

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA

Modificações superficiais em
polímeros por feixes iônicos para
estudo de biocompatibilidade

Gustavo Ferraz Trindade

Dissertação apresentada ao Instituto de Física da
Universidade de São Paulo para a obtenção do tí-
tulo de Mestre em Ciências.

Orientadora: Profa. Dra. Márcia de Almeida Rizzutto

Banca Examinadora:

Profa. Dra. Márcia de Almeida Rizzutto (IFUSP)

Profa. Dra. Maria Cecília Barbosa da Silveira Salvadori (IFUSP)

Profa. Dra. Adriana de Oliveira Delgado Silva (UFSCAR)

São Paulo

2013

-
-
-

FICHA CATALOGRÁFICA
Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Trindade, Gustavo Ferraz

Modificações superficiais em polímeros por feixes iônicos para estudo de biocompatibilidade. – São Paulo, 2013.

Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo.
Instituto de Física. Depto. Física Nuclear

Orientador: Profa. Dra. Márcia de Almeida Rizzutto

Área de Concentração: Física

Unitermos: 1. Polímeros; 2. Implantação iônica; 3. Biocompatibilidade; 4. SIMS; 5. ERDA.

USP/IF/SBI-097/2013

Resumo

Nos dias atuais, grande parte das intervenções cirúrgicas inclui o implante de materiais. Os grandes obstáculos na implantação de próteses em organismos humanos são a coagulação sanguínea em contato com o material devido ao alto grau de ativação plaquetária e a compatibilidade dos tecidos biológicos ao material implantado. Agregando melhorias de propriedades mecânicas a superfícies biocompatíveis, materiais poliméricos apresentam grandes tendências a serem excelentes candidatos a biomateriais para tais aplicações. O objetivo deste trabalho foi realizar modificações superficiais em polímeros através do método de implantação por feixe iônico a fim de se investigar mudanças induzidas em suas propriedades superficiais e estudar possíveis mudanças em sua biocompatibilidade, em específico, sua hemocompatibilidade. Amostras de policarbonato foram irradiadas com feixes de íons de argônio com energia 23 keV e cinco diferentes doses. As superfícies das amostras foram analisadas com medidas de ângulo de contato, microscopia de força atômica, espectroscopia de massa de íons secundários, espectroscopia de fotoelétrons, espectroscopia de retroespalhamento Rutherford, detecção de recuo elástico, espectroscopia de raios-X induzidos por partículas e testes de adesão plaquetária. Os resultados das diferentes técnicas apontaram de forma consistente a uma série de alterações químicas e físicas induzidas nas superfícies das amostras, dentre elas: a perda significativa de hidrogênio nas amostras irradiadas, aumento do grau de reticulação entre as cadeias poliméricas que levou ao aumento de elétron deslocalizados e mudança de coloração, remoção de aditivos, migração à superfície de átomos de argônio implantados e alteração de hidrofobicidade. Ao confrontar todos os resultados obtidos com os resultados dos testes de adesão plaquetária, constatou-se que os efeitos observados aumentam o caráter trombogênico da superfície do policarbonato e que a remoção de aditivos com grupos sulfato e sulfonato após irradiação com argônio teve grande influência em tal aumento.

Palavras chave: polímeros, implantação iônica, feixe iônico, biocompatibilidade, trombogenicidade, ângulo de contato, AFM, SIMS, XPS, RBS, ERDA, PIXE

Abstract

In the current days, a big part of the surgical interventions includes the implant of materials. The great obstacles for prosthesis implantation in living organisms are the blood clotting when in contact to the material due to a high level of platelet activation and the biological tissues compatibility to the implanted material. By joining improvements on mechanical properties to biocompatible surfaces, polymer materials present high tendencies to be excellent biomaterials candidates for such applications. The objective of this work was to perform surface modification in polymers through the ion beam implantation method in order to investigate changes induced in their surface properties and study possible biocompatibility changes. Samples of polycarbonate were irradiated with argon ion beam with 23 keV energy and different doses. The surfaces of the samples were analyzed by contact angle measurements, atomic force microscopy, secondary ion mass spectroscopy, x-ray photoelectron spectroscopy, Rutherford backscattering spectroscopy, elastic recoil detection, particle induced x-ray spectroscopy and platelet adhesion tests. The results from the different techniques pointed consistently to a series of chemical and physical changes induced on the samples' surfaces, such as: significant loss of hydrogen for the irradiated samples, increase of cross-linking between polymer chains which led to the increase of delocalized electrons and color change, removal of additives, migration of argon atoms to the surface and hydrophilicity changes. By comparing all the obtained results to the platelet adhesion tests results, it was found that the observed effects increase the thrombogenic characteristic of the polycarbonate surface and that the removal of additives with sulfate and sulfonate groups after the argon irradiation had great influence on such increase.

Keywords: polymers, ion implantation, ion beam, biocompatibility, thrombogenicity, contact angle, AFM, SIMS, XPS, RBS, ERDA, PIXE

Agradecimentos

À minha Orientadora, Professora Márcia Rizzuto por todo o auxílio e todos os ensinamentos nestes cinco anos no GFAA e por ter sempre insistido (e conseguido) que eu me tornasse mais “experimental”.

Aos Professores Manfredo Tabacniks e Nemitala Added pelas discussões e valiosas contribuições para a minha formação e para o desenvolvimento deste trabalho.

À toda equipe técnica do LAMFI-IFUSP: Dr. Tiago Silva, Dr. Cleber Rodrigues, Alisson Rodolfo, Renan Assis, e Marcos Rodrigues pela amizade, hospitalidade e pelo auxílio nas medidas de RBS, PIXE e ERDA e na implantação iônica.

Aos colegas do GFAA: Msc Marcos Vinícius Moro, Fernando Aguirre, Msc Pedro Campos, Dra. Hellen Santos, Dra. Suene Bernardes, Dra. Jéssica Curado, Renato e Edson, pela amizade e por todas as discussões em reuniões de grupo.

À Professora Adriana Delgado, por ter me apresentado à área de polímeros e ter competentemente me co-orientado em meus anos de iniciação científica.

Ao Professor John Watts, à Dra. Marie-Laure Abel e ao Dr. Steven Hinder pelo uso dos equipamentos de ToF-SIMS e XPS, por todos os ensinamentos e por terem me acolhido e me supervisionado em meu período na Universidade de Surrey.

À Dra. Olga Higa e à Msc Tatiana Cunha pelos ensinamentos e pelos testes de trombogenicidade.

Ao Laboratório de Filmes Finos - IFUSP pelas medidas de microscopia de força atômica.

Ao Dr. Jim Aburaya pelo arranjo experimental de medidas de ângulo de contato.

Ao CNPq e ao Banco Santander pelo auxílio financeiro.

Sumário

Resumo	iii
Abstract	v
Agradecimentos	vii
Lista de Figuras	xi
Lista de Tabelas	xv
Apresentação	1
1 Introdução	3
1.1 Biomateriais e Hemocompatibilidade	3
1.2 Polímeros	6
1.3 Interação de partículas carregadas em meios poliméricos	7
1.4 Objetivos e motivação	12
2 Técnicas Analíticas	15
2.1 Análise de ângulo de contato	16
2.2 Microscopia de força atômica	17
2.3 Espectroscopia de massa de íons secundários	20
2.4 Espectroscopia de fotoelétrons	24
2.5 Espectroscopia de retroespalhamento Rutherford	27
2.6 Detecção de recuo elástico	29
2.7 Espectroscopia de raios-X induzidos por partículas	31
3 Descrições Experimentais	33
3.1 Amostras analisadas	33
3.2 Implantação iônica	33

3.3	Análise de ângulo de contato	37
3.4	Microscopia de força atômica	38
3.5	Espectroscopia de massa de íons secundários por análise de tempo-de-vôo .	40
3.6	Espectroscopia de fotoelétrons	42
3.7	Espectroscopia retroespalhamento Rutherford e Detecção de recuo elástico .	43
3.8	Espectroscopia de raios-X induzidos por partículas	45
3.9	Testes de adesão plaquetária	46
4	Resultados e Discussão	49
4.1	Análise de ângulo de contato	49
4.2	Microscopia de força atômica	50
4.3	Espectroscopia de massa de íons secundários por análise de tempo-de-vôo .	54
4.4	Espectroscopia de fotoelétrons	69
4.5	Espectroscopia de retroespalhamento Rutherford e detecção de recuo elástico	74
4.6	Espectroscopia de raios-X induzidos por partículas	81
4.7	Testes de adesão plaquetária	85
5	Considerações Finais	87
A	Condução de calor no porta amostras do Laboratório de Implantação Iônica	91
B	Otimização do arranjo experimental para medidas de ângulo de contato	93
C	Calibração do voltímetro gerador do Acelerador do Laboratório de Análise de Materiais por Feixes Iônicos	97
D	Rotina em Matlab para conversão direta de dados de detecção de recuo elástico	101
	Referências Bibliográficas	111

Lista de Figuras

1.1	Processo de coagulação sanguínea.	4
1.2	Tipo básicos de estruturas poliméricas.	6
1.3	Curvas de poder de freamento de Bismuto e Argônio penetrando em Policarbonato.	11
2.1	Técnicas analíticas utilizadas e regiões das amostras das quais trouxeram informações.	15
2.2	Tensões interfaciais entre sólido, líquido e vapor e o ângulo de contato de Young.	16
2.3	Força resultante em função da distância ponta-amostra em AFM.	18
2.4	Desenho esquemático do modo AFM de contato.	19
2.5	Representação de MFL em amostra com regiões de diferentes coeficientes de atrito e diferentes alturas.	19
2.6	Processo de ejeção de íons secundários.	21
2.7	Processo de emissão de fotoelétrons.	24
2.8	Geometrias das técnicas RBS e ERDA.	29
2.9	Caminho do feixe de íons em um experimento típico de ERDA.	30
2.10	Principais transições das quais raios-X característicos são observados em um experimento PIXE.	31
2.11	Arranjo experimental típico da técnica PIXE (incidência normal).	32
3.1	Estrutura principal do policarbonato com inicializador bisfenol-A.	33
3.2	Implantador de 70kV e seus principais componentes.	34
3.3	Esquema da montagem das amostras poliméricas e testemunhos de alumínio no porta amostras do implantador de 70 kV.	35
3.4	Fotografia da amostra PC4 e sua correspondente folha de alumínio após irradiação com íons de argônio.	35
3.5	Espectros RBS dos filmes de alumínio irradiados juntos com as amostras PC 1 à PC 5.	36
3.6	Distribuição final de simulação de 10 mil íons de Argônio com energia 23 keV implantados em policarbonato e alumínio.	36
3.7	Arranjo experimental utilizado para medidas de ângulo de contato.	37

3.8	Scanner piezo típico e exemplo de seu deslocamento devido às tensões aplicadas.	38
3.9	Modelos de scanner mais utilizados para análise AFM.	39
3.10	Quadrantes do fotodiodo para aquisição de dados de AFM.	39
3.11	Desenho esquemático do equipamento TOF.SIMS 5.	41
3.12	Fotografia do equipamento TOF.SIMS 5.	41
3.13	Equipamento ThetaProbe XPS.	42
3.14	Desenho esquemático do acelerador do LAMFI-IFUSP.	43
3.15	Câmara de análises RBS/ERDA.	44
3.16	Câmara de análises PIXE.	46
4.1	Valores de ângulo de contato medidos nos filmes de PC irradiados.	49
4.2	Imagens morfológicas de AFM das amostras PC e PC5 com amplitude de varredura 50 μm	51
4.3	Imagens morfológicas de AFM das amostras PC e PC5 com amplitude de varredura 4 μm	51
4.4	Imagens de microscopia de força lateral nas amostras PC e PC5 com amplitude de varredura 50 μm	52
4.5	Valores medidos para os diâmetros das depressões observadas na imagem de 4 x 4 μm^2 da amostra PC5.	53
4.6	Medidas dos ângulos na identificação de efeitos de pontas nas imagens de 50 x 50 μm^2	53
4.7	Visões gerais para os espectros ToF-SIMS de íons positivos e negativos para a amostra virgem de policarbonato.	54
4.8	Estruturas dos principais fragmentos de íons secundários positivos e negativos de policarbonato.	55
4.9	Estrutura principal do polidimetilsiloxano (PDMS).	56
4.10	Picos negativos de ToF-SIMS para a amostra virgem em 79 e 81 u.	57
4.11	Surfactantes encontrados pela análise SIMS.	58
4.12	Visões gerais para os espectros ToF-SIMS de íons positivos para a amostra PCWS e de íons negativos para a amostra PCW.	59
4.13	Razão entre os picos característicos de policarbonato para íons positivos e negativos em todas as amostras.	60
4.14	Intensidades dos picos característicos positivos e negativos dos surfactantes para a amostras original e com limpeza superficial.	61
4.15	Visões gerais para os espectros ToF-SIMS positivos das amostras PC, PC1 e PC4.	62
4.16	Visões gerais para os espectros ToF-SIMS negativos das amostras PC, PC1 e PC4.	63
4.17	Razão entre os picos característicos de íons positivos e negativos de policarbonato para todas as amostras.	64
4.18	Padrão de fragmentação em análises ToF-SIMS sugerido para policarbonato.	65

4.19	Padrão de fragmentação em análises ToF-SIMS sugerido para policarbonato com base em recombinações.	65
4.20	Comparação entre os valores experimentais de intensidades ToF-SIMS e os valores obtidos com o modelo de fragmentação.	66
4.21	Valores estequiométricos efetivos de hidrogênio obtidos a partir da análise dos espectros de ToF-SIMS.	67
4.22	Intensidades corrigidas para os picos de ToF-SIMS característicos positivos e negativos dos surfactantes para todas as amostras.	68
4.23	Diferentes ambientes dos quais fotoelétrons podem ser ejetados da cadeia de policarbonato.	69
4.24	Deconvolução do pico XPS C _{1s} para as amostras PC, PC2 e PC4.	70
4.25	Pico XPS O _{1s} para as amostras PC, PC2 e PC4.	71
4.26	Picos XPS C _{1s} e O _{1s} para a amostra PCW com diferentes tempos de irradiação com o canhão de argônio.	72
4.27	Diferenciação de todos os espectros XPS obtidos.	73
4.28	Espectros ERDA e RBS das amostras PC à PC5.	75
4.29	Representação esquemática da aproximação de alvo grosso.	77
4.30	Perfil em profundidade de hidrogênio calculado por conversão direta de dados ERDA de todas as amostras de policarbonato.	78
4.31	Ajustes para as curvas de perfis de profundidade obtidas por conversão direta de dados ERDA.	79
4.32	Valores obtidos para o parâmetro K em função da dose irradiada de argônio em policarbonato.	80
4.33	Espectros PIXE das amostras PC virgem, PC1 e PC5 obtidos com o detector com filtro para barrar baixas (a) e altas (b) energias.	82
4.34	Imagens de microscopia eletrônica das amostras PC, PC1, PC2, PC4 e PC5 após os processos de adesão plaquetária.	85
4.35	Contagem de plaquetas não ativadas, ativadas e trombos formados em função da dose de argônio irradiada nas amostras de policarbonato.	86
5.1	Representação de reticulação entre cadeias de policarbonato induzidas pela irradiação com feixe de argônio.	88
5.2	Diagrama com as técnicas analíticas utilizadas e as principais hipóteses que elas trouxeram a respeito das amostras irradiadas.	89
A.1	Distribuição de temperatura na amostra de Cobre após 120s (a) e na amostra de policarbonato após 10s (b) de irradiação com feixe de argônio de 23 keV com densidade de corrente de 10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	92
B.1	Imagem de gota de água obtida antes e depois da otimização do arranjo.	93
B.2	Interface do programa Image-J com plug-in Snake.	94
B.3	Histogramas dos dados para as os ângulos direito e esquerdo (a) e para todos os ângulos (b)	95

B.4	Distribuição dos valores de ACD (a) e ACE (b) em torno do valor médio. Linhas tracejadas representam o desvio padrão.	96
C.1	Integral dos picos de ressonância dos espectros para reação $C(\alpha, \alpha)C$ em função da tensão no terminal.	99
C.2	Integral dos picos de ressonância dos espectros para reação $O(\alpha, \alpha)O$ em função da tensão no terminal.	99
C.3	Integral dos picos de ressonância dos espectros para reação $C(p, p)C$ em função da tensão no terminal.	99
C.4	Reta final de calibração do GVM para o acelerador do LAMFI.	100

Lista de Tabelas

3.1	Doses e energias utilizadas na implantação de íons de argônio em policarbonato.	35
4.1	Picos de ToF-SIMS característicos de policarbonato.	55
4.2	Picos de ToF-SIMS característicos do PDMS.	56
4.3	Diferentes ambientes dos quais fotoelétrons 1s podem ser ejetados da cadeia de policarbonato e as suas respectivas energias de ligação.	69
4.4	Razão da concentração C/O e valor do parâmetro D para as amostras de policarbonato.	73
4.5	Parâmetros encontrados com os ajustes para as curvas de perfis de profundidade obtidas por conversão direta de dados ERDA.	79
4.6	Concentrações encontradas a partir do espectro com filtro de baixas energias.	83
4.7	Valores calculados para limites de detecção com filtro para baixas energias.	84

*Dedico este trabalho com muito carinho aos meus alicerces:
Adriana, Ailton e Helen.*

Apresentação

O PRESENTE TRABALHO, desenvolvido durante os dois anos como aluno de Mestrado, foi uma sequência natural de todo o trabalho desenvolvido nos anos de iniciação científica, ou seja, já são quase 4 anos estudando modificação e caracterização de superfícies poliméricas com feixes iônicos.

Tal estendido tempo de trabalho trouxe maturidade e experiência para decidir melhores abordagens e quais técnicas analíticas utilizar para alcançar os objetivos de melhor caracterização de propriedades superficiais de polímeros, assim como a possibilidade de ter contato com o mais variado número de pesquisadores da área e suas publicações. Desde o início, o trabalho foi guiado pelo tema “biocompatibilidade”. O que não significa que ele tenha sido desenvolvido com a intenção de uso de polímeros para aplicações biomédicas diretas, mas sim que a escolha de métodos de modificação e caracterização de superfícies poliméricas foi fortemente baseada em aspectos que possam ter alguma conexão clara com respostas biológicas.

O primeiro capítulo é dedicado à revisão bibliográfica e os principais fundamentos teóricos que servem de apoio à interpretação de todos os resultados obtidos. O segundo capítulo trata da descrição de todas as técnicas analíticas utilizadas. As técnicas são descritas com detalhe proporcional ao nível de entendimento que foi exigido para as análises das amostras.

O terceiro capítulo descreve as amostras utilizadas e toda a atividade experimental. O período total experimental foi basicamente dividido entre dois laboratórios: As irradiações das amostras, para modificação superficial e análise por feixes iônicos, foram realizadas

no Laboratório de Análise de Materiais por Feixes Iônicos e no Laboratório de Implantação Iônica, ambos do Instituto de Física da Universidade de São Paulo e as medidas de ToF-SIMS e XPS foram realizadas durante um período de 6 meses no *Surface Analysis Laboratory* da Universidade de Surrey, no Reino Unido. No quarto capítulo são apresentados todos os resultados obtidos e análises realizadas e no capítulo final uma discussão na qual se tenta ligar de forma consistente os resultados de todas as técnicas.

São apresentados ainda quatro apêndices, que tratam de atividades de extrema importância para o desenvolvimento do trabalho mas que não se encaixam no fluxo proposto para a dissertação por consistirem de estudo teórico (apêndice A), trabalhos de instrumentação (apêndices B e C) e códigos de computação (apêndice D).

O desenvolvimento deste trabalho, além de ter fornecido toda a experiência, base e motivação suficientes para o prosseguimento do trabalho na área, aproximou o Grupo de Física Aplicada com Aceleradores ao estudo de modificações de superfícies poliméricas, área que sem dúvidas tem muito a ganhar com a ajuda da análise de materiais por feixes iônicos.

Boa leitura.
Gustavo Ferraz Trindade
São Paulo, 6 de Agosto de 2013.

1 | Introdução

1.1 Biomateriais e Hemocompatibilidade

“Qualquer material, natural ou sintético, que compreende um conjunto ou parte de uma estrutura de vida ou de um dispositivo biomédico que realiza, aumenta ou substitui uma função natural” é uma definição para biomaterial [1].

As principais características que devem ser avaliadas para que um material seja um bom candidato a biomaterial são [2]: Propriedades corrosivas; morfologia e rugosidade; cristalinidade superficial; composição química superficial; formação de camada óxido-metal; vida útil; potencial de reação; formação de diferentes compostos químicos via reação química com meio ambiente; molhabilidade e biocompatibilidade. Biocompatibilidade é comumente definida como a capacidade de um material de ter uma resposta apropriada numa aplicação específica, com o mínimo de reações alérgicas, inflamatórias ou tóxicas, quando em contacto com tecidos vivos ou fluidos orgânicos. Biomateriais são amplamente utilizados em reconstruções de tecidos dos mais variados tipos. No entanto, se o biomaterial for usado para algum instrumento cirúrgico, muitas vezes é interessante que não seja um ambiente favorável à proliferação de bactérias. O mesmo acontece, para um implante vascular [3], onde o que mais interessa é a característica anti-trombogênica da superfície do material, que em muitos casos significa uma superfície não adequada para reprodução celular. Trombogenicidade é a tendência de um material em contato com sangue de produzir trombos, que por sua vez são aglomerados de plaquetas. Sendo assim, um alto grau de trombogenicidade representa baixa hemocompatibilidade e vice-versa.

Quando um material polimérico entra em contato com o sangue, a primeira resposta

(durante os primeiros segundos até minutos) é a absorção de proteínas, que é seguida por interações com plaquetas, glóbulos brancos e glóbulos vermelhos. As espécies vivas irão se aderir à superfície se houver qualquer força atrativa que puxe os micro-organismos para a superfície do material. Tal mecanismo ocorre tanto para interações sangue-polímero quanto para bactérias-polímero. O número de micro-organismos depositados depende da estrutura química da superfície do material e da concentração de organismos no líquido [4].

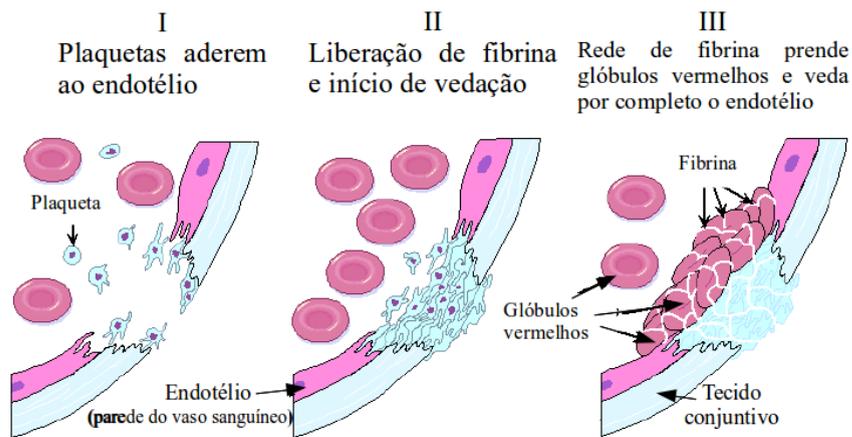


FIGURA 1.1: Processo de coagulação sanguínea. Adaptado de [5]

Doenças vasculares estão entre as maiores causas mundiais de mortalidade de hoje em dia, sendo necessários diversos tipos de intervenções cirúrgicas que incluem dentre eles, implantes. O grande obstáculo na implantação de próteses poliméricas em organismos humanos é a coagulação sanguínea em contato com o material devido ao alto grau de ativação plaquetária, com subsequente liberação de fibrinas e formação de trombos, tal qual ocorre em processos de coagulação de danos em vasos sanguíneos (veja Figura 1.1): as plaquetas do sangue se aderem à parede do vaso sanguíneo (endotélio), se ativando e liberando fibrina. A rede de fibrina prende os glóbulos vermelhos ao endotélio, o vedando por completo. Normalmente, o problema de coagulação é contornado com a administração de drogas anticoagulantes, que por sua vez podem gerar efeitos colaterais em pacientes com uso de longo prazo. Sendo assim, busca-se modificar as propriedades superficiais dos materiais poliméricos utilizados para que não haja ativação plaquetária do sangue em contato com suas superfícies. Em geral, superfícies com baixa adesão plaquetária

apresentam alto grau de hidroflicidade (medida pelo grau de adesão de gotas de água à superfície).

Muitos procedimentos químicos ou biológicos foram desenvolvidos para a modificação de tais propriedades superficiais, como a ativação de espécies químicas ou a endotelização de superfícies [6], entretanto apresentam alto risco de transferências patogênicas, liberação de agentes citotóxicos ou reações imunes. Alternativas para se alcançar as modificações necessárias são técnicas físicas de modificações superficiais, como a implantação iônica [4].

Implantação Iônica

A implantação iônica é realizada com íons acelerados com energias tipicamente de alguns eV a centenas de keV, que são energias suficientes para que os íons penetrem na superfície dos materiais, criem modificações e sejam freados, alcançando regiões de penetração da ordem de submicrometros.

Em materiais poliméricos a implantação iônica é amplamente utilizada. Neste caso, o interesse está mais nas modificações moleculares induzidas pelas partículas carregadas ao atravessar os materiais e por este motivo utiliza-se em geral, íons de gases nobres para a irradiação, uma vez que os átomos de gases nobres são em geral quimicamente inertes as cadeias poliméricas, evidenciando apenas os efeitos químicos induzidos pela irradiação.

Em contraste com a implantação de íons por feixes iônicos há também a técnica de implantação de íons em polímeros por plasma. Tal técnica, juntamente com a deposição e o recobrimento de íons, já é uma técnica bem desenvolvida [1] e vem sendo aplicada em grande escala nas mais diversas áreas, uma vez que um reator a plasma é um instrumento mais simples, sendo facilmente operado e tendo a possibilidade de irradiar grandes áreas do material, tornando o processo industrial mais eficaz. A implantação por feixe iônico não é tão explorada quanto a por plasma devido ao seu alto custo, porém, apresenta vantagens como a possibilidade de delimitação da região de implantação, energia do feixe e dose aplicada bem determinadas e a possibilidade de escolha, por seleção magnética, de exatamente qual íon deve ser implantado na amostra, caracterizando um processo limpo e facilitando análises sistemáticas das modificações do material irradiado.

Agregando melhorias de propriedades mecânicas a superfícies biocompatíveis, os polímeros submetidos à implantação iônica apresentam grandes tendências a serem excelentes candidatos a biomateriais, tendo em vista que são materiais muito mais fáceis de serem moldados e muito mais leves com relação a metais.

1.2 Polímeros

Polímeros são uma classe particular de macro-moléculas consistentes de uma repetição de grupos de unidades químicas do mesmo tipo, formando uma cadeia simples ou estruturas mais complexas. Se há apenas uma unidade química que se repete, o polímero é chamado homopolímero, se há mais de uma, o polímero é chamado copolímero.

A classificação dos polímeros pode ser baseada em suas estruturas macroscópicas ou em suas propriedades físico-químicas. Ambas as classificações são altamente relacionadas, já que estruturas macroscópicas são consequentes de propriedades físico-químicas. Estruturalmente, um polímero pode ser linear, ramificado ou reticulado. A Figura 1.2 esquematiza os tipos de estrutura. Com base em propriedades físico-químicas, as principais classificações são: termoplásticos, elastômeros e termofixos.

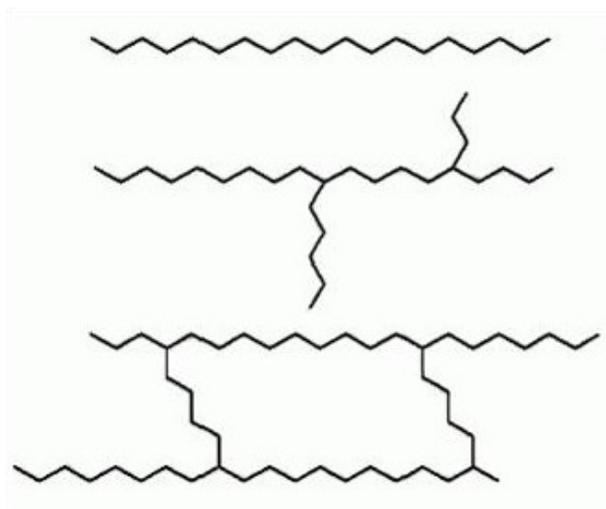


FIGURA 1.2: Tipo básicos de estruturas poliméricas. De cima para baixo: linear, ramificado e reticulado.

Termoplásticos consistem em cadeias lineares ou ramificadas e são em geral sólidos em temperatura ambiente, amolecendo ou derretendo quando aquecidos, o que possibilita sua remoldagem por aquecimento. A maior parte dos polímeros em uso comercial é formada por termoplásticos.

Elastômeros são redes poliméricas que têm baixo grau de reticulação e portanto são facilmente esticáveis, o que faz com que as cadeias sejam menos aleatórias e o material tenha menor entropia. Quando refrigerados, os elastômeros se tornam vítreos ou parcialmente cristalinos.

Termofixos são redes poliméricas com alto grau de reticulação, o que gera uma densa rede tridimensional. São normalmente rígidos e não podem derreter ao serem aquecidos. Se a temperatura for alta o suficiente, se decompõem.

Polímeros comerciais e industriais frequentemente contém aditivos tanto para facilitar sua fabricação quanto para melhora de desempenho em uma determinada aplicação. Aditivos podem ser introduzidos antes, durante ou como produto final da fabricação dos materiais poliméricos e são usados para as mais variadas finalidades. Podem ser classificados como preenchedores, anti-oxidantes, estabilizadores, plastificadores, retardadores de fogo, pigmentos e lubrificantes. Anti-oxidantes e estabilizadores são normalmente usados em pequenas quantidades para prevenir a degradação de polímeros quando exposto ao ar, luz ou calor, ou seja, têm como objetivo manter as propriedades do material ao invés de modificá-las. Aditivos preenchedores podem ser utilizados tanto para reduzir o custo da produção do material quanto para modificar suas propriedades (principalmente propriedades mecânicas). Lubrificantes são utilizados externamente ou internamente aos materiais para reduzir adesão aos equipamentos de produção ou atrito com outros materiais [7].

1.3 Interação de partículas carregadas em meios poliméricos

Em comparação a sólidos cristalinos, polímeros têm diferentes formas de danos sofridos por radiação [8, 9]. No passado, utilizavam-se elétrons e raios gamma para o estudo de

efeitos de radiação ionizante em meios materiais de forma geral. Entretanto, a resposta de diferentes materiais a feixes de íons energéticos é consideravelmente diferente e nos dias de hoje é bem definido que os efeitos típicos que ocorrem em materiais poliméricos não dependem apenas de sua estrutura, mas também de propriedades da radiação incidente.

Quando uma partícula energética carregada penetra em um meio polimérico, ela perde energia por dois principais processos de interação Coulombiana: com os átomos (núcleos blindados) do material ou com os elétrons do material. Estes processos são conhecidos, respectivamente, como freamento nuclear e freamento eletrônico. O poder de freamento linear S de partículas carregadas em um material é definido pela perda diferencial de energia no correspondente caminho diferencial percorrido, e corresponde à soma dos componentes nuclear (S_n) e eletrônica (S_e):

$$S = S_n + S_e = -\frac{dE}{dx}. \quad (1.1)$$

Para partículas com um dado estado de carga, S aumenta com a diminuição da velocidade da partícula. A expressão clássica que descreve a perda de energia é conhecida como a fórmula de Bethe [10]:

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{4\pi e^4 z^2}{m_0 v^2} N B, \quad (1.2)$$

onde

$$B = Z \left[\ln \left(\frac{2m_0 v^2}{I} \right) - \ln \left(1 - \frac{v^2}{c^2} \right) - \frac{v^2}{c^2} \right], \quad (1.3)$$

v e ze são a velocidade e carga da partícula primária, N é a densidade atômica e Z o número atômico dos átomos do alvo, m_0 é a massa de repouso de um elétron e e é a carga eletrônica. O parâmetro I representa o potencial médio de ionização do material do alvo que é normalmente determinado experimentalmente.

A fórmula de Bethe começa a falhar para baixas energias (entre algumas centenas de keV a alguns MeV) da partícula incidente onde a troca de carga entre a partícula e o alvo se torna importante. Nestes casos, modelos semi-empíricos como o de Ziegler e Biersack

[11] são amplamente usados. Para feixes nesta faixa de energia há ampla transferência de energia para o substrato, induzindo diversos tipos de excitações eletrônicas nas moléculas do material polimérico.

Nos casos em que o material do alvo é composto por mais de um tipo de átomo (como é o caso dos polímeros), assume-se que o poder de freamento por átomos do alvo é aditivo, utilizando a regra de Bragg-Kleeman [12]:

$$\frac{1}{N_c} \left(\frac{dE}{dx} \right)_c = \sum_i W_i \frac{1}{N_i} \left(\frac{dE}{dx} \right)_i, \quad (1.4)$$

onde N é a densidade atômica e W_i representa a fração atômica do i -ésimo componente do composto c do alvo.

Os principais efeitos causados em polímeros pela irradiação com feixes iônicos são [1]: fragmentação de cadeia, reticulação e formação de radicais livres.

A perda de energia do íon pelo processo de freamento nuclear ocorre a partir de interações eletromagnéticas entre o projétil energético e os átomos do alvo, o que causa deslocamentos atômicos e a produção de vibrações atômicas (fônons). Os deslocamentos ocorrem quando a partícula incidente impõe uma energia maior que um certo limite para que supere o potencial que mantém um determinado átomo do alvo preso a uma cadeia. Caso contrário, os átomos não poderão escapar de suas posições e sua energia será dissipada como fônons.

Há também o efeito de espalhamento inelástico (reações nucleares), o qual não é usualmente considerado nos modelos de perda de energia por ter baixa probabilidade de ocorrência. Os átomos de recuo gerados, por sua vez, também perdem energia por ambos processos eletrônicos e nucleares até que todos os elétrons e átomos excitados sejam termalizados através de dissipação de energia.

A reticulação ocorre quando dois radicais de cadeias vizinhas se unem ou quando ocorrem ligações duplas ou triplas entre radicais vizinhos na mesma cadeia (saturação). Diferentes aspectos controlam a magnitude de reticulação e quebras de cadeias. Os deslocamentos atômicos causados pelo freamento nuclear também podem levar à quebra de cadeias ou liberação de átomos pendentes ao mesmo tempo que a superposição de ondas

de fônons também pode levar a quebras de ligações.

A perda de energia por freamento eletrônico acontece a partir da interação eletromagnética entre o íon carregado positivamente e os elétrons do alvo. Dois fenômenos podem ocorrer: espalhamento inelástico com baixa transferência de momento e espalhamento elástico com alta transferência de momento. Ambos os mecanismos transferem energia de duas maneiras: excitação eletrônica e ionização. Quando o freamento eletrônico é alto, um volume considerável em volta do projétil é influenciado devido ao campo coulombiano produzido por colisões inelásticas e ionizações produzidas por colisões elásticas. Tal volume é chamado de rasto iônico. Ao redor do rasto iônico há a produção de espécies químicas ativas, cátions, ânions, radicais e elétrons ao longo das cadeias poliméricas. A atração e a repulsão coulombiana entre estas espécies ativas causam forte esticamento e movimento segmentado nas cadeias, que podem então levar a reticulação, assim como quebra de cadeias. Sendo assim, ambos os processos de freamento nuclear e eletrônico podem induzir tanto quebras de cadeias quanto reticulação.

A Figura 1.3 compara as curvas de poder de freamento eletrônico e nuclear de íons de argônio penetrando em um meio polimérico de policarbonato (PC). As curvas foram calculadas utilizando o código SRIM [11], que usa um modelo semi-empírico para o cálculo. Observa-se que para a faixa de energia deste trabalho (20 a 25 keV) ambos os processos são relevantes.

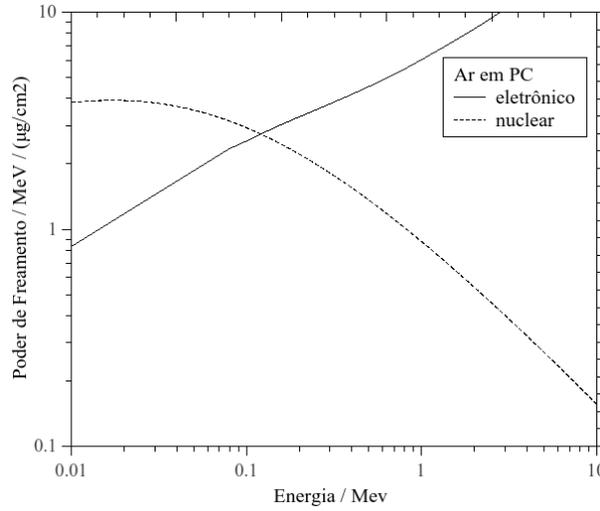


FIGURA 1.3: Curvas de poder de freamento de Bismuto e Argônio penetrando em Policarbonato.

Além dos efeitos de quebra de cadeias e reticulação, os polímeros tem diferentes componentes químicos (C, N, O e H) e cada um deles pode interagir independentemente com a partícula incidente e ficar ionizado ou excitado. Espécies ativadas então termalizam, se recombinao ou deixando a superfície, resultando em maior modificação dos componentes em regiões próximas à superfície do polímero. Portanto, um aspecto chave na interação de feixes iônicos com polímeros leva em conta as modificações físicas e químicas na região da superfície.

Dentre as espécies moleculares liberadas em forma gasosa durante a irradiação de polímeros, a emissão mais proeminente é a de hidrogênio, por ter baixa energia de ligação nas moléculas das cadeias. Um modelo inicialmente formulado por Adel [13] considera que cada íon energético que penetra no material cria um volume efetivo onde pode haver a modificação da estrutura. Aproxima-se tal volume por um cilindro de seção transversal A no qual há probabilidade P de dois átomos de hidrogênio serem liberados e se combinarem gerando uma molécula H_2 que deixa o material em forma gasosa. O modelo relaciona a concentração de hidrogênio ρ em função da fluência de íons na irradiação ϕ :

$$\rho(\phi) = \frac{1}{\frac{1}{\rho_f} + \left(\frac{1}{\rho_0} - \frac{1}{\rho_f}\right) e^{-PA\phi}}, \quad (1.5)$$

onde ρ_f e ρ_0 são concentrações inicial e final de hidrogênio e $K = PA$ é a seção de choque efetiva de liberação de hidrogênio.

Modificação de propriedades de polímeros induzidas por feixes iônicos

As mudanças de propriedades mecânicas, físicas e químicas em polímeros são determinadas pela magnitude de reticulação, saturação e quebras de cadeias. A reticulação geralmente aumenta a dureza e retarda a difusão, melhora a resistência a tensões superficiais e piora a solubilidade em solventes químicos.

Condutividade elétrica e densidade ótica aumentam também devido à formação de reticulação e saturação. Os elétrons com ligação do tipo π , deslocalizados nas ligações duplas e triplas, são fracamente ligados e portanto têm mais mobilidade do que elétrons de ligações covalentes do tipo σ , o que faz com que a condutividade melhore. Além disso, os elétrons com ligação do tipo π podem ser excitados por energias de luz visível, o que causa mudança de coloração no material, pois a luz é absorvida quando estes elétrons são excitados. Defeitos induzidos por radiação formam uma banda de energia mais larga, resultando também na absorção de luz. Com doses muito altas, o material apresenta coloração metálica pois a luz é espalhada pelos abundantes elétrons π de forma similar à maneira que é espalhada por elétrons livres em bandas de condução de metais.

A quebra de cadeias, além de diminuir resistências mecânicas também aumenta a dissolução do polímero em solventes químicos, pois em geral deixa espécies ativadas que se ligam mais facilmente aos solventes [14].

1.4 Objetivos e motivação

O objetivo do trabalho foi realizar modificações superficiais em polímeros através do método de implantação por feixe iônico a fim de investigar mudanças induzidas em suas propriedades superficiais e possíveis alterações em sua biocompatibilidade, em específico, sua hemocompatibilidade.

A implantação em materiais poliméricos para aplicações biomédicas é pouco realizada através do método de feixe iônico, portanto, o trabalho realizado é de extrema importância na organização de uma metodologia de implantação de íons e caracterização de polímeros para tais aplicações. Poucos grupos no Brasil realizam tal tipo de trabalho, logo, com este conhecimento e metodologia será possível aproximar o Grupo de Física Aplicada com Aceleradores - GFAA a áreas biomédicas, tendo em vista a interdisciplinaridade da área de biomateriais.

2 | Técnicas Analíticas

O presente capítulo apresenta os fundamentos das técnicas analíticas utilizadas na realização deste trabalho. Com as técnicas empregadas, foi possível obter informações de diferentes regiões das amostras, como mostra a Figura 2.1.

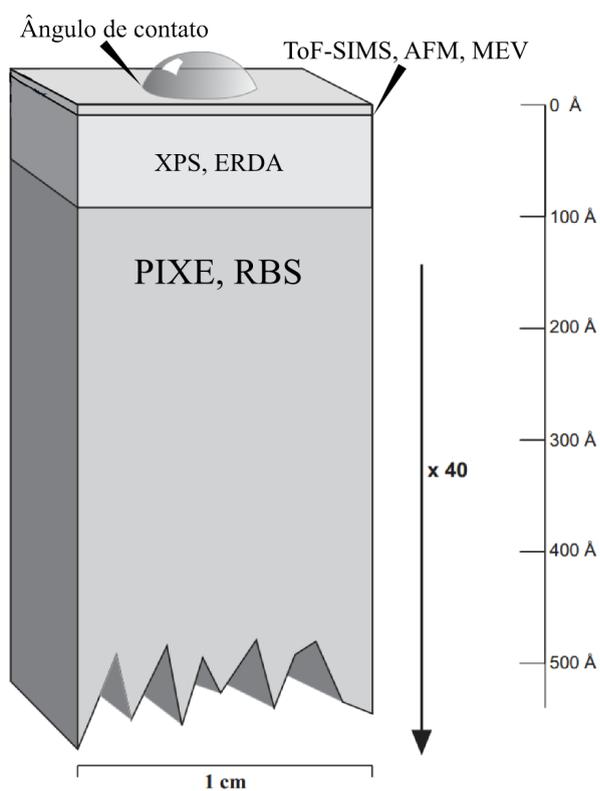


FIGURA 2.1: Técnicas analíticas utilizadas e regiões das amostras das quais trouxeram informações. Desde a interface, passando pelas primeiras monocamadas atômicas e chegando a regiões mais internas. Adaptado de [15].

2.1 Análise de ângulo de contato

Em geral, mudanças de propriedades superficiais de materiais são devidas a interações por forças moleculares não balanceadas ao longo de sua superfície.

O uso da medida de ângulo de contato para se estimar as tensões interfaciais entre sólido, líquido e vapor é conveniente pela facilidade de se realizar as medidas. Seu valor é definido como o ângulo tangente de uma gota de um líquido sobre a superfície de um sólido. Uma descoberta de Young em 1805 define o ângulo de contato de uma gota de um líquido em uma superfície sólida a partir do equilíbrio mecânico da gota sob três tensões interfaciais, como mostra a Figura 2.2: sólido-vapor, sólido-líquido e líquido-vapor. Tal relação de equilíbrio é conhecida como a equação de Young:

$$\gamma_{LV} \cos(\theta_Y) = \gamma_{SV} - \gamma_{SL}, \quad (2.1)$$

onde θ_Y é o ângulo de contato de Young.

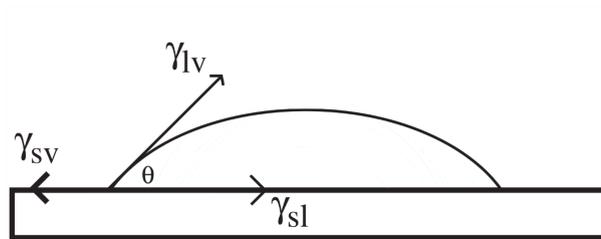


FIGURA 2.2: Tensões interfaciais entre sólido, líquido e vapor e o ângulo de contato de Young.

Em situações experimentais, ao invés de refletir exclusivamente energias de superfície, a medida do ângulo de contato por si só inevitavelmente refletirá a topografia da superfície. Por isso, diversos modelos foram desenvolvidos para se obter um entendimento mais profundo da configuração termodinâmica de ângulos de contato. Em geral, foi descoberto que os ângulos de contato experimentalmente observados podem ou não ser iguais ao ângulo de contato de Young [16].

Apesar da potencialidade da técnica, existem casos em que a medida de ângulo de contato é tipicamente realizada através da deposição uma gota de água em uma superfície de um sólido, sendo assim, nestes casos não se deve esperar que a técnica reflita as complexidades das interações sólido-água, mas sim o caráter hidrofóbico ou hidrofílico da superfície, que foi o caso das medidas realizadas neste trabalho. A hidrofiliabilidade de uma superfície pode trazer importantes informações tanto químicas quanto físicas e é fortemente relacionada com fatores como rugosidade da superfície, trombogenicidade e capacidade de adesão celular.

Alguns parâmetros devem ser controlados durante a realização das medidas de ângulo de contato: checar se o líquido penetra ou se dissolve na superfície, se o líquido está contaminado, se a inclinação da gota afeta a medida, se há evaporação da gota e temperatura [15].

2.2 Microscopia de força atômica

A microscopia de força atômica (AFM, do inglês, *Atomic Force Microscopy*) é útil para a caracterização morfológica de superfícies poliméricas podendo evidenciar possíveis alterações de rugosidade em amostras irradiadas com feixes iônicos. A técnica utiliza como sonda uma ponta muito fina acoplada a um cantiléver que pode ou não vibrar sobre a superfície da amostra. Um laser é refletido no cantiléver e a sua deflexão é registrada em um fotodiodo. Em geral, a técnica se baseia em medir variações na deflexão do laser que por sua vez darão informações referentes às variações morfológicas de uma dada amostra. Com tal arranjo e algumas adaptações, é possível realizar medidas em uma série de modos, entre eles: AFM de contato e microscopia de força lateral.

AFM de Contato

Para a interação ponta-amostra é levada em conta o modelo de força no qual o potencial possui uma parte repulsiva, um poço e uma parte atrativa, como mostra a Figura 2.3.

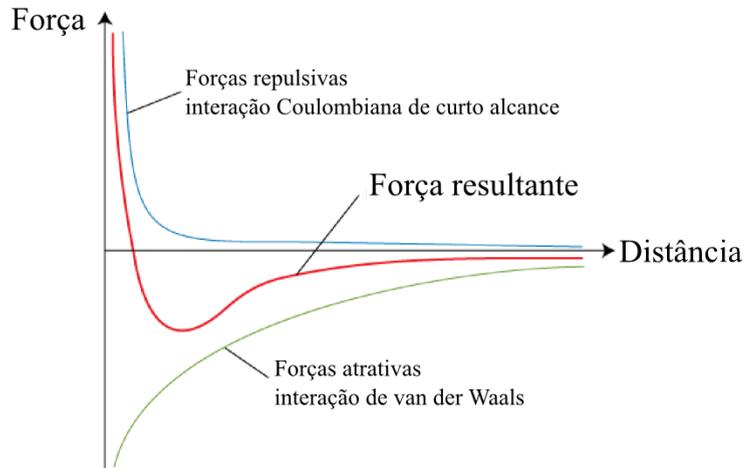


FIGURA 2.3: Força resultante em função da distância ponta-amostra em AFM.

A distâncias muito pequenas entre a ponta e a amostra (alguns Angstroms), uma força repulsiva muito forte surge entre os átomos da ponta e da amostra. Sua origem vem de interações de troca devidas à sobreposição de orbitais eletrônicos em distâncias atômicas. Quando tal força repulsiva é predominante, a situação é considerada de contato. Há também uma força exercida pelo cantiléver, considerada uma força elástica na direção vertical. Para que a medida seja realizada com sucesso, a constante elástica do cantiléver deve ser menor que a constante elástica efetiva do acoplamento interatômico da amostra, pois assim a deformação ocorrerá no cantiléver (que dá a medida) e não na amostra. Por último, há de se considerar também a presença de uma fina camada de água, que gera uma força de capilaridade (constante) [17].

Ao varrer a superfície de uma dada amostra, a ponta passa por pontos de diferentes alturas, gerando uma deflexão vertical na imagem do laser refletido.

No modo AFM de contato, o cantiléver mantém a ponta em contato com a superfície da amostra durante toda a varredura. Ao passar por regiões de diferentes alturas, o cantiléver é defletido e tal deflexão é registrada por um laser que é refletido na ponta do cantiléver (Figura 2.4). A técnica baseia-se em manter a deflexão do cantiléver constante através de correções na direção z , que juntamente com cada posição relativa (x,y) da ponta, é armazenada para a geração da imagem topográfica da amostra.

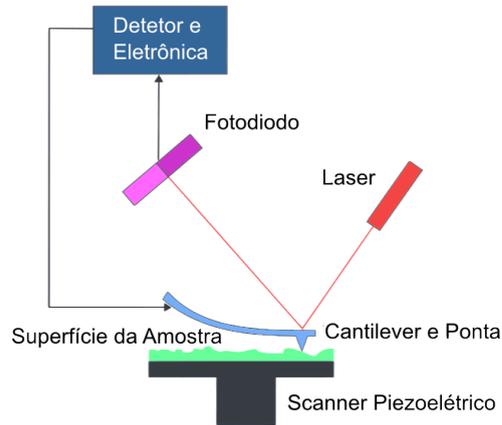


FIGURA 2.4: Desenho esquemático do modo AFM de contato. Adaptado de [18]

Microscopia de Força Lateral

A medida de Microscopia de Força Lateral (MFL) é sensível a dois tipos de variação na amostra: regiões com diferentes coeficiente de atrito e regiões com diferentes alturas (Figura 2.5). Para que tais variações sejam diferenciadas, a medida é sempre acompanhada de uma medida de AFM de contato, para que se identifique onde há regiões de diferentes alturas e não as confunda com regiões com diferentes coeficientes de atrito.

O modo MFL se utiliza de uma ponta similar a do AFM de contato, mas o que é medido é a deflexão lateral do cantiléver. A deflexão ocorre devido ao arrastamento da ponta ao longo da direção de varredura rápida. Tal arrastamento gera uma força paralela à superfície, produzindo um torque no cantiléver.

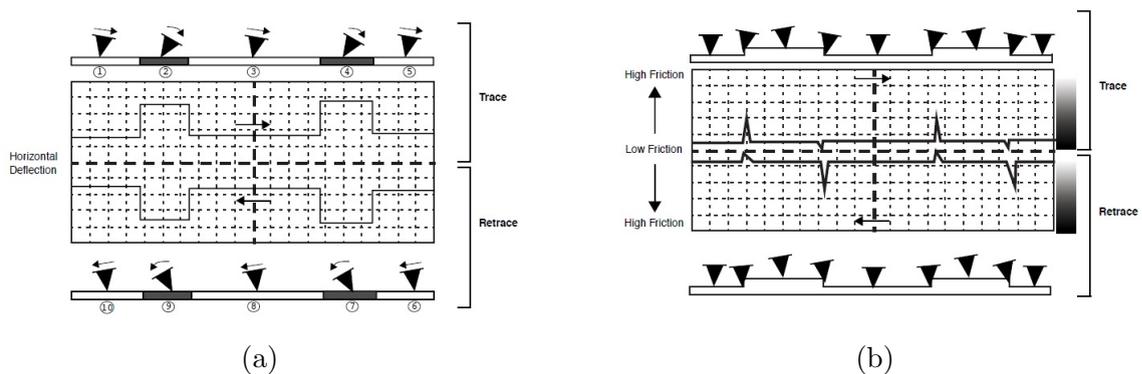


FIGURA 2.5: Representação de MFL em amostra com regiões de diferentes coeficientes de atrito (a) e diferentes alturas (b) [19].

As deflexões laterais do cantiléver são medidas pela deflexão horizontal da imagem refletida do laser no fotodiodo.

2.3 Espectroscopia de massa de íons secundários

A técnica SIMS (do inglês, *Secondary Ion Mass Spectrometry*) é baseada na detecção de íons secundários, sejam moléculas, fragmentos moleculares ou átomos, gerados pelo desbaste devido a um feixe primário incidente na superfície da amostra a ser analisada. É extremamente útil para a investigação de amostras poliméricas quando o sistema é capaz de detetar fragmentos moleculares de alta massa, preservando a estrutura encontrada nas cadeias principais da amostra. O processo de desbaste é o principal fenômeno da técnica SIMS e pode ser descrito como uma cascata de colisões das partículas incidentes na amostra em análise (todo o processo está representado na Figura 2.6). Íons da fonte primária colidem com a superfície da amostra gerando movimento de seus átomos, seja por colisões diretas entre os íons primários e os átomos da amostra ou indiretamente por colisões de átomos da amostra já em movimento com outros átomos na amostra. Como as energias típicas dos feixes primários utilizados nesta técnica são da ordem de keV, as colisões diretas entre os íons primários e os átomos na amostra são altamente energéticas se comparadas as energias de ligação entre os átomos da superfície do material, resultando em uma extensiva fragmentação ao redor da região de colisão e produzindo essencialmente apenas a emissão de partículas atômicas. Ao passo que as cascatas se afastam da região de colisão, estas se tornam menos energéticas. Isso resulta em menor fragmentação, produzindo a emissão de fragmentos moleculares. As partículas nas primeiras 3 monocamadas da amostra terão energia suficiente para superar a energia de ligação da superfície e deixar a amostra. Tais partículas são ejetadas como átomos e moléculas neutras, elétrons e íons. Apenas uma pequena fração dos fragmentos tem carga (de 0,0001% a 10%).

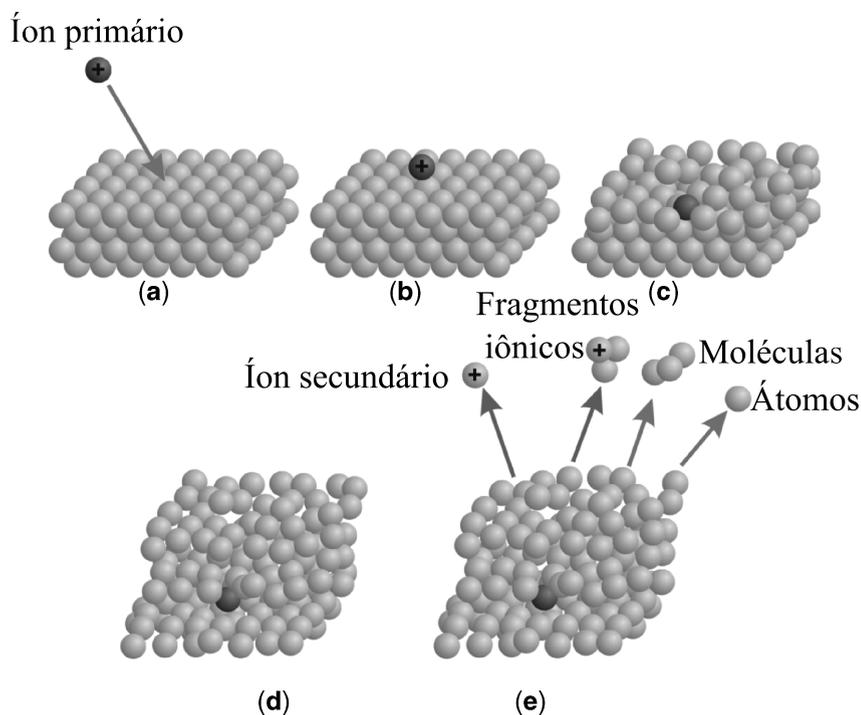


FIGURA 2.6: Processo de ejeção de íons secundários. (a) O íon primário é direcionado a uma superfície. (b) O íon colide com a superfície. (c) O íon penetra na rede do sólido iniciando cascatas de colisões que se propagam no material (d). (e) emissão de fragmentos iônicos e neutros. Adaptado de [20]

Para manter a sensibilidade as camadas mais superficiais, minimizar o dano causado e gerar a ejeção de grandes fragmentos moleculares, a dose de íons primários durante um experimento deve estar no chamado “regime de SIMS estático”. No caso de polímeros, a literatura considera SIMS estático o regime no qual a dose de íons primários não pode exceder 10^{13} ions/cm².

A maioria dos materiais poliméricos é isolante elétrico e portanto acumula carga na superfície durante a análise. Tal efeito pode reduzir ou eliminar totalmente o sinal de íons secundários. O carregamento das amostras ocorre durante o processo de desbaste, através do bombardeamento da superfície pelos íons primários carregados positivamente e a perda simultânea de elétrons secundários. A menos que a amostra tenha condutividade elétrica suficiente para transportar elétrons para a região desbastada, a região terá carga positiva. Para se neutralizar o acúmulo de carga durante a análise, a superfície da amostra

é inundada com pulsos de elétrons de baixa energia (suficiente para não causar danos à amostra) entre os pulsos de íons primários.

Rendimento de desbaste

O rendimento de desbaste (Y) é a propriedade física que determina a taxa com que material é liberado de uma amostra durante o bombardeamento por íons energéticos. É definido como a razão entre o número de átomos removidos e o número de íons incidentes. Na prática, o rendimento é convertido para uma taxa de remoção de átomos da superfície T , usualmente dada em unidades de nm s^{-1} :

$$T = \frac{(YI)}{e}, \quad (2.2)$$

onde I é a corrente do feixe primário em Amperes e e é a carga no íon em Coulombs. Para converter para uma escala de profundidade, é necessário saber o número de átomos abaixo da área varrida pelo feixe e a espessura de camada atômica que pode ser calculada pelo peso atômico ω e a densidade da amostra ρ :

$$\frac{N_{\text{atomos}}}{\text{cm}^3} = \frac{\rho N_A}{\omega}, \quad (2.3)$$

onde N_A é o número de Avogrado. Fazendo uma aproximação de que os átomos estejam em um arranjo cúbico, o número de átomos em 1 cm^2 será $\left(\frac{\rho N_A}{\omega}\right)^{\frac{2}{3}}$ e logo, se o feixe varrer uma área de $A \text{ cm}^2$, o número de átomos na superfície varrida será $A \left(\frac{\rho N_A}{\omega}\right)^{\frac{2}{3}}$ e portanto a espessura de uma camada será $\left(\frac{\omega}{\rho N_A}\right)^{\frac{1}{3}}$. Então, o número de camadas atômicas L_a removidas por segundo é o número de átomos removidos por segundo dividido pelo número de átomos na superfície varrida pelo feixe:

$$\frac{L_a}{\text{segundo}} = \frac{IY}{e} \frac{1}{A(\rho N_A/\omega)^{\frac{2}{3}}}. \quad (2.4)$$

A taxa de desbaste R é obtida multiplicando a expressão anterior pela espessura de camada:

$$R = \frac{IY\omega}{Ae\rho N_A} cm/s. \quad (2.5)$$

Observa-se que diversos fatores podem influenciar a taxa de desgaste, entre eles o tipo de material a ser analisado, a corrente de íons primários, a energia dos íons primários e o ângulo de incidência do feixe primário na amostra [20].

Análise SIMS por tempo de voo

Um analisador por tempo de voo (do inglês, *Time-of-Flight* - ToF) tem características únicas que o fazem ser o tipo de detecção ideal para SIMS estático. Analisadores ToF se destacam por possuírem alta transmissão e serem capazes de detectar de forma paralela íons de todas as massas, facilitando a análise quando o número de partículas é baixo (típico de SIMS estático). Os íons secundários são separados de acordo com a sua razão massa/carga (m/z). A massa dos íons é determinada de acordo com o tempo que eles levam para viajar uma distância L de um tubo de voo livre de campos eletromagnéticos, após serem acelerados por um extrator a uma energia em comum, E . A relação entre E e o tempo de voo, t , é direta:

$$E = \frac{mv^2}{2} = \frac{mL^2}{2zt^2}, \quad (2.6)$$

onde v é a velocidade do íon secundário. Sendo assim, íons mais leves viajam a velocidades maiores e chegam ao detector antes de íons mais pesados em um tempo:

$$t = L \left(\frac{m}{2zE} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (2.7)$$

Em ToF-SIMS, os íons primários são gerados em pulsos muito curtos e, para cada pulso, todos os íons secundários são detectados, ou seja, um espectro de íons secundários é produzido com um número mínimo de íons primários. A fonte de íons primários gera um feixe de íons energéticos (tipicamente entre 10 e 50 keV), pulsado e focalizado.

A técnica é capaz de detectar todos os elementos da tabela periódica e praticamente qualquer fragmento molecular que possa ser ionizado, sendo que muitos desses elementos

podem ser detetados com alta sensibilidade, isto é, com alta taxa de contagens e baixo sinal de fundo, fato comum em espectroscopia de massa.

ToF-SIMS é geralmente realizada em ultra-alto vácuo. Isto significa que a amostra tem que ter baixa pressão de vapor, restringindo o uso convencional da técnica a análises de materiais sólidos.

2.4 Espectroscopia de fotoelétrons

Em XPS (do inglês, *X-ray Photoelectron Spectroscopy*), a análise é baseada na incidência de feixes de raios-X na superfície das amostras e subsequente detecção de fotoelétrons ejetados de uma camada atômica com energia $h\nu$, como mostra o esquema da Figura 2.7.



FIGURA 2.7: Processo de emissão de fotoelétrons.

Um espectrômetro mede a energia cinética E_K dos elétrons ejetados. Entretanto, a energia dos elétrons ejetados depende da energia $h\nu$ dos raios-X que estão incidindo sobre ele. A energia de ligação dos fotoelétrons, E_B , é o parâmetro intrínseco do material que está sendo analisado. A relação entre esses parâmetros é expressa pela seguinte equação:

$$E_B = h\nu - E_K - W, \quad (2.8)$$

onde W é a função trabalho do espectrômetro.

Conhecendo $h\nu$, E_K e W é possível calcular a energia de ligação, E_B . Um espectro típico XPS é uma função de rendimento Y (contagens/s) por energia de ligação (E_B).

Um espectro de fotoelétrons reproduzirá a estrutura eletrônica de um elemento com grande precisão, uma vez que todos os elétrons com energia de ligação menor que a energia do fóton incidente aparecerão no espectro. Os elétrons que escapam sem perda de energia contribuem para os picos característicos do espectro e os que sofrem espalhamento inelástico na amostra perdem energia e contribuem para o fundo contínuo do espectro. O processo de relaxamento de um átomo após ter sido ionizado pode ocorrer pela emissão de fótons ou pela ejeção de elétrons Auger, que também são representativos da estrutura química da amostra.

Tipicamente, um espectro de fotoelétrons será representativo apenas de regiões superficiais da amostra, pois a energia com que os elétrons são ejetados é baixa o suficiente para que os que saem de camadas mais profundas sejam freados por colisões inelásticas. A intensidade I de elétrons detectados, emitidos com intensidade I_0 de uma profundidade d na amostra a um ângulo θ , depende do seu livre-caminho-médio λ :

$$I = I_0 \exp\left(\frac{-d}{\lambda \cos(\theta)}\right). \quad (2.9)$$

Os valores de livre-caminho-médio variam de acordo com a energia do elétron (e portanto de acordo com a tipo de fonte de raios-X) e as características atômicas/cristalinas da amostra. Fontes de $\text{Al} - \text{K}\alpha$, que são fontes tipicamente utilizadas na análise de amostras poliméricas, têm valor de livre caminho médio entre 1 e 3,5 nanômetros.

Amostras poliméricas

Na grande maioria dos casos, o uso de XPS para a análise de polímeros visa investigar mudanças que ocorrem nos materiais devido a modificações superficiais naturais ou por

tratamentos. Como todos os polímeros orgânicos contém quantidades substanciais de carbono, são os deslocamentos de energia de ligações de carbono que predominam na interpretação de seus espectros XPS.

Com o uso cuidadoso da técnica, é possível diferenciar carbonos alifáticos de aromáticos no caso de XPS de alta resolução. Um deslocamento de energia de aproximadamente 0,5 eV ocorre nas espécies aromáticas com relação a carbonos alifáticos.

A fotoemissão de amostras poliméricas causa acúmulo eletrostático de cargas positivas em suas superfícies, resultando em um deslocamento na posição dos picos na direção de maiores energias de ligação. Se a fonte de raios-X é não-monocromática, geralmente há número suficiente de elétrons de baixa energia na vizinhança da amostra para neutralizá-la. No caso do uso de fontes monocromáticas, não há grande quantidade de elétrons perto da amostra e um mecanismo de compensação de carga se faz necessário. Normalmente a compensação de carga é feita pela inundação de elétrons de baixa energia na superfície da amostra (assim como na técnica ToF-SIMS).

Os chamados picos satélite ocorrem quando um fotoelétron que está saindo interage com um elétron da camada de valência e o excita para um nível de energia maior. A energia do elétron inicial é então levemente reduzida criando um deslocamento no espectro. No caso de polímeros, o exemplo mais notável é o caso da transição de elétrons $\pi \rightarrow \pi^*$ que ocorre com elétrons C_{1s} em compostos aromáticos

Análise XPS quantitativa

A intensidade de um pico fotoelétrico de um sólido homogêneo é dada de forma simplificada por:

$$I = J\rho\sigma K\lambda, \quad (2.10)$$

onde J é o fluxo de fótons, ρ é a concentração de átomos ou íons no sólido, σ é a seção de choque de produção fotoelétrica (que depende do elemento e energia em questão), K é um termo que cobre todos os fatores experimentais e λ é o comprimento de atenuação dos elétrons. Em geral, a seção de choque de produção fotoelétrica é maior para as camadas

mais internas dos átomos (camadas K), gerando mais contagens dos picos chamados “1s” e “2s”.

Tal intensidade é considerada como a área integrada sobre um pico subtraída de um fundo que é devido à radiação de freamento dos fotoelétrons ao longo do material [21].

2.5 Espectroscopia de retroespalhamento Rutherford

Um experimento RBS (do inglês, *Rutherford Backscattering Spectroscopy*) consiste em um feixe de íons (tipicamente ${}^4\text{He}$) monoenergético produzido tipicamente por um acelerador tandem, acelerados a uma energia $E_{in,0}$ de alguns MeV incidindo em uma amostra. Ao colidir com os átomos mais pesados na amostra, um projétil é retroespalhado com uma energia $E_{sai,0}$ e viaja a um detector de estado sólido a um ângulo θ com relação à normal da superfície da amostra. Considerando que a interação seja elástica quando o feixe incidente for formado por íons de ${}^4\text{He}$, regras simples de conservação de energia e transferência de momento relacionam a geometria de espalhamento e as energias da partícula incidente e retroespalhada. Na superfície da amostra, a energia de um projétil com massa M_p que é retroespalhado de um alvo atômico de massa $M_a \gg M_p$ é relacionada à energia do íon incidente segundo a equação:

$$E_{sai,0} = K E_{in,0}, \quad (2.11)$$

com

$$K = \left[\frac{M_p \cos\theta + \sqrt{M_a^2 - M_p^2 \sin^2\theta}}{M_p + M_a} \right]^2. \quad (2.12)$$

É interessante que as energias dos íons detetados espalhados por átomos de diferentes massas sejam bem separadas em um espectro RBS, para tanto, deve-se maximizar a distância entre as energias de projéteis retroespalhados por átomos a e b : $\Delta E_{sai,0} = (K_a - K_b)E_{in,0}$. Maximizar K significa utilizar um ângulo de detecção igual a 180° . Na prática,

as dimensões dos detetores limitam o seu posicionamento e portanto são posicionados o mais próximo possível de 180° .

A probabilidade de um retroespalhamento ocorrer é muito baixa, portanto a maior parte dos íons incidentes não colide com átomos da superfície, penetrando na amostra antes de serem retroespalhados. Os íons que penetram na amostra perdem energia pelos processos de freamento eletrônico e nuclear em quantidades proporcionais ao caminho percorrido até ser detetado após entrar e sair da amostra. Para um feixe com incidência normal à superfície da amostra, a energia detetada, E_D , de um íon retroespalhado em uma profundidade d é a energia do feixe incidente descontada das perdas de energia nos caminhos de ida e volta e a perda na chamada camada morta de detetores de estado sólido:

$$E_D = K \left[E_{in,0} - \left(\frac{dE}{dx} \right) d \right] - \left(\frac{dE}{dx} \right)_{H,sai} \frac{d}{\cos\theta} - \Delta E_{detector}. \quad (2.13)$$

Entretanto, a grande maioria dos íons incidentes não é retroespalhada. Portanto, o número N_s de átomos de um elemento por unidade de área será diretamente proporcional ao rendimento Y (ou número de partículas detectadas):

$$Y = \sigma(\theta)\Omega \left(\frac{Q}{q_e} \right) N_s, \quad (2.14)$$

onde Q é a carga total integrada de íons incidentes na amostra, q_e a carga por íon incidente, Ω é o ângulo sólido do detetor e $\sigma(\theta)$ é a seção de choque diferencial média de espalhamento. No caso do retroespalhamento Rutherford, a seção de choque é baseada em interações Coulombianas entre o íon incidente e os átomos do alvo.

Para a análise de polímeros, a técnica RBS é útil para a identificação de elementos pesados presentes nas cadeias (tipicamente C, O e N). No presente trabalho, a técnica também foi útil para a caracterização das implantações de íons de argônio [22].

2.6 Detecção de recuo elástico

Embora seja muito útil para a determinação de concentrações de elementos pesados de um alvo, a técnica RBS não é aplicável para o estudo de elementos com massa menor do que a massa dos íons do feixe incidente, deixando o seu uso em amostras poliméricas limitado. Em alguns experimentos, uma forma de superar este limite é marcando o polímero com algum elemento mais pesado ou até mesmo criando misturas com materiais não-poliméricos. Entretanto, este tipo de procedimento gera modificações indesejáveis para determinadas aplicações e pode afetar fortemente o comportamento termodinâmico do sistema.

Ao invés disto, com um pequeno ajuste na geometria de espalhamento, é possível utilizar o mesmo feixe iônico para estudar perfis de concentração de elementos leves do alvo, como por exemplo, hidrogênio. Para realizar ERDA (do inglês, *Elastic Recoil Detection Analysis*), a única mudança no arranjo experimental de RBS é um detetor na direção frontal do feixe e um goniômetro para rotacionar a amostra a ângulos rasantes. A Figura 2.8 exemplifica a geometria de detecção para as técnicas RBS e ERDA.

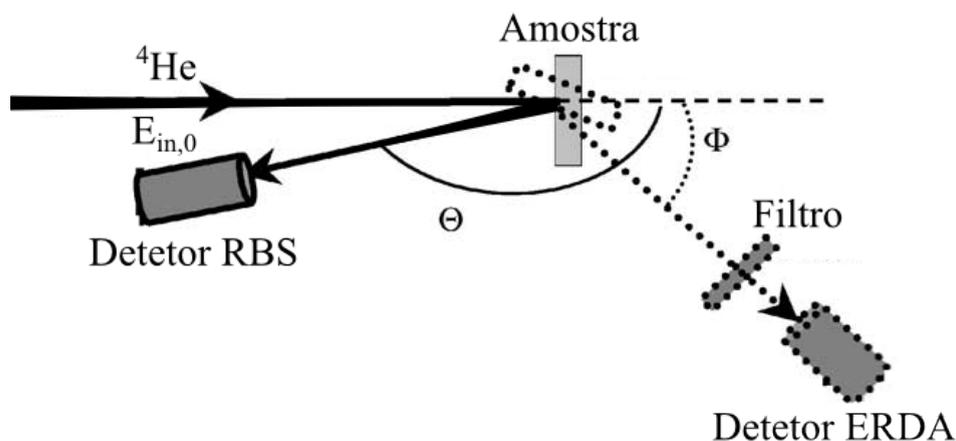


FIGURA 2.8: Geometrias das técnicas RBS (linha contínua) e ERDA (linha pontilhada). Adaptado de [22].

Para o estudo de polímeros, usam-se partículas incidentes de ^4He , com o intuito de se estudar o espalhamento frontal de átomos ^1H e ^2D . Logo, a necessidade de um detetor na

posição frontal. Além disso, como os átomos mais leves sofrem recuo, a amostra deve estar posicionada de forma que uma partícula recuada consiga escapar e alcançar o detetor. A Figura 2.9 mostra o caminho do feixe em um experimento típico de ERDA.

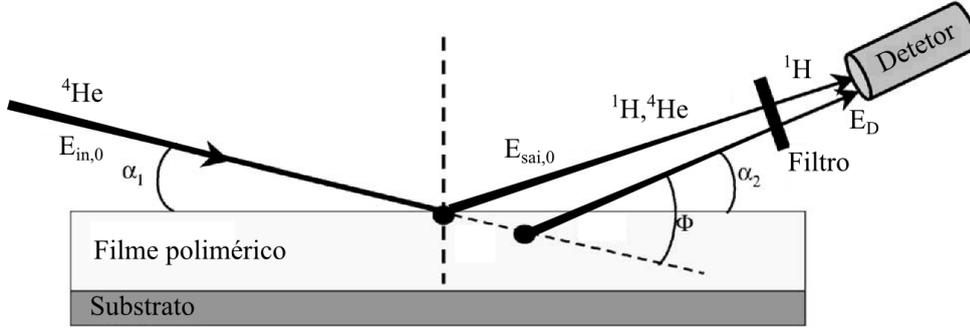


FIGURA 2.9: Caminho do feixe de íons em um experimento típico de ERDA. Adaptado de [22].

A energia com que os átomos de recuo são detetados é característica de sua profundidade na amostra e de seus fatores cinemáticos. No caso de um experimento ERDA, onde $M_p > M_a$, o fator cinemático K é dado por:

$$K = 4 \frac{M_p M_a}{(M_p + M_a)^2} \cos^2 \phi. \quad (2.15)$$

Juntamente com os átomos de recuo, há um alto fluxo de átomos de ${}^4\text{He}$ frontalmente espalhado por átomos pesados do substrato. Para diminuir o número e a energia dos átomos de Hélio espalhados, um filtro fino (tipicamente de alumínio ou Mylar¹) de espessura entre 2 e 10 μm é posicionado em frente ao detetor. Como o filtro também freará os átomos de recuo, a energia final será reduzida e haverá uma perda de resolução. Para uma amostra de espessura t , a energia detetada é dada por:

$$E_D = K \left[E_{in,0} - \left(\frac{dE}{dx} \right)_{He,in} \frac{t}{\sin \alpha_2} \right] - \left(\frac{dE}{dx} \right)_{H,out} \frac{t}{\sin \alpha_2} - \Delta E_{filtro} - \Delta E_{detector}. \quad (2.16)$$

¹Mylar é o nome comercial para filmes de poliéster biaxialmente-orientado de poli(tereftalato de etileno) - boPET

2.7 Espectroscopia de raios-X induzidos por partículas

A técnica PIXE (do inglês, *Particle Induced X-ray Emission*) baseia-se na indução de emissão de raios-X característicos de uma amostra. É usada para amostras poliméricas principalmente para identificação de aditivos e contaminantes, já que não é adequada para a detecção e quantificação de elementos leves como hidrogênio e carbono. No caso das amostras irradiadas neste trabalho, a técnica também foi útil na detecção de átomos de argônio implantado. Para a realização da técnica, a amostra é irradiada com um feixe de íons (preferencialmente $^1\text{H}^+$ ou $^4\text{He}^+$) com alguns MeV de energia, que interagem com seus átomos, gerando, dentre outros efeitos, ionizações. O preenchimento das vacâncias resultantes por elétrons mais externos induz a emissão de chamados raios-X característicos de cada átomo. A Figura 2.10 apresenta as principais transições das quais raios-X característicos são observados em um experimento PIXE.

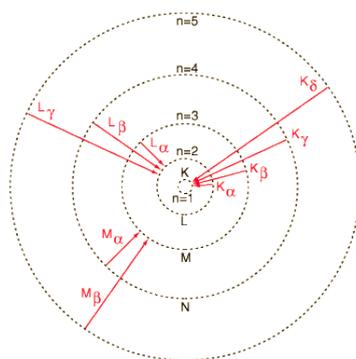


FIGURA 2.10: Principais transições das quais raios-X característicos são observados em um experimento PIXE.

Há ainda a radiação gerada devido ao freamento das partículas incidentes e, principalmente, devido ao freamento de elétrons secundários ejetados. Tal radiação representa um fundo contínuo nos espectros de raios-X característicos.

Formulação teórica para alvos finos

Em geral, considera-se que o alvo é fino quando os projéteis do feixe conseguem atravessar a amostra em análise, que é o caso das análises deste trabalho com as amostras poliméricas. No limite para alvos finos, supõe-se que o feixe não perca energia ao atravessar a amostra. O número de raios-X emergentes de uma amostra devido à indução por um feixe de energia E_0 , com ângulo de incidência α , de carga total Q e detetados a um ângulo sólido Ω é dado por [23]:

$$N_i = \frac{\Omega}{4\pi} \epsilon_i \frac{N_A}{A_n} \frac{Q}{q \cdot e \cdot \cos\alpha} \sigma_{X_i}(E_0) \cdot \rho_n \cdot l, \quad (2.17)$$

onde ϵ_i é a eficiência de detecção do detector, q é o estado de carga do íon incidente, e é o valor da carga elementar N_A é o número de Avogadro, A_n e $\rho_n \cdot l$ são respectivamente, a massa molar e a densidade superficial do elemento n e $\sigma_{X_i}(E_0)$ é a seção de choque de produção de raio-X.

Logo, pode-se relacionar a concentração de um dado elemento presente no alvo ao número de raios-X detetados e à carga total do feixe:

$$\rho_n \cdot l = C = \frac{N_i}{Q \cdot R_i} \quad (2.18)$$

Onde R_i é definido como fator de rendimento ou resposta para alvos finos:

$$R_i = \frac{\Omega}{4\pi} \epsilon_i \frac{N_0}{A_n} \frac{1}{q \cdot e \cdot \cos\alpha} \sigma_{X_i}(E_0) \quad (2.19)$$

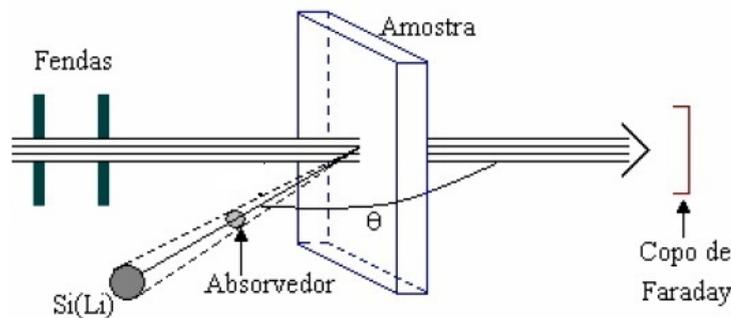


FIGURA 2.11: Arranjo experimental típico da técnica PIXE (incidência normal) [23].

3 | Descrições Experimentais

3.1 Amostras analisadas

As amostras analisadas foram filmes de policarbonato comerciais (Makrofol DE da *Bayer MaterialScience AG* - Leverkusen, Alemanha) de espessura 30 μm . Sua composição nominal é Policarbonato com inicializador Bisfenol-A ($[\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3]_n$) e sua estrutura principal está representada na Figura 3.1.

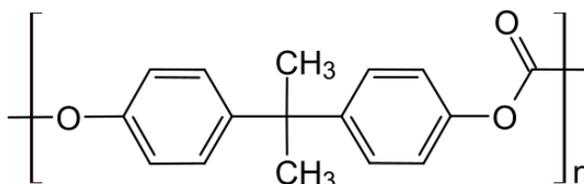


FIGURA 3.1: Estrutura principal do policarbonato com inicializador bisfenol-A.

3.2 Implantação iônica

O implantador de íons do Laboratório de Implantação Iônica - LIIo do IFUSP trata-se de um acelerador eletrostático com potencial máximo de 70 kV e uma fonte de íons do tipo *PIG* (*Penning Ion Gauge*), capaz de fornecer extensa gama de feixes iônicos com correntes de até dezenas de micro-ampéres. A Figura 3.2 mostra os seus principais componentes. Após serem gerados na fonte, os íons são ejetados com um baixo potencial para que sejam focalizados por um sistema de lentes. Em seguida são acelerados eletrostaticamente por um potencial de até 70 kV. Um ímã analisador faz a seleção de massas e o feixe selecionado

incide na amostra através de um sistema de varredura com amplitude suficiente para que se obtenha irradiação homogênea na amostra.

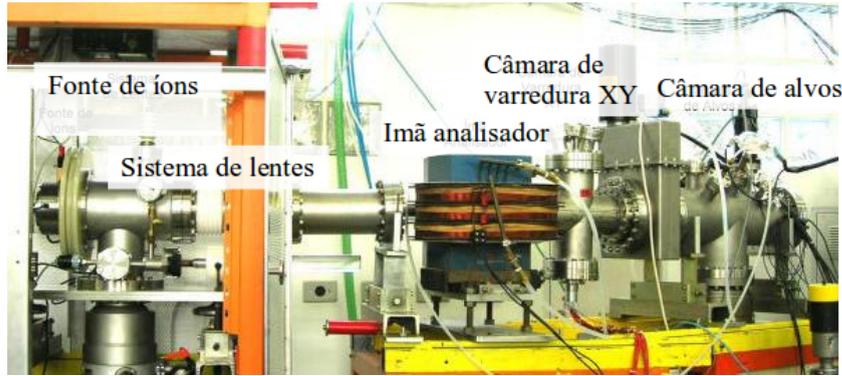


FIGURA 3.2: Implantador de 70kV e seus principais componentes [24].

Feixes de íons de gases nobres são recorrentes em trabalhos onde se busca estudar modificações em superfícies de polímeros induzidas pela irradiação com feixes iônicos. Tal escolha é justificada pelo fato de átomos de gases nobres serem inertes às cadeias poliméricas, diminuindo as possibilidades de reações químicas e facilitando o estudo apenas das modificações induzidas pela irradiação.

Nas amostras de policarbonato, íons de Ar^+ foram implantados a diferentes doses e 23 keV de energia. A densidade de corrente foi mantida abaixo de $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ para evitar o aquecimento das amostras¹. Os parâmetros utilizados encontram-se na Tabela 3.1. A amostra PC é uma amostra que não foi irradiada e será chamada de amostra *virgem*. Cada amostra foi montada no porta-amostras juntamente com um respectivo testemunho de folha de alumínio espessa para posterior realização de medidas RBS a fim de se caracterizar as implantações e quantificar com maior precisão a dose implantada.

¹Foram realizadas simulações do aumento de temperatura na superfície das amostras ao longo da irradiação e os resultados encontram-se no Apêndice A

TABELA 3.1: Doses e energias utilizadas na implantação de íons de argônio em polícarbonato. As doses foram obtidas através de análise RBS nas folhas testemunho de alumínio. As incertezas foram determinadas a partir da análise estatística dos sinais de alumínio.

Amostra	Energia (keV)	Dose (10^{15} ions/cm ²)
PC	-	-
PC1	23 (1)	1,000(18)
PC2	23 (1)	5,000(90)
PC3	23 (1)	10,00(18)
PC4	23 (1)	50,00(59)
PC5	23 (1)	33,00(90)

A Figura 3.3 mostra um esquema do porta amostras utilizado e a Figura 3.4 apresenta uma foto da amostra PC4 após a irradiação com os íons de argônio e sua respectiva folha de testemunho de alumínio. Em primeira análise visual, observa-se que houve mudança de coloração nas regiões irradiadas com argônio.

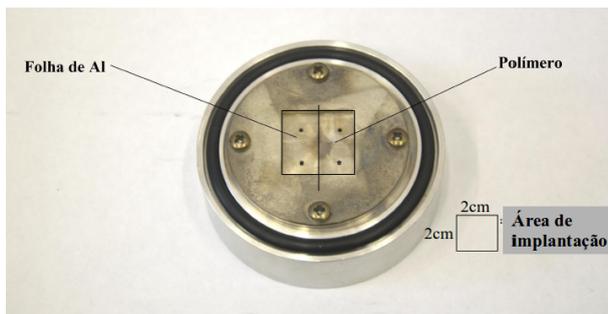


FIGURA 3.3: Esquema da montagem das amostras poliméricas e testemunhos de alumínio no porta amostras do implantador de 70 kV.



FIGURA 3.4: Fotografia da amostra PC4 e sua correspondente folha de alumínio após irradiação com íons de argônio.

A Figura 3.5 apresenta os espectros RBS obtidos para as folhas de alumínio que foram irradiadas juntamente com as amostras de policarbonato.

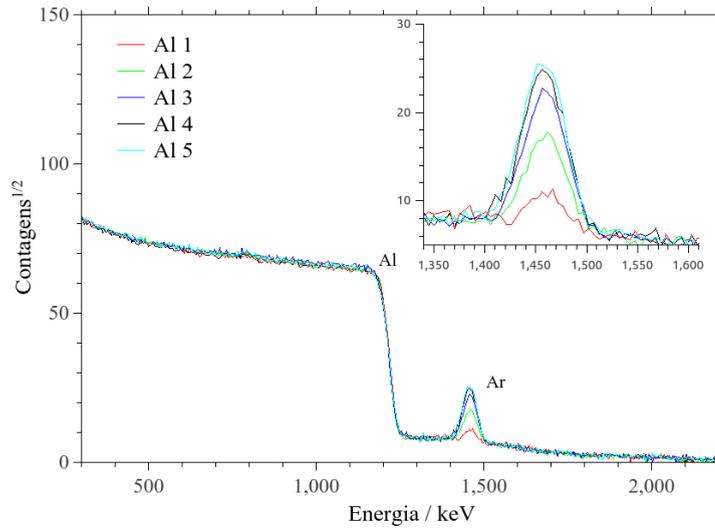


FIGURA 3.5: Espectros RBS dos filmes de alumínio irradiados juntos com as amostras PC 1 à PC 5. Doses conforme legenda na Tabela 3.1.

A escolha de energias da ordem de 20 keV foi feita com base na literatura. Uma previsão da profundidade das modificações induzidas nas amostras poliméricas e do perfil de implantação nos testemunhos de alumínio foi feita através de simulações monte-carlo com o código SRIM [11]. A Figura 3.6 apresenta a distribuição final de simulação de 10 mil íons de Argônio com energia 23 keV implantados em policarbonato e alumínio.

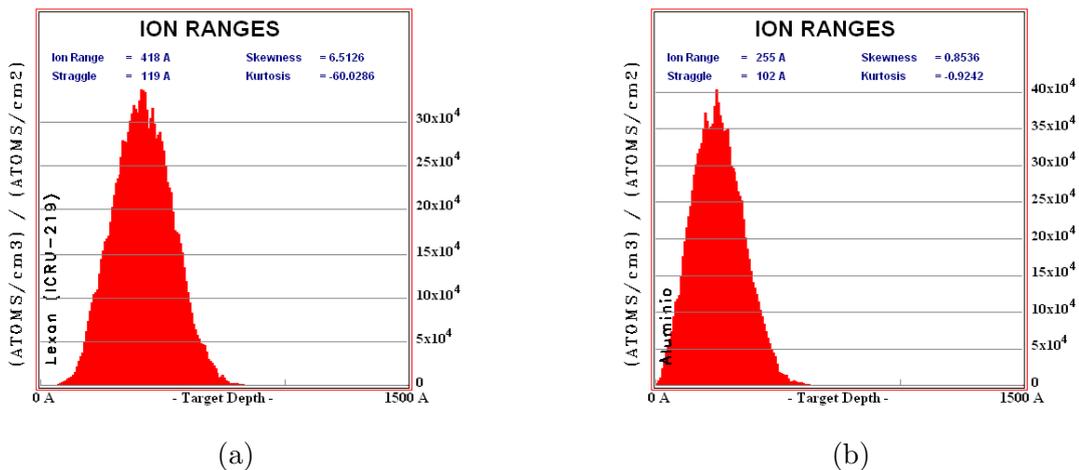


FIGURA 3.6: Distribuição final de simulação de 10 mil íons de Argônio com energia 23 keV implantados em policarbonato (a) e alumínio (b).

Tais simulações serviram de apoio para se determinar a ordem de grandeza da profundidade da região implantada das folhas (valores médios 418 Å em policarbonato e 253 Å em alumínio).

3.3 Análise de ângulo de contato

As medidas de ângulo de contato (AC) das amostras virgem (PC) e irradiadas irradiadas com feixe de argônio (PC1 à PC5) foram realizadas no Laboratório de Preparação de Amostras - LAPA no LAMFI-IFUSP.

O arranjo utilizado para medições de ângulo de contato na superfície das amostras, mostrado na Figura 3.7, consiste de uma câmera CCD acoplada a uma lente, uma fonte de iluminação, um porta-amostras e um sistema de gotejamento (micropipetador). Tal arranjo foi desenvolvido por J. Aburaya [25]².

Utilizando o plug-in snake [26], [27] para o software Image-J [28], imagens de gotas d'água de 30 μL foram obtidas para a medição de AC na amostra virgem e em cada amostra irradiada.

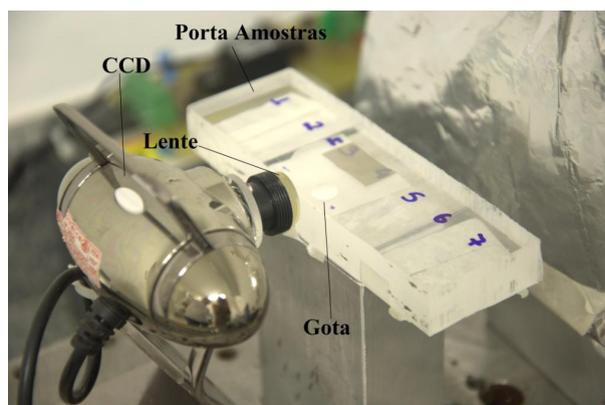


FIGURA 3.7: Arranjo experimental utilizado para medidas de ângulo de contato.

²Uma otimização do arranjo experimental foi previamente feita e sua descrição detalhada encontra-se no apêndice B.

3.4 Microscopia de força atômica

As medidas de AFM foram realizadas no Laboratório de Filmes Finos - LFF - IFUSP. O microscópio utilizado no LFF é um NanoScope IIIA, da Digital Instruments. Ao trocar a cabeça do microscópio, é possível se operar em diferentes modos. Os modos utilizados foram: AFM de contato e Microscopia de Força Lateral.

O NanoScope IIIA utiliza-se de um método no qual a amostra realiza a varredura abaixo da sonda. A aquisição é feita em pontos igualmente espaçados, gerando uma imagem em forma de grade bidimensional, com os valores da direção z em cada ponto. Diversos parâmetros são informados ao sistema, como as direções de varredura rápida e lenta, o número total de pontos (sempre uma rede quadrada) e a amplitude de varredura. Ao informar uma direção de varredura rápida, esta será considerada a direção de *trace*, e na imagem só serão consideradas medidas nesta direção. A outra direção é chamada *retrace*.

Os deslocamentos durante as varreduras são feitos com cerâmicas piezelétricas: materiais que alteram sua dimensão quando lhes é aplicada uma tensão e geram potencial elétrico quando comprimidos mecanicamente. A Figura 3.8 mostra um scanner piezo típico e um exemplo de deslocamento devido às tensões aplicadas.

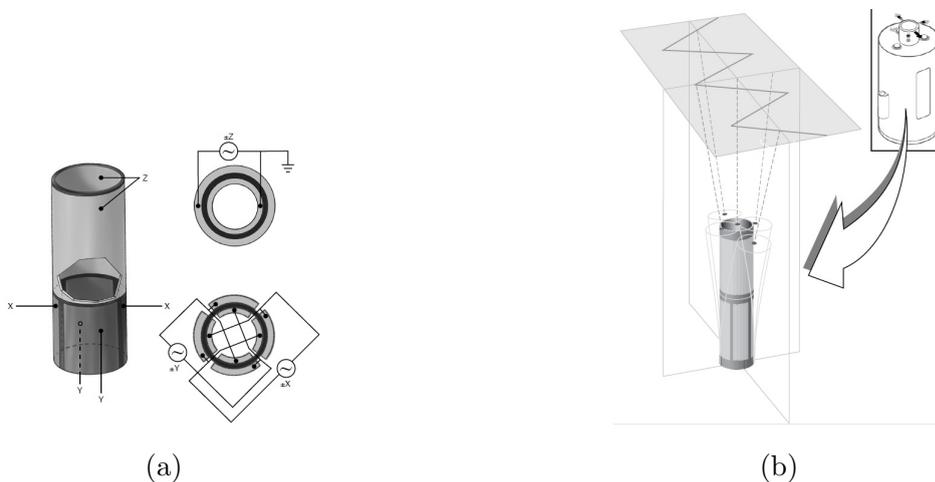


FIGURA 3.8: Scanner piezo típico (a) e exemplo de seu deslocamento devido às tensões aplicadas [19].

No microscópio do LFF, os três scanners mais utilizados são os tipo J (amplitude xyz 160 x 160 x 5 micrômetros), tipo E (amplitude xyz 16 x 16 x 2,5 micrômetros) e tipo A (amplitude xyz 1 x 1 x 0,5 micrômetros). A Figura 3.9 apresenta os modelos mais utilizados.

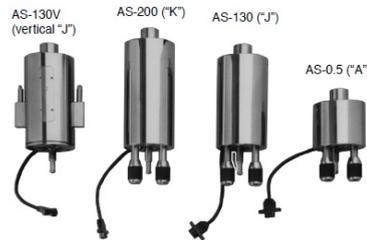


FIGURA 3.9: Modelos de scanner mais utilizados para análise AFM [19].

Em primeira aproximação, a deformação relativa sofrida pelo material piezelétrico varia linearmente com o campo elétrico aplicado, porém, durante as medidas verificam-se diversas não linearidades.

O fotodiodo da configuração para AFM tem a propriedade de gerar uma tensão elétrica proporcional à quantidade de luz incidente em sua superfície e é dividido em 4 células, como mostra a Figura 3.10. Representa-se por A, B, C e D as tensões geradas em cada um dos quadrantes.

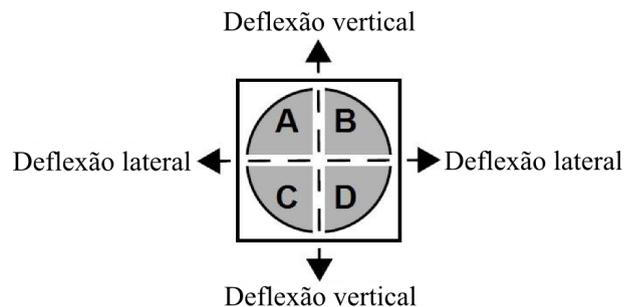


FIGURA 3.10: Quadrantes do fotodiodo para aquisição de dados de AFM. Adaptado de [19].

Antes de qualquer medida, realiza-se o alinhamento do laser através de 3 leituras: $(A+B) - (C+D)$, que levado a zero centraliza o feixe verticalmente; $(A+C) - (B+D)$, que levado a zero centraliza o feixe horizontalmente; $(A+B+C+D)$, que sendo diferente de zero garante que o feixe não esteja completamente fora do fotodiodo.

De forma geral, nas medidas de AFM, onde a deflexão vertical é mantida constante, o sinal utilizado é dado por $(A+B) - (C+D)$. Já nas medidas de LFM, o sinal utilizado é dado por $(A+C) - (B+D)$, que representa a torção lateral do cantiléver.

A análise foi feita nas amostras PC e PC5 com a finalidade de se estudar mudanças na morfologia e rugosidade após a irradiação com alta dose de argônio. Em uma primeira etapa, obtiveram-se imagens em regiões de $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ de ambas as amostras, registrando também os perfis de força lateral. Na segunda etapa, obtiveram-se imagens morfológicas em regiões de $4 \times 4 \mu\text{m}^2$ em ambas as amostras.

3.5 Espectroscopia de massa de íons secundários por análise de tempo-de-vôo

As medidas de ToF-SIMS foram realizadas em um instrumento TOF.SIMS 5 comercializado pela empresa alemã IONTOF. O sistema utilizado pertence ao *Surface Analysis Laboratory* da Universidade de Surrey, no Reino Unido³.

O instrumento incorpora duas diferentes fontes de íons primários. Uma fonte de Bismuto do tipo LMIG (do inglês, *Liquid Metal Ion Gun*), capaz de produzir feixes de aglomerados de íons de bismuto com até 5 átomos, e outra fonte capaz de gerar feixes de aglomerados de carbono com até 60 átomos (C_{60}), usada para desbaste de superfície no modo de análise de perfis de profundidade. O instrumento também possui um canhão de elétrons para fazer a compensação de carga no caso de amostras isolantes. As duas fontes primárias estão a 60° em relação a normal da superfície da amostra. É equipado com um analisador do tipo tempo-de-vôo com um refletor e uma placa detetora de microcanais com 20 kV de capacidade de pós aceleração, resultando em uma resolução temporal de unidades de nanosegundos.

A câmara de amostras é mantida a pressão de alto vácuo à cerca de 10^{-7} mbar com uma bomba turbo-molecular e uma mecânica para exaustão. A câmara de análises é mantida a ultra-alto vácuo à cerca de 10^{-9} mbar com uma bomba turbo-molecular e uma bomba

³O aluno acompanhou todas as medidas de ToF-SIMS e XPS durante um período de 6 meses em que esteve como estudante visitante na Universidade de Surrey.

criogênica de sublimação de titânio. A Figura 3.11 mostra um desenho esquemático do equipamento com seus principais componentes e a Figura 3.12 uma fotografia do arranjo experimental.

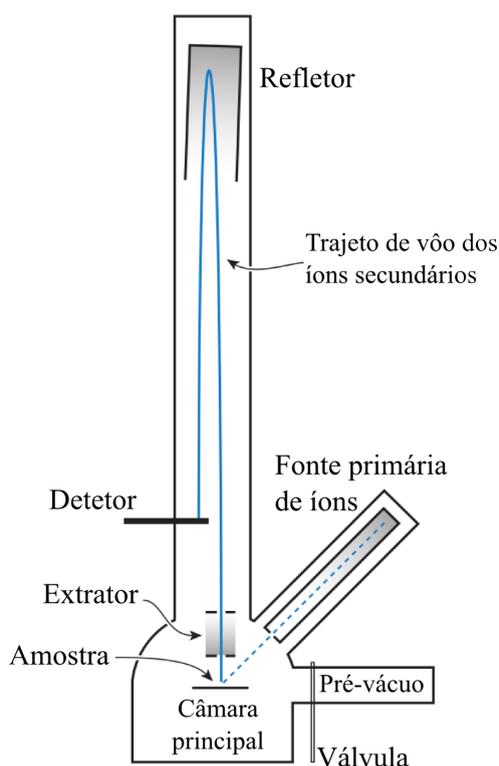


FIGURA 3.11: Desenho esquemático do equipamento TOF.SIMS 5. Adaptado de [29]

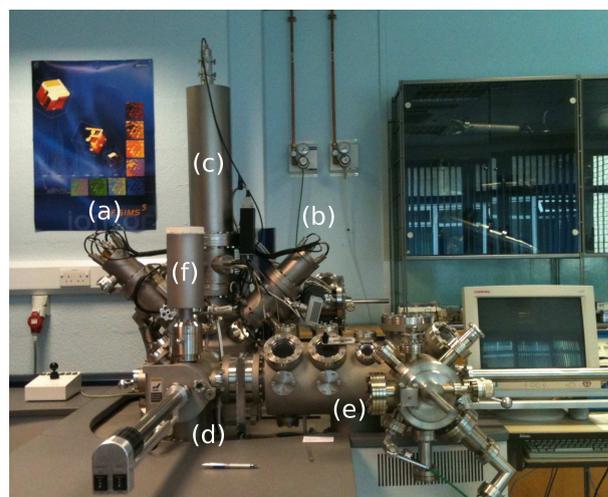


FIGURA 3.12: Fotografia do equipamento TOF.SIMS 5. Fonte de Bismuto(a); fonte de C60 (b); analisador ToF (c); câmaras para inserção de amostras (d e e) e tubo para realização de medidas com temperatura controlada (f).

Todas as amostras de policarbonato foram analisadas. Para uma investigação detalhada da amostra de policarbonato não-irradiada, dois processos de limpeza de superfície foram realizados como tentativa de eliminação de contaminantes superficiais: lavagem com álcool isopropílico e raspagem com uma lâmina, gerando três amostras adicionais: lavada (PCW), raspada (PCS) e lavada+raspada (PCWS). Para todas as amostras, utilizou-se feixe primário de Bi_3^+ com energia 25 keV e corrente pulsada de 0.16 pA, varrendo regiões de $100 \times 100 \mu\text{m}$ e adquirindo todos os espectros em 30 segundos. A compensação de carga foi feita usando elétrons com energia 20 eV.

3.6 Espectroscopia de fotoelétrons

O instrumento utilizado para as análises XPS foi o ThetaProbe XPS, comercializado pela Thermo Scientific. Contém uma fonte de raios-X com monocromador cristalino, com diâmetro de feixe de aproximadamente $15 \mu\text{m}$ e um canhão iônico de argônio para compensação de carga e medidas de perfis de profundidade. A Figura 3.13 apresenta uma fotografia do equipamento com seus principais componentes indicados.



FIGURA 3.13: Equipamento ThetaProbe XPS. Fonte de raios-X (a), canhão de íons de argônio (b), câmara de inserção de amostras (c), câmara de análise (d) e analisador de fotoelétrons (e).

O equipamento pode ser operado em modo XPS de ângulo paralelo resolvido (PARXPS), que consiste na aquisição de espectros com incidência do feixe primário a diferentes ângulos com a superfície da amostra, sendo capaz de adquirir perfis de profundidade não destrutivos de até dezenas de nanômetros.

A análise dos espectros é feita por meio do software Advantage, que acompanha o equipamento, capaz de realizar análises qualitativas e quantitativas, na qual se determina a concentração dos elementos detetado em porcentagem atômica. Foram analisadas as amostras PC virgem, PC2 e PC4. Para todas as amostras foram obtidos espectros de média resolução em ampla varredura de energia e espectros em alta resolução da região dos picos de C_{1s} e O_{1s} .

3.7 Espectroscopia retroespalhamento Rutherford e Detecção de recuo elástico

As medidas de RBS e ERDA foram realizadas no Laboratório de Análise de Materiais por Feixes Iônicos - LAMFI-IFUSP com um acelerador eletrostático com duas fontes de íons negativos: uma por desbaste de cério e outra de radiofrequência, que fornecem usualmente feixes de prótons e partículas alfa, respectivamente. Os íons são acelerados no tubo acelerador a energias entre 0,6 e 3,4 MeV para prótons e entre 0,6 e 5,1 MeV para partículas alfa, com troca de carga em um trocador gasoso no centro do tubo, seguido de um sistema de deflexão para as estações de análise. O acelerador possui 5 possíveis linhas de feixe ($\pm 30^\circ$, $\pm 15^\circ$ e 0°). Os principais componentes estão descritos no desenho esquemático da Figura 3.14.

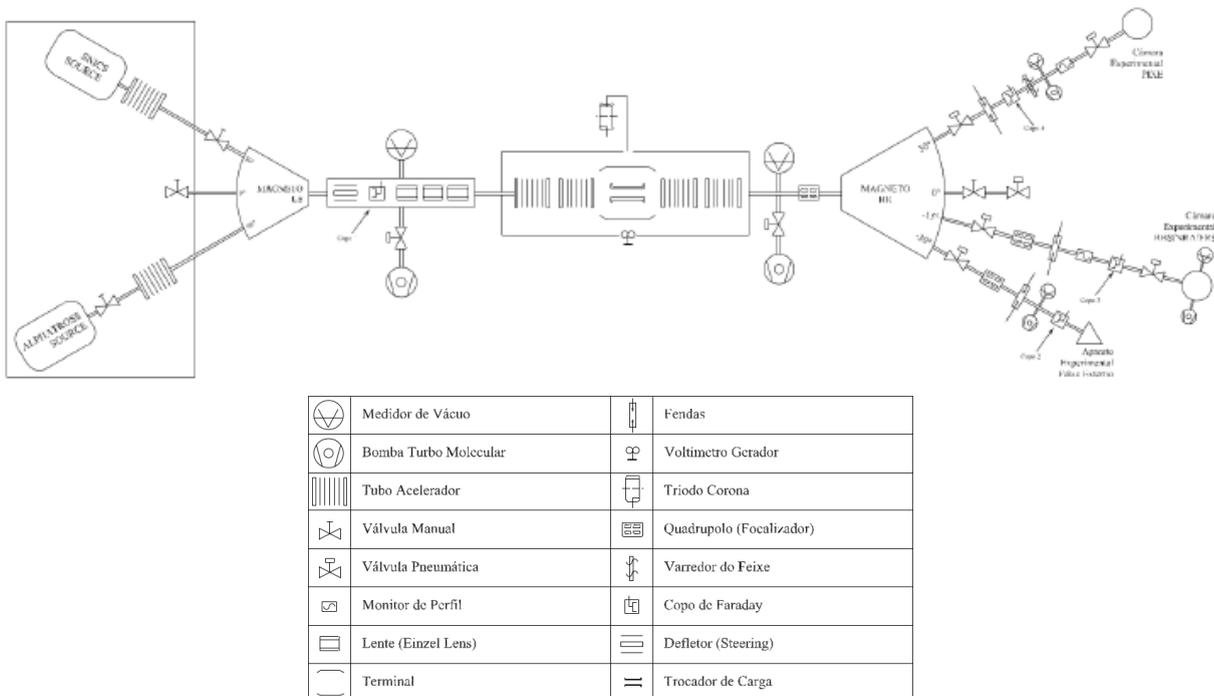


FIGURA 3.14: Desenho esquemático do acelerador do LAMFI-IFUSP. Cortesia do laboratório.

As medidas RBS com geometria padrão foram feitas para as folhas de alumínio que foram irradiadas juntamente com as amostras poliméricas a fim de se verificar a dose

de íons de argônio implantados. Utilizou-se feixe de He^+ com energia 2,2 MeV⁴, com incidência normal, corrente de 15 nA e carga integrada 40 μC para todas as amostras (virgem e irradiadas) com ângulo de detecção de retroespalhamento de 170° (10° com a direção do feixe). A corrente é determinada previamente no copo de Faraday presente na linha de análise e a carga total é determinada por um integrador em contato com o porta-amostras.

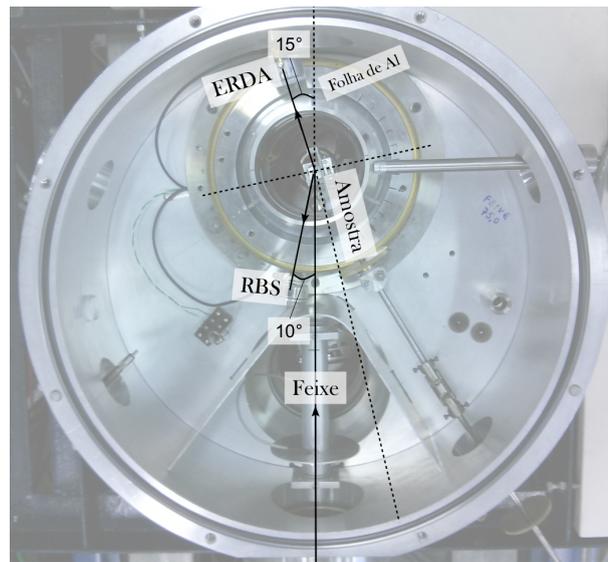


FIGURA 3.15: Câmara de análises RBS/ERDA.

As medidas ERDA para estudo de perda de hidrogênio devido às irradiações por argônio foram realizadas nas amostras poliméricas. Utilizou-se feixe de He^+ com energia 2,2 MeV, com incidência a 80° com a normal da amostra, corrente de 2 a 3 nA e carga integrada 3 μC para todas as amostras (virgem e irradiadas) com ângulo de detecção frontal de 15° com a direção do feixe. O filtro utilizado para eliminar o fluxo de átomos pesados foi um filme de alumínio de espessura 10,89(40) μm . Um outro detector também foi posicionado a 170° (10° com a direção do feixe) para análise RBS simultânea. A Figura 3.15 mostra uma fotografia da câmara de análise com a identificação do posicionamento dos detectores utilizados para as medidas RBS e ERDA na geometria com incidência a 10°. Os espectros foram analisados com o software SIMNRA [30], que simula a interação

⁴O voltímetro gerador de tensão do acelerador foi calibrado previamente para não haver erros na determinação de energia do feixe. Os detalhes da calibração encontram-se no apêndice C.

dos íons nos materiais com base em bancos de dados de seções de choque e poderes de freamento.

3.8 Espectroscopia de raios-X induzidos por partículas

Uma das linhas do LAMFI possui uma câmara de análise PIXE. Os raios-X são detectados por detectores de Si(Li) refrigerados por nitrogênio líquido, e o sinal armazenado em um analisador multicanal.

A fim de se observar a presença de contaminação devida ao processo de implantação ou fabricação dos filmes, realizaram-se medidas PIXE com feixe H^+ de energia 2,4 MeV, corrente de 2 nA e incidência a 45° . O método PIXE é capaz de identificar e quantificar elementos com número atômico $Z > 10$, logo, no caso das amostras de policarbonato analisadas, não se esperou que os átomos que compõem a estrutura principal do polímero (carbono e hidrogênio) fossem detectados pela técnica.

A Figura 3.16 mostra uma fotografia da câmara de análise com a identificação do posicionamento dos detectores e da amostra. Utilizou-se um detector com filtro absorvedor de raios-X de baixas energias (absorvedor de Mylar de $300 \mu m$) e outro de raios-X de altas energias (absorvedor de berílio de $59 \mu m$).

Foram analisadas a amostra de policarbonato virgem (PC) e as amostras PC1 e PC5, que foram irradiadas com diferentes doses conforme Tabela 3.1.

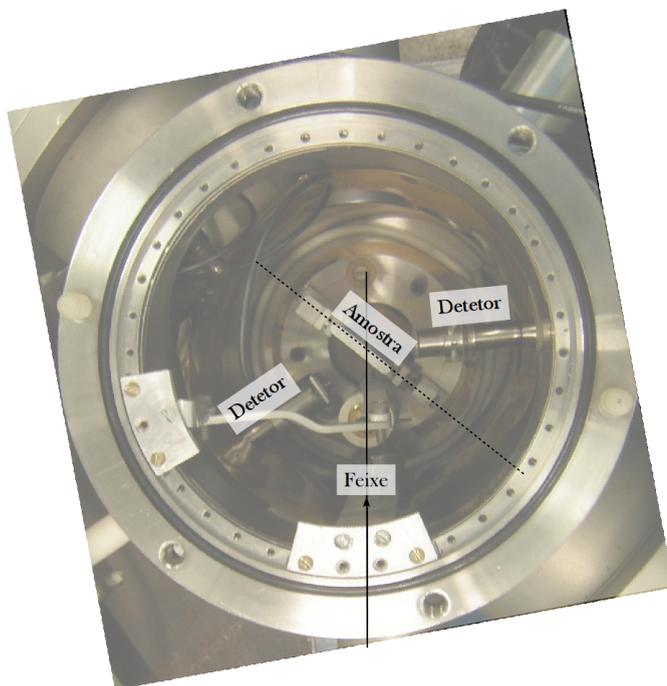


FIGURA 3.16: Câmara de análises PIXE.

Utilizou-se para análise o software Axil [31]. Com o Axil é possível, após calibração dos canais do detetor, identificar os picos característicos de cada elemento no espectro e calcular o número de contagens de cada pico juntamente com o ajuste de uma curva para o fundo do espectro (radiação de freamento). Tais valores são usados posteriormente para a determinação de concentração de cada elemento na amostra, como mostra a Equação 2.17.

3.9 Testes de adesão plaquetária

Os testes adesão plaquetária foram realizados no Centro de Biotecnologia do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN). Tiveram como objetivo a avaliação da variação da trombogenicidade entre as amostras de policarbonato virgem (PC) e irradiadas (PC1 à PC5).

O padrão utilizado para testes de biocompatibilidade é o ISO 10993. Tal norma traz as regras e sugere alguns testes para avaliar os efeitos biológicos em um biomaterial em

potencial. Todas as amostras de policarbonato foram avaliadas assim como uma amostra de controle positivo (Látex natural) e uma de controle negativo (polipropileno).

O ensaio dos testes é feito como segue: As amostras são primeiramente fragmentadas e distribuídas sobre a superfície de uma lamínula de microscópio. Em seguida são forradas e tampadas com uma placa de Petri e papel filtro umedecido com água destilada. O sistema de placas é submetido a banho-maria a 37°C por 15 minutos.

Após ser retirado do banho, adiciona-se sangue ao sistema de placas, submergindo todas as amostras. O sangue utilizado foi de um doador humano saudável coletado na enfermaria do IPEN. Após a adição do sangue, as placas são novamente transferidas ao banho-maria e incubadas por cinco minutos a 37°C. As amostras são em seguida lavadas com solução salina 0,9%, eliminando todo o sangue da placa. Em seguida, adiciona-se solução de glutaraldeído 2,5% cobrindo todas as amostras e deixa-se fixando por 10 minutos. Após retirar-se a solução de glutaraldeído, as amostras são desidratadas com soluções de álcool 50%, 75% e 95%. Por fim, transfere-se a placa para um dessecador e deixa-se as amostras secando em vácuo por 24 horas.

As superfícies das amostras foram avaliadas com medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). As medidas de MEV das amostras após os testes de adesão foram realizadas na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

4 | Resultados e Discussão

O presente capítulo traz todos os resultados obtidos e suas respectivas análises e discussões. A ordem de apresentação segue a ordem de descrição das técnicas do Capítulo 3. As técnicas XPS, SIMS e RBS/ERDA geraram muitos dados que permitiram extensas análises, já as técnicas de análise de ângulo de contato AFM e PIXE, não menos importantes, trouxeram resultados imediatos e de pouca extensão no tratamento de dados. Por fim apresenta-se os resultados dos testes de trombogenicidade.

4.1 Análise de ângulo de contato

A Figura 4.1 apresenta os valores de ângulo de contato obtidos para as amostras de policarbonato em função das doses irradiadas.

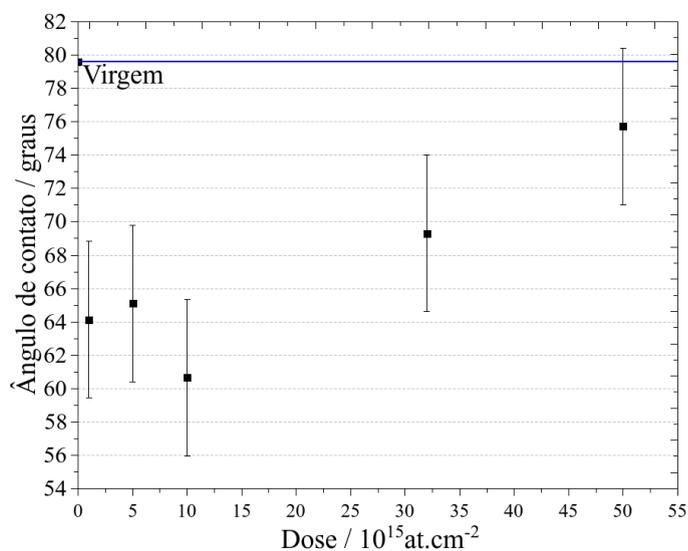


FIGURA 4.1: Valores de ângulo de contato medidos nos filmes de PC irradiados.

O valor do ângulo de contato obtido para a amostra PC virgem foi de $79,6(47)^\circ$. Até a dose de 1×10^{16} ions/cm² a tendência é de diminuição no valor do ângulo de contato, a partir deste valor, para as duas maiores doses aplicadas ($3,2 \times 10^{16}$ e 5×10^{16} ions/cm²) a tendência observada é um aumento do valor médio, com a maior dose implicando em um valor de ângulo de contato da ordem do medido em PC virgem. Uma explicação para tal tendência se baseia em um fato observável a olho nu: a região irradiada torna-se macroscopicamente enrugada para as doses mais altas de Ar⁺, deixando assim a superfície menos hidrofílica devido as suas características morfológicas e não a sua energia de superfície (como discutido no Capítulo 2). Uma alternativa para esquivar-se de tal problema seria tentar avaliar uma região lisa utilizando gotas de volume menor que $30 \mu\text{L}$ e aplicando o modelo de Wenzel, que relaciona o ângulo θ^* aparente ao ângulo θ^* intrínseco à superfície do material:

$$\cos(\theta^*) = r \cdot \cos(\theta), \quad (4.1)$$

onde r é definido como a razão entre as áreas real e aparente da superfície do sólido.

4.2 Microscopia de força atômica

As principais imagens obtidas nas varreduras de $50 \times 50 \mu\text{m}$ e $4 \times 4 \mu\text{m}$ encontram-se nas Figuras 4.2 à 4.4.

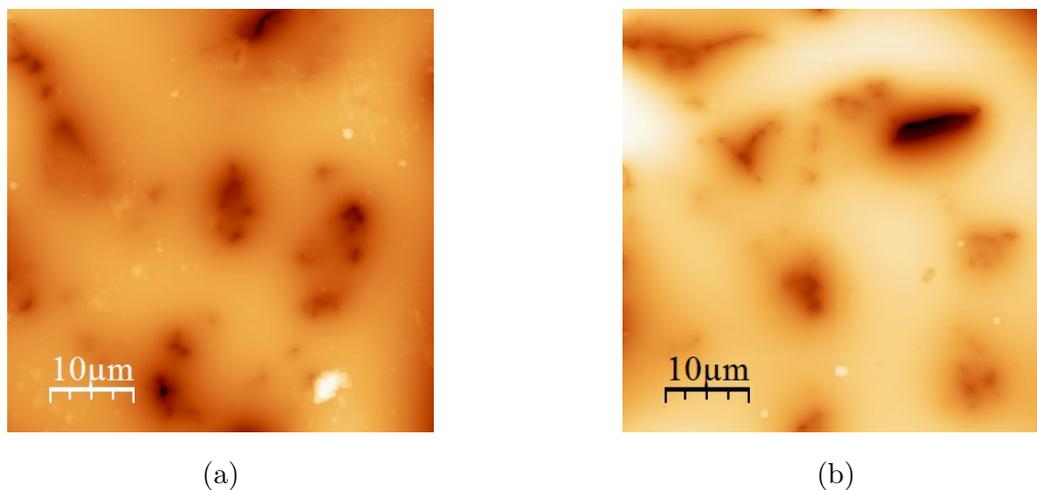


FIGURA 4.2: Imagens morfológicas das amostras PC (a) e PC5 (b) com amplitude de varredura $50 \mu\text{m}$

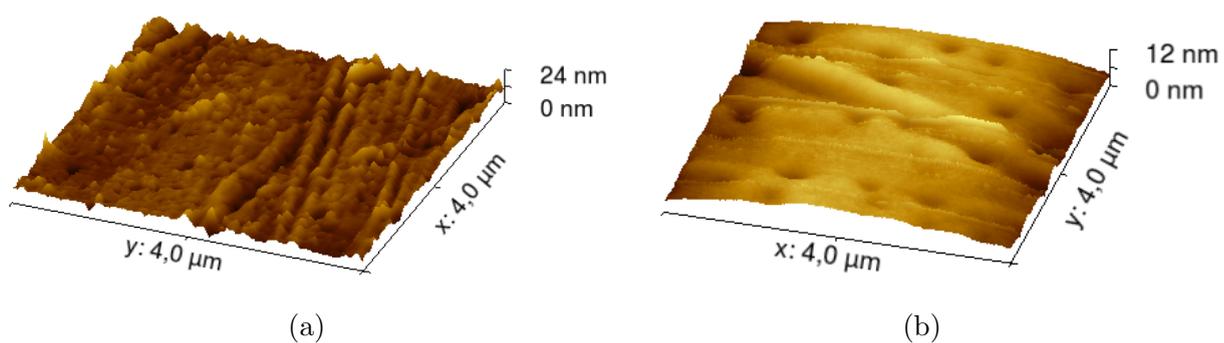


FIGURA 4.3: Imagens morfológicas de AFM das amostras PC (a) e PC5 (b) com amplitude de varredura $4 \mu\text{m}$.

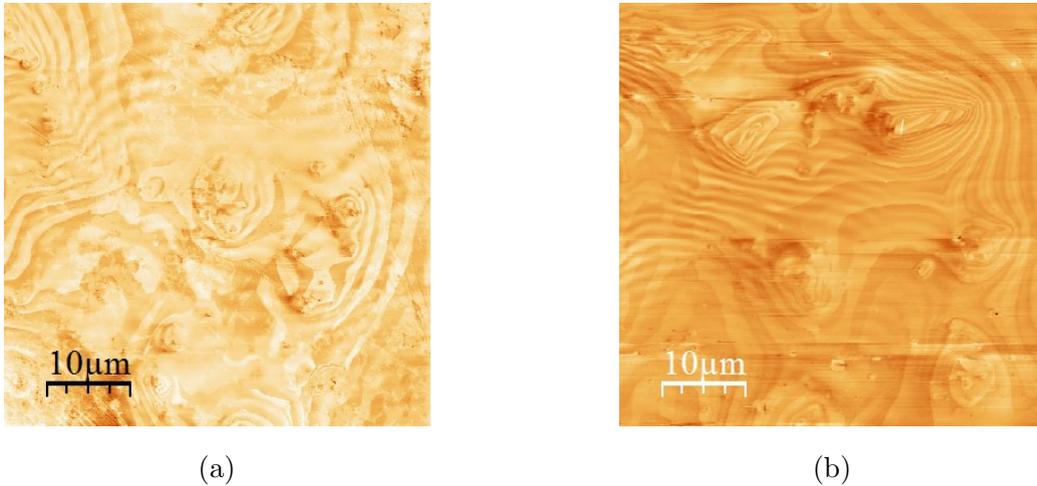


FIGURA 4.4: Imagens de microscopia de força lateral nas amostras PC (a) e PC5 (b) com amplitude de varredura $50 \mu\text{m}$.

As imagens de $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ tiveram fácil aquisição, porém para esta amplitude de varredura as amostras se mostraram muito irregulares, sendo assim impossível identificar qualquer modificação devido à irradiação. O que se identificou nas imagens foram efeitos de pontas como padrões que se repetem ao longo de ambas. Foi feita uma análise do perfil topográfico de cada uma e constatou-se que os ângulos nas elevações dos padrões se repetem e se aproximam dos nominais para a ponta nas direções de varredura rápida e lenta (valores na Figura 4.6), permitindo assim concluir que os padrões realmente são efeitos de ponta.

Já as para as regiões de $4 \times 4 \mu\text{m}^2$, que apresentaram maior dificuldade de aquisição, as amostras se apresentaram mais regulares permitindo a observação de cavidades na amostra irradiada. Avaliou-se o diâmetro de cada depressão e concluiu-se que todas apresentam valores próximos, com um valor médio de $0,358(12) \mu\text{m}$, como mostra a Figura 4.5

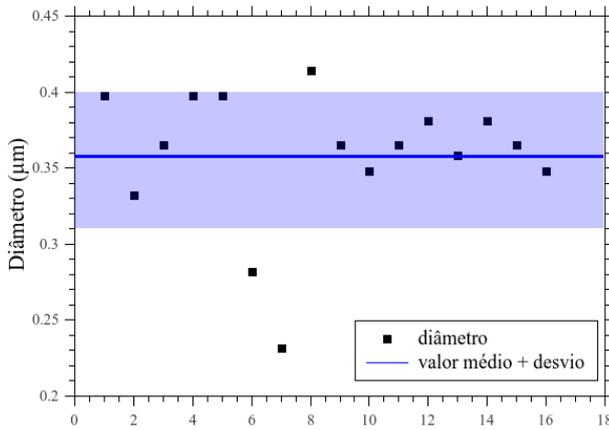


FIGURA 4.5: Valores medidos para os diâmetros das depressões observadas na imagem de $4 \times 4 \mu\text{m}^2$ da amostra PC5.

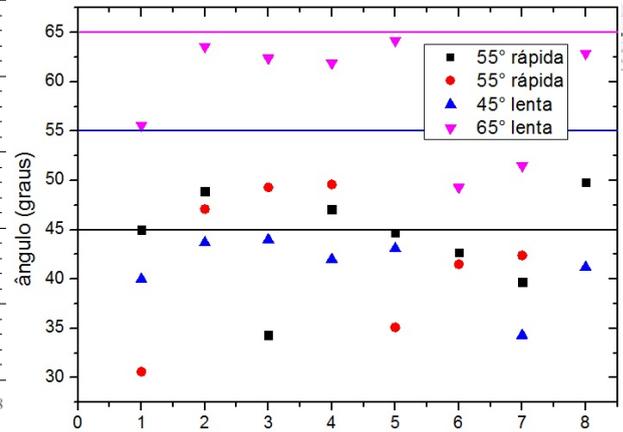


FIGURA 4.6: Medidas dos ângulos na identificação de efeitos de pontas nas imagens de $50 \times 50 \mu\text{m}^2$.

Uma hipótese para o surgimento das cavidades pós-irradiação são efeitos de explosão térmica e aglomeração com subsequente migração dos átomos de argônio à superfície.

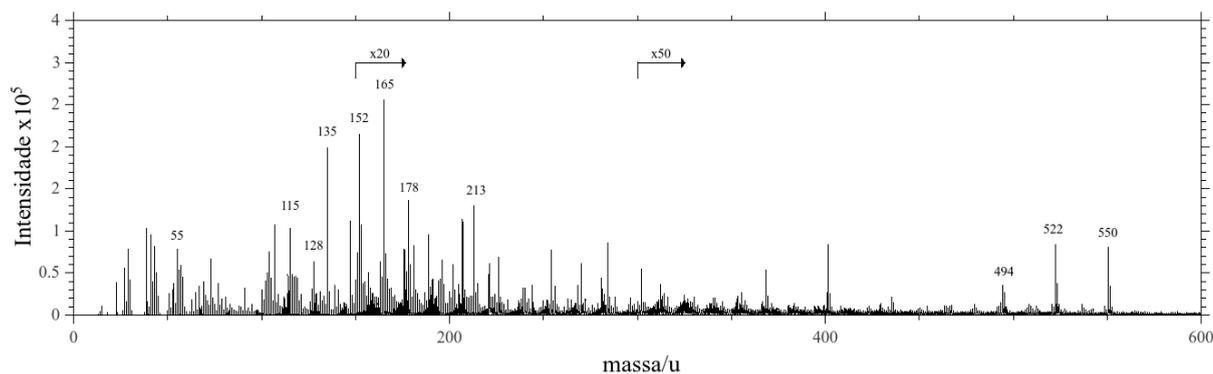
Ao relacionar as imagens aos resultados de medidas de ângulo de contato, constata-se que a amostra com as cavidades sofreu um aumento do ângulo de contato. Valores de rugosidade foram medidos para ambas as amostras utilizando a definição de rugosidade por raiz da média dos quadrados das alturas:

$$R = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n z_i^2}, \quad (4.2)$$

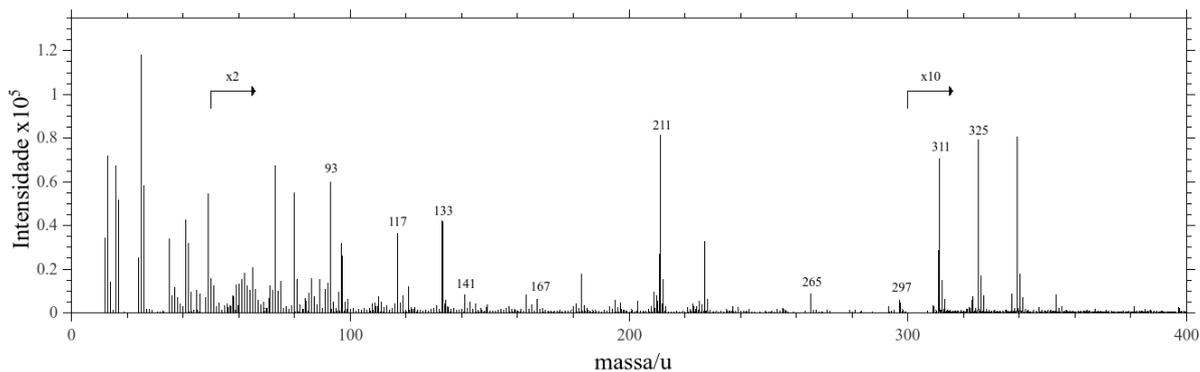
onde z_i são os valores z para cada coordenada (x,y) e n é o número total de pontos. Em acordo com as medidas de ângulo de contato, a amostra virgem apresentou valor maior de rugosidade (2,05 nm) do que a amostra PC5 (1,01 nm). Para doses maiores (amostra PC4), é esperado um aumento da densidade de cavidades o que levaria a um aumento de rugosidade. Tais valores estão relacionados, porém não representam o aumento de macro-rugosidade observado a olho nú e refletido nas medidas de ângulo de contato.

4.3 Espectroscopia de massa de íons secundários por análise de tempo-de-vôo

As visões gerais dos espectros ToF-SIMS de íons positivos e negativos para a amostra virgem de policarbonato com os principais picos indicados encontram-se na Figura 4.7.



(a)



(b)

FIGURA 4.7: Visões gerais para os espectros ToF-SIMS de íons positivos (a) e negativos (b) para a amostra virgem de policarbonato.

Com base em espectros de referência fornecidos pelo fabricante do equipamento [29], uma lista foi criada com os picos característicos de policarbonato encontrados nos espectros. As listas para os íons positivos e negativos são mostradas na Tabela 4.1 e as estruturas para os principais fragmentos característicos na Figura 4.8.

TABELA 4.1: Picos de ToF-SIMS característicos de policarbonato [29].

Positivo		Negativo	
Íon	Pico (u)	Íon	Pico (u)
C ₃ H ₃ O	55.0184	C ₄	48
C ₆ H ₇ O	95.0497	C ₄ H	49.0078
C ₉ H ₇	115.0548	C ₄ H ₂	50.0157
C ₁₀ H ₈	128.0626	C ₅	60
C ₉ H ₁₁ O	135.081	C ₅ H	61.0078
C ₁₂ H ₈	152.0626	C ₅ H ₂	62.0157
C ₁₃ H ₉	165.0704	C ₆	72
C ₁₄ H ₁₀	178.0782	C ₄ H ₈ O ₂	88.0326
C ₁₃ H ₉ O	181.0653	C ₆ H ₅ O	93.034
C ₁₄ H ₁₃ O ₂	213.0916	C ₈ H ₅ O	117.034
		C ₉ H ₉ O	133.0653
		C ₁₀ H ₅ O	141.034
		C ₁₂ H ₇ O	167.0497
		C ₁₄ H ₁₁ O ₂	211.0759
		C ₁₄ H ₁₂ O ₂	212.0837

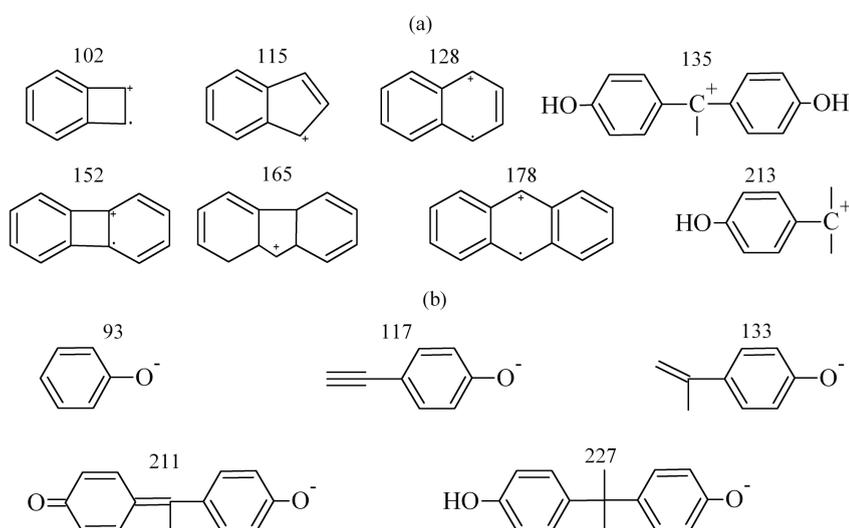


FIGURA 4.8: Estruturas dos principais fragmentos de íons secundários positivos (a) e negativos (b) de policarbonato. Baseado em estruturas de [32].

Como muitos outros fragmentos com altos números de contagens foram encontrados além dos característicos de policarbonato da Tabela 4.1, uma busca detalhada foi realizada a fim de se descobrir a origem de tais fragmentos.

O contaminante mais comum observado por análise SIMS em superfícies é o polidimetilsiloxano - PDMS ($[\text{C}_2\text{H}_6\text{OSi}]_n$), do qual a estrutura principal está representada na Figura 4.9. A contaminação superficial com PDMS pode vir de luvas de manuseio de amostras, sacolas plásticas e até mesmo da atmosfera do laboratório.

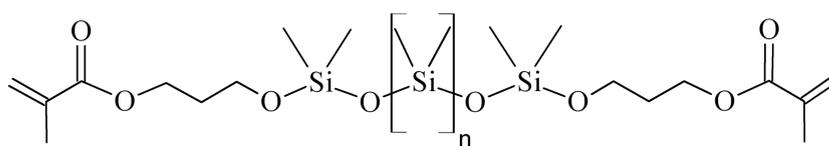


FIGURA 4.9: Estrutura principal do polidimetilsiloxano (PDMS).

A base de dados do fabricante também contém espectros padrão para o PDMS. A lista com os seus picos característicos encontra-se na Tabela 4.2.

TABELA 4.2: Picos de ToF-SIMS característicos do PDMS [29].

Positivo		Negativo	
Íon	Pico (u)	Íon	Pico (u)
Si	27.9769	Si	27.9769
SiH	28.9848	SiH	28.9848
SiCH ₃	43.0004	SiCH	40.9848
SiC ₃ H ₉	73.0474	SiCH ₂	41.9926
Si ₂ C ₅ H ₁₅ O	147.0661	SiHO	44.9797
Si ₃ C ₅ H ₁₅ O ₃	207.0329	SiCH ₂ O	57.9875
Si ₄ C ₇ H ₂₁ O ₄	281.0517	SiCH ₃ O	58.9953
		SiCH ₃ O ₂	74.9902
		Si ₂ CH ₃ O ₃	118.9621
		Si ₂ C ₅ H ₁₅ O ₂	163.0611
		Si ₃ C ₇ H ₂₁ O ₃	237.0798

Todos os fragmentos do PDMS foram observados nos espectros, confirmando a sua presença. Após a exclusão dos picos característicos de PC e PDMS, descobriu-se que os picos intensos remanescentes foram providos de aditivos [33, 34].

Os picos positivos em 494, 522 e 550 u são do surfactante dimetil distearil quaternário amônia e seus homólogos $((\text{CH}_3)_2(\text{C}_{17}\text{H}_{35})_2\text{N}^+)$, que geralmente contém Bromo. Então, a presença de dois picos com a mesma ordem de intensidade dos isótopos mais abundantes (^{79}Br e ^{81}Br) reforça a presença do aditivo. Os picos negativos em 297, 311, 325 u, seguidos por picos em 80 e 81 u são do sulfonato de sódio dodecilbenzeno $((\text{C}_{11}\text{H}_{24}) - (\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)^-)$, confirmado pelos picos 265 e 293 u do sulfato de sódio dodecil. A capacidade de alta resolução espectral claramente separou os picos de Bromo e dos aditivos em 79 e 81 u no espectro negativo, como mostra a Figura 4.10.

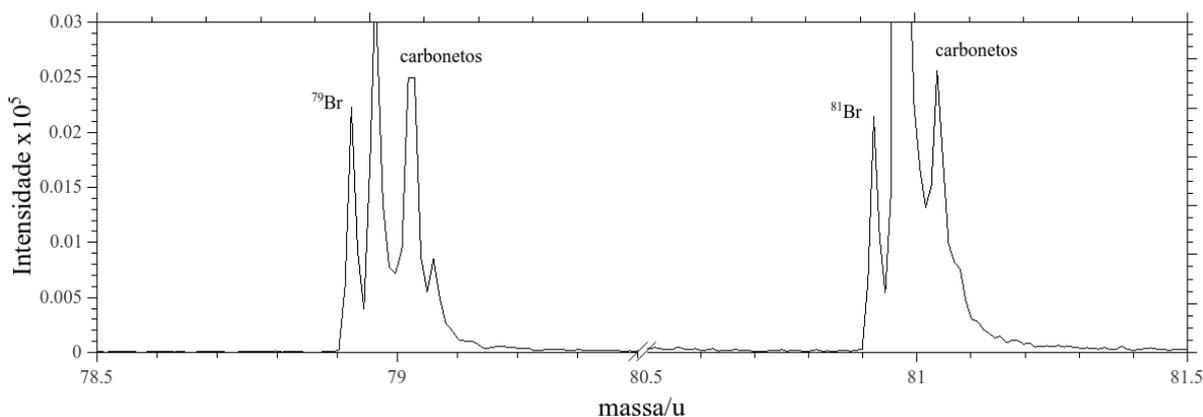


FIGURA 4.10: Picos negativos de ToF-SIMS para a amostra virgem em 79 e 81 u.

Picos providos de Na^+ , N^+ e S^+ também foram observados, mas é impossível inferir a presença dos aditivos apenas por estes picos, uma vez que as possibilidades são muito grandes.

Dimetil distearil quaternário amônia é um surfactante catiônico com uso no quinto grau de esterilização de materiais. Pode ser usado como um agente amaciador em tecidos. Sulfonato de sódio dodecilbenzeno e sulfato de sódio dodecil são surfactantes aniônicos. Todos eles são reportados como tóxicos a altas concentrações, logo seus diferentes níveis nas superfícies poliméricas podem interferir em testes de citotoxicidade. No contexto de crescimento biológico, o sulfato de sódio dodecil foi recentemente estudado como um

potencial inibidor para os vírus HIV e HSV [35, 36], portanto a sua presença nas superfícies pode interferir em interações celulares. Já se foi demonstrado que a incorporação de grupos sulfato e sulfonato em polímeros pode melhorar o caráter anticoagulante de suas superfícies[37].

As estruturas dos possíveis aditivos estão mostradas na Figura 4.11

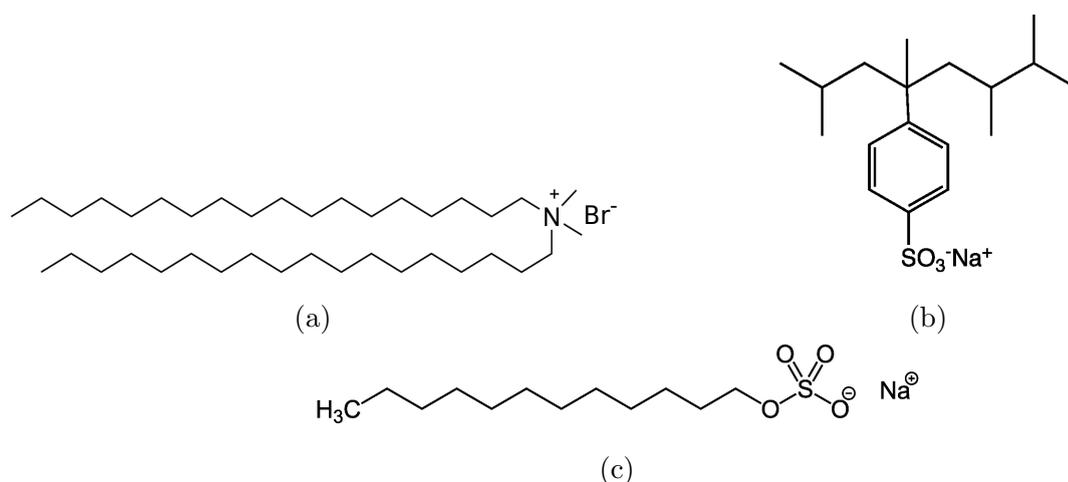


FIGURA 4.11: Surfactantes encontrados pela análise SIMS. Dimetil distearil quaternário amônia (a), sulfonato de dodecil benzeno (b) e sulfato de sódio dodecil (c).

Limpeza da superfície

Conforme mencionado no Capítulo 3, realizaram-se dois processos de limpeza nas amostras de policarbonato virgem (PC), gerando as amostras PCW e PCWS. As visões gerais dos espectros de íons positivos da amostra PCWS e de íons negativos para a amostra PCW encontram-se na Figura 4.12.

Inicialmente foi checado se os processos de limpeza mudaram a estrutura principal do policarbonato, por meio de investigação da razão entre os picos característicos. Os resultados encontram-se na Figura 4.13, onde a escala radial representa a intensidade relativa do pico candidato.

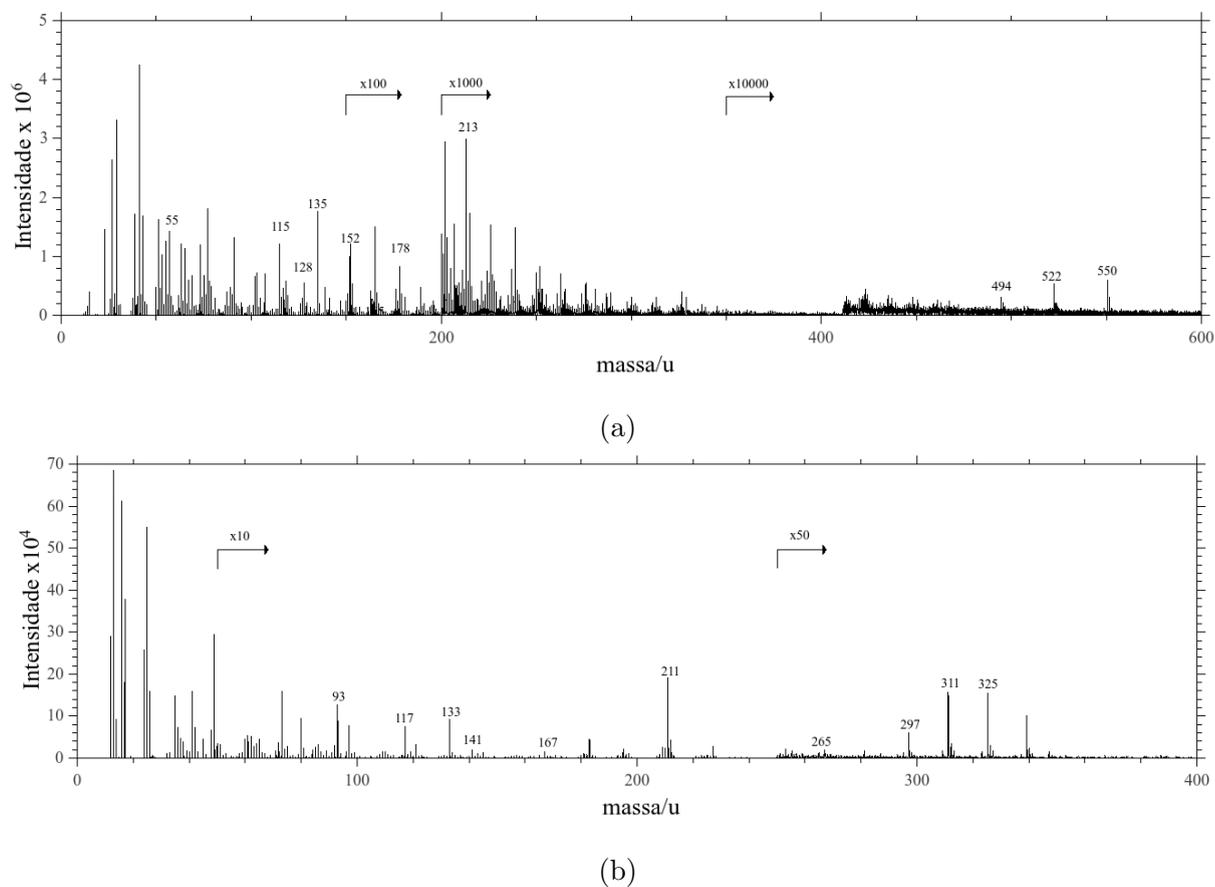


FIGURA 4.12: Visões gerais para os espectros ToF-SIMS de íons positivos para a amostra PCWS (a) e de íons negativos para a amostra PCW (b).

Os picos foram separados entre hidrocarbonetos e fragmentos com oxigênio. As razões não mudaram para ambos os espectros positivos e negativos mesmo após os processos de limpeza, reforçando o fato de que a amostra realmente apresenta padrão de fragmentação de policarbonato.

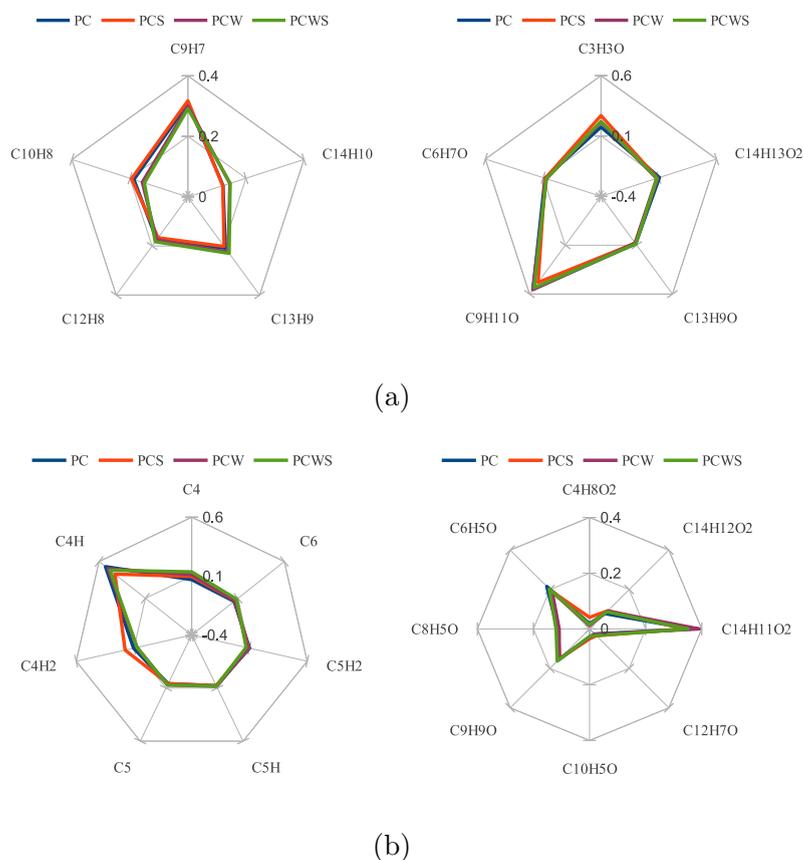


FIGURA 4.13: Razão entre os picos característicos de policarbonato para íons positivos (a) e negativos (b) em todas as amostras.

Por outro lado, fragmentos providos do PDMS e dos aditivos diminuíram. Confirmando PDMS como um contaminante superficial e a segregação dos aditivos à superfície. As intensidades de cada pico característico dos surfactantes estão representadas na Figura 4.14. As intensidades foram normalizadas pelo número total de contagens no respectivo espectro e corrigidas pelo tempo morto de detecção. A segregação dos aditivos à superfície se dá conta de suas fracas ligações com a estrutura principal do polímero. Como sugerido em [38], tal efeito ocorre quando a concentração do aditivo excede sua solubilidade numa dada matriz polimérica.

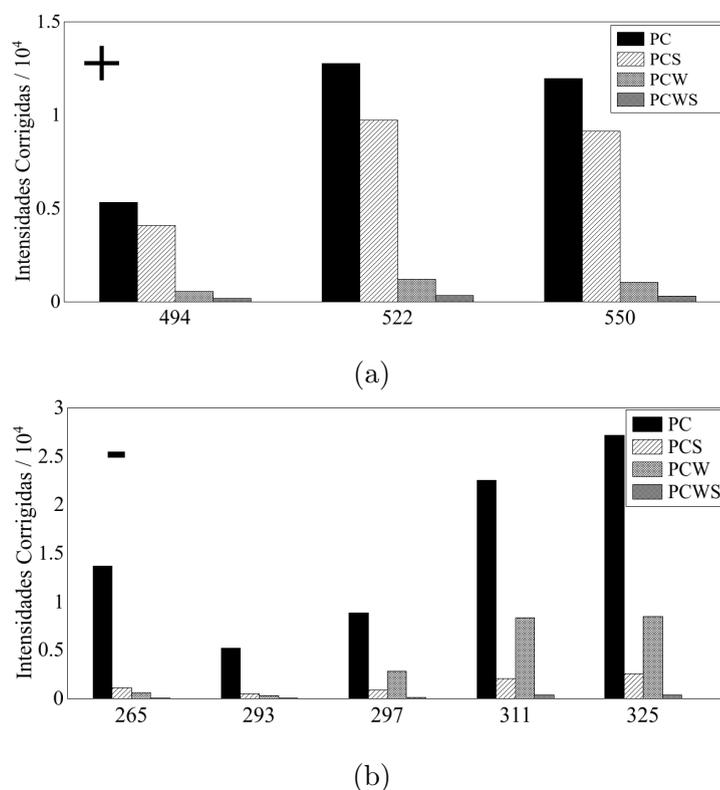


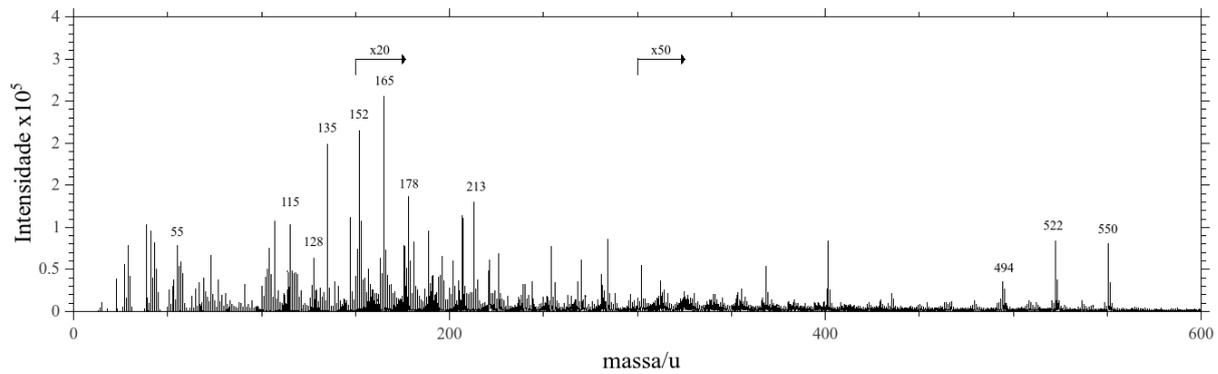
FIGURA 4.14: Intensidades dos picos característicos positivos (a) e negativos (b) dos surfactantes para a amostras original e com limpeza superficial. As intensidades foram normalizadas pelo número total de contagens em cada espectro e corrigidas pelo tempo morto de detecção.

O processo de raspagem aparentemente não é eficiente na redução da quantidade de componentes catiônicos como dimetil distearil quaternário amônia (494, 522 e 550 u). Como mostra a Figura 4.14(a), as intensidades permaneceram altas após a limpeza. Para o sulfato de sódio dodecil (265 e 293 u), ambos os processos se mostraram eficazes em sua remoção, como mostra a Figura 4.14(b). Para o sulfonato de sódio dodecilbenzeno (297, 311 e 325 u), o processo eficiente foi a raspagem. Para o processo de limpeza com álcool, os picos diminuíram mas em uma forma menos eficiente, como mostra a Figura 4.14(b).

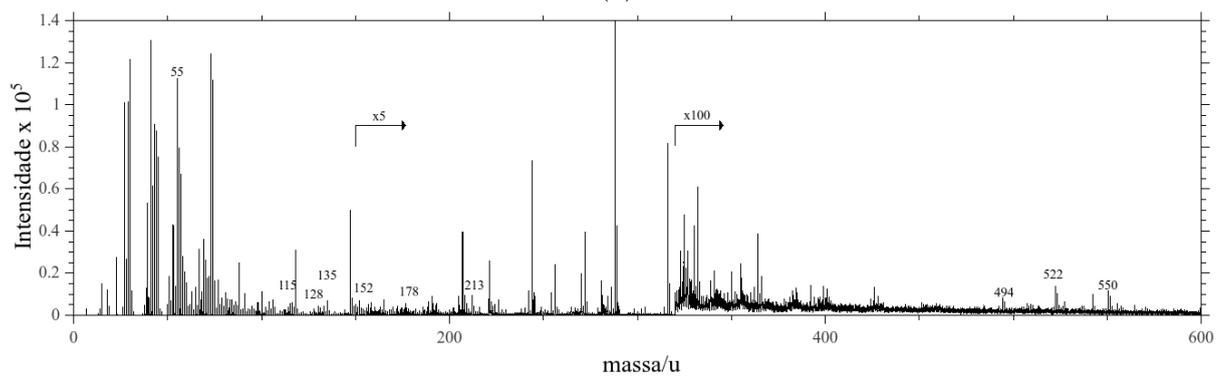
A combinação de ambos os processos de limpeza se mostrou a mais eficiente, uma vez que as intensidades de todos os picos diminuíram significativamente para a amostra PCWS.

Análise das amostras irradiadas com argônio

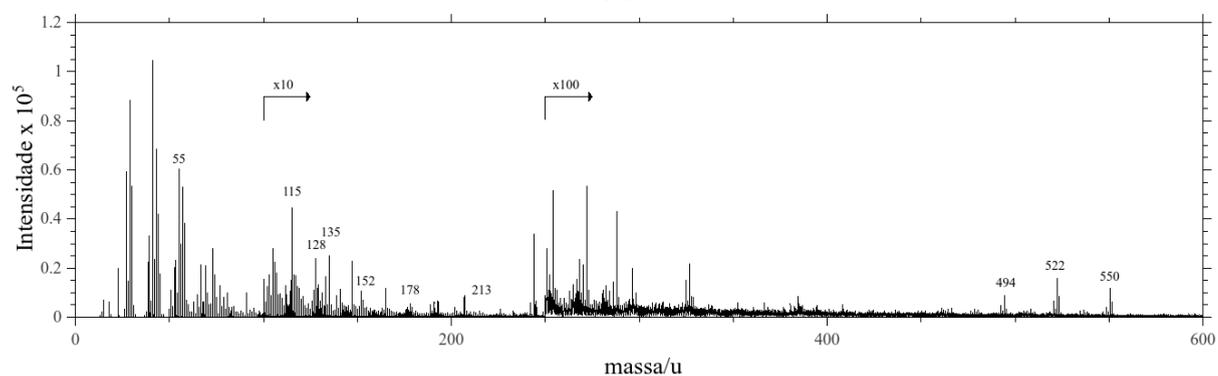
As visões gerais para os espectros positivos e negativos das amostras PC, PC1 e PC4 se encontram, respectivamente, nas Figuras 4.15 e 4.16.



(a)

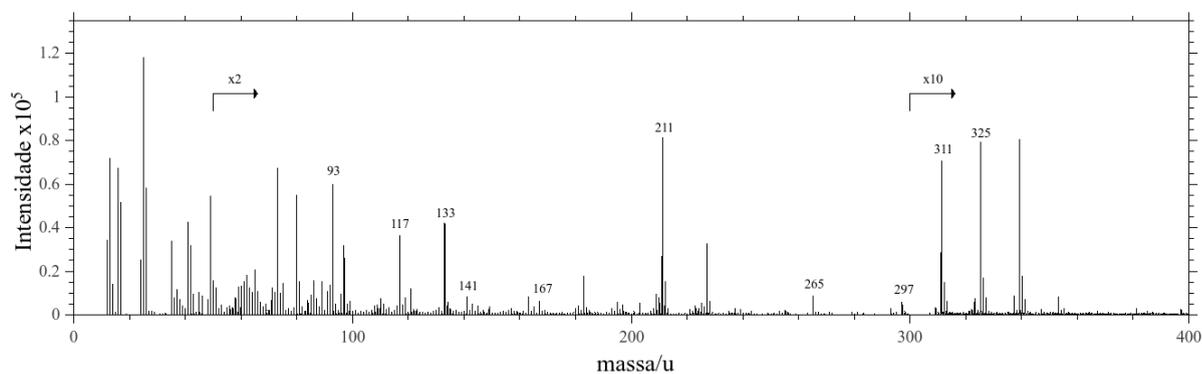


(b)

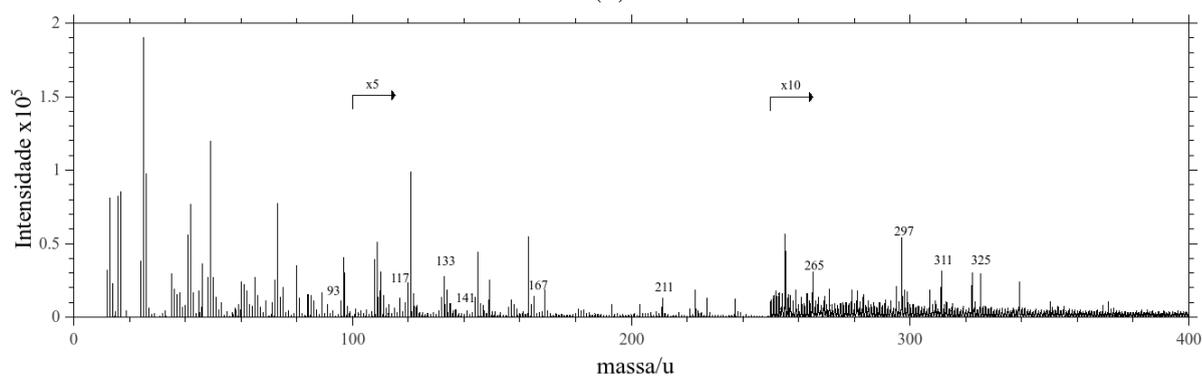


(c)

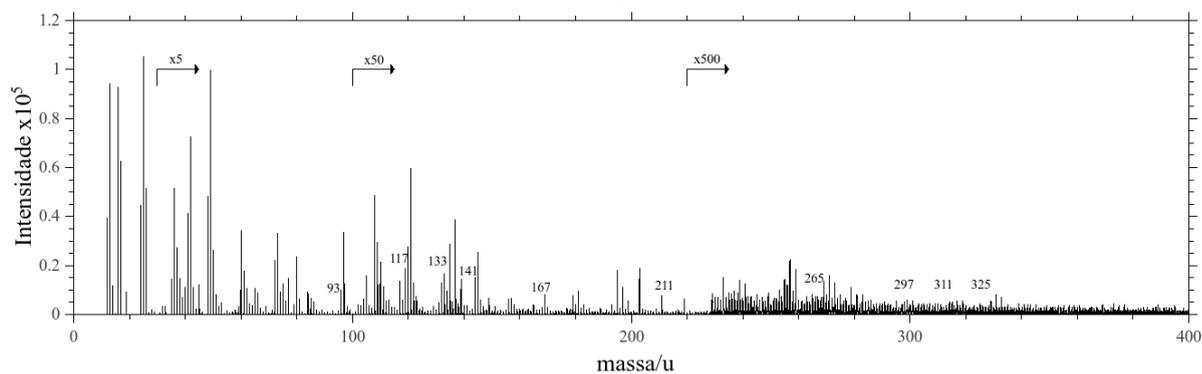
FIGURA 4.15: Visões gerais para os espectros ToF-SIMS positivos das amostras PC (a), PC1 (b) e PC4 (c).



(a)



(b)



(c)

FIGURA 4.16: Visões gerais para os espectros ToF-SIMS negativos das amostras PC (a), PC1 (b) e PC4 (c).

Novamente, para checar se os processos de irradiação mudaram a estrutura principal do policarbonato, investigou-se a razão entre os picos característicos. Os resultados estão na Figura 4.17.

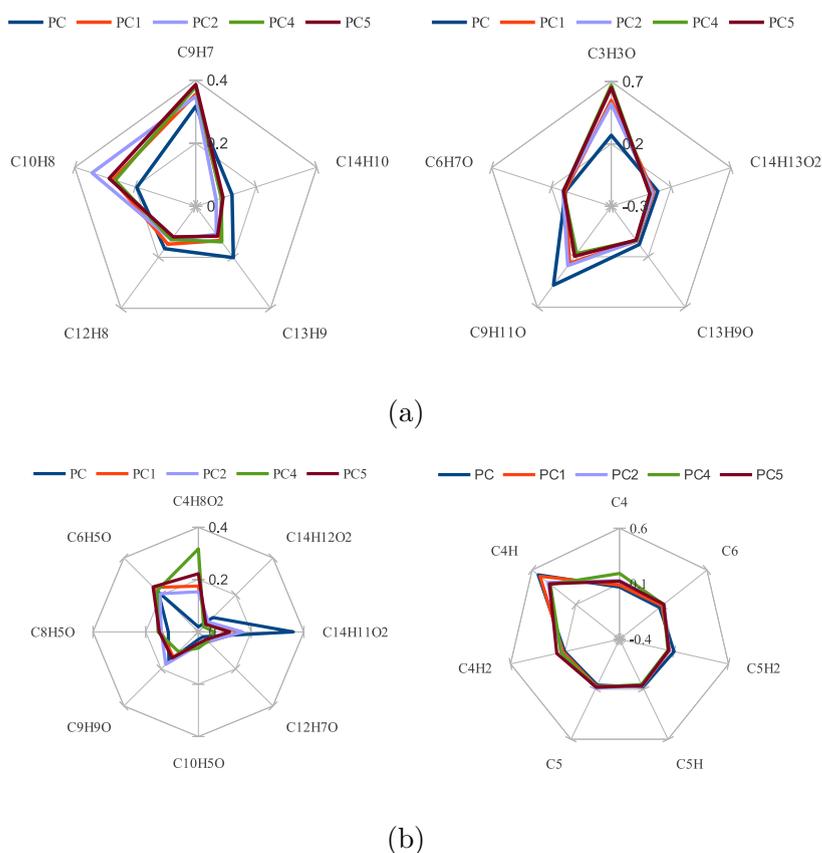


FIGURA 4.17: Razão entre os picos característicos de íons positivos (a) e negativos (b) de policarbonato para todas as amostras.

Os picos foram separados entre hidrocarbonetos e fragmentos com oxigênio. As razões mudaram principalmente para fragmentos mais pesados para ambos os espectros positivos e negativos, indicando modificação/degradação em seu padrão de fragmentação e conseqüentemente da estrutura principal do polímero. Para as amostras irradiadas, picos em 117 e 288 u surgiram nos espectros positivos e picos em 169 e 255 u surgiram nos espectros negativos. Tais picos indicam que além da mudança da relação entre os picos característicos de policarbonato, há o surgimento de novos fragmentos característicos devido ao novo padrão de fragmentação do material.

A fim de se explicar a razão entre os picos para cada fragmento que pudesse indicar mudanças após as irradiações, criou-se um detalhado padrão de fragmentação para o policarbonato seguindo regras bem conhecidas [39]. Os padrões sugeridos estão nas Figuras 4.18 e 4.19.

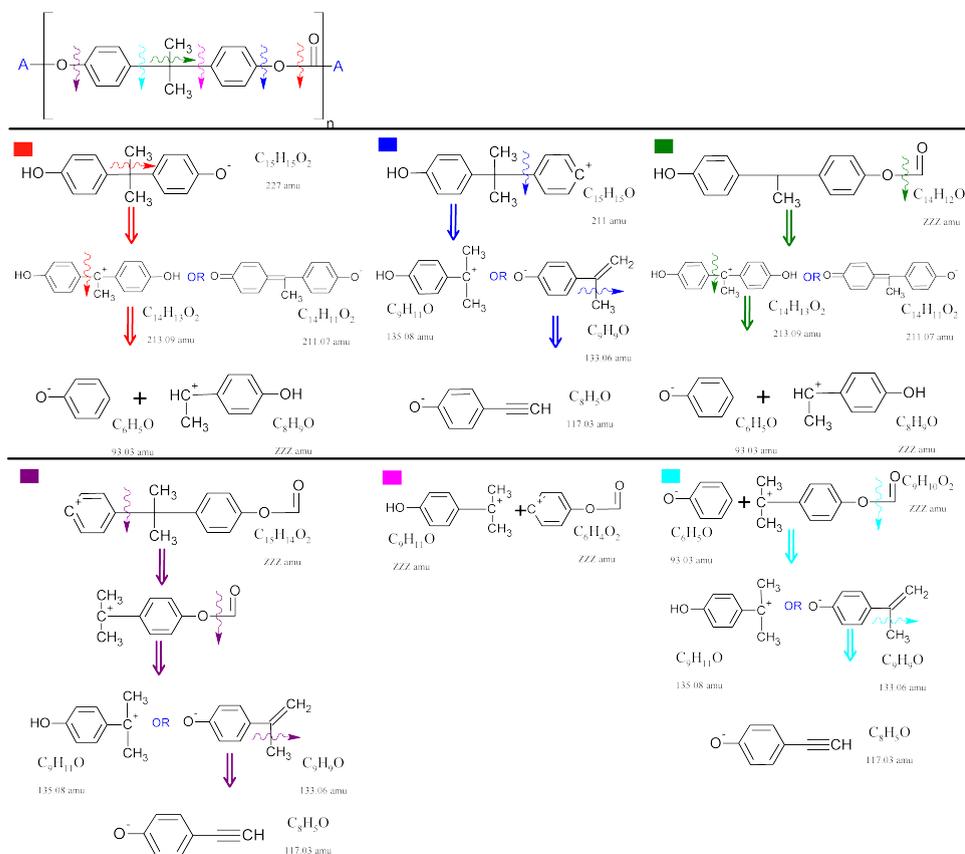


FIGURA 4.18: Padrão de fragmentação em análises ToF-SIMS sugerido para policarbonato. Cada cor representa um “caminho” de fragmentação.

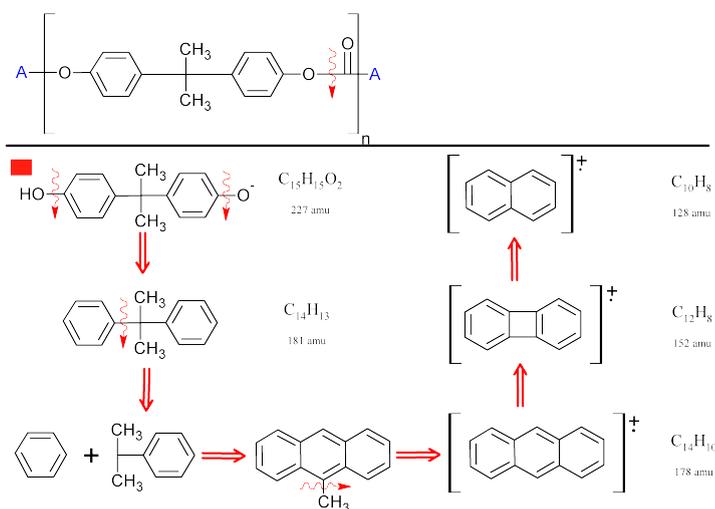


FIGURA 4.19: Padrão de fragmentação em análises ToF-SIMS sugerido para policarbonato com base em recombinações.

Com base nos fragmentos encontrados, propôs-se um modelo: a cada quebra de ligação, o fragmento seguinte estará um *nível de fragmentação* acima do anterior, sendo menos provável de aparecer e conseqüentemente com menor intensidade no espectro. Também foi observado que alguns fragmentos aparecem mais de uma vez nos diferentes caminhos de fragmentação. Logo, a intensidade proposta para cada fragmento foi:

$$I = \sum_L N_L \cdot e^{-L}, \quad (4.3)$$

onde L é o *nível de fragmentação* e N_L é o número de vezes que o fragmento aparece.

A Figura 4.20 apresenta a comparação entre os valores experimentais e os valores obtidos com o modelo

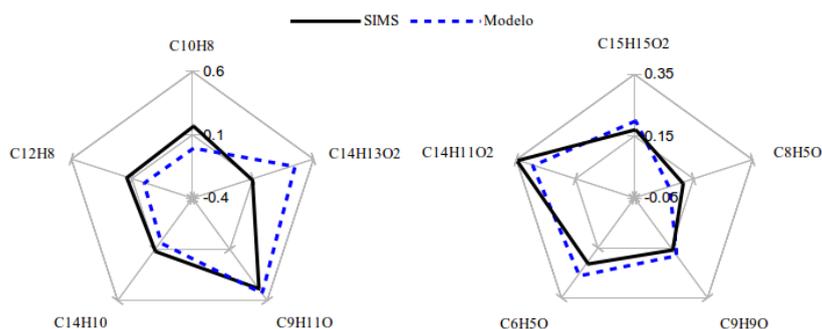


FIGURA 4.20: Comparação entre os valores experimentais de intensidades ToF-SIMS e os valores obtidos com o modelo de fragmentação.

O modelo se adequou muito mais aos fragmentos com oxigênio do que com os hidrocarbonetos formados por recombinação, indicando que o mecanismo de recombinação seja muito mais complexo do que processos simples de fragmentação.

Ao se confrontar os padrões de fragmentação com os gráficos da Figura 4.17, pôde-se observar que alguns fragmentos de níveis de fragmentação mais baixos tiveram menor intensidade (como por exemplo, $C_{14}H_{11}O_2^-$ (211,07 u) e $C_9H_{11}O^+$ (135,08 u)) e fragmentos de níveis de fragmentação mais altos tiveram maior intensidade (como por exemplo,

$C_8H_5O^-$ (117,03 u)). Este comportamento indica a degradação do material na região superficial, mostrando que houve quebra das ligações externas aos anéis aromáticos, dando lugar a um novo padrão de fragmentação.

Outra investigação válida para os resultados é a de perda de hidrogênio na superfície, uma vez que a perda tenha sido indicada pelas análises XPS e ERDA. A fim de se estudar a perda de hidrogênio nas amostras com os resultados de ToF-SIMS, propôs-se um modelo: a partir dos valores de intensidades relativas dos gráficos da Figura 4.17, definiu-se o valor estequiométrico “efetivo” de hidrogênio em cada amostra:

$$N_H = \sum_f (c \cdot n_H)_f, \quad (4.4)$$

onde f representa cada fragmento, c o valor de sua intensidade relativa e n_H o valor estequiométrico de hidrogênio para tal fragmento. Os hidrocarbonetos negativos não foram considerados por serem moléculas menores e mais estáveis (Figura 4.17 (b), lado direito). Os valores obtidos para os conjuntos de fragmentos negativos com oxigênio, hidrocarbonetos positivos e positivos com oxigênio em função da dose de argônio irradiada nas amostras se encontram na Figura 4.21.

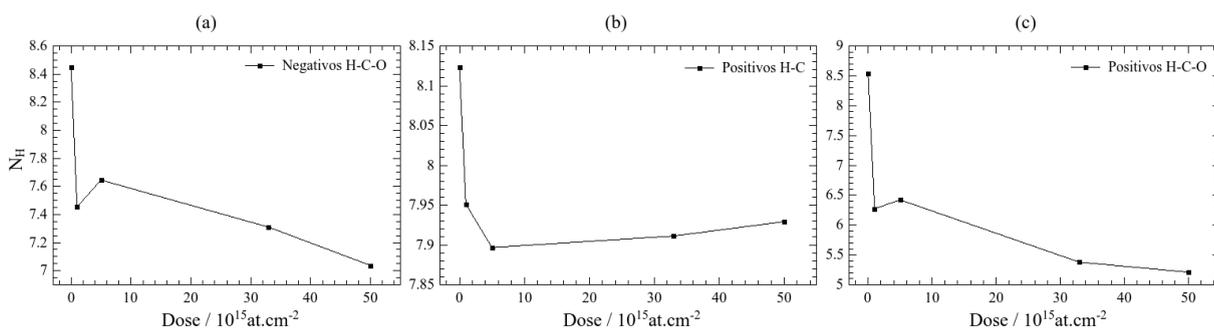
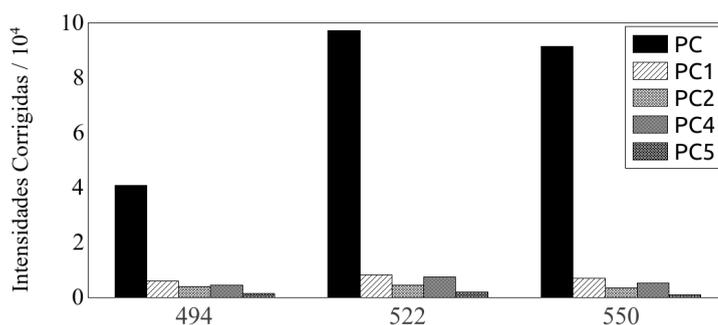


FIGURA 4.21: Valores estequiométricos “efetivos” de hidrogênio em função da dose de argônio irradiada nas amostras. Obtidos a partir da análise dos espectros de ToF-SIMS de fragmentos negativos com oxigênio (a), hidrocarbonetos positivos (b) e positivos com oxigênio (c) em função da dose de argônio irradiada nas amostras.

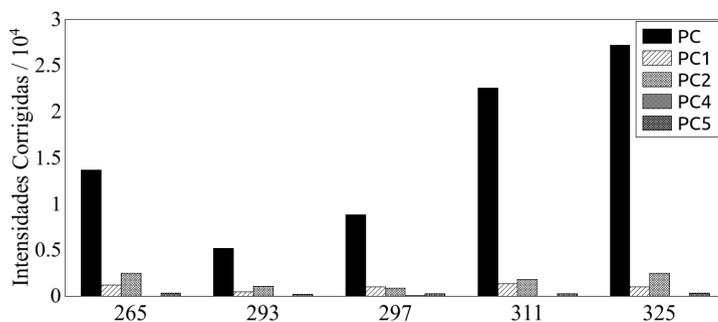
Observa-se que há tendência de diminuição do valor estequiométrico efetivo de hidrogênio com o aumento da dose de argônio irradiada, indicando que houve perda de hidrogênio na superfície.

Presença de aditivos após irradiações com argônio

Como discutido anteriormente, foi possível identificar três surfactantes que migraram para a superfície do polímero. Sua presença ou não pode mudar importantes propriedades superficiais e portanto foi checado se os processos de irradiação mudaram suas quantidades. A Figura 4.22 mostra as intensidades corrigidas para os picos característicos dos surfactantes em todas as amostras.



(a)



(b)

FIGURA 4.22: Intensidades corrigidas para os picos de ToF-SIMS característicos positivos (a) e negativos (b) dos surfactantes para todas as amostras.

Neste caso os aditivos também foram removidos da amostra, mas desta vez sem nenhuma limpeza superficial. Supõe-se que qualquer aditivo que tenha migrado à superfície das amostras tenha sido evaporado devido à alta temperatura atingida durante as irradiações com argônio.

4.4 Espectroscopia de fotoelétrons

Os espectros XPS das amostras de policarbonato foram analisados com base em um banco de dados de alta resolução [40]. A Figura 4.23 e a Tabela 4.3 apresentam os diferentes ambientes dos quais fotoelétrons 1s podem ser ejetados da cadeia de policarbonato e as suas respectivas energias de ligação (EL), assim como as referências de resolução esperada para os picos e porcentagem em área do pico.

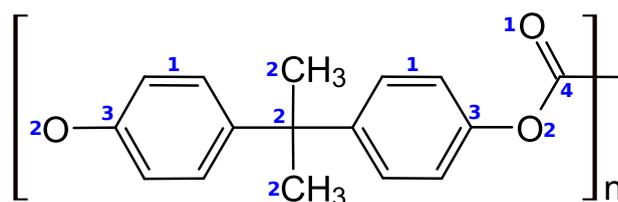


FIGURA 4.23: Diferentes ambientes dos quais fotoelétrons podem ser ejetados da cadeia de policarbonato.

TABELA 4.3: Diferentes ambientes dos quais fotoelétrons 1s podem ser ejetados da cadeia de policarbonato e as suas respectivas energias de ligação (EL). FWHM: largura do pico a meia altura [40].

	C_{1s}				O_{1s}	
	1	2	3	4	1	2
EL (eV)	284.50	285.00	286.24	290.44	532.33	533.97
FWHM (eV)	0.94	1.02	0.95	1.12	1.30	1.32
Area (%)	59	22	11	8	34	66

A Figura 4.24 apresenta o pico C_{1s} dos espectros XPS das amostras PC, PC2 e PC4. Como os picos 1-3 para carbono e 1-2 para oxigênio são muito próximos, o que se vê no espectro XPS é uma convolução de todos os picos. O pico 4 é convoluto a um outro pico, proveniente de elétrons satélite $\pi - \pi^*$, discutidos no Capítulo 2. Realizou-se a deconvolução dos picos de carbono para as amostras PC, PC2 e PC4, fixando no cálculo apenas as energias de ligação de cada ambiente.

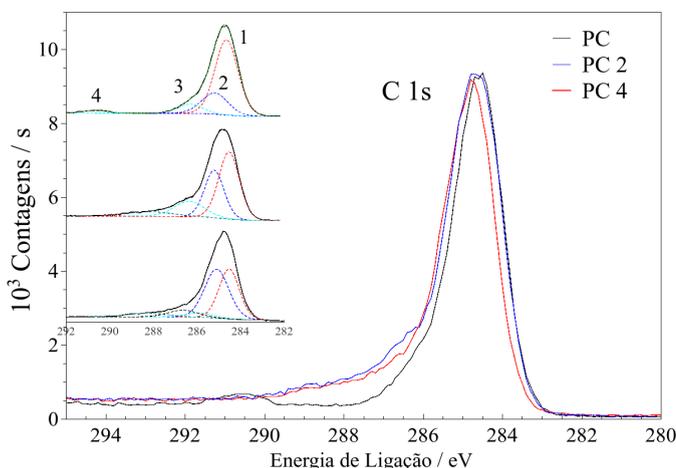
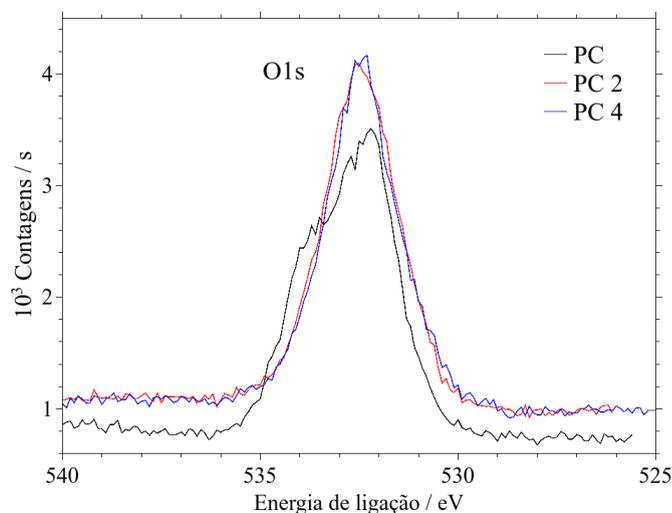


FIGURA 4.24: Deconvolução do pico XPS C_{1s} para as amostras PC, PC2 e PC4.

Observa-se o desaparecimento do pico 4, o que pode ser interpretado como uma soma de dois diferentes fenômenos: i) quebra da ligação $C=O$ após a irradiação com íons de argônio e ii) diminuição de elétrons satélites $\pi - \pi^*$.

O fenômeno i) é consistente com os padrões de fragmentação estudado na análise ToF-SIMS, que sempre começam com a quebra da ligação $C=O$. A diminuição de elétrons satélites pode se dar pela quebra dos anéis aromáticos, porém os resultados da análise ToF-SIMS mostraram das moléculas secundárias geradas pelas amostras irradiadas com argônio, as estruturas cíclicas pouco foram danificadas. Entretanto, a deconvolução do pico C_{1s} indica um balanceamento entre as intensidades dos picos 1 e 2 e a diminuição de intensidade do pico 3 com o aumento da dose irradiada. O balanceamento entre os picos 1 e 2 representa maior quantidade de ligações $C-C$ e menor quantidade de ligações $C=C$.

A Figura 4.25 apresenta a região do espectro XPS do pico de oxigênio para as amostras PC, PC2 e PC4. Supõe-se que no regime de altas doses de argônio irradiado há apenas, dentre as ligações de O_{1s} , predominância de ligações $C=O$. Tal fato é refletido no espectro da Figura 4.25, que apresenta diminuição das contagens na região de 534 eV e aumento na região de 532 eV. O espectro resultante para as amostras PC2 e PC4 não é convolução de dois picos (1 e 2 da Tabela 4.3) como o da amostra PC.

FIGURA 4.25: Pico XPS O_{1s} para as amostras PC, PC2 e PC4.

Também foi possível observar contagens para o elemento argônio com concentração relativa aos outros elementos de 0,2% para a amostra PC2 e 0,06% para a amostra PC 4 (pico Ar_{2p} em 242 eV). As simulações apresentadas no Capítulo 3 previram alcance da ordem de 500 Å nas amostras de policarbonato. A análise XPS, da forma como foi realizadas, pode obter informações de profundidades de até 12 nm da amostra. Sendo assim, este resultado possibilita a criação de três hipóteses: i) a migração dos átomos de argônio à superfície, sugerida pelas análises AFM, PIXE e RBS; ii) a detecção de átomos de argônio que se encontram na cauda da distribuição dos átomos implantados (Figura 3.6) e iii) a exposição dos átomos de argônio à camadas mais superficiais devido ao desgaste ocorrido na amostra durante o processo de implantação. A camada desbastada calculada pelo SRIM é da ordem de 20 nm.

Bombardeamento da amostra virgem com íons de argônio de baixa energia

O equipamento ThetaProbe possui um canhão de íons de argônio de baixa energia para análise de perfis de profundidade em regiões superficiais. A fim de se comparar com os resultados das amostras PC, PC2 e PC4 e identificar possíveis mudanças de coloração,

realizaram-se três irradiações na amostra PCW (PC limpo com álcool etílico), com subsequente aquisição de espectros XPS. Utilizou-se no canhão uma tensão de 4 kV e corrente de $2,2 \mu\text{A}$. Os tempos de irradiação foram 30, 60 e 120 segundos. Os resultados encontram-se na Figura 4.26.

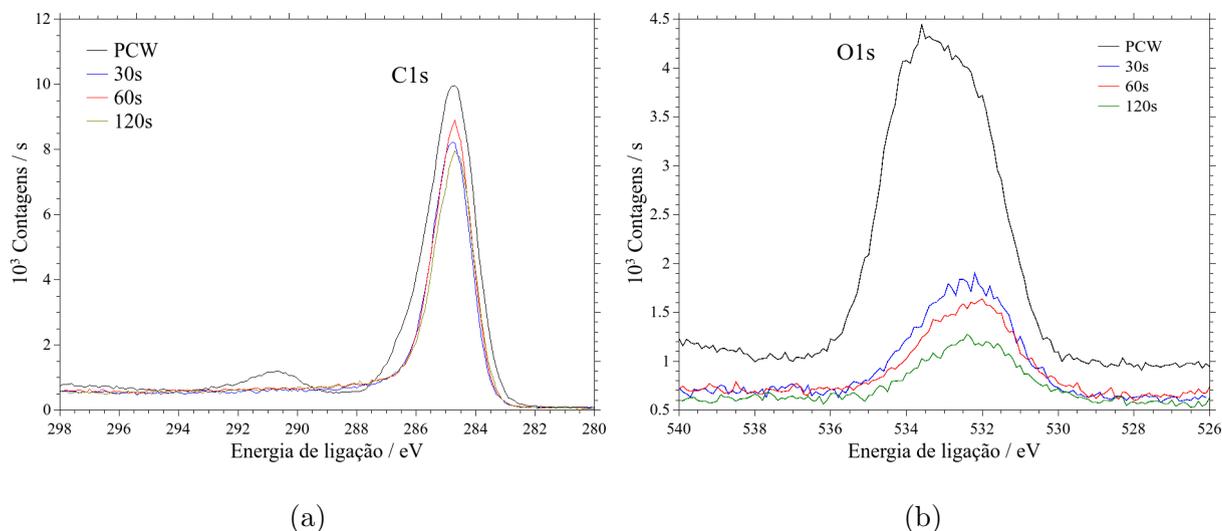


FIGURA 4.26: Picos XPS C_{1s} (a) e O_{1s} (b) para a amostra PCW com diferentes tempos de irradiação com o canhão de argônio.

Não foi possível observar mudança de coloração, reforçando que o escurecimento dos polímeros não se dá pela presença de argônio, mas sim por modificações induzidas na superfície a altas doses de irradiação. Para os picos C_{1s} , os resultados foram semelhantes aos das amostras irradiadas com argônio. Já para os picos O_{1s} , houve grande diminuição de rendimento para todos os tempos de bombardeamento, indicando que houve um efeito diferente.

Região Auger para estudo de ligações sp^2

A região dos espectros XPS de energia de ligação de elétrons detetados entre 1 e 1,5 eV apresenta estrutura característica de elétrons Auger C_{KLL} . Um método utilizado para a determinação da porcentagem de ligações híbridas de carbono sp^2 em uma superfície se baseia na diferenciação desta região do espectro e análise da distância D em energia entre os pontos de máximo e mínimo valor do espectro resultante [41]. Basicamente, a

porcentagem de ligações sp^3 e sp^2 em cadeias carbônicas representa, respectivamente, a quantidade de ligações simples e duplas entre os átomos. Portanto, para se determinar tal porcentagem a partir da distância D, faz-se em geral uma interpolação de dados de espectros de amostras com estruturas bem conhecidas, como por exemplo diamante (0% sp^2) e grafite (100% sp^2). A Figura 4.27 apresenta a região Auger diferenciada de todos os espectros XPS obtidos com a distância D indicada para a amostra PC e a Tabela 4.4 apresenta os valores da quantificação das concentrações dos elementos C/O como controle e a distância D para cada amostra.

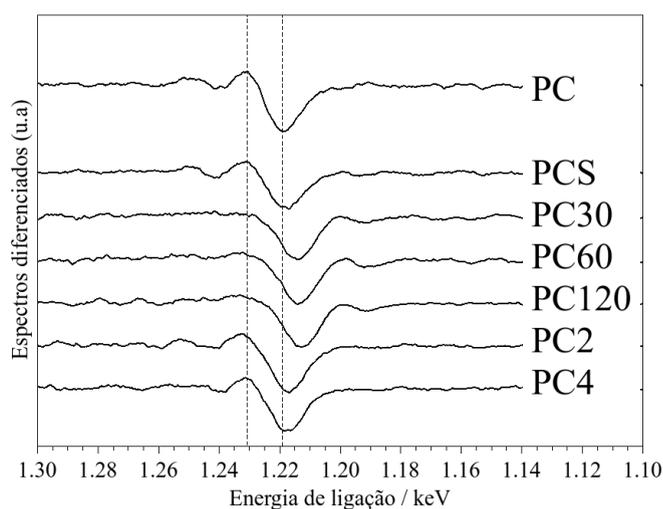


FIGURA 4.27: Diferenciação de todos os espectros XPS obtidos. A distância D da amostra PC está indicada por duas linhas verticais.

TABELA 4.4: Razão da concentração C/O e valor do parâmetro D para as amostras de policarbonato.

	C/O	D
PC	4.66	11.79
PCW	1.70	13.31
PC30	10.12	15.11
PC60	12.35	18.16
PC120	16.71	20.03
PC2	1.88	15.51
PC4	1.98	12.95

Como não foram realizadas medidas em amostras padrão com o arranjo experimental utilizado, não foi possível estimar a porcentagem de ligações sp^2 em cada amostra. Entretanto, a variação dos valores da distância D indica que houve variação na hibridização das cadeias poliméricas após as irradiações com argônio com alta e baixa dose, o que concorda com os modelos de aumento de anéis aromáticos e perda de hidrogênio.

4.5 Espectroscopia de retroespalhamento Rutherford e detecção de recuo elástico

Os espectros ERDA E RBS das amostras de policarbonato encontram-se na Figura 4.28. Observa-se que as bordas de hidrogênio nos espectros ERDA se iniciam no mesmo canal, ou seja, há quantidades, mesmo que pequenas, de hidrogênio nas superfícies de todas as amostras. Por outro lado, observa-se aumento de inclinação das bordas com o aumento da fluência de argônio irradiada. Pode-se interpretar tal resultado como uma difusão de átomos de hidrogênio, com crescimento de concentração para regiões mais profundas. O que explica esta situação é a hipótese de que quanto maior for a dose de argônio implantados no polímero, maior será a modificação de uma camada de até 2000 Angstroms com relação à composição original, com diminuição no teor da modificação a medida que se avança para regiões mais profundas.

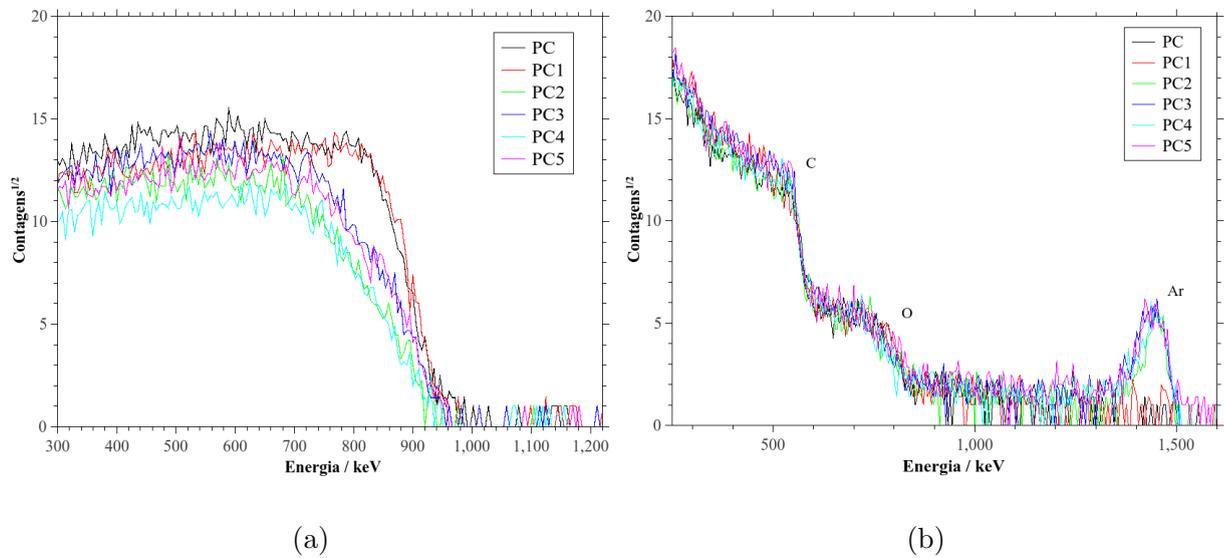


FIGURA 4.28: Espectros ERDA (a) e RBS (b) das amostras PC à PC5.

Nos espectros RBS, observa-se que as regiões de carbono e oxigênio, ao contrário do hidrogênio visto nos espectros ERDA, não tiveram grandes mudanças após a irradiação por argônio, confirmando que a perda mais proeminente nas superfícies das amostras irradiadas é a de átomos de hidrogênio. Observa-se também que não há pico de argônio para a amostra PC1 e os demais picos apresentam altura semelhante. Se quantificados a partir de tais espectros RBS, os valores de concentração de argônio nas amostras não serão compatíveis aos previstos pelo implantador nem aos medidos nas folhas testemunho de alumínio. Tal fato concorda com a hipótese do fenômeno de migração dos átomos de argônio, proposto ao se observar crateras nas imagens de AFM e contagens de pico Ar_{1s} nos espectros XPS.

Conversão direta dos dados

Como os dados experimentais indicaram a presença de um perfil de profundidade da concentração de hidrogênio, pelo menos nas regiões mais superficiais das amostras, uma boa forma de se tratar os dados é por um método de conversão direta dos espectros. A metodologia tem como objetivo converter a escala de energia em escala de profundidade e as contagens de cada espectro em concentrações em átomos/cm² e foi retirada de [22], onde pode-se encontrar uma descrição com mais detalhes.

As amostras analisadas são consideradas “grossas” para um experimento ERDA, ou seja, o feixe incidente não tem energia o suficiente para atravessá-las. Sendo assim, para a conversão da escala de energia em profundidade utiliza-se a aproximação de alvo grosso: a amostra é dividida em N camadas, cada uma tendo espessura Δx suficientemente pequena tal que o poder de freamento ao longo de cada uma delas possa ser considerado constante. A conversão é feita por um cálculo sequencial de perda de energia em cada camada. A Figura 4.29 mostra uma representação esquemática do modelo para um átomo de ${}^4\text{He}$ incidente com energia inicial $E_{in,0}$ recuando um núcleo de ${}^1\text{H}$ em uma profundidade t da amostra. A energia do íon incidente ao alcançar a j -ésima camada da amostra é $E_{in,j-1}$. A energia deste íon ao longo da camada j pode ser encontrada através da relação de recorrência:

$$E_{in,j} = E_{in,j-1} - \frac{\Delta x}{\text{sen}\alpha_1} S_{in,j-1}(E_{in,j-1}), \quad (4.5)$$

onde $S_{in,j-1}$ é o poder de freamento da partícula incidindo na amostra calculado para a energia $E_{in,j-1}$. Os valores de S são obtidos através do código SRIM, mencionado no Capítulo 1.

Em cada camada, E_{in} e E_{out} são relacionadas: $E_{in,j} = K E_{out,j}$. Onde K é o fator cinemático de recuo frontal definido na equação 2.15. Seguindo o mesmo raciocínio, a energia de um átomo de recuo saindo da j -ésima camada é $E_{out,j-1}$ e sua energia ao longo da camada $j - 1$ é calculada:

$$E_{out,j-1} = E_{out,j} - \frac{\Delta x}{\text{sen}\alpha_2} S_{out,j}(E_{out,j}). \quad (4.6)$$

Finalmente, a energia com a qual o átomo de recuo chega ao detetor é dada por:

$$E_D = E_{out,0} - E_{filtro}(E_{out,0}), \quad (4.7)$$

onde E_{filtro} é a energia total perdida pelos átomos no filtro de alumínio, que é calculada utilizando um procedimento similar.

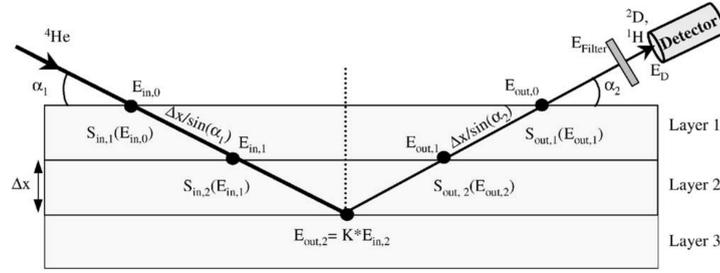


FIGURA 4.29: Representação esquemática da aproximação de alvo grosso para um átomo de ${}^4\text{He}$ incidente com energia inicial $E_{in,0}$ recuando um núcleo de ${}^1\text{H}$ em uma profundidade t da amostra [22].

A concentração dos átomos de recuo, N_j na camada j é relacionada com o número de contagens na camada, Y_j como:

$$Y_j = \frac{(Q/q_e)N_j\sigma(E_{in,j-1}, \phi)\Omega\delta E_{det}}{\cos\phi(dE/dx)_{ef,j}}, \quad (4.8)$$

onde Q/q_e é o número total de íon incidentes, $\sigma(E_{in,j-1}, \phi)$ é a seção de choque de espalhamento calculada para energia $E_{in,j-1}$ e ângulo ϕ , Ω é o ângulo sólido do detector, δE_{det} é o ganho do detector e $(dE/dx)_{ef,j}$ é o poder de freamento efetivo do núcleos de recuo saindo da j -ésima camada, dado por:

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_{ef,j} = \prod_{i=1}^j \left(\frac{S_{out,i-1}}{S_{out,i}}\right) \frac{S_{out,det}}{S_{out,0}} [S]_j, \quad (4.9)$$

onde $S_{out,det}$ é o poder de freamento do núcleo de recuo após atravessar o filtro e $[S]_j$ é definido:

$$[S]_j = \frac{K S_{in,j}}{\cos(90 - \alpha_1)} + \frac{S_{out,j}}{\cos(90 - \alpha_2)}. \quad (4.10)$$

Uma rotina em Matlab [42] foi escrita para a conversão dos dados obtidos para as amostras de policarbonato¹, os resultados encontram-se na Figura 4.30.

¹A rotina e as funções criadas encontram-se no Apêndice D

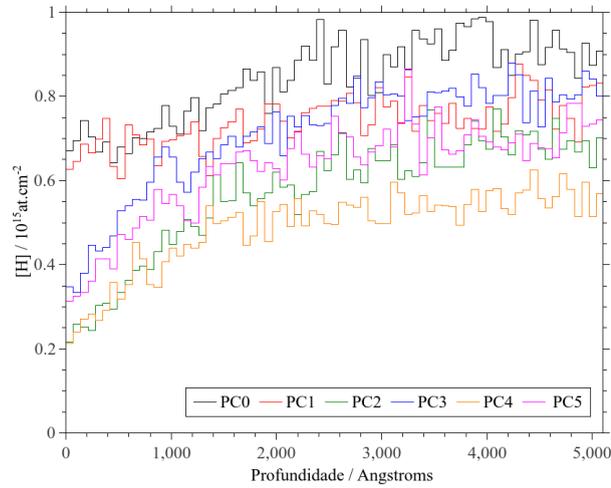


FIGURA 4.30: Perfil em profundidade de hidrogênio calculado por conversão direta de dados ERDA de todas as amostras de policarbonato.

Assim como os espectros ERDA, os perfis de profundidade também apresentaram um padrão de difusão com diferentes inclinações. Para cada perfil obtido, ou seja, para cada dose de argônio irradiada em policarbonato, ajustou-se uma função para a concentração de hidrogênio, $[H](x)$ do tipo:

$$[H] = A + B \cdot e^{-Kx}. \quad (4.11)$$

Os gráficos com cada ajuste estão na Figura 4.31 e o valor dos parâmetros obtidos estão na Tabela 4.5

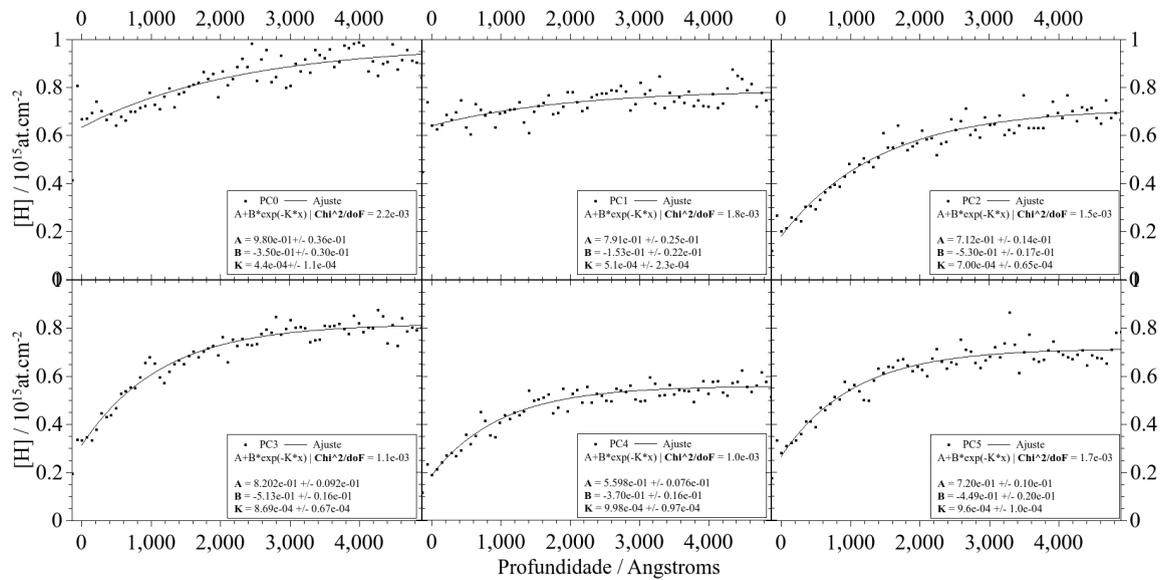


FIGURA 4.31: Ajustes para as curvas de perfis de profundidade obtidas por conversão direta de dados ERDA.

TABELA 4.5: Parâmetros encontrados com os ajustes para as curvas de perfis de profundidade obtidas por conversão direta de dados ERDA em função da dose de argônio irradiada nas amostras de policarbonato.

Amostra	Dose (10^{15} at.cm $^{-2}$)	K (10^{-4} $^{-1}$)	A (10^{14} at.cm $^{-2}$)	B (10^{14} at.cm $^{-2}$)
PC	0	4,4(11)	9,80(36)	-3,50(30)
PC1	1,00(18)	5,1(23)	7,91(25)	-1,53(22)
PC2	5,00(90)	7,00(65)	7,12(14)	-5,30(17)
PC3	10,00(18)	8,69(67)	8,202(92)	-5,13(16)
PC4	50,00(59)	9,98(97)	5,598(76)	-3,70(16)
PC5	33,00(90)	9,6(10)	7,201(10)	-4,49(20)

A Figura 4.32 apresenta um gráfico dos valores obtidos para o parâmetro K em função da dose irradiada de argônio em policarbonato. Ajustou-se uma curva $y = a \cdot \ln(x) + b$ e encontrou-se parâmetros $a = 1,30(12) \cdot 10^{-4}$ e $b = -3,91(44) \cdot 10^{-3}$. Com tais parâmetros pôde-se substituir $K(\xi)$ na equação 4.11 e encontrar uma função $[H](x, \xi)$ que descreve a perda de hidrogênio:

$$[H](x, \xi) = A(\xi) + B(\xi) \cdot e^{-ax} \cdot \xi^{-bx}, \quad (4.12)$$

onde x é da profundidade em Angstroms, ξ é a dose de argônio irradiada em 10^{15} at.cm $^{-2}$ e os parâmetros A , B , a e b foram determinados nos ajustes.

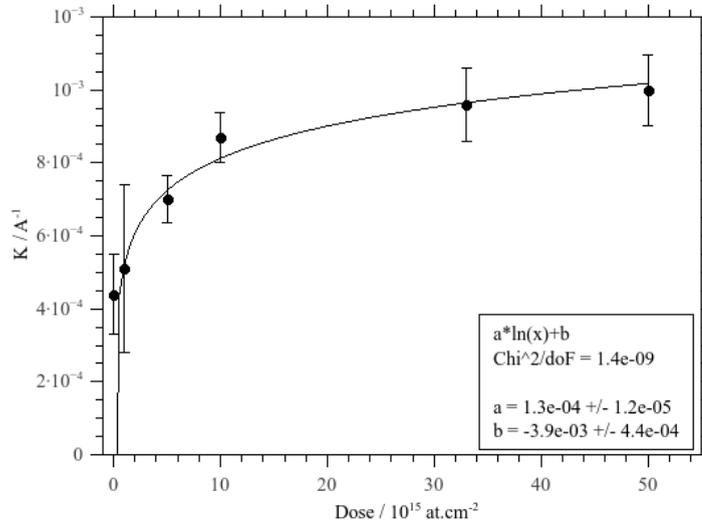


FIGURA 4.32: Valores obtidos para o parâmetro K em função da dose irradiada de argônio em policarbonato..

A função $[H](x, \xi)$ descreve a perda de hidrogênio em função da dose de argônio irradiada e profundidade para todas as amostras de policarbonato analisadas neste trabalho. O parâmetro K é interpretado como um coeficiente de difusão do perfil de hidrogênio em cada amostra. Embora resultados tenham trazido importante informação a respeito do perfil de hidrogênio nas superfícies das amostras, eles estiveram limitados a uma resolução em profundidade. A resolução em profundidade δx de um espectro ERDA é definida como:

$$\delta x = \frac{\Delta E_{total}}{(dE/dx)_{eff}}, \quad (4.13)$$

onde ΔE é o resolução em energia total do experimento e $(dE/dx)_{eff}$ é o poder de freamento efetivo dos íons penetrando na amostra. A resolução em energia tem uma série de contribuições: a resolução em energia do detetor (ΔE_D), o alargamento de energia devido

a espalhamentos múltiplos (ΔE_M), as dispersões de energia na amostra e no filtro (ΔE_A e ΔE_F) e a ampliação em energia devido às características geométricas do experimento: divergência do feixe e ângulo sólido finito do detetor (ΔE_G). Considerando que todas as contribuições não sejam correlacionadas e tenham forma gaussiana, estes fatores podem ser somados quadraticamente:

$$\Delta E_{total}^2 = \Delta E_D^2 + \Delta E_M^2 + \Delta E_A^2 + \Delta E_F^2 + \Delta E_G^2. \quad (4.14)$$

O valor ΔE_{total} do experimento deste trabalho foi da ordem de 130 keV, principalmente devido às dispersões de energia na amostra e no filtro. Uma solução seria diminuir a energia do feixe, possibilitando a diminuição da espessura do filtro e minimizando a dispersão. Por outro lado, tal medida daria acesso a dados de camadas menos profundas, pois o feixe menos energético penetraria menos na amostra.

4.6 Espectroscopia de raios-X induzidos por partículas

Os espectros PIXE obtidos para as amostra PC virgem, PC1 e PC5, com identificação dos principais elementos, encontram-se na Figura 4.33. A Figura apresenta os picos característicos do argônio, evidenciando a implantação dos íons. Não é de se esperar que as concentrações de argônio encontradas nos filmes de polycarbonato por PIXE e as encontradas nos filmes de alumínio por RBS sejam compatíveis entre si, já que a alta temperatura em amostras poliméricas durante a irradiação induz a segregação instantânea dos átomos de argônio à superfície, que evaporam, justificando assim a ausência de contagens nos espectros PIXE na região do pico de argônio para a amostra PC1 e concordando com as análises AFM, XPS e RBS. O valor restante de átomos após a segregação é inferior ao limite de detecção.

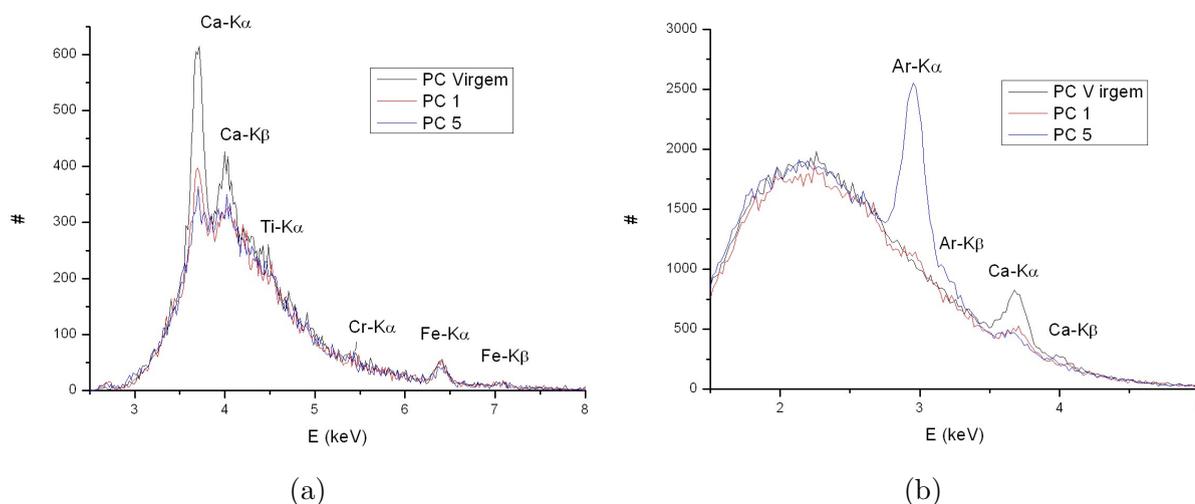


FIGURA 4.33: Espectros PIXE das amostras PC virgem, PC1 e PC5 obtidos com o detector com filtro para barrar baixas (a) e altas (b) energias.

Os elementos ferro e cromo, presente em todos os espectros, são provenientes de espalhamento do feixe no porta-amostras da câmara de análise. Observa-se também a presença de picos característicos dos elementos cálcio, titânio. Tais elementos não estão previstos na fórmula molecular do policarbonato e logo podem ser aditivos introduzidos durante o processo de fabricação do filme ou serem provenientes de contaminantes superficiais. Em primeira análise, observa-se diminuição de cálcio para as amostras irradiadas e a não alteração de titânio.

Análise Quantitativa

Para a análise quantitativa, o espectro gerado pelo detector com filtro para baixas energias se mostrou mais adequado. A partir dos valores do número de contagens integrado abaixo de cada pico, pode-se determinar a concentração de cada elemento com a equação 2.18. Os valores do fator de resposta R_i foram obtidos a partir de uma calibração de rotina feita no LAMFI. Os resultados encontram-se na Tabela 4.6.

TABELA 4.6: Concentrações encontradas a partir do espectro com filtro de baixas energias.

Elemento	Filtro para baixas ($10^{-3} \frac{\mu g}{cm^2}$)		
	PC	PC 1	PC 5
Ar	-	-	56(50)
Ca	365(22)	158(12)	95(10)
Ti	5,7(33)	5,8(30)	8,8(32)
Cr	-	2,2(14)	2,7(14)
Fe	1,77(17)	16,8(16)	12,8(15)

Com relação aos elementos argônio e cálcio, a análise quantitativa concorda com a qualitativa. A quantidade de argônio aumentou com o aumento da dose irradiada e a quantidade de cálcio diminuiu. Não foram detectados átomos de argônio para a amostra PC 1 mesmo a concentração prevista estando acima do limite de detecção. Tal fato confirma as hipóteses feitas anteriormente a partir das análises AFM, ERDA e XPS de que átomos de argônio implantados na amostra teriam migrado à superfície e evaporado. As concentrações do elemento titânio encontradas na Tabela 4.6 apresenta valores médios diferentes, porém, que se mostram compatíveis entre si com um critério de três incertezas. Não se espera que valores para os elementos ferro e cromo sejam compatíveis, pois por serem provenientes de espalhamento no porta-amostras, dependem do posicionamento e tamanho da amostra em análise.

Sendo assim, pode-se concluir pela análise PIXE que a irradiação com íons de argônio em filmes de policarbonato causa: i) a implantação de íons de argônio. ii) a diminuição da concentração de cálcio com o aumento da dose irradiada. iii) a não alteração na concentração de elementos minoritários (titânio) encontrados com a técnica.

Uma hipótese para a alteração na concentração de cálcio e a não alteração na concentração de titânio, é que os átomos de cálcio estariam em regiões mais superficiais dos filmes poliméricos, tornando mais provável a hipótese de que sua presença seja devido a contaminações superficiais. Já os átomos de titânio estariam em regiões menos superficiais, e como a irradiação teria causado apenas o desbaste de átomos de regiões mais superficiais,

não os afetaria. Um aditivo preenchedor comumente usado em polímeros comerciais é o dióxido de titânio (TiO_2) e a presença do pico de titânio é uma evidência de que este aditivo esteja presente nos filmes estudados.

Limites de Detecção

Na técnica PIXE, o limite de detecção (LD) se refere a um pico de raio-X hipotético, correspondente à linha de energia mais intensa de um elemento ($K\alpha$ ou $L\alpha$), que estaria isolado em um espectro, por sobre um fundo característico. Uma formulação para o LD é dada por [23]:

$$LD = 3\sqrt{\frac{N_B}{Q}} \frac{1}{R}, \quad (4.15)$$

onde N_B é o número de contagens do fundo na região da largura a meia altura do pico, Q é a carga total do feixe e R é o fator de rendimento apresentado no Capítulo 2. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 4.7.

TABELA 4.7: Valores calculados para limites de detecção com filtro para baixas energias.

Elemento	LD c/ filtro para baixas ($\frac{\mu\text{g}}{\text{cm}^2}$)
Ar	$2,35 \times 10^{-3}$
Ca	$1,71 \times 10^{-4}$
Ti	$8,35 \times 10^{-4}$
Cr	$8,86 \times 10^{-4}$
Fe	$5,87 \times 10^{-4}$

As doses implantadas de argônio obtidas pela análise das folhas de alumínio foram da ordem de 1×10^{15} ions/cm² = $6,63 \times 10^{-2}$ $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ para PC1 e $3,2 \times 10^{15}$ ions/cm² = $2,1$ $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ para PC5, ambas as doses estão acima do limite de detecção, mas como mencionado anteriormente, o valor restante de átomos de argônio na amostra PC1 após sua migração à superfície é provavelmente inferior ao limite de detecção do arranjo PIXE utilizado.

4.7 Testes de adesão plaquetária

As imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras PC, PC1, PC2, PC4 e PC5 após o processo de adesão plaquetária encontram-se nas Figuras 4.34(a)-(e). Houveram problemas com o procedimento para a amostra PC3 e portanto não foi possível obter resultados para esta amostra. Uma plaqueta não ativada (contorno em azul), uma plaqueta ativada (contorno em verde) e um trombo (contorno em vermelho) estão identificadas na Figura 4.34 como exemplos.

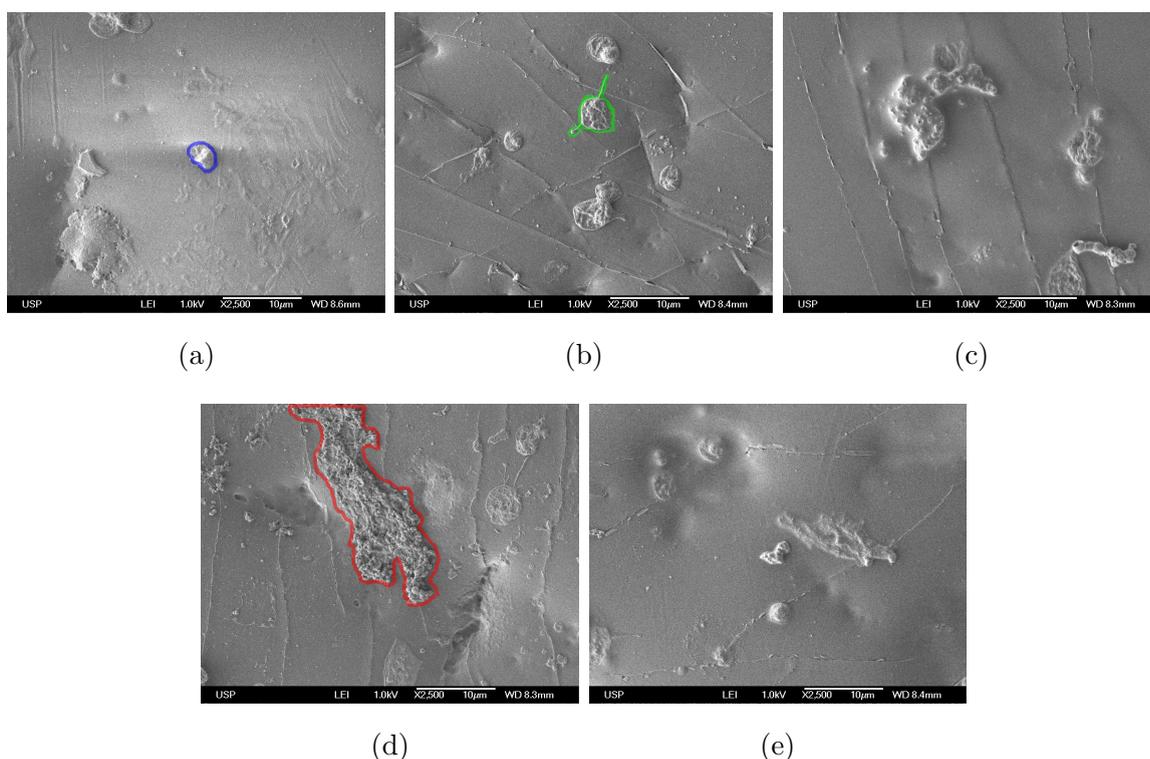


FIGURA 4.34: Imagens de microscopia eletrônica das amostras PC (a), PC1 (b), PC2 (c), PC4 (d) e PC5 (e) após os processos de adesão plaquetária. Uma plaqueta não ativada (contorno em azul), uma plaqueta ativada (contorno em verde) e um trombo (contorno em vermelho) estão identificadas como exemplos.

Como mencionado no Capítulo 1, espécies se aderem quando há qualquer força atrativa que as puxe para a superfície do material. No caso das plaquetas fixadas nas amostras poliméricas, tal característica de aderência será refletida na ativação ou não das plaquetas com subsequente aglomeração plaquetária com liberação de fibrina e formação de trombos. Plaquetas ativadas mudam a sua forma e passam a apresentar pseudópodes. Os

pseudópodes são importantes na formação de trombos pois aumentam a frequência de colisões e minimizam a repulsão eletrostática entre duas plaquetas [43]

Com base em valores de literatura para as características geométricas típicas de plaquetas de sangue humano de doadores saudáveis [43], utilizaram-se as imagens de microscopia eletrônica de varredura para contar o número de plaquetas ativadas, não ativadas e trombos em cada amostra. A contagem de trombos se deu pela razão da maior dimensão de um trombo pelo diâmetro médio de uma plaqueta não ativada. A amplitude de varredura foi a mesma para todas as amostras e foram obtidas duas imagens para cada amostra. Nas duas imagens o valores encontrados foram consistentes, então considerou-se que as regiões analisadas apresentariam densidade representativa de toda a amostra.

A Figura 4.35 apresenta as contagens de plaquetas não ativadas, ativadas e trombos formados em função da dose de argônio irradiado nas amostras de policarbonato.

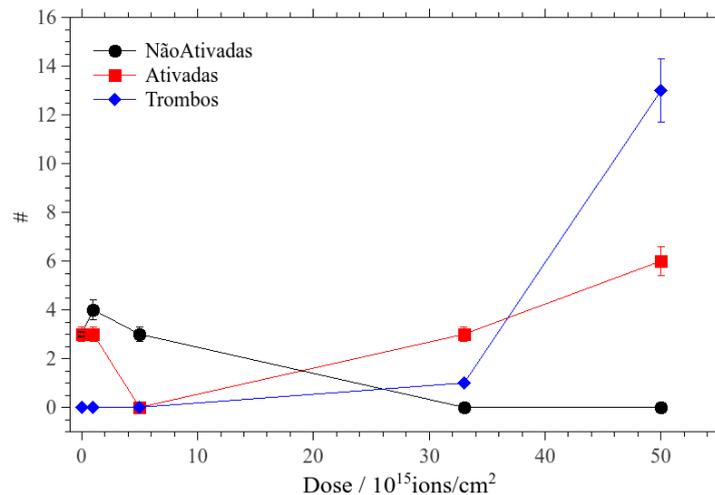


FIGURA 4.35: Contagem de plaquetas não ativadas, ativadas e trombos formados em função da dose de argônio irradiada nas amostras de policarbonato.

Observa-se o aumento do número plaquetas ativadas e de formação de trombos com o aumento da dose de argônio irradiada. Tal aumento é consistente com a diminuição do número de plaquetas não ativadas. Este resultado indica que a irradiação das amostras altera a trombogenicidade das amostras poliméricas com aumento significativo para doses da ordem de 10^{16} átomos/cm².

5 | Considerações Finais

As implantações de íons de argônio nas amostras de policarbonato induziram uma série de efeitos químicos e físicos que puderam ser investigados com as técnicas propostas. Dentre tais efeitos, alguns deles foram observados com resultados compatíveis entre as análises das diferentes técnicas. As análises ERDA, ToF-SIMS e XPS apontaram que houve perda significativa de hidrogênio na superfície das amostras após as irradiações com argônio através respectivamente dos parâmetros K (que indica a difusividade de átomos de hidrogênio na superfície das amostras), N_H (que indica o valor estequiométrico médio de hidrogênio na superfície das amostras com base em fragmentos secundários característicos de policarbonato) e D (que indica o grau de ligações do tipo sp^2 na superfície das amostras). Uma hipótese consistente com a perda de hidrogênio observada nas análises ToF-SIMS e ERDA, com a preservação de estruturas cíclicas e com a diminuição dos picos XPS para ligações C-O e C=O é um modelo de reticulação entre as cadeias principais do policarbonato, desenvolvido com base em um modelo de irradiação de poliimida encontrado em [44]. Uma representação de tais ligações encontra-se na Figura 5.1.

A conversão de ligações C=C em C-C nos compostos aromáticos é direta no modelo, o que justifica o balanceamento entre os picos C=C e C-C na região C_{1s} do espectro XPS. A terceira etapa do modelo representa o regime de altas doses de argônio, no qual há apenas, dentre as ligações de O_{1s} , predominância de ligações C=O. Tal fato foi observado nos resultados das análises XPS.

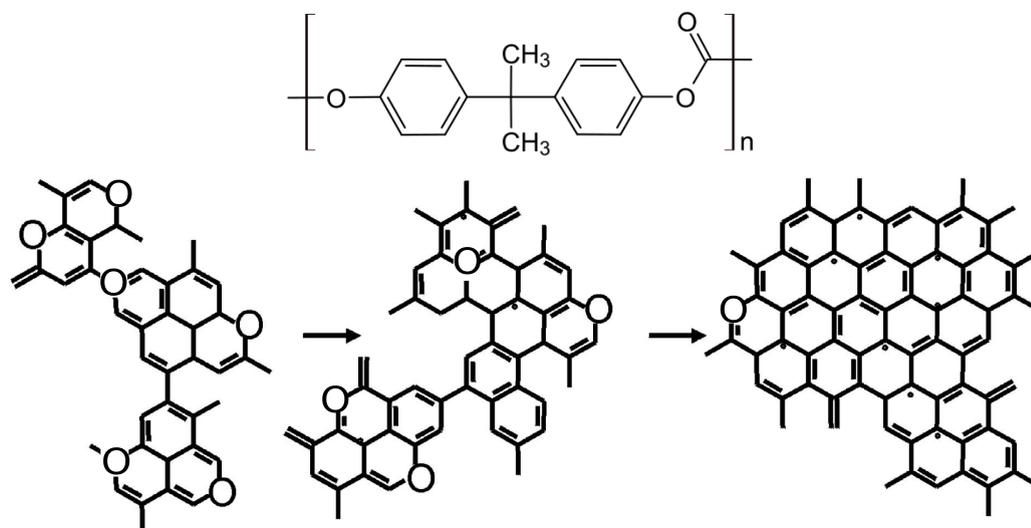


FIGURA 5.1: Representação de reticulação entre cadeias de policarbonato induzidas pela irradiação com feixe de argônio. Baseado em [44].

O aumento de reticulação leva a um aumento de elétrons deslocalizados (fato que também foi observado na análise XPS), que por sua vez, como discutido no Capítulo 1, com doses muito altas fazem com que o material apresente coloração metálica pois a luz é espalhada pelos abundantes elétrons deslocalizados de forma similar à maneira que é espalhada por elétrons livres em bandas de condução de metais.

Outro efeito que foi observado de forma consistente por mais de uma análise foi o de migração de átomos de argônio para a superfície das amostras com possível evaporação. O fenômeno de migração é confirmado pelas cavidades observadas na análise AFM, a ausência ou diminuição de contagens de argônio nas análises RBS com relação à dose total implantada, o valor da concentração de argônio encontrado na análise PIXE inferior à dose total implantada e a observação de contagens para o pico Ar_{1S} na análise XPS (técnica que é muito superficial, sendo impossível alcançar profundidades nas quais os átomos estariam implantados de acordo com previsões do SRIM).

Os resultados das análises de ângulo de contato mostraram uma tendência de que a superfície, após ficar mais hidrofílica para doses intermediárias, torna a ser menos hidrofílica para doses mais altas. Como discutido no Capítulo 2, tal resultado pode indicar mudanças na superfície tanto químicas quanto puramente morfológicas, pois a medida de ângulo de contato é fortemente influenciada pela rugosidade da superfície. Como foi discutido no

Capítulo 4, os resultados de AFM indicam que a superfície da amostra de policarbonato virgem tem valor de rugosidade maior do que a superfície da amostra irradiada, porém espera-se que o aumento da densidade de crateras (devidas a aglomeração e migração de átomos de argônio à superfície) aumente a rugosidade das superfícies irradiadas. Sendo assim, o aumento do valor do ângulo de contato não representa uma recuperação da hidroflicidade inicial e espera-se que tal característica se agrave com o aumento da dose irradiada, como observado por Lee [45].

A Figura 5.2 apresenta um diagrama com as técnicas analíticas utilizadas e as principais hipóteses que elas trouxeram a respeito das amostras irradiadas.

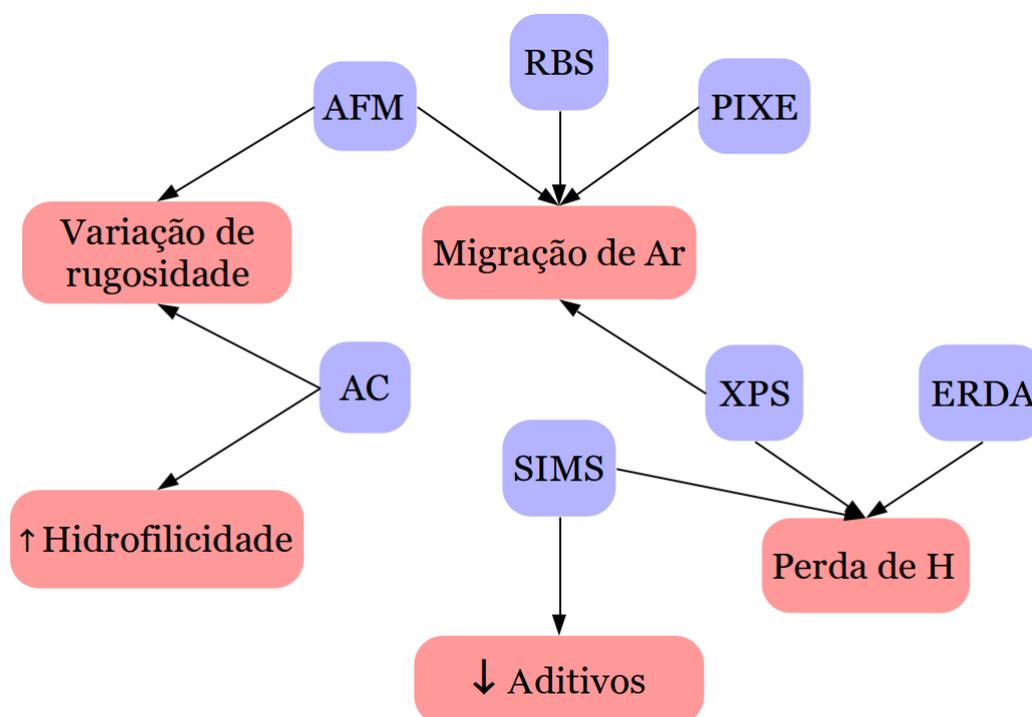


FIGURA 5.2: Diagrama com as técnicas analíticas utilizadas e as principais hipóteses que elas trouxeram a respeito das amostras irradiadas.

Ao confrontar todos os resultados obtidos com os resultados dos testes de trombogenicidade, a associação direta indica que a perda superficial de hidrogênio, o aumento de reticulação e o aumento de hidroflicidade aumentam o caráter trombogênico da superfície de policarbonato. Já se foi demonstrado que a incorporação de grupos sulfato e sulfonato

em polímeros pode melhorar o caráter anticoagulante de suas superfícies [37]. Os resultados obtidos com a técnicas ToF-SIMS mostram que a irradiação com íons de argônio causou a remoção de tais grupos: a amostra virgem apresentou fragmentos característicos de aditivos (surfactantes) que apresentam tanto grupos sulfato quanto sulfonato (Figura 4.11) e verificou-se que as amostras irradiadas com argônio apresentaram completa redução de tais fragmentos, concordando com a literatura.

Visando possíveis aplicações do material irradiado como um biomaterial, o aumento da trombogenicidade não é desejável se o material for usado em substituições arteriais, por exemplo. Já para reconstruções de tecidos, é interessante que haja a coagulação na superfície, favorecendo a reconstrução endotelial.

Por fim, novos experimentos são propostos para suprir as necessidades de melhor entendimento das modificações superficiais em materiais irradiados do ponto de vista físico-químico (e como relacioná-las com as mudanças de propriedades observadas com diferentes técnicas) e de uma compreensão mais detalhada das interações entre as células sanguíneas com a superfície dos materiais. Recomenda-se utilizar a mesma sistemática desenvolvida neste trabalho, utilizando diferentes materiais e diferentes feixes iônicos. Tal continuidade do trabalho traria mais dados que possibilitariam um maior entendimento de resultados complexos como padrões de fragmentação em SIMS e a obtenção de modelos teóricos ou empíricos que descrevam a perda de hidrogênio através da análise de espectros de ERDA. Ao mesmo tempo, a realização de mais testes de biocompatibilidade ajudaria a encontrar padrões que relacionassem a escolha de material e feixe (e consequentemente as modificações físico-químicas) com as respostas biológicas de suas superfícies.

A | Condução de calor no porta amostras do Laboratório de Implantação Iônica

A variação de rugosidade observada nas amostras irradiadas pode ser devida ao aumento de temperatura nas amostras durante as irradiações. Sendo assim, se faz necessário o estudo da condução de calor nas amostras irradiadas.

Para tanto, realizou-se um estudo de condução de calor do feixe em amostras de Cobre (material típico coletor em copos de Faraday) e poliméricas do tipo policarbonato. Com base no modelo descrito em [46], resolveu-se a equação:

$$\rho \cdot c_v \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right) - \frac{\sigma \epsilon}{\delta} \cdot (T^4 - T_R^4) + Q_{feixe}, \quad (\text{A.1})$$

onde T é a temperatura termodinâmica, ρ é a densidade do material, c_v é o calor específico, λ é a condutividade térmica, ϵ é a emissividade, σ é uma constante, δ é a meia-espessura do filme alvo, T_R é a temperatura ambiente e Q_{feixe} é a deposição de energia do feixe em W/m^3 .

Utilizando o software Mathematica [47] para resolver a equação em uma região quadrada de 2×2 cm com condições de contorno $T = T_R$ nas bordas, feixe de 23 keV e densidade de corrente de $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, chegou-se aos resultados apresentados nas Figura A.1.

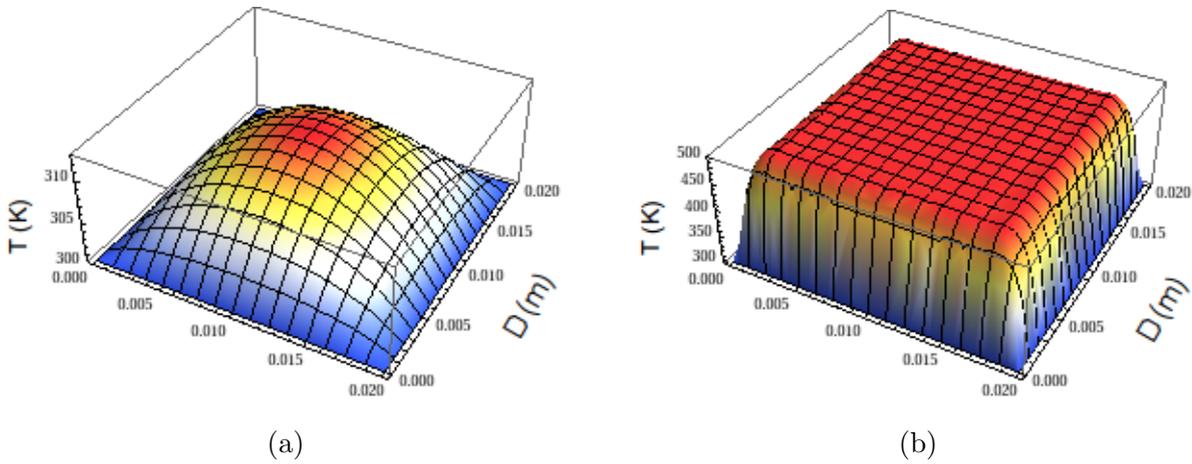


FIGURA A.1: Distribuição de temperatura na amostra de Cobre após 120s (a) e na amostra de policarbonato após 10s (b) de irradiação com feixe de argônio dd 23 keV com densidade de corrente de $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

O modelo utilizado prevê para o cobre situação de equilíbrio após 120 segundos e aumento de temperatura máximo de 10 K, apenas na região central. Já para o policarbonato, o equilíbrio ocorre após 10 segundos com aumento de 200 K em toda a superfície da amostra. A temperatura máxima atingida prevista pelo modelo (500 K) é da ordem da temperatura de transição vítrea nominal para policarbonato (420 K), sendo assim, desconsiderando qualquer outra forma de difusão, deve-se considerar que as modificações induzidas pela irradiação dos filmes poliméricos também podem ter origem térmica.

No projeto de construção de um novo porta amostras do LIIO-IFUSP estão sendo estudadas implementações de medidores de temperatura e dissipadores de calor a fim de evitar possíveis efeitos térmicos.

B | Otimização do arranjo experimental para medidas de ângulo de contato

Os esforços para otimização do arranjo para medidas de ângulo de contato no LAPA/LAMFI - IFUSP foram focados em melhorias na qualidade das gotas, iluminação e lente.

Foram realizados testes com gotas de 30, 40 e 50 μL para avaliar a uniformidade das gotas e concluiu-se que as gotas de 30 μL são as mais adequadas.

A Figura B.1 mostra imagens de gotas de água obtidas antes e depois da otimização do arranjo, que evidencia uma melhora na qualidade da imagem da gota facilitando a determinação do ângulo de contato.

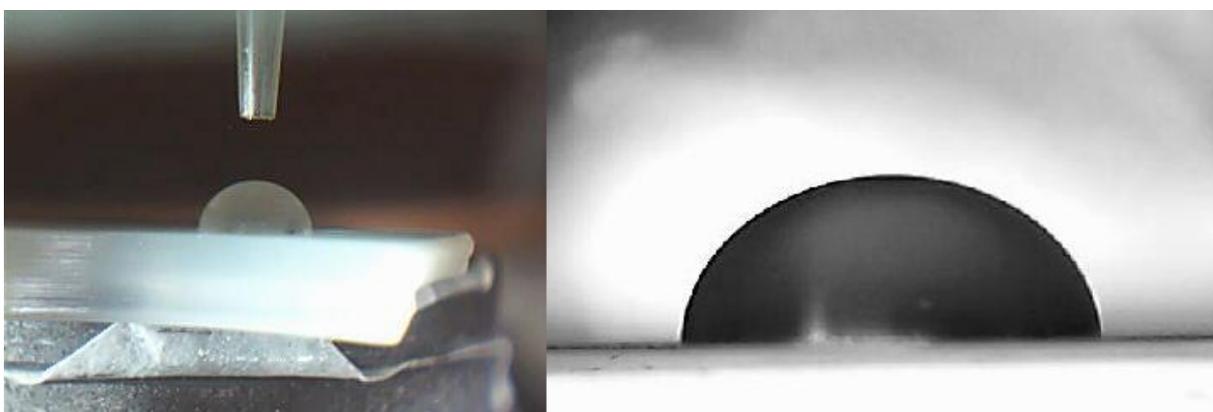


FIGURA B.1: Imagem de gota de água obtida antes (esquerda) e depois (direita) da otimização do arranjo (melhoria de gota, lente e iluminação).

A metodologia de análise dos ângulos de contato consiste em uma interpolação de

pontos ao redor da superfície da gota e cálculo dos valores dos ângulos de contato direito e esquerdo após iterações sucessivas. Utilizou-se o plug-in Snake [26, 27] para o programa Image-J [28]. A Figura B.2 mostra a interface do programa em um processo de análise de uma determinada gota.

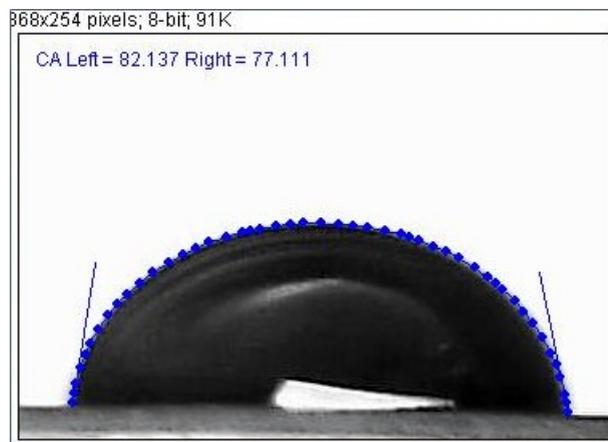


FIGURA B.2: Interface do programa Image-J com plug-in Snake.

Uma vez otimizado o arranjo e metodologia de análise, partiu-se para a determinação da incerteza do método de análise. Escolheu-se encontrar tal incerteza por análise estatística de 54 gotas de água de $30 \mu\text{L}$ em superfície dos filmes de policarbonato. Mediram-se ângulos de gotas em 7 tiras de aproximadamente $1\text{cm} \times 8\text{cm}$ do polímero, chamadas de grupos 1 a 7. Em cada grupo foram pingadas gotas em diferentes posições da tira para que não se propagassem erros devido a alterações na molhabilidade da amostra. Os histogramas para as os ângulos direito (ACD) e esquerdo (ACE) encontram-se na Figura B.3(a).

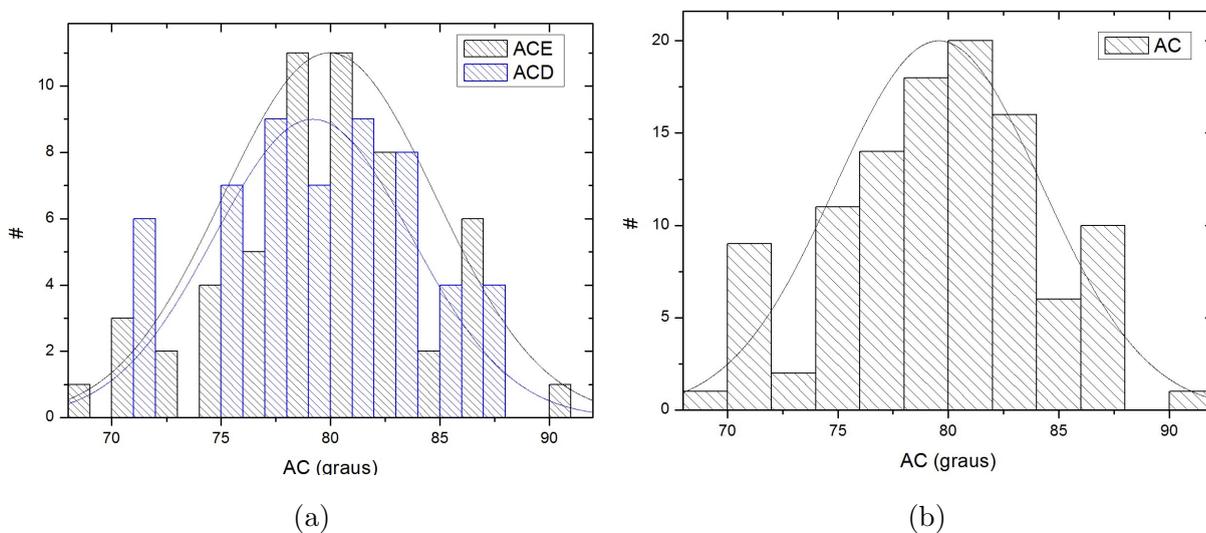


FIGURA B.3: Histogramas dos dados para as os ângulos direito e esquerdo (a) e para todos os ângulos (b)

A partir da análise estatística dos dados, encontrou-se para os ângulos direitos um valor médio de $79,2^\circ$ com dispersão de $4,5^\circ$ e para os ângulos esquerdos um valor médio de $79,9^\circ$ com dispersão de $4,9^\circ$. Sendo assim, considera-se que o método tem um erro de $5,7\%$ para ângulos direitos e $6,1\%$ para ângulos esquerdos.

Sendo os valores de ACD e ACE compatíveis, realizou-se também uma análise de todos os valores em conjunto. A Figura B.3(b) mostra o histograma.

A análise estatística resultou em um valor médio para ângulo de contato de Policarbonato virgem de $79,6^\circ$ com dispersão de $4,7^\circ$.

Como mencionado anteriormente, as gotas de água foram divididas em 7 grupos. Em posse dos valores médios dos ângulos e de seus respectivos desvios padrões, pôde-se construir a Figura B.4 com o intuito de se investigar tendências ou problemas nos grupos.

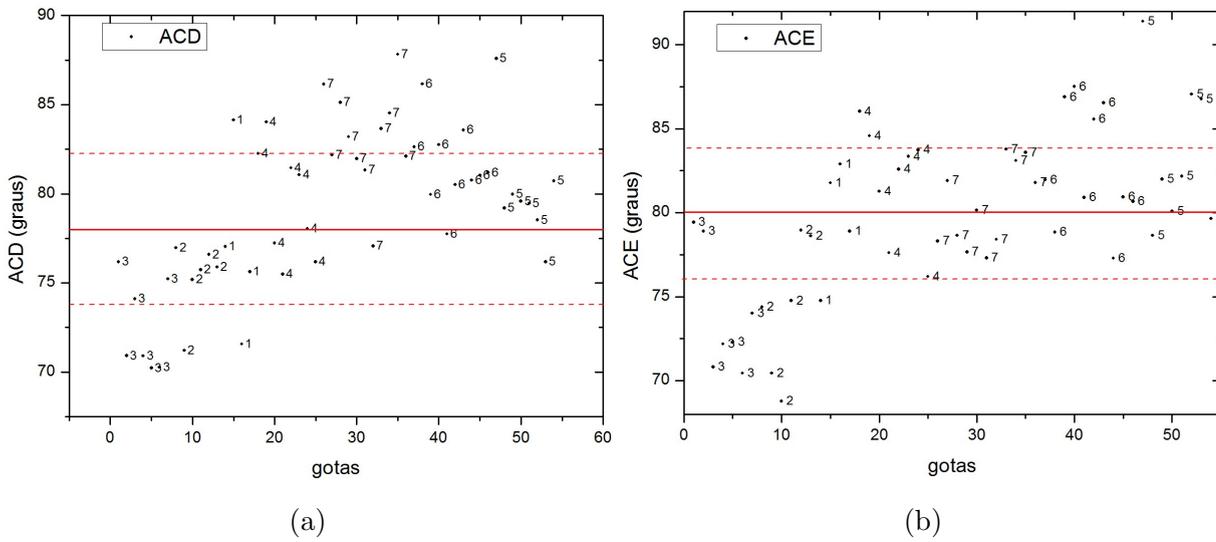


FIGURA B.4: Distribuição dos valores de ACD (a) e ACE (b) em torno do valor médio. Linhas tracejadas representam o desvio padrão.

Observa-se que o grupo 7 foi o que mais se distanciou do valor médio do ACD ao passo que aproximou-se muito bem do valor médio do ACE. O contrário ocorre para o grupo 6, que se distanciou do ACE médio e se aproximou do ACD. O grupo 3, embora tenha apresentado valores distantes da média, foi coerente, já que se mostrou igualmente distante em ambos os ângulos.

C | Calibração do voltímetro gerador do Acelerador do Laboratório de Análise de Materiais por Feixes Iônicos

O GVM (Generator Voltmeter) do acelerador é um medidor de alta tensão no terminal, que pode chegar à 1,7 MV. Durante as aberturas e fechamento do acelerador há a necessidade de verificação da calibração do GVM para que se determine de forma precisa a energia do feixe.

Realizou-se a calibração do GVM por meio de 3 reações com ressonância em retroespalhamento $\theta_{lab} = 170$ [48]:

- $C^{12}(p, p)C^{12} \mid E_{res} = 1734keV$,
- $C^{12}(\alpha, \alpha)C^{12} \mid E_{res} = 4258keV$,
- $O^{16}(\alpha, \alpha)O^{16} \mid E_{res} = 3037keV$.

As amostras utilizadas para cada reação foram: Alvo de carbono amorfo ultra denso (UDAC) grosso e alvo fino de UDAC ($< 100\mu g/cm^2$) sobre SiO_2 para as reações $C(p, p)C$ e $C(\alpha, \alpha)C$ e alvo grosso de SiO_2 e fino de SiO_2 sobre Si para a reação $O(\alpha, \alpha)O$. Os feixes utilizados foram de H^+ , He^{++} e He^+ , respectivamente.

O procedimento padrão utilizado foi: Retroespalhamento do feixe no alvo grosso e ajusta-se a energia de entrada do feixe à energia próxima à do pico de ressonância (E_{pico}).

Em seguida, realiza-se retroespalhamento do feixe em alvo fino e faz-se uma varredura em tensão no GVM em torno da energia determinada nos espectros de alvos grossos. A energia do pico de ressonância resultará no maior pico entre os espectros de retroespalhamento.

A partir do gráfico Integral do Pico x $V_{terminal}$, determina-se o seu máximo, obtendo um ponto da reta de calibração V_{real} x V_{medida}

As análises encontram-se nas Figuras C.1 à C.3. Para as reações $O(\alpha, \alpha)O$ e $C(p, p)C$ o filme considerado fino é grosso para a ressonância, ou seja, com energias mais altas ele é freado o suficiente para passar por todo o pico, resultando no deslocamento do pico como no caso do alvo grosso. A solução encontrada foi observar que no gráfico de Integral do Pico x $E_{medidor}$, haverá um patamar e o correto valor da energia do pico de ressonância será metade do valor máximo da curva, o que pode ser comprovado aproximando o pico como uma distribuição gaussiana e o integrando em uma região finita, que seria a espessura em energia do filme:

$$A(x_0) = \int_0^l e^{-i \cdot (x-x_0)^2} dx \approx erf(x_0 - l), \quad (C.1)$$

onde x_0 é posição central do pico e l é a “espessura” do filme. Sabe-se que, se normalizada para o valor máximo, $erf(0) = 0.5$, comprovando a idéia de que o centro do pico estará exatamente na energia de entrada ($x_0 = l$) quando a área for metade da área máxima.

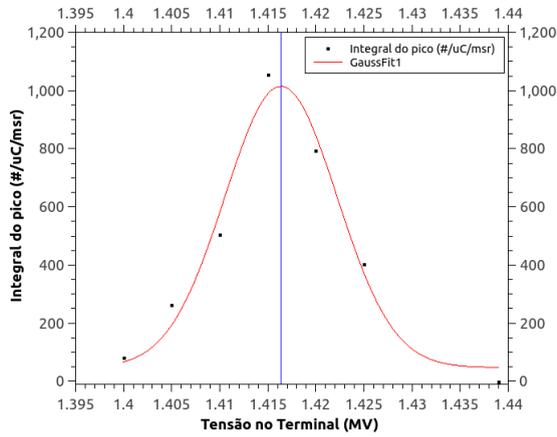


FIGURA C.1: Integral dos picos de ressonância dos espectros para reação $C(\alpha, \alpha)C$ em função da tensão no terminal.

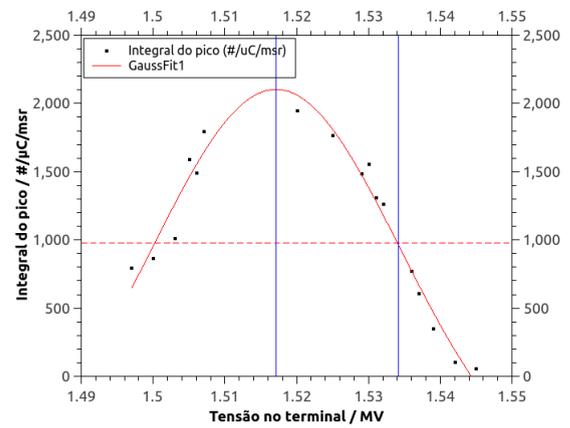


FIGURA C.2: Integral dos picos de ressonância dos espectros para reação $O(\alpha, \alpha)O$ em função da tensão no terminal.

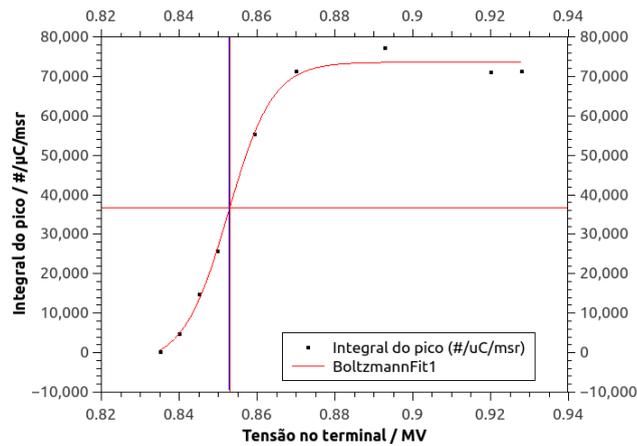


FIGURA C.3: Integral dos picos de ressonância dos espectros para reação $C(p, p)C$ em função da tensão no terminal.

A reta final de calibração encontra-se na Figura C.4. E energia do feixe é dada por: $E(eV) = V_{fonte} + (q + 1) \cdot V_{medidor}$. Onde V_{fonte} é a tensão no injetor e q é o estado de carga do feixe após passar pelo stripper do acelerador.

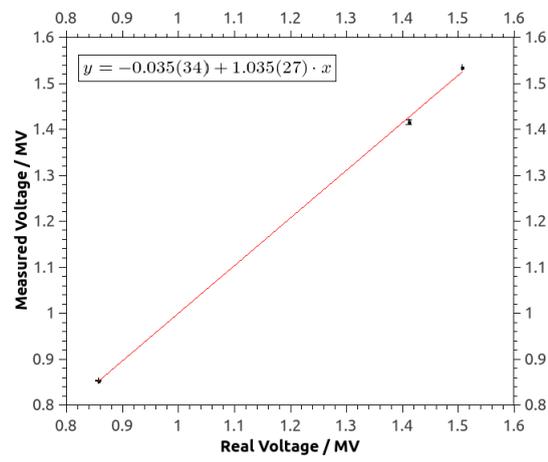


FIGURA C.4: Reta final de calibração do GVM para o acelerador do LAMFI.

D | Rotina em Matlab para conversão direta de dados de detecção de recuo elástico

DDC.m

```
1  %-----%
2  % Script para a conversao direta de dados ERDA em concentracao por %
3  % profundidade %
4  %-----%
5  clear all; close all; clc
6  %% Parametros
7  MAT = PI; % chave entre PC e PI
8  S0=load(['espectros/', MAT, '0.dat']); % carregando espectros
9  S1=load(['espectros/', MAT, '1.dat']);
10 S2=load(['espectros/', MAT, '2.dat']);
11 S3=load(['espectros/', MAT, '3.dat']);
12 S4=load(['espectros/', MAT, '4.dat']);
13 S5=load(['espectros/', MAT, '5.dat']);
14
15 gain = 5.100; offset = 140; % ganho e offset
16 a1 = 10*pi/180; phi = 15; % geometria
17 a2 = 5*pi/180; omega = 0.967e-03;
18 E0 = 2200; Q = 3e-06; % E0 em keV e carga em uC
```

```
19 dx = 70;          Nlay = 80;          % dx em A e numero de camadas
20
21 %% Criacao de camadas
22 [depth, Ed, Ei, Si, So, Sa] = createLayers(E0, Nlay, dx, a1, a2, phi, ...
      MAT);
23
24 %% Conversao dos dados
25 [Y0, N0] = convertData(S0, Ei, Ed, Nlay, Si, So, Sa, Q, gain, offset, ...
      a1, a2, phi, omega);
26 [Y1, N1] = convertData(S1, Ei, Ed, Nlay, Si, So, Sa, Q, gain, offset, ...
      a1, a2, phi, omega);
27 [Y2, N2] = convertData(S2, Ei, Ed, Nlay, Si, So, Sa, Q, gain, offset, ...
      a1, a2, phi, omega);
28 [Y3, N3] = convertData(S3, Ei, Ed, Nlay, Si, So, Sa, Q, gain, offset, ...
      a1, a2, phi, omega);
29 [Y4, N4] = convertData(S4, Ei, Ed, Nlay, Si, So, Sa, Q, gain, offset, ...
      a1, a2, phi, omega);
30 [Y5, N5] = convertData(S5, Ei, Ed, Nlay, Si, So, Sa, Q, gain, offset, ...
      a1, a2, phi, omega);
31 N = [N0; N1; N2; N3; N4; N5];
32
33 %% Tabela com os dados
34 table = fopen([MAT, '.dat'], 'wt');
35 for lay=1:1:Nlay
36     fprintf(table, '%d\t%d\t%d\t%d\t%d\t%d\t%d\n', depth(lay), ...
      N0(lay), N1(lay), N2(lay), N3(lay), N4(lay), N5(lay));
37 end
38 fclose(table);
```

createLayers.m

```

1 function [depth, Ed, Ein, Sin, Sout, Sal] = createLayers(E0, Nlay, ...
2     dx, alpha1, alpha2, phi, MATERIAL)
3 %-----%
4 % [d, Ed, Ei Si, So, Sa]=createLayers(E0, N, dx, a1, a2, phi, MAT);%
5 %
6 % A funcao createLayers considera um experimento ERDA para medidas%
7 % de hidrogenio com feixe incidente de He+ com energia E0 (em keV)%
8 % em um material MAT a um angulo a1. O material e dividido em N
9 % camadas iguais de espessura dx (em A) ate uma espessura final d
10 % e pela "aproximacao de amostra grossa" calcula-se a perda de
11 % energia Si (em keV/A) dos atomos de He no material, assim como a
12 % perda de energia dos atomos de H recuados no material e no
13 % filtro de aluminio (So e Sa) e sua energia final Ed detetada a
14 % um angulo de recuo phi = 90 - a2.
15 %-----%
16
17 % Carregando saidas do SRIM
18 HinAl=load('stoppingpowers/HinAl.stop');
19 HeinMat=load(['stoppingpowers/Hein', MATERIAL, '.stop']);
20 HinMat=load(['stoppingpowers/Hin', MATERIAL, '.stop']);
21
22 % Fator cinematico
23 phi=phi*pi/180;
24 Min = 4; Mout = 1; K = 4*Min*Mout*(cos(phi))^2/(Min+Mout)^2;
25
26 % Parametros do filtro
27 dx2 = 150; Alth = 108900; Nlay2 = ceil(Alth/dx2);
28
29 % Inicializacao
30 depth = zeros(1,Nlay);      Ein = depth;      Eout = depth;
31 Sin = depth;                Sout = depth;   Ed = depth;
32 depth2 = zeros(1,Nlay2);    Eal = depth2;    Sal = depth2;

```

```

32
33 % Camada 1
34 fprintf('criando camadas: 1 ');
35 depth(1) = -2*dx;
36 Ein(1) = E0;
37 Sin(1) = stoppingPower(HeinMat,Ein(1)); %S em kev/A:
38 Eout(1) = Ein(1)*K;
39 Eal(1) = Eout(1); %Folha de Al para camada 1
40 Sal(1) = stoppingPower(HinAl,Eal(1));
41 depth2(1) = 0;
42
43 for lay2=2:1:ceil(Nlay2)
44     Eal(lay2) = Eal(lay2-1) - dx2*Sal(lay2-1);
45     Sal(lay2) = stoppingPower(HinAl,Eal(lay2));
46     depth2(lay2) = depth2(lay2-1)+dx2;
47 end
48
49 Ed(1) = Eal(lay2);
50
51 % Feixe incidente (camadas 2 a Nlay)
52 for lay=2:1:Nlay
53     Ein(lay) = Ein(lay-1) - (dx/sin(alpha1))*Sin(lay-1);
54     Sin(lay) = stoppingPower(HeinMat,Ein(lay));
55     depth(lay) = depth(lay-1)+dx;
56     if (abs(Ein(lay) - Ein(lay-1)) < 0.0001)
57         break
58     end
59     % Feixe de recuo
60     Eout(lay) = Ein(lay)*K;
61     Sout(lay)=stoppingPower(HinMat,Eout(lay));
62     layaux = lay; % armazena a camada
63     while (lay>2)
64         Eout(lay-1) = Eout(lay) - (dx/sin(alpha2))*Sout(lay);
65         Sout(lay) = stoppingPower(HinMat,Eout(lay));
66         lay = lay - 1;
67     end

```

```
68     lay = layaux;                                % retoma a camada
69     % Folha de aluminio
70     Eal(1) = Eout(lay);
71     Sal(1) = stoppingPower(HinAl,Eal(1));
72     depth2(1) = dx2;
73     for lay2=2:1:ceil(Nlay2)
74         Eal(lay2) = Eal(lay2-1) - dx2*Sal(lay2-1);
75         Sal(lay2) = stoppingPower(HinAl,Eal(lay2));
76         depth2(lay2) = depth2(lay2-1)+dx2;
77     end
78     Ed(lay) = Eal(lay2);
79     fprintf('%d ',lay);                          % controle
80 end
81 return
```

convertData.m

```

1 function [Y, N] = convertData(Espectro, Ein, Ed, Nlay, Sin, Sout, ...
    Sal, Q, gain, offset, alpha1, alpha2, phi, omega)
2 %-----%
3 %[Y,N]=convertData(SP,Ei,Ed,N,Si,So,Sa,Q,ganho,offset,a1,a2,phi,omega)%
4 %
5 % A funcao convertData aglomera as contagens dos canais de um espectro%
6 % SP em N camadas criadas com a funcao createLayers. Leva-se em conta %
7 % o ganho e o offset do detetor multicanais e os resultados e %
8 % parametros da funcao para se converter Y em concentracao N (at/cm2).%
9 %-----%
10
11 Espectro(1:29) = 0; % zerar primeiras linhas
12 qe = 1.60217657e-19; % constante
13 Min = 4;
14 Mout = 1;
15 K = 4*Min*Mout*(cos(phi))^2/(Min+Mout)^2; % fator cinematico
16
17 Y = zeros(1,Nlay); % inicializacao
18 Sj = Y; Seff = Y; sigma = Y; N = Y;
19 dx2 = 150; Alth = 108900; Nlay2 = ceil(Alth/dx2); % filtro
20
21 % Yield
22 for lay=1:Nlay-1
23     chmax = (Ed(lay) - offset)/gain;
24     chmin = (Ed(lay+1) - offset)/gain;
25     if (chmin>0)
26         Y(lay) = (ceil(chmin) - chmin)*Espectro(floor(chmin)) + ...
27         (chmax-floor(chmax))*Espectro(floor(chmax));
28         for j = ceil(chmin):(floor(chmax)-1)
29             Y(lay) = Y(lay) + Espectro(j);
30         end
29     end
30 end

```

```
31 end
32 Y(Nlay) = 0;
33
34 % Concentracao
35 for lay=1:Nlay
36     Sj(lay) = K*Sin(lay)/cos(pi/2 - alpha1) + Sout(lay)/cos(pi/2-alpha2);
37     Seff(lay) = Sj(lay)*(Sal(ceil(Nlay2))/Sal(1));
38     for i=3:1:lay
39         Seff(lay) = (Sout(i-1)/Sout(i))*Seff(lay);
40     end
41     sigma(lay) = crossSection(Ein(lay),phi)*1e-24; % conversao para cm2
42     N(lay) = ...
        cos(phi*pi/180)*Seff(lay)*Y(lay)/((Q/qe)*sigma(lay)*omega*gain*1e15);
43 end
44 return
```

stoppingPower.m

```
1 function S = stoppingPower(stp,E)
2 %-----%
3 %      [S]=stoppingPower(STP,E)      %
4 %                                     %
5 % A funcao stoppingPower intertopla os dados de stopping power de uma%
6 % tabela STP e calcula o valor para uma dada energia E      %
7 %-----%
8
9 S = interp1(stp(:,1),stp(:,2),E,'spline');
10 return
```

crossSection.m

```

1 function [ sigma ] = crossSection (E, theta)
2 %-----%
3 %       [sigma]=crossSection(E,THETA) %
4 % %
5 % A funcao crossSection usa o polinomio de Kim et al[+] para %
6 % calcular a secao de choque de ERDA de He em H para uma dada %
7 % energia E e um angulo de recuo THETA %
8 % %
9 % [+] Chang-Shuk Kim+(1999), Jour. Nucl. Instrum. Methods in %
10 % Physics Res., Sect.B, Vol.155, p.229 %
11 %-----%
12
13 Data = [ 10.0  0.499  -3.588  3.243  -0.537;
14          15.0  0.452  -3.438  3.229  -0.580;
15          20.0  0.367  -3.166  3.101  -0.590;
16          25.0  0.364  -3.328  3.563  -0.799;
17          30.0  0.268  -2.965  3.343  -0.720;
18          35.0  0.053  -2.025  2.398  -0.387;
19          40.0 -0.024  -1.704  2.322  -0.360];
20
21 pos = find(Data(:,1) == theta);
22
23 if (isempty(pos))
24     fprintf('\nAngle not available!\n');
25     sigma = 0;
26 else
27     E = E/1000;
28     sigma = exp( Data(pos,2) * E + Data(pos,3) + Data(pos,4) / E + ...
29                 Data(pos,5) / E^2 );
29 end
30 return

```


Referências Bibliográficas

- [1] CHU, P. K.; CHEN, J.; WANG, L.; HUANG, N. Plasma-surface modification of biomaterials. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, v. 36, n. 5, p. 143–206, 2002.
- [2] SODHI, R. Application of surface analytical and modification techniques to biomaterial research. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, v. 81, n. 3, p. 269–284, Sept. 1996.
- [3] TAKAHASHI, N. Application of ion beam irradiated eptfe to repair small vessel injuries. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, v. 257, n. 1-2, p. 114–117, Apr. 2007.
- [4] FINK, D. *Fundamentals of ion-irradiated polymers*. Springer Series in Materials Science. Springer, 2004.
- [5] LAZAROFF, M. *The crime lab: Staples forensics online textbook*. Staples High School.
- [6] LIU, H.; LI, X.; NIU, X.; ZHOU, G.; LI, P.; FAN, Y. Improved hemocompatibility and endothelialization of vascular grafts by covalent immobilization of sulfated silk fibroin on poly(lactic-co-glycolic acid) scaffolds. *Biomacromolecules*, v. 12, n. 8, p. 2914–2924, 2011.
- [7] BOWER, D. *An introduction to polymer physics*. Cambridge University Press, 2002.
- [8] FINK, D.; MÜLLER, M.; GHOSH, S.; DWIVEDI, K.; VACIK, J.; HNATOWICZ, V.; CERVENA, J.; KOBAYASHI, Y.; HIRATA, K. New ways of polymeric ion track

- characterization. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, v. 156, n. 1–4, p. 170 – 176, 1999.
- [9] TRIPATHY, S.; MISHRA, R.; DWIVEDI, K.; KHATHING, D.; GHOSH, S.; FINK, D. Proton dose-dependent modification in track etching response in some polymers. *Radiation Measurements*, v. 36, n. 1–6, p. 107 – 110, 2003. Proceedings of the 21st International Conference on Nuclear Tracks in Solids.
- [10] KNOLL, G. *Radiation detection and measurement*. John Wiley & Sons, 2010.
- [11] ZIEGLER, J. F.; ZIEGLER, M.; BIRSACK, J. {SRIM} – the stopping and range of ions in matter (2010). *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, v. 268, n. 11–12, p. 1818 – 1823, 2010. 19th International Conference on Ion Beam Analysis.
- [12] TESMER, J.; NASTASI, M. *Handbook of modern ion beam materials analysis*. Mrs Symposium Proceedings Series. Materials Research Society, 1995.
- [13] ADEL, M. E.; AMIR, O.; KALISH, R.; FELDMAN, L. C. Ion-beam-induced hydrogen release from a-c:h: A bulk molecular recombination model. *Journal of Applied Physics*, Woodbury, v. 66, n. 7, p. 3248–3251, 1989.
- [14] LEE, E. H. Ion-beam modification of polymeric materials – fundamental principles and applications. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, v. 151, n. 1–4, p. 29 – 41, 1999.
- [15] HOFFMAN, A. S. Lecture on contact angles, 2005.
- [16] KWOK, D.; NEUMANN, A. Contact angle measurement and contact angle interpretation. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 81, n. 3, p. 167 – 249, 1999.
- [17] SALVADORI, M. *Apostila: Microscopia de força atômica e tunelamento*. IFUSP, 2011.

- [18] http://en.wikipedia.org/wiki/file:atomic_force_microscope_block_diagram.svg, acessado em 24 de julho de 2013.
- [19] KOWALSKI, C. *MultiMode SPM Instruction Manual*. 2004.
- [20] WATTS, J. F.; WOLSTENHOLME, J.; WEBB, R. *Secondary ion mass spectrometry*. University of Surrey, 2012.
- [21] WATTS, J.; WOLSTENHOLME, J. *An introduction to surface analysis by xps and aes*. Wiley, 2003.
- [22] COMPOSTO, R. J.; WALTERS, R. M.; GENZER, J. Application of ion scattering techniques to characterize polymer surfaces and interfaces. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, v. 38, n. 3–4, p. 107 – 180, 2002.
- [23] TABACNIKS, M. H. *Os elementos na matéria*. Tese de Livre Docência - IFUSP, 2005.
- [24] TABACNIKS, M. H.; BARBOSA, M. D. L.; NUNES, C. C. P. Implantador de Íons - 70kV: Relatório de Instalação. Technical report, 2006.
- [25] ABURAYA, J. H. *Modificação superficial de titânio para promoção de osteointegração*. Tese de Doutorado - IFUSP, 2011.
- [26] STALDER, A. *DropSnake and LB-ADSA user manual*. École Polytechnique Fédérale de Lausanne.
- [27] A.F. STALDER; KULIK, G.; SAGE, D.; BARBIERI, L.; HOFFMANN, P. A snake-based approach to accurate determination of both contact points and contact angles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 286, n. 1-3, p. 92–103, Sept. 2006.
- [28] REINKING, L. ImageJ Basics - Biology 211 Laboratory Manual, 2007.
- [29] IONTOF-GMBH. Tof.sims 5 database.

- [30] MAYER, M. Simnra, a simulation program for the analysis of nra, rbs and erda. In: . c1999. v. 475. p. 541.
- [31] VAN ESPEN, P.; JANSSENS, K.; NOBELS, J. Axil-pc: software for the analysis of complex x-ray spectra. *Chemometrics Intell. Lab. Syst.*, Amsterdam, The Netherlands, The Netherlands, v. 1, n. 1, p. 109–114, Nov. 1986.
- [32] LUB, J.; VAN VROONHOVEN, F.; VAN LEYEN, D.; BENNINGHOVEN, A. Static secondary ion mass spectrometry analysis of polycarbonate surfaces. effect of structure and of surface modification on the spectra. *Polymer*, Oxford, v. 29, n. 6, p. 998 – 1003, 1988.
- [33] GROENEWOLD, G. S.; GRESHAM, G. L.; GIANOTTO, A. K.; AVCI, R. Contaminant characterization on hair and fiber surfaces using imaging tof-sims. p. 60–65, 1999.
- [34] LUK, S. Y.; LINETON, W.; KEANE, M.; DEARMITT, C.; ARMES, S. P. Surface composition of surfactant-stabilised polypyrrole colloids. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, v. 91, p. 905–910, 1995.
- [35] PIRET, J.; LAMONTAGNE, J.; BESTMAN-SMITH, J.; ROY, S.; GOURDE, P.; DÉSORMEAUX, A.; OMAR, R.; JUHÁSZ, J.; BERGERON, M. In vitro and in vivo evaluations of sodium lauryl sulfate and dextran sulfate as microbicides against herpes simplex and human immunodeficiency viruses. *Journal of clinical microbiology*, v. 38, n. 1, p. 110–119, 2000.
- [36] J., P.; A., D.; M.G., B. Sodium lauryl sulfate, a microbicide effective against enveloped and nonenveloped viruses. *Current Drug Targets*, v. 3, n. 1, p. 17–30, 2002.
- [37] TADDEI, P.; AROSIO, C.; MONTI, P.; TSUKADA, M.; ARAI, T.; FREDDI, G. Chemical and physical properties of sulfated silk fabrics. *Biomacromolecules*, v. 8, n. 4, p. 1200–1208, 2007.

- [38] MEDARD, N.; POLEUNIS, C.; EYNDE, X. V.; BERTRAND, P. Characterization of additives at polymer surfaces by tof-sims. *Surface and Interface Analysis*, v. 34, n. 1, p. 565–569, 2002.
- [39] MCLAFFERTY, F.; TUREČEK, F. *Interpretation of mass spectra*. Organic chemistry series. University Science Books, 1993.
- [40] BEAMSON, G.; BRIGGS, D. *High resolution xps of organic polymers: The scienta esca300 database*. Wiley, 1992.
- [41] MEDNIKAROV, B.; SPASOV, G.; BABEVA, T.; PIROV, J.; SAHATCHIEVA, M.; POPOVA, C.; KULISCHA, W. Optical properties of diamond-like carbon and nanocrystalline diamond films. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, v. 7, n. 3, p. 1407–1413, 2005.
- [42] MATLAB. *version r2009a*. Natick, Massachusetts: The MathWorks Inc., 2009.
- [43] FROJMOVIC, M. M.; MILTON, J. G. Human platelet size, shape, and related functions in health and disease. *Physiol Rev*, v. 62, n. 1, p. 185–261, 1982.
- [44] POPOK, V.; AZARKO, I.; KHAIBULLIN, R.; STEPANOV, A.; HNATOWICZ, V.; MACKOVA, A.; PRASALOVICH, S. Radiation-induced change of polyimide properties under high-fluence and high ion current density implantation. *Applied Physics A*, Berlin, v. 78, n. 7, p. 1067–1072, 2004.
- [45] LEE, C. Y.; KIL, J. K. Hydrophilic property by contact angle change of ion implanted polycarbonate. *The Review of scientific instruments*, v. 79, n. 2 Pt 2, p. 02C508, Feb. 2008.
- [46] TAHIR, N.; KIM, V.; LAMOUR, E.; LOMONOSOV, I.; A.R. PIRIZ; ROZET, J.; STÖHLKER, T.; SULTANOV, V.; VERNHET, D. Two-dimensional thermal simulations of an aluminum beam stripper for experiments at SPIRAL2. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, v. 276, p. 66–69, Apr. 2012.

[47] MATHEMATICA. *version 9.0*. Champaign, Illinois: Wolfram Research, Inc., 2012.

[48] Ibandl database, <http://www-nds.iaea.org/ibandl/>.