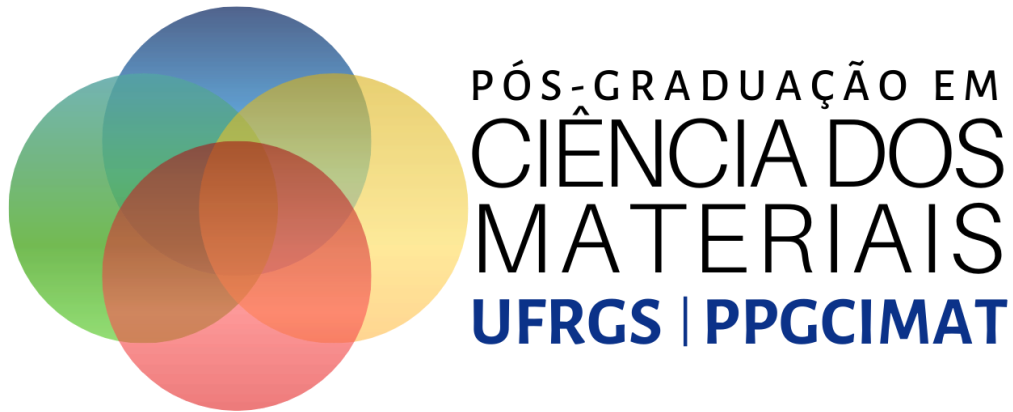


Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais



**MICROESTRUTURAÇÃO DE POLITETRAFLUORETILENO (PTFE)
POR FEIXES DE PRÓTONS**

Deiverti de Vila Bauer

Dissertação de Mestrado

Porto Alegre, Novembro de 2019.

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

**MICROESTRUTURAÇÃO DE POLITETRAFLUORETILENO (PTFE)
POR FEIXES DE PRÓTONS**

Deiverti de Vila Bauer

Dissertação realizada sob orientação do Prof. Dr. Johnny Ferraz Dias e co-orientação da Dra. Cláudia Telles de Souza, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre, Novembro de 2019.

DEDICATÓRIA

Dedico à minha família esta produção, por ser a principal responsável por eu ser quem sou;

À Marilene de Vila Bauer, minha mãe, dedico este trabalho pela mulher guerreira e de fibra que é;

Ao Manoel Scheffer Bauer, meu pai, dedico este trabalho por ser grande incentivador;

Ao Anderson de Vila Bauer, meu irmão, dedico este trabalho por todas as coisas boas que me ensinou.

AGRADECIMENTOS

As razões pelas quais uma pessoa é feliz são tantas, mas acredito que muitas delas venham das conquistas, do sentimento de satisfação das realizações pessoais, e, portanto, não pode ser avaliada baseando-se em aparências. Ser cientista é o sonho de muitas crianças curiosas e motivadas a explorar o mundo. No instante momento em que a criança se sente capaz de aprender, ela não irá restringir a sua curiosidade, tampouco se impedir de exercitar a imaginação, buscando e escolhendo a melhor solução. Entretanto, à medida em que ela ganha autoconfiança para escolher e seguir suas próprias motivações, em um caminho de aprendizagem, depara-se com uma realidade mais dura do que a idealizada.

Sou uma dentre muitas pessoas que busca constantemente ampliar o círculo de amigos e inclui as mais diferentes personalidades e níveis sociais. Desde cedo, a realidade me fez aprender a encarar “as porradas” como quem recebe beijos, a demonstrar mais gentileza ao invés de certeza e ter uma postura de busca constante por conhecimento. Esta é minha doutrina, que me faz ser alguém instigado a adorar coisas inovadoras, o tempo todo, e ter prazer em aprender para crescer. Tenho a percepção da importância de buscar conhecimento, pois este proporciona um universo de possibilidades, de situações novas, faz com que se esteja sempre conectado com o mundo e permite mudar a história de vida de quem aprende.

Faço parte de uma geração de jovens em “movimento”, que acredita no potencial da educação, da ciência, da tecnologia e da inovação para fazer desse mundo um lugar melhor. Venho de uma cidade onde sempre tem uma praça, um jardim ou um banquinho de baixo de uma árvore, no interior do estado do Rio Grande do Sul. E quando chega o silêncio das noites do Sertão, ele traz inúmeros benefícios, entre os quais a tranquilidade pela aquietação da mente e a sensação de bem-estar.

Enquanto muitos podem, a realidade me exige conseguir. Tive coragem e iniciativa própria em seguir a trajetória, porque a mente inquieta tem interesses amplos. Ingressei em uma universidade pública, gratuita, como é a Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), a qual tem a tradição em demonstrar qualidade e excelência na educação superior. Durante minha passagem, a situação

de vulnerabilidade social, econômica e a falta de políticas de assistência e permanência estudantil não foram capazes de me amedrontar. A perseverança foi o instrumento facilitador e decisivo para seguir a trajetória e transformar meus desafios e obstáculos em possibilidades e oportunidades. Passei a adquirir identidade própria, conheci a cultura universal e um pouco da ciência, para criar e divulgar o saber.

Sou o filho que superou as expectativas da sociedade. Passei a ser o primeiro da minha família a completar o ensino superior. É algo que me deixa lisonjeado e muito à vontade em expressar, nestas primeiras páginas: o papel simbólico imensurável que carrego na história da minha vida. Sou o filho de Marilene de Vila Bauer e Manoel Scheffer Bauer, Bacharel em Física, orientado para o futuro e, agora, responsável por fazer uma quebra na história da família, a oportunidade de uma nova titulação acadêmica: a pós-graduação.

Agradeço à UFRGS pelo seu empenho, compromisso social e pelos seus centros de graduação e pós-graduação. Em especial, ao Instituto de Física da universidade, por manter e oferecer em seu quadro professores e pesquisadores talentosos. Agradeço pela oportunidade de praticar, em conjunto com docentes, de vasta experiência e sólida formação em exatas, e técnicos administrativos, as atividades de ensino, pesquisa e extensão.

Agradeço à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) por fomentar a pesquisa científica de minha autoria. E também ao programa de pós-graduação em Ciências dos Materiais da UFRGS por oferecer uma abordagem multidisciplinar.

A concepção desta dissertação de mestrado não teria sido possível sem o estímulo e empenho de diversas pessoas. Quero, diante disso, expressar minha gratidão ao professor e orientador Dr. Johnny Ferraz Dias por ter me dado oportunidade em expandir meu aprendizado. Agradeço-o também pela participação no meu processo de formação crítica e científica, da graduação à pós-graduação, e por me ensinar a não ter medo de inovar. À pesquisadora e coorientadora, Dra. Cláudia Telles de Souza, agradeço pelo apoio e encorajamento contínuo na pesquisa, em novas ideias e na sabedoria compartilhada durante e após seu doutorado.

Agradeço também ao professor Dr. Lívio Amaral pela habilidade didática, atenção aos detalhes e, principalmente, por me estimular a buscar e responder mais perguntas a respeito desse trabalho. À professora Dra. Carla Eliete Iochims dos Santos, agradeço pela ajuda na compra das minhas amostras. À pesquisadora Dra. Rafaela Debastiani, agradeço pelas dicas de inglês e disponibilidade em trazer mais amostras para possível continuidade dessa pesquisa. Um exemplo de pessoa rica é a Rafaela, tranquila, ela tem obsessão pelo desafio científico e sabe das razões por que comprar online é muito melhor para seu bolso.

Agradeço aos engenheiros, técnicos e alunos do Laboratório de Implantação Iônica (LII), Paulo Roberto Kovalick, Clodomiro Grava Castello, Agostinho Bulla, Marcelo Cavagnolli e Eduardo Ribeiro dos Santos, pessoas com as quais tive o prazer de conviver desde a minha iniciação científica, pela contribuição profissional, e pelas boas conversas e risadas. Também agradeço ao engenheiro Leandro Tedesco Rossatto pela atenção e imensa paciência que teve nos dias de microfexie. Ao Paulo Borba (in memoriam), que era responsável pela operação e manutenção do acelerador Tandetron no LII, agradeço.

Aos alunos Fabrício Norberto Rocha Witt, Hamilton Gabriel Azevedo de Paula e demais técnicos do Centro de Microscopia e Microanálise (CMM) da UFRGS, agradeço pela atenção e presteza no atendimento das medidas de microscopia.

Agradeço à Casa do Estudante das Faculdades de Agronomia e Veterinária (CEFAV) - UFRGS por compartilhar novas vivências, repletas de histórias, tradições e identidades peculiares. Agradeço, principalmente, por ter me dado subsídios para a ascensão profissional. Aos amigos e moradores dessa casa, também agradeço. O convívio me trouxe uma contribuição pessoal muito valiosa em termos de experiência e aprendizado, o que me exigiu uma postura mais madura e uma boa dose de disciplina e autonomia.

Agradeço aos membros da banca examinadora, pelo interesse e disponibilidade.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	9
LISTA DE ABREVIACÕES	12
LISTA DE TABELAS.....	14
RESUMO.....	15
ABSTRACT	17
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	18
CAPÍTULO 2 - OBJETIVOS.....	21
2.1 GERAIS.....	21
2.2 ESPECÍFICOS.....	21
CAPÍTULO 3 - METODOLOGIA, CONSIDERAÇÕES EXPERIMENTAIS E TEÓRICAS.....	22
3.1 METODOLOGIA.....	22
3.2 CONSIDERAÇÕES EXPERIMENTAIS.....	22
3.2.1 ACELERADOR TANDETRON DO LII.....	22
3.2.1.1 FONTE DE NS.....	23
3.2.1.2 SISTEMA DE SELEÇÃO DE MASSAS.....	23
3.2.1.3 UNIDADE DE ACELERAÇÃO.....	24
3.2.2 MICROFEIXE DE NS	25
3.2.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	27
3.2.4 EMISSÃO DE RAIOS X POR INDUÇÃO DE PARTÍCULAS (PIXE)	29
3.3 CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS.....	30
3.3.1 POLITETRAFLUORETILENO (PTFE)	30
3.3.1.1 APLICAÇÃO DO PTFE MICROESTRUTURADO	31
3.3.2 INTERAÇÃO DE NS NA MATÉRIA.....	32
3.3.3 EFEITO DOS PRÓTONS DE ALTA ENERGIA NO PTFE	34
3.3.4 LITOGRAFIA.....	35
3.3.5 ETCHING QUÍMICO, ULTRASSOM E CAVITAÇÃO.....	37
3.3.5.1 ETCHING QUÍMICO	37
3.3.5.2 ULTRASSOM	37
3.3.5.3 CAVITAÇÃO.....	38

CAPÍTULO 4 - AS CONDIÇÕES DO EXPERIMENTO.....	42
4.1. AMOSTRA	42
4.2. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DE IRRADIAÇÃO.....	42
4.3. A LINHA DE MICROFEIXE DE ÍONS.....	43
4.4. A CÂMARA DE IRRADIAÇÃO	43
4.5. O PORTA-AMOSTRA	45
4.6. A DETERMINAÇÃO DO TAMANHO DO FEIXE	46
4.7. RELAÇÃO Q PULSE, CARGA TOTAL E DOSE	47
4.8. PADRÃO DE ESTRUTURAÇÃO	47
4.9. CONDIÇÕES DE ATAQUE QUÍMICO	48
CAPÍTULO 5 - RESULTADOS E DISCUSSÕES	50
CONCLUSÃO E PERSPECTIVA	69
REFERÊNCIAS.....	70

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1: Esquema do acelerador de íons do LII (IF-UFRGS). Fonte geradora de íons, sistema de seleção de massas, unidade de aceleração, sistema de deflexão e focalização e as linhas PIXE, μ -feixe, implantação, RBS e MEV-SIMS. 23
- Figura 2: Partícula de carga q , ionizada negativamente, e massa m se movimentando em um plano. O campo magnético está orientado para dentro da página e a força F é perpendicular a V e a B24
- Figura 3: Esquema ilustra o interior da unidade de aceleração do Tandetron, contendo a região de baixa energia (LE) e alta energia (HE). Os íons negativos q - trocarão de carga, podendo assumir diversos estados de carga dependendo do íon em questão [adaptado de [1]].25
- Figura 4: Ilustração de dois quadrupolos magnéticos e a atuação do campo magnético na focalização de íons. O primeiro quadrupolo (a-b) está defasado do segundo quadrupolo (c-d) de 45° . Em a) o feixe de íons positivos está saindo do plano da página. Em (b) pode ser vista a ação das forças magnéticas sobre o feixe. Em (c) o feixe adentra o segundo quadrupolo, estando sujeito as mesmas forças, mas em sentidos contrários ao primeiro. O resultado final é mostrado em d). [adaptado em [2]].26
- Figura 5: Esquema do sistema de microfeixe de íons do LII. A fenda-objeto é responsável pela primeira redução do feixe. A fenda-imagem corta o halo do feixe, enquanto as lentes magnéticas diminuem e focalizam o feixe [Adaptado de [2]]. 27
- Figura 6: O filamento, os detectores de elétrons secundários e retroespalhados, as lentes P1 e P3, bem como o sistema de varredura (A) e a origem dos sinais emitidos pela amostra (B).28
- Figura 7: Espectro da contagem de fótons de raio X e energia (KeV) do elemento Cu obtido na linha de microfeixe de íons. 29
- Figura 8: Ligações entre átomos de flúor e de carbono do teflon. (A) unidade repetida; (B) estrutura linear do teflon, com seus átomos de carbono em vermelho e de flúor em azul. 30
- Figura 9: Ângulo de impacto α formado entre o feixe de íons e a superfície do material, alcance R e diâmetro d da trajetória de danos [adaptado de [3]]. 32
- Figura 10: (A) Esquemática de um íon incidente em material sólido; (B) o surgimento de corrente elétrica devido à cascata eletrônica; (C) colisão e reorganização dos núcleos atômicos no material. Adaptado de [3]. 33
- Figura 11: Interior do PTFE possuindo de 93% a 98% de região cristalina, quando irradiado com feixes de prótons, mostrando o centro de emissão (A) e a colisão dos elétrons secundários (B). 34
- Figura 12: (A) Irradiação dos feixes de prótons. (B) Cisão das ligações e formação de *cross-linking*. (C) Concentração dessas ligações em materiais *positive resist* e *negative resist* na formação das microestruturas pós-irradiação e *etching*. 36

Figura 13: Irradiação com ultrassom. Material não perturbado (A); ondas longitudinais (B); ondas transversais (C).	38
Figura 14: Efeito da pressão sobre os gases ou vapores na interface porosa de uma partícula sólida e suspensa em meio aquoso. (A) Compressão (pressão positiva) nas proximidades de um poro. (B) Expansão (pressão negativa) nesse mesmo poro.	39
Figura 15: (A) Diagrama de nucleação a cavitação nas proximidades de um poro. (B) Expansão da cavidade. (C) separação da partícula. (D) Permanência de um núcleo de gás ou vapor.	40
Figura 16: Uma onda sonora periódica (A) e sua respectiva representação em termos dos ciclos de oscilações de compressão (pressão positiva) e expansão (pressão negativa) do líquido (B). Em (C) e (D) são mostradas as variações do raio das bolhas em função do tempo.	41
Figura 17 Representação do arranjo das lentes magnéticas e do sistema de varredura da linha de microfexa da Oxford Microbeam LTDA ®. [adaptado de 3].	43
Figura 18: Imagem da câmara de irradiação da linha de microfexa de íons do LII.	44
Figura 19: Representação do interior da câmara de irradiação e a posição dos detectores μ -RBS, μ -NRA, STM off-axis, STIM on-axis e o detector de raios X (PIXE). [adaptado em [2], [4].	45
Figura 20: Desenho do porta-amostra com grades de cobre, quartzo e YAG fixados no mesmo. Também pode ser visto o local onde as amostras são posicionadas. [adaptado em [2], [4]]	46
Figura 21: Fotografia da varredura da grade de cobre de 2000 mesh, configurado na forma de “L” invertido. A mesma fotografia também mostra o pico representativo da passagem do feixe pelas barras da grade.	47
Figura 22: Desenho padrão em formato bitmap monocromático utilizado durante o processo de irradiação.	48
Figura 23: Sistema de limpeza das amostras irradiadas com microfexa iônico. A e B: entrada e saída de água; C: meio de propagação do ultrassom; D: fonte geradora das ondas; E e F: sensor de temperatura e termopar; G: o computador.	49
Figura 24: Imagens de MEV mostrando resultados gerais dos efeitos da irradiação do PTFE com prótons de 2,2 MeV para diversas doses. A espessura do PTFE é de 2 milímetros. (A): amostras somente irradiadas. (B), (C) e (D): amostras irradiadas e tratadas com água destilada sem agitação, com agitação magnética e com agitação por ultrassom, respectivamente. (E), (F) e (G): amostras irradiadas e tratadas com NaOH sem agitação, com agitação magnética e com agitação por ultrassom, respectivamente. (H): padrão de irradiação.	51
Figura 25: Detalhes de microestruturas irradiadas, sem <i>etching</i> pós-irradiação. (A): dose de $1 \times 10^{15} \text{ H}^+/\text{cm}^2$. (B): dose de $6 \times 10^{14} \text{ H}^+/\text{cm}^2$	53
Figura 26: Detalhes de microestruturas irradiadas, $1 \times 10^{15} \text{ H}^+/\text{cm}^2$, referente ao <i>etching</i> pós-irradiação, sem agitação, com água (A) e NaOH (B).	55

- Figura 27: Detalhes de microestruturas irradiadas, $1 \times 10^{15} \text{ H}^+ / \text{cm}^2$, referente ao etching pós-irradiação, com NaOH sem agitação (A) e NaOH com agitação (B). 56**
- Figura 28: Detalhes de microestruturas irradiadas e tratadas com água destilada e com agitação através de ultrassom. (A), (B): dose de $1 \times 10^{15} \text{ H}^+ / \text{cm}^2$. (D), (E) e (F): dose de $6 \times 10^{14} \text{ H}^+ / \text{cm}^2$. (C): padrão de irradiação.....58**
- Figura 29: Detalhes de estruturas fabricadas com doses de $1 \times 10^{15} \text{ H}^+ / \text{cm}^2$. (A): irradiação sem *etching* pós-irradiação. (B) irradiação com *etching* e ultrassom. 60**
- Figura 30: Microestruturas reproduzidas conforme desenho bidimensional (H) em PTFE de 2 mm de espessura e irradiadas com uma dose de $1 \times 10^{15} \text{ H}^+ / \text{cm}^2$. (A): regiões modificadas pelo feixe. (B) imersão em água sem agitação. (C): imersão em água com agitação magnética constante. (D): imersão em água com ultrassom. (E): imersão em NaOH sem agitação. (F): imersão em NaOH com agitação magnética constante. (G): imersão em NaOH com ultrassom. .. 62**
- Figura 31: PTFE irradiado com feixe de prótons com dose de $1 \times 10^{15} \text{ H}^+ / \text{cm}^2$ conforme a figura bidimensional (E). O tratamento pós-irradiação consistiu em mergulhar as microestruturas em água destilada mantida à 60° C e mantida sob agitação ultrassônica a 40 kHz durante 5 minutos.63**
- Figura 32: Média da fração entre largura e comprimento das microestruturas fabricadas. (A): estruturas após a irradiação. (B): imersão em água sem agitação. (C): imersão em água com agitação magnética. (D): imersão em água com ultrassom. (E): imersão em NaOH sem agitação. (F): imersão em NaOH com agitação magnética. (G): imersão em NaOH com ultrassom. 64**
- Figura 33: Simulação da perda de energia (em $\text{eV}/\text{Å}$) de prótons de 2,2 MeV em PTFE. (A): simulação da perda de energia. (B): simulação das trajetórias das partículas. As simulações foram realizadas com o programa TRIM [5]. 66**
- Figura 34: Microestruturas em filmes de teflon de $25 \mu\text{m}$ de espessura. (A): estruturas irradiadas com prótons de 2,2 MeV. (B): estruturas submetidas à meio aquoso com ultrassom. (C): padrão das microestruturas.68**

LISTA DE ABREVIACOES

H	Hidrogênio
cm ²	Centímetros quadrados
MeV	Mega elétronvolt
e ⁻	Elétrons
NaOH	Hidróxido de sódio
PTFE	Politetrafluoretileno
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
PBW	<i>Proton beam Writing</i>
PIXE	<i>Particle-Induced X-Ray Emission</i>
RBS	<i>Rutherford Backscattering Spectrometry</i>
MEV-SIMS	<i>MeV Secondary Ion Mass Spectrometry</i>
STIM	<i>Scanning Transmission Ion Microscopy</i>
NRA	<i>Nuclear Reaction Analysis</i>
TiH	Hidreto de titânio
F	Módulo da força (N)
q	Carga elétrica (C)
V	Módulo da velocidade (m/s)
B	Módulo do campo magnético (T)
F	Vetor força (N)
B	Vetor campo magnético (T)
V	Vetor velocidade (m/s)
m	Massa (kg)
μ	Micro
α	Alfa
R	Raio de alcance
d	Espessura de danos
SRIM	<i>Stopping and Range of Ions in Matter</i>
u	Unidade de massa atômica
CO	Monóxido de carbono
CO ₂	Dióxido de carbono
HF	Ácido fluorídrico
P _A	Amplitude sonora máxima

t	Tempo (s)
T	Temperatura do líquido (°C)
$ V_0 $	Módulo da velocidade do som no ar seco
$ V $	Módulo da velocidade do ultrassom
SDD	<i>Silicon Detector Drift</i>
Q	Carga total
N_a	Múltiplo de Q_{pulse}
Q_{pulse}	Unidade de deposição de carga
N_{pixel}	Número de pixel
OMDAQ	Software de aquisição de dados [6]
T_{pixel}	Tamanho nominal do pixel
eV	Elétron-volt
Å	Angstrom
M	Massa molar
kHz	Quilo hertz
°C	Graus Celsius
YAG	Granada de ítrio e alumínio
mesh	Unidade de abertura
nm	Nanômetro
m	Metro
LII	Laboratório de Implantação Iônica
keV	Quilo elétron Volt
N	Nitrogênio
PMM	Polimetil-metacrilato
PET	Poli(tereftalato de etileno)
P.A	Pro Análise
ϕ	Ângulo 90°
λ	Comprimento de onda

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Teflon apenas irradiado $1 \times 10^{15} \text{ H}^+/\text{cm}^2$	72
Tabela 2: Teflon irradiado com $1 \times 10^{15} \text{ H}^+/\text{cm}^2$ e mantido mergulhado posteriormente em água sem agitação, 5 minutos, 60° C	72
Tabela 3: Teflon irradiado com $1 \times 10^{15} \text{ H}^+/\text{cm}^2$ e mantido posteriormente mergulhado em água sob agitação magnética, 5 minutos, 60° C	73
Tabela 4: Teflon irradiado com $1 \times 10^{15} \text{ H}^+/\text{cm}^2$ e mantido posteriormente mergulhado em água sob agitação ultrassônica, 5 minutos, 60° C	73
Tabela 5: Teflon irradiado com $1 \times 10^{15} \text{ H}^+/\text{cm}^2$ e mantido posteriormente mergulho em solução de NaOH sem agitação, 5 minutos, 60° C	74
Tabela 6: Teflon irradiado com $1 \times 10^{15} \text{ H}^+/\text{cm}^2$ e mantido posteriormente mergulhado em solução de NaOH sob agitação magnética, 5 minutos, 60° C	74
Tabela 7: Teflon irradiado com $1 \times 10^{15} \text{ H}^+/\text{cm}^2$ e mantido posteriormente mergulhado em solução de NaOH sob agitação ultrassônica, 5 minutos, 60° C	75

RESUMO

O presente trabalho refere-se ao processo de estruturação de politetrafluoretileno (PTFE), através do microfeixe iônico, para possível desenvolvimento de biossensores moleculares, membranas estruturadas e dispositivos óptico-eletrônicos. O procedimento para a fabricação de estruturas com microfeixe de íons consiste, basicamente, na incidência de feixes de íons focalizados altamente energéticos e de dimensões micrométricas no material a ser estruturado. As regiões sensibilizadas pelo feixe são tratadas por processos químicos ou físicos.

O desenvolvimento desse trabalho foi realizado junto à linha de microfeixe de íons pertencente ao Laboratório de Implantação Iônica, vinculado ao Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. A fabricação dessas microestruturas ocorreu através da irradiação de PTFE com íons H^+ de 2,2 MeV. A dimensão do feixe de prótons foi de aproximadamente $3,5 \times 3,5 \mu m^2$, enquanto que a dose variou entre 6×10^{13} e $1 \times 10^{15} H^+/cm^2$. Duas espessuras distintas de polímero foram utilizadas nos experimentos: 25 μm e 2 mm.

Após o processo de irradiação, dois processos de remoção das regiões modificadas foram investigados para a revelação das microestruturas no PTFE. No primeiro processo, as amostras foram mantidas imersas em solução alcalina de hidróxido de sódio 6M (NaOH Merck 99% P.A), durante 5 min, a uma temperatura constante de 60 °C. Durante este tempo, a solução foi mantida sob agitação magnética constante. Alternativamente à agitação magnética, utilizou-se a aplicação de ondas ultrassônicas no meio líquido. No segundo processo, a solução alcalina foi substituída por água destilada, mantendo-se todos os outros parâmetros de processo.

As estruturas criadas através da remoção dessas regiões modificadas pela incidência do microfeixe de íons foram caracterizadas através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Os resultados mostram que a microestruturação do PTFE produz estruturas bem definidas após o tratamento químico com NaOH. O tratamento das amostras somente com ultrassom em água destilada também produziu resultados satisfatórios, permitindo obter microestruturas com boa razão de aspecto. Esse

processo apresenta-se, portanto, como um método alternativo ao processo de corrosão química para o polímero em questão.

ABSTRACT

The present work deals with the micropatterning of polytetrafluoroethylene (PTFE) using the ion microprobe technique. This kind of study can foster new developments for the production of biosensors, patterned membranes and other electronic devices.

The production of microstructures consists on the irradiation of polymers with energetic focused ion beams. The irradiated regions of the polymer are then removed through chemical or physical processes. The development of this work was carried out at the ion microprobe station of the Ion Implantation Laboratory (Institute of Physics – Federal University of Rio Grande do Sul). The fabrication of these microstructures employed 2.2 MeV proton beams with fluences ranging from 6×10^{13} up to 1×10^{15} H^+/cm^2 . The beam spot size was about $3.5 \times 3.5 \mu\text{m}^2$. Two different polymer thickness were used in the experiments, namely 25 μm and 2 mm.

Right after the irradiation process, the PTFE is immersed either in 6M sodium hydroxide solution (NaOH Merck 99% P.A), or in distilled water for 5 minutes. The temperature was 60° C and was kept constant throughout the immersion bath. The solution and the water were submitted to magnetic stirring and ultrasonic waves.

The microstructures obtained through the removal of the regions modified by the incidence of the proton beam were characterized by scanning electron microscopy (SEM).

The results show that the patterning of the polymer with proton beams leads to microstructures relatively well defined after the immersion treatment with NaOH under magnetic stirring and ultrasonic waves. Moreover, the use of distilled water with ultrasonic waves produced positive results concerning the micropatterning of PTFE. This process is therefore presented as an alternative method to the chemical etching process for the polymers in question.

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

Polímeros como o polimetilmetacrilato (PMMA), policarbonato (PC) e polietileno tereftalato (PET) são materiais bastante promissores em áreas de Física, Química e Engenharias, como também no âmbito das Ciências da Vida e dos Materiais, uma vez que apresentam uma vasta gama de propriedades físico-químicas. [1], [2], [7] A modificação de tais polímeros tem sido estudada para o desenvolvimento de diversos tipos de materiais, dentre os quais destacam-se biossensores moleculares, membranas estruturadas e até dispositivos óptico-eletrônicos. [2], [8]

Dentre as diversas formas de modificação de materiais, existem técnicas envolvendo processos químicos e físicos. Dentre os processos físicos, os litográficos apresentam uma alternativa bastante interessante, podendo atender as mais diversas formas de estruturação.

Uma técnica litográfica é a *Proton Beam Writing (PBW)*, que permite estruturar padrões complexos usando feixes de prótons, para modificação de materiais [9]. Essa técnica produz microestruturas com paredes verticais, com baixa rugosidade em materiais. Tem sido muito estudada e mostrou-se uma ferramenta útil para desenhar estruturas micrométricas em duas e três dimensões altamente organizadas e espaçadas, com elevada razão de aspecto. [2], [9] Na maioria dos casos, posteriormente à irradiação, utiliza-se processo químico para revelação das microestruturas. O contato do polímero irradiado com solução química, em geral, corrosiva, promove a remoção preferencial das regiões do material que foram danificadas pela passagem do feixe de prótons.

Uma linha de pesquisa atual que tem despertado interesse crescente refere-se à microestruturação em politetrafluoretileno (PTFE), também conhecido como teflon. As aplicações para o PTFE são múltiplas, uma vez que este material tem boas propriedades térmicas, é biocompatível e tem sido fonte de várias inovações em segmentos da indústria eletrônica, fotônica e da biomedicina. [7], [10], [11], [12] Além disso, o PTFE também é reconhecido por ser hidrofóbico e inerte. [10], [11], [12]

Diante da potencialidade tecnológica que o PTFE oferece, o teflon microestruturado garante ainda mais possibilidades para sua utilização em diversas áreas, podendo ser útil no cultivo de células, uma vez que elas podem se fixar e se espalhar entre o topo e o vale das saliências microestruturadas. [11], [12], [13] Nesse caso, é importante a busca de maneiras rápidas de produzir micro e nanoestruturas nesse material. Porém, a tentativa de melhorar suas propriedades e explorar maneiras de estruturação, por meio de um processo litográfico, segue sendo um desafio. Esse material é de difícil microestruturação através, por exemplo, da sua irradiação com partículas carregadas. [14] Assim, técnicas litográficas tornam-se pouco aplicáveis em PTFE. O teflon é fluorocarbono e parte da dificuldade de estruturação é consequência das suas múltiplas ligações fortes entre carbono e flúor. Apesar disso, tem sido relatada a produção de microestruturas pela mudança morfológica no interior do teflon, utilizando radiação síncrotron ou mesmo feixes de íons. [12], [14], [15]

Com relação à estruturação de PTFE utilizando partículas carregadas, prótons têm sido a melhor solução quando comparado, por exemplo, com a irradiação do polímero com elétrons, uma vez que os prótons são mais massivos e têm maior capacidade de penetração e modificação em materiais. Os prótons energéticos penetram no material, com perda de energia mínima na superfície e grande deposição no final da sua trajetória. A penetração dos feixes de prótons no material induz a formação de proeminências porosas, causadas pelo aumento localizado da temperatura, expansão e ejeção do material. [12], [16], [17] A resposta do PTFE à irradiação iônica está na sua decomposição em produtos gasosos.

Uma alternativa para superar a dificuldade de estruturação do teflon sem uso de tratamento químico pode ser a combinação da escrita direta por feixe de prótons com processo térmico pós-irradiação. Essa técnica tem demonstrado melhorias na rugosidade superficial do teflon após o tratamento térmico. [14], [18] No entanto, ela leva ao aumento de volume e expansão da superfície, causados pelo acúmulo de gás no interior do PTFE. [14]

Os métodos alternativos na microfabricação desse material são poucos e limitados, não substituem ainda a necessidade de ataque químico ou *etching*. Por ser inerte, o teflon não é muito sucessível ao ataque na obtenção de microestruturas com elevada razão de aspecto.

O objetivo do presente trabalho foi desenvolver um processo de microestruturação do teflon utilizando a técnica de microfeixe de prótons. A microestruturação através da litografia por feixes de prótons necessita do uso de aceleradores de íons para fornecer prótons com energias da ordem de milhões de elétrons-volt, além de um sistema de focalização, que permite obter feixes de dimensões micrométricas. Para isto, foi desenvolvido no Laboratório de Implantação Iônica (LII) do Instituto de Física (IF) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). O laboratório conta com um acelerador de íons tipo Tandetron de 3 MeV de tensão de terminal.

Particle-Induced X-Ray Emission (PIXE), Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS) e MEV Secondary Ion Mass Spectrometry (MEV-SIMS) são exemplos de técnicas baseadas em feixe de íons, disponíveis nesse laboratório, capazes de caracterizar materiais sob o ponto de vista composicional e estrutural. Em especial, o laboratório possui uma linha de microfeixe de íons, na qual há possibilidade de caracterizar materiais com as técnicas *micro-PIXE, micro-RBS, STIM (Scanning Transmission Ion Microscopy) e micro-NRA (Nuclear Reaction Analysis)*, e modificar e estruturar materiais com a técnica de *PBW (Proton Beam Writing)*.

CAPÍTULO 2 - OBJETIVOS

2.1 GERAIS

O principal objetivo desta pesquisa foi avaliar o uso da técnica de irradiação e o processo de microestruturação do teflon utilizando feixes de H^+ .

2.2 ESPECÍFICOS

- Desenvolver e otimizar uma sistemática de estruturação do PTFE utilizando feixes de H^+ ;
- Estudar formas de revelação das microestruturas em processos pós-irradiação;
- Estudar a influência da utilização de ondas ultrassônicas em solução de NaOH e água destilada na produção de microestruturas obtidas pela irradiação de PTFE com íons H^+ ;
- Caracterizar as estruturas obtidas através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);

CAPÍTULO 3 - METODOLOGIA, CONSIDERAÇÕES EXPERIMENTAIS E TEÓRICAS

3.1 METODOLOGIA

A fabricação das microestruturas no teflon foi realizada através da incidência de feixes de íons rápidos de dimensões micrométricas oriundos do acelerador Tandetron do Laboratório de Implantação Iônica. Graças ao sistema de varredura disponível na linha experimental de microfeixe iônico, foram desenhados padrões em formato de linhas no PTFE.

Após o processo de irradiação, as amostras foram então submergidas em água destilada e em solução de hidróxido de sódio 6M preparada em condições de agitação magnética e ultrassom. A caracterização das microestruturas, por sua vez, se deu pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

A seguir, serão discutidos os princípios fundamentais experimentais e teóricos envolvidos no presente trabalho.

3.2 CONSIDERAÇÕES EXPERIMENTAIS

3.2.1 ACELERADOR TANDETRON DO LII

Dentre os tipos de aceleradores, o Tandetron é um acelerador linear eletrostático, tal como o que se encontra no Laboratório de Implantação Iônica (LII) (IF-UFRGS). A sua configuração consiste em duas fontes de íons (*sputtering* e *duoplasmatron*), um sistema de seleção de massas, a unidade de aceleração e um sistema de deflexão e focalização. A Figura 1 representa um esquema deste acelerador, a fonte de íons, o sistema de seleção de massas, a unidade de aceleração, bem como seu sistema de deflexão e focalização com as linhas PIXE, μ -feixe, implantação, RBS e MEV-SIMS. Na sequência é apresentada uma breve descrição dos principais componentes do acelerador.

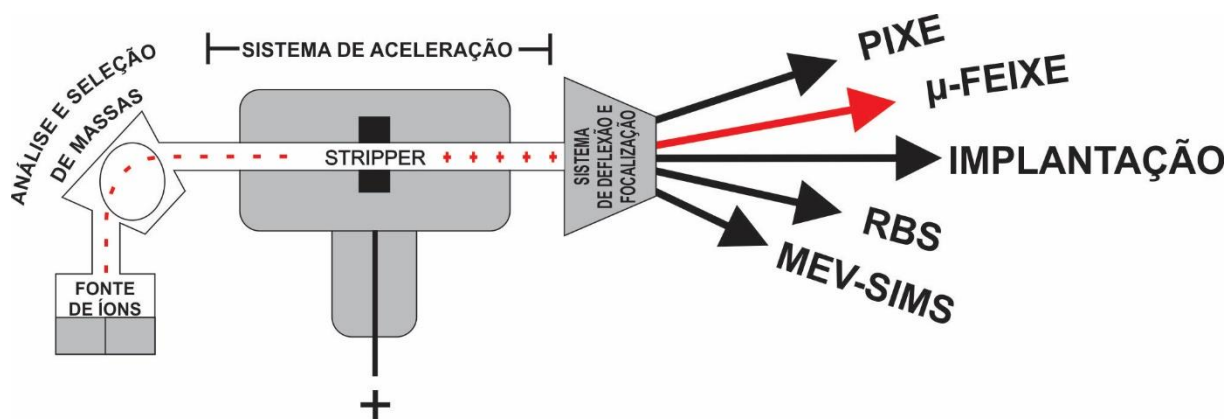


Figura 1: Esquema do acelerador de íons do LII (IF-UFRGS). Fonte geradora de íons, sistema de seleção de massas, unidade de aceleração, sistema de deflexão e focalização e as linhas PIXE, μ -feixe, implantação, RBS e MEV-SIMS.

3.2.1.1 FONTE DE ÍONS

A produção dos feixes de íons necessita de uma fonte geradora. No caso do acelerador Tandatron do LII, duas fontes de íons negativos estão disponíveis: i) desbastamento ou *sputtering* e ii) *duoplasmatron*. No presente trabalho, foi utilizada a fonte *duoplasmatron*, devido ao seu maior brilho. Basicamente, um cátodo com um filamento de platina gera um plasma de elétrons intenso que é direcionado e confinado em uma cavidade blindada por um forte campo magnético. Gás de hidrogênio é inserido nessa cavidade, gerando íons de hidrogênio negativos. [2]

3.2.1.2 SISTEMA DE SELEÇÃO DE MASSAS

Os íons negativos são extraídos através de uma diferença de potencial de aproximadamente 30 keV e direcionados ao seletor de massa. O sistema de seleção de massas consiste em um eletroímã cujo campo magnético \mathbf{B} atua perpendicularmente à direção de movimento das partículas ionizadas que passam por ele com velocidade \mathbf{v} . Os íons sofrem desvio de trajeto devido à força magnética que atua sobre os mesmos (Figura 2). Esta força depende da velocidade \mathbf{v} , da massa m e da carga elétrica q do íon (equação 1).

$$\mathbf{F} = qm\mathbf{v}\times\mathbf{B} \quad (1)$$

A contribuição desta força é sempre perpendicular ao campo \mathbf{B} e à velocidade \mathbf{v} , conforme dita a regra do produto vetorial. Uma vez que é perpendicular ao movimento das partículas ionizadas, a força não realiza trabalho, mas altera a direção da velocidade sem alterar seu módulo como mostrado na equação 2.

$$\|\mathbf{F}\| = qm\|\mathbf{v}\|\|\mathbf{B}\| \sin \phi \quad (2)$$

Como ϕ é o ângulo reto entre a direção da velocidade da carga e a direção do campo magnético, o módulo da força magnética é reduzido a (equação 3):

$$\|\mathbf{F}\| = qm\|\mathbf{v}\|\|\mathbf{B}\| \quad (3)$$

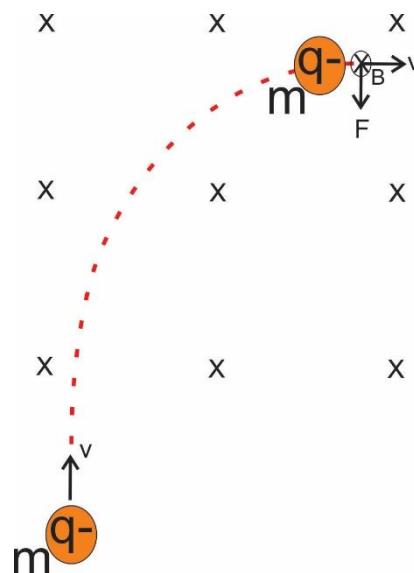


Figura 2: Partícula de carga q , ionizada negativamente, e massa m se movimentando em um plano. O campo magnético está orientado para dentro da página e a força F é perpendicular a V e a B .

3.2.1.3 UNIDADE DE ACELERAÇÃO

A unidade de aceleração é composta por uma série de eletrodos cilíndricos, que geram em seu interior um campo elétrico uniforme. O acelerador Tandatron do LII tem tensão máxima de terminal de 3 MeV e acelera íons em dois estágios distintos.

Após passar pelo ímã seletor de massa, o feixe de íons negativos (q^-) é conduzido para o primeiro estágio de aceleração (região de baixa energia (LE)), cuja entrada está aterrada. Esses íons são atraídos até o terminal de tensão positivo (1,5 MeV), sofrendo a primeira aceleração. No terminal, um trocador de cargas constituído por gás de nitrogênio (*stripper*) faz com que as partículas do feixe percam um ou mais elétrons, tornando o feixe de íons carregado positivamente (q^+). No segundo estágio de aceleração, conhecido como região de alta energia (HE), os íons positivos são repelidos pelo potencial positivo, sendo novamente acelerados (3 MeV). [1], [3]

A Figura 3 ilustra o interior do tubo acelerador. Ao final do tubo acelerador, há ainda um sistema de deflexão que possibilita direcionar os íons positivos para a linha experimental de interesse, como mostrado na Figura 2.

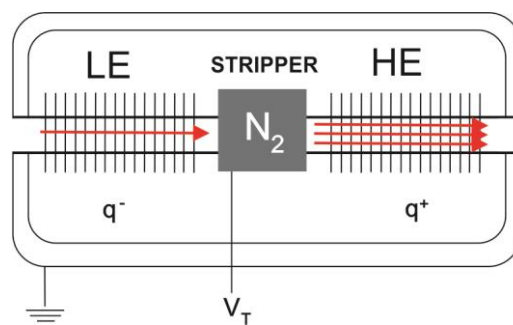


Figura 3: Esquema ilustra o interior da unidade de aceleração do Tandatron, contendo a região de baixa energia (LE) e alta energia (HE). Os íons negativos q^- trocarão de carga, podendo assumir diversos estados de carga dependendo do íon em questão [adaptado de [1]].

3.2.2 MICROFEIXE DE ÍONS

O microfeixe de íons é um feixe iônico com dimensão micrométrica devido a um sistema óptico de demagnificação e focalização. Esse sistema é composto de uma fenda-objeto, uma fenda-imagem, um sistema de focalização e varredura. A fenda-objeto reduz as dimensões iniciais do feixe, enquanto que a fenda-imagem limita o halo do feixe a ser focalizado [2], [3]. Em outras palavras, a fenda-imagem reduz a divergência do feixe e, conseqüentemente, favorece a redução de aberrações ópticas no sistema [19].

Após as fendas, encontra-se o sistema de focalização, que consiste em um conjunto de três lentes magnéticas alinhadas ao longo do eixo óptico, que reduzem as dimensões do feixe, concentrando-o em um plano focal. [2], [3]

As lentes utilizadas são do tipo quadrupolo magnético, que consiste em um conjunto de quatro solenoides, formando uma configuração de polos Norte-Sul-Norte-Sul (N-S-N-S) em torno do feixe [2]. Esse conjunto de solenoides permite que um campo magnético atue no feixe de íons com finalidade de focalizá-los. Um quadrupolo magnético tem como função focalizar os íons em um plano. Dessa forma, torna-se fundamental o acoplamento de no mínimo dois quadrupolos a fim de reduzir o feixe em ambas as direções. [2]

A Figura 4 esquematiza a associação de dois quadrupolos magnéticos e a atuação do campo magnético na focalização dos íons. Em (a) mostra-se o feixe de íons positivos saindo do plano da página, passando pelo primeiro quadrupolo. Em (b) as forças resultantes 1 e 2 são mostradas no sentido da convergência vertical e divergência horizontal. Ao passar pelo segundo quadrupolo (c), as forças nos eixos vertical e horizontal mudam de sentido, moldando o feixe, como mostrado em (d). O resultado final é um feixe menor e simétrico [2]. A Figura 5 esquematiza o sistema de demagnificação e focalização da linha de microfioxe iônico do LII com as respectivas distâncias entre cada um dos componentes.

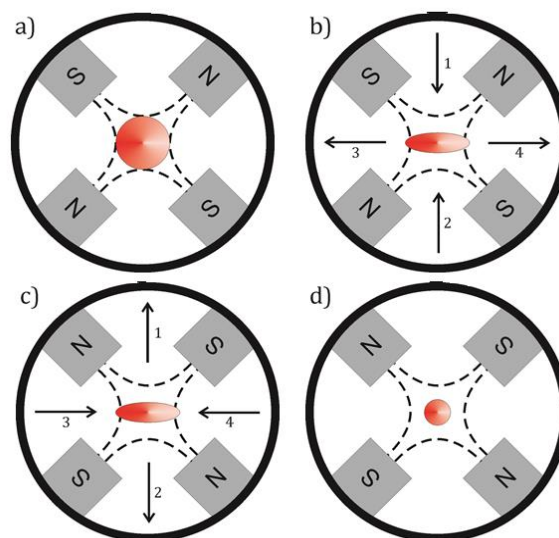


Figura 4: Ilustração de dois quadrupolos magnéticos e a atuação do campo magnético na focalização de íons. O primeiro quadrupolo (a-b) está defasado do segundo quadrupolo (c-d) de 45°. Em a) o feixe de íons positivos está saindo do plano da página. Em (b) pode ser vista a ação das forças magnéticas

sobre o feixe. Em (c) o feixe adentra o segundo quadrupolo, estando sujeito as mesmas forças, mas em sentidos contrários ao primeiro. O resultado final é mostrado em d). [adaptado em [2]].

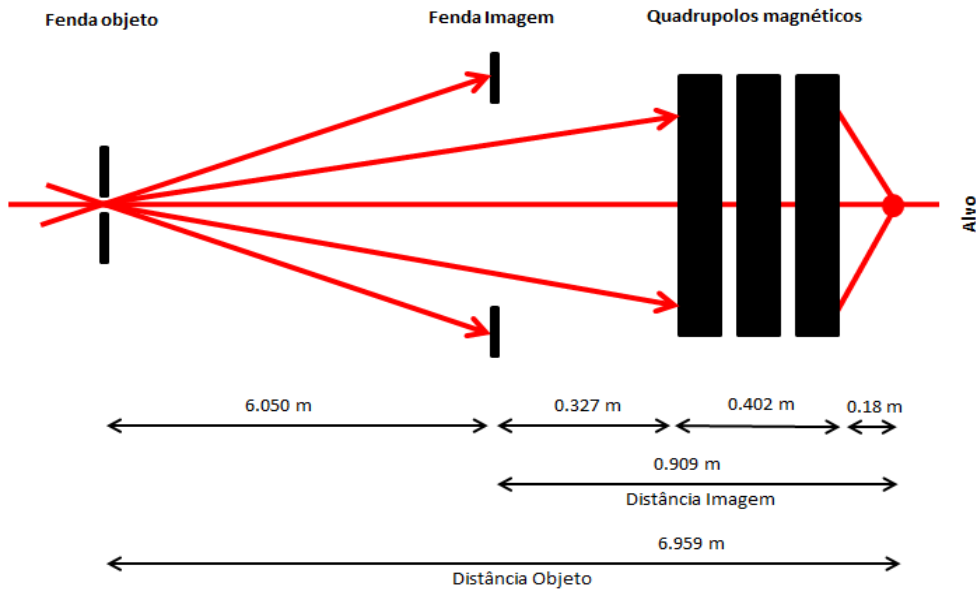


Figura 5: Esquema do sistema de microfio de íons do LII. A fenda-objeto é responsável pela primeira redução do feixe. A fenda-imagem corta o halo do feixe, enquanto as lentes magnéticas diminuem e focalizam o feixe [Adaptado de [2]].

3.2.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) é a técnica analítica que permite a caracterização morfológica dos materiais estudados. Ela é baseada na incidência de feixes de elétrons sobre a amostra. A técnica é bastante consolidada e muito usada pelos pesquisadores, devido à praticidade na observação de características micro e nanoestruturas em materiais. [18]

A maioria dos microscópios eletrônicos de varredura usa filamento de tungstênio como fonte geradora de elétrons, que são acelerados numa faixa de tensão entre 1 a 50 keV entre o filamento e o anodo. [18] Os elétrons extraídos do filamento são acelerados e focalizados sobre a amostra por uma série de lentes eletrostáticas ou magnéticas. O feixe em contato com a amostra produz elétrons secundários e retroespalhados, além de fótons que podem ser detectados por

detectores de partículas e de raios X. Juntamente com o sistema de extração, aceleração e focalização dos elétrons, há um sistema de varredura que permite o feixe percorrer toda a amostra e explorar sua superfície. A Figura 6 (A) esquematiza partes do microscópio eletrônico de varredura, mostrando o filamento, os detectores de elétrons secundários e retroespalhados, as lentes P1 e P3 e o sistema de varredura P2. Os sinais captados, referentes aos elétrons secundários e retroespalhados, para obtenção da imagem, têm origens distintas na amostra, como indicado em (B).

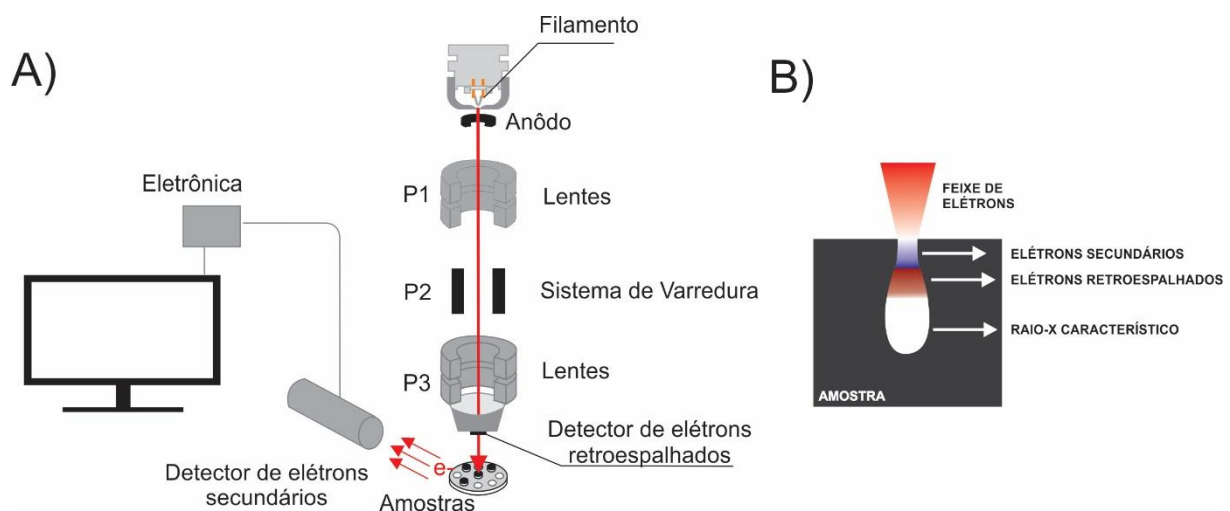


Figura 6: O filamento, os detectores de elétrons secundários e retroespalhados, as lentes P1 e P3, bem como o sistema de varredura (A) e a origem dos sinais emitidos pela amostra (B).

O microscópio eletrônico de varredura forma diferentes imagens da superfície dos materiais a partir da detecção de elétrons secundários e ou retroespalhados. Os elétrons detectados surgem da interação entre o feixe e o material da amostra, sendo também utilizado para ajustar brilho e contraste, o que permite obter melhores informações da superfície do material. [18]

Finalmente, vale lembrar que as amostras de PTFE são polímeros bastante isolantes. Assim, antes das medidas, foi necessário metalizá-las com ouro, de forma a se obter uma fina camada de material condutor, para evitar a distorção das imagens geradas.

3.2.4 EMISSÃO DE RAIOS X POR INDUÇÃO DE PARTÍCULAS (PIXE)

A emissão de raios X por indução de partículas (PIXE) consiste na caracterização elemental de materiais através da emissão de raios X característicos causados pela desexcitação dos átomos do material. [13], [20], [21] Nesse caso, a excitação primária ocorre através da incidência de íons energéticos, geralmente prótons.

A análise de PIXE pode ocorrer também através da incidência de um feixe de prótons focalizado (μ -PIXE). Graças ao sistema de varredura, que se encontra presente na linha do microfeixe de íons, é possível a aquisição de mapas elementares das amostras.

A técnica de μ -PIXE permite realizar análise qualitativa do tamanho do feixe de prótons. A medida qualitativa das dimensões é feita sobre grades de cobre, que se encontram fixadas e posicionadas no porta-amostra. O feixe varre a grade, produzindo um espectro de raios X do Cu, Figura 7.

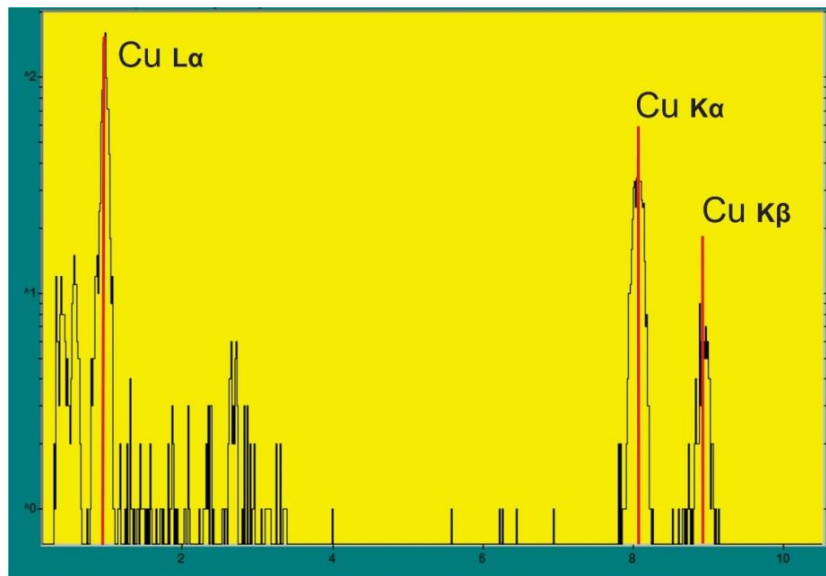


Figura 7: Espectro da contagem de fótons de raio X e energia (KeV) do elemento Cu obtido na linha de microfeixe de íons.

3.3 CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS

3.3.1 POLITETRAFLUORETILENO (PTFE)

O politetrafluoretileno (PTFE) ou, teflon, é um polímero formado por macromoléculas de múltiplas unidades repetidas de tetrafluoretileno. Em cada unidade de repetição do PTFE, existem dois átomos de carbono aos quais estão covalentemente ligados dois átomos de flúor. Para as propriedades desse material, são importantes não somente a ligação C-C e o pequeno número de ligação C-H, mas as ligações C-F, pois apresenta ligações intramoleculares de curtas distâncias, que são possuidoras de alta energia de ligação. [13], [22], [23]

A forte ligação entre os átomos de carbono e o flúor confere ao PTFE alta estabilidade química, conferindo além desta característica, alta estabilidade térmica, baixos coeficientes de atrito e bastante resistente a ataques de fluidos hidráulicos, combustíveis, óleos e produtos corrosivos. [22] [23] Os átomos de flúor envolvem a cadeia carbônica e resultam na proteção contra reações químicas, dificultando mudança de configuração em sua estrutura molecular, oferecendo maior rigidez à macromolécula, exibindo, dessa maneira, lenta relaxação e recuperação da deformação. [23]

A Figura 8 esquematiza as ligações entre átomos de flúor e carbono que compõe o teflon, sendo que a unidade repetida é mostrada no painel (A) e a estrutura linear do teflon em 3D no painel (B).

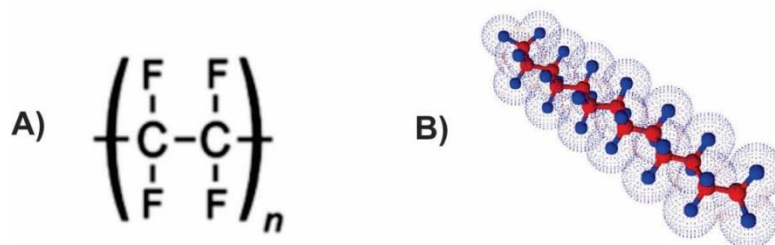


Figura 8: Ligações entre átomos de flúor e de carbono do teflon. (A) unidade repetida; (B) estrutura linear do teflon, com seus átomos de carbono em vermelho e de flúor em azul.

Diante de tantas características químicas e físicas sobrepostas, o PTFE é considerado um polímero especial. O PTFE tem unidades de repetição unidas entre si na forma de estrutura linear, sendo bastante cristalino (grau 93% a 98%) e densidade entre 2,13 a 2,19 g/cm². [22] [23] [24] O elevado teor de flúor oferece propriedade de retardância de chama, e excelente detentor de propriedades físicas quando exposto ao ar, podendo ser usado em temperaturas criogênicas e suportar até 260 ° C aproximadamente, durante longos períodos de tempo sem qualquer perda significativa de sua estrutura molecular ou propriedades mecânicas. [23] [22]

3.3.1.1 APLICAÇÃO DO PTFE MICROESTRUTURADO

Replicar microestruturas de maneira rápida e barata vem se tornando bastante promissora com uso de técnicas complementares, como a impressão. No entanto, a fabricação em grande número de microestruturas complexas, altamente ordenadas e com elevada razão de aspecto ainda é bastante limitada para PTFE. A escrita por feixe de prótons é capaz de produzir microestrutura bastante fidedigna, com paredes verticais de baixa rugosidade, podendo subsequentemente transformá-las em moldes para possível processo de reprodução e impressão sobre materiais.

A microestrutura tem grande influência nas propriedades dos materiais e no sucesso da aplicação, sua morfologia depende das condições específicas de cada caso e exigência técnica. No caso das microestruturas em PTFE, fabricá-las pode oferecer um material de alta resistência química, em ambientes agressivos e corrosivos uma variedade quase ilimitada de aplicação. [11], [12], [25] Quando projetada padrões de rugosidade bem definida nesse material, como na forma de pilares bastante ordenado e espaçado, muda algumas propriedades mecânicas, seu coeficiente de atrito e entre outras propriedades e possibilita o benefício na fabricação de peças mais eficazes e resistentes, permitindo maior durabilidade em seguimentos da indústria automotiva, petroquímica e aeroespacial. [24], [25], [26]

As microestruturas no PTFE melhoram e modificam as propriedades. Em condições bastante específicas as propriedades vão muito além, muitas delas talvez desconhecidas. O uso do PTFE microestruturado é ideal no revestimento em tanques e tubulações usados para armazenar petróleo e seus derivados, e ao que

tudo indica, pode fornecer ferramentas de melhor desempenho, trazendo um caminho para redução de energia, excessos e resíduos na produção e consumo.

Existem vários polímeros que são fabricados e existem nos organismos vivos. Considerando que a maioria deles tem vida relativamente curta e participam do metabolismo natural, a fabricação de microestruturas no PTFE, através da irradiação iônica, é capaz de melhorar a biocompatibilidade (sem efeito mutagênico ou inflamatório), favorecendo assim possível contato com tecido vivo. [9], [13] O PTFE microestruturado beneficia área de uso alimentícia, indústria eletrônica e medicina, tendo sérias implicações na atividade biológica, no cultivo de células para transplantes artificiais e vasos sanguíneos. [9], [13] Em todos esses casos, a irradiação iônica pode ser aplicada de maneira bastante benéfica para melhorar a superfície do polímero.

3.3.2 INTERAÇÃO DE ÍONS NA MATÉRIA

Prótons energéticos criam uma concentração de danos muito grande quando incidem em materiais poliméricos, a energia cinética dos íons incidentes é transferida aos elétrons e núcleos desse material, rompendo algumas ligações entre carbono e flúor, formando trilhas de danos. A Figura 9 esquematiza a formação das trilhas devido à incidência de um feixe qualquer de íons. Os parâmetros que caracterizam a trajetória são o ângulo de impacto α formado entre o feixe e a superfície do material, o alcance R , e o diâmetro d do cilindro contendo os danos gerados.

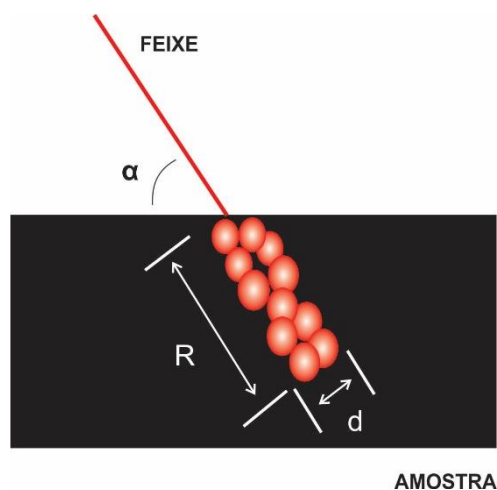


Figura 9: Ângulo de impacto α formado entre o feixe de íons e a superfície do material, alcance R e diâmetro d da trajetória de danos [adaptado de [3]].

Durante o processo de interação entre os íons incidentes, com energia da ordem de MeV, e o polímero, o íon percorre um caminho quase uniforme e inalterado. [7] À medida que os íons penetram no material, eles sofrem desaceleração contínua provocada pelo freamento eletrônico e nuclear. [3]

O freamento eletrônico e o nuclear são efeitos causados pela interação dos íons com a matéria, os quais resultam na criação contínua das trilhas de danos.[3] Durante o freamento eletrônico, o íon incidente interage com a nuvem eletrônica do meio, gerando o transporte de cargas negativas. Já o freamento nuclear considera colisões com grandes transferências de energia e momento entre o íon incidente e os núcleos atômicos. Tais colisões podem gerar irregularidades na estrutura do sólido na trajetória do feixe [3]. Em geral, abaixo de 0.1 MeV/u as perdas de energia se dão por freamento nuclear. Dessa forma, os processos envolvendo perdas de energia nas condições do presente trabalho se dão preferencialmente pelo freamento eletrônico.

A Figura 10 esquematiza a energia cedida para elétrons e o surgimento de corrente elétrica devido à cascata de elétrons gerados pelas colisões entre os elétrons. Também é mostrado nessa figura o regime nuclear de perda de energia, em que colisões entre núcleos causam deslocamentos de suas posições iniciais no sólido. Diversos programas são usados para compreensão dos efeitos da interação entre íons e materiais sólidos, como perda de energia do íon e sua deflexão pode ser simulada através do *Stopping and Range of Ions in Matter* (SRIM), um pacote de programas que simula a trajetória dos íons e sua perda de energia. [5]

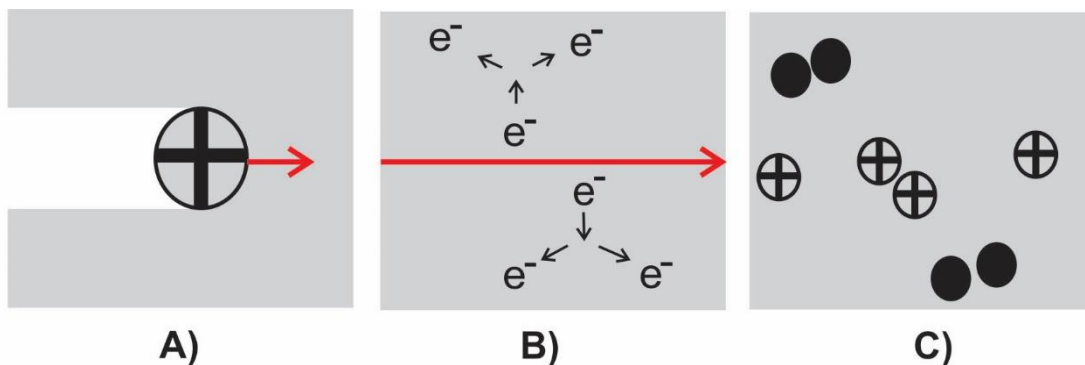


Figura 10: (A) Esquematização de um íon incidente em material sólido; (B) o surgimento de corrente elétrica devido à cascata eletrônica; (C) colisão e reorganização dos núcleos atômicos no material. Adaptado de [3].

3.3.3 EFEITO DOS PRÓTONS DE ALTA ENERGIA NO PTFE

Durante a penetração do feixe de prótons de 2,2 MeV no teflon, o freamento eletrônico predomina, causando o surgimento de elétrons secundários que se espalham em cascatas de colisões. [3] Os elétrons são emitidos e se espalham pelo material, causando rompimento das ligações e danos nas cadeias poliméricas, tanto em regiões amorfas, quanto cristalinas. A Figura 11 ilustra os efeitos causados no PTFE, quando irradiado com feixe de próton, e mostra a criação de centros de emissão de elétrons secundários (A), as cascatas de colisão e a propagação de danos (B) entre as regiões amorfa e cristalina.

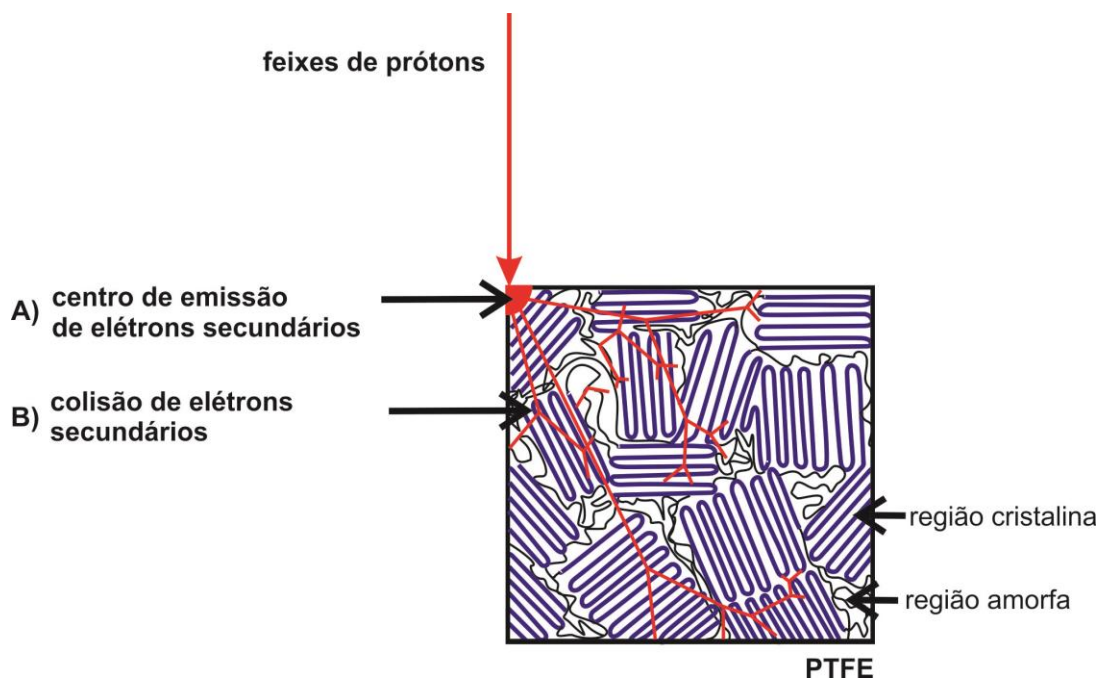


Figura 11: Interior do PTFE possuindo de 93% a 98% de região cristalina, quando irradiado com feixes de prótons, mostrando o centro de emissão (A) e a colisão dos elétrons secundários (B).

O teflon apresenta grande resistência mecânica a elevadas temperaturas, sendo que a presença do flúor protege ligações (-C-C-) contra agentes externos. Porém, ele se deteriora rapidamente em seu estado vítreo quando submetido à

irradiação iônica, pois a repulsão coulombiana entre as nuvens eletrônicas do flúor impede sua reticulação e causa a degradação do polímero. [13], [22]

A irradiação localizada induz no PTFE um aumento da temperatura e formação de muitas moléculas voláteis devido à presença de radicais livres em algumas partes da molécula, provocadas pela cisão e formação de ligações cruzadas. Assim, o volume se expande simultaneamente com a ejeção de material através da emissão de ácido fluorídrico (HF), e outras moléculas. [10], [15], [16], [27]

3.3.4 LITOGRAFIA

A litografia baseia-se em três principais etapas: irradiação, remoção do material (*etching*) e replicação. A irradiação pode ser através de fótons (luz visível, ultravioleta, raio-X), elétrons ou íons altamente energéticos. A litografia utilizando um feixe de íons é um método de modificação de material bastante interessante, pois, nesse caso, há a possibilidade de alterar as propriedades dos materiais pela passagem do feixe de maneira controlada. Nesse contexto, os polímeros são ótimos materiais para modificação microestrutural, pois há possibilidade de explorar a variedade das suas propriedades térmicas, magnéticas e elétricas, como também ópticas e mecânicas.

A modificação de polímeros pode ser realizada por *Proton beam writing (PBW)*, uma técnica litográfica que consiste na estruturação de materiais através de feixes de prótons focalizados e com energia da ordem de MeV. [7], [9] Essa técnica permite criar micro e nanoestruturas tridimensionais, altamente organizadas e com elevada razão de aspecto. [3], [9], [14]

Durante a irradiação, cadeias poliméricas lineares são interligadas por fortes ligações cruzadas. Esse efeito gera cadeias conectadas umas às outras, que retêm o movimento vibracional. A estrutura torna-se compacta, rígida e de difícil penetração, melhorando propriedades tais como resistência ao desgaste, condutividade elétrica, resistência a solventes e estabilidade térmica. [28],[29] Dependendo do grau em que predominam essas ligações, a natureza do material é classificado tipo *positive resist* ou *negative resist*. [3],[7] Os feixes de prótons incidem na direção normal do polímero (Figura 12 (A)) e varrem a superfície dele, gerando uma região irradiada com uma certa profundidade. Nesse caso, a irradiação pode

causar na própria estrutura atômica linear a cisão e, ou formação de *cross-linking*. Dessa maneira, as áreas de atuação do feixe (Figura (B)) mostra, respectivamente, a dependência da concentração dessas ligações em matérias *positive resist* e *negative resist* na fabricação das microestruturas após irradiação e *etching* (Figura (C)).

Os materiais pós-irradiados são submetidos a um processo de ataque químico (*etching*) para a revelação das microestruturas. O ataque químico age preferencialmente nas zonas modificadas pelo feixe de íons. E a quantidade de material removido depende de diversos parâmetros, dentre eles a concentração da solução química utilizada, a temperatura na qual a solução se encontra e o tempo de ataque químico. [2]

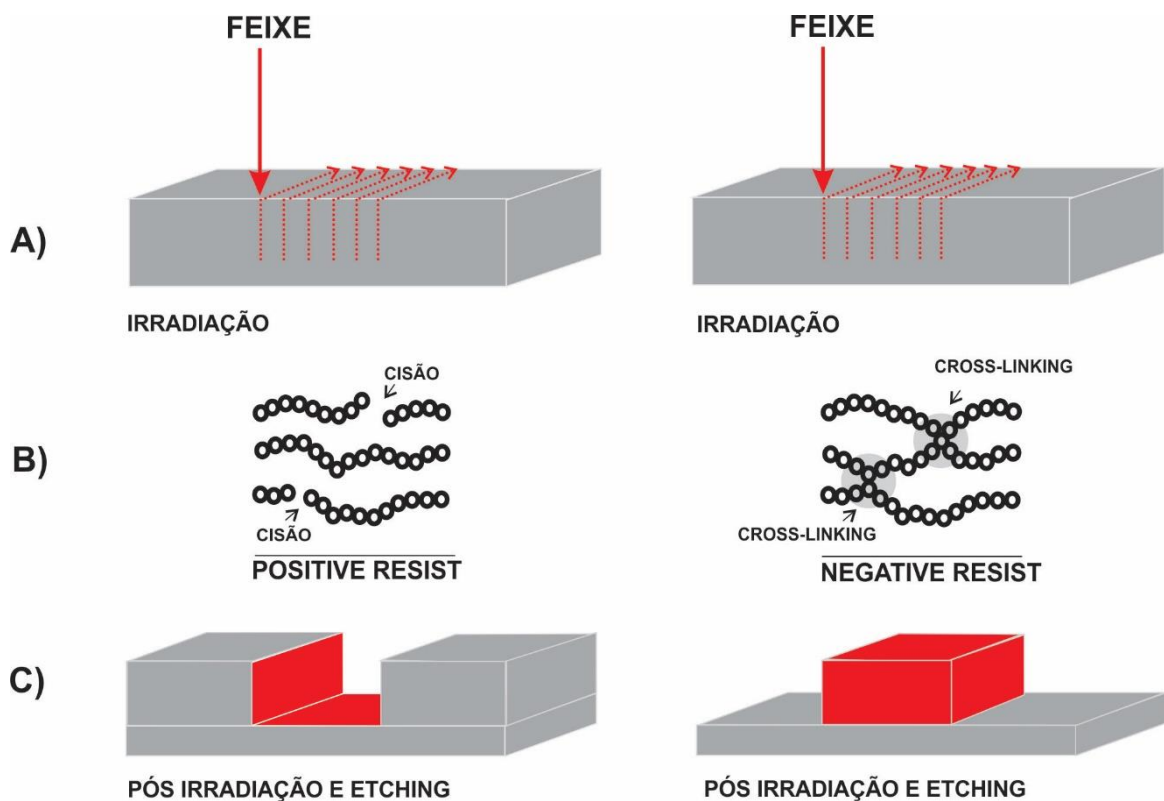


Figura 12: (A) Irradiação dos feixes de prótons. (B) Cisão das ligações e formação de *cross-linking*. (C) Concentração dessas ligações em materiais *positive resist* e *negative resist* na formação das microestruturas pós-irradiação e *etching*.

3.3.5 ETCHING QUÍMICO, ULTRASSOM E CAVITAÇÃO

3.3.5.1 ETCHING QUÍMICO

O *etching* químico é um processo de corrosão utilizado para a remoção de material nas zonas submetidas à irradiação. Em geral, existem agentes químicos para cada caso na revelação das microestruturas. Nos polímeros, a eficiência do *etching* depende da natureza química, concentração da solução e da temperatura, além do tempo no qual o material ficará em contato nesta solução. [3]

A solução removedora difunde-se entre os sítios reativos e fragmenta moléculas poliméricas. Durante a difusão ocorre também a convecção dessa solução e formação de produtos voláteis, resultando na remoção dos resíduos poliméricos e redução da massa molecular. [30] Assim, uma estrutura no interior do polímero é aberta.

3.3.5.2 ULTRASSOM

A natureza do meio irá definir o comportamento da propagação do ultrassom. As vibrações das moléculas ou partículas causadas pela onda podem ser paralelas ou perpendiculares à direção da propagação. [31] Independentemente do estado físico, as vibrações geradas no meio podem seguir no mesmo sentido da propagação. Nesse caso, as ondas são classificadas como longitudinais ou ondas de compressão. No entanto, em materiais sólidos, admite-se também a geração de um movimento oscilatório perpendicular à direção de propagação da onda. Esse movimento é característico de ondas transversais, ou ondas de cisalhamento. As vibrações longitudinais e transversais surgem no material como resposta à irradiação das ondas ultrassônicas. A Figura 13 mostra um material não perturbado (A), e esquematiza a formação das ondas longitudinal (B) e transversal (C) quando o material é irradiado com ondas de ultrassom.

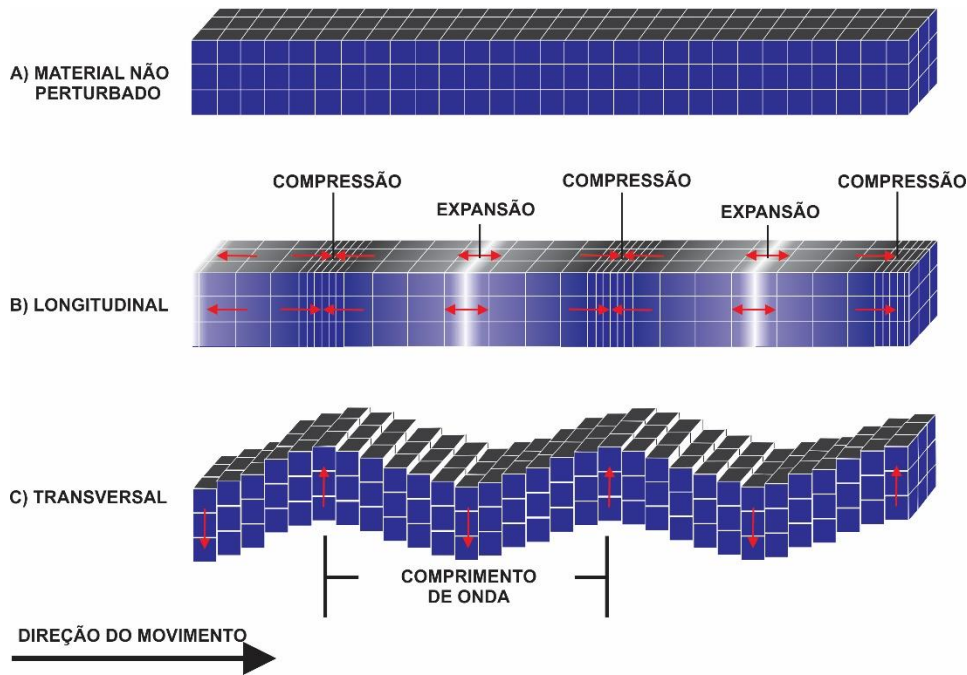


Figura 13: Irradiação com ultrassom. Material não perturbado (A); ondas longitudinais (B); ondas transversais (C).

3.3.5.3 CAVITAÇÃO

O ultrassom é usado em diversos campos da biomedicina e desempenha um papel importante no setor da indústria para limpeza de materiais. A incidência do ultrassom excita as moléculas do meio, transmitindo energia às demais moléculas adjacentes na forma de movimento de compressão e expansão periódico. [32], [33] Os movimentos são característicos da propagação do ultrassom, e resulta na formação da cavitação. [32]

A cavitação é resultante de um processo totalmente físico, baseado em criar, aumentar e implodir cavidades de vapor e gases próximas à superfície de partículas irregulares. [32], [33] A aplicação de ultrassom gera, no líquido, ciclos de ondas de compressão e expansão nas proximidades da superfície irregular de partículas sólidas. [33] Na etapa de compressão, a pressão é positiva e cavidades de gases ou vapores, dentro dos poros, são direcionadas para o interior da partícula. No entanto, durante a expansão do líquido, a pressão é negativa e esses gases ou vapores, que estão entre os poros, são direcionados para fora da partícula. [32], [33], [34]

A Figura 14 ilustra o efeito da pressão sobre cavidades de gases ou vapores na interface porosa de uma partícula sólida e suspensa em meio aquoso. Os painéis

(A) e (B) mostram a compressão da cavidade (pressão positiva) nas proximidades de um poro e expansão da mesma (pressão negativa) nesse mesmo poro, respectivamente.

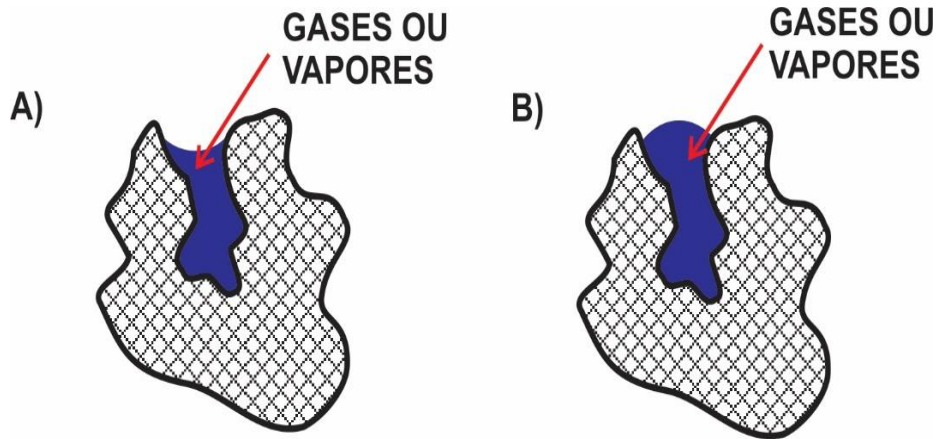


Figura 14: Efeito da pressão sobre os gases ou vapores na interface porosa de uma partícula sólida e suspensa em meio aquoso. (A) Compressão (pressão positiva) nas proximidades de um poro. (B) Expansão (pressão negativa) nesse mesmo poro.

A ação das ondas sonoras com elevada frequência forma nucleação de gases ou vapores na interface sólido-líquido. [32], [33] O processo de nucleação cria bolhas cavitacionais que crescem e finalmente separam-se da partícula, permanecendo ainda um núcleo residual. O processo de nucleação é esquematizado na Figura 15 e mostra a evolução das cavidades de gases ou vapores na interface de um poro de uma partícula, suspensa em meio líquido. Em (A) é mostrado um diagrama de nucleação da cavitação nas proximidades de um poro; (B), a expansão da cavidade, enquanto que em (C) observa-se a separação da partícula; (D) mostra a permanência de um núcleo de gás ou vapor após compressão.

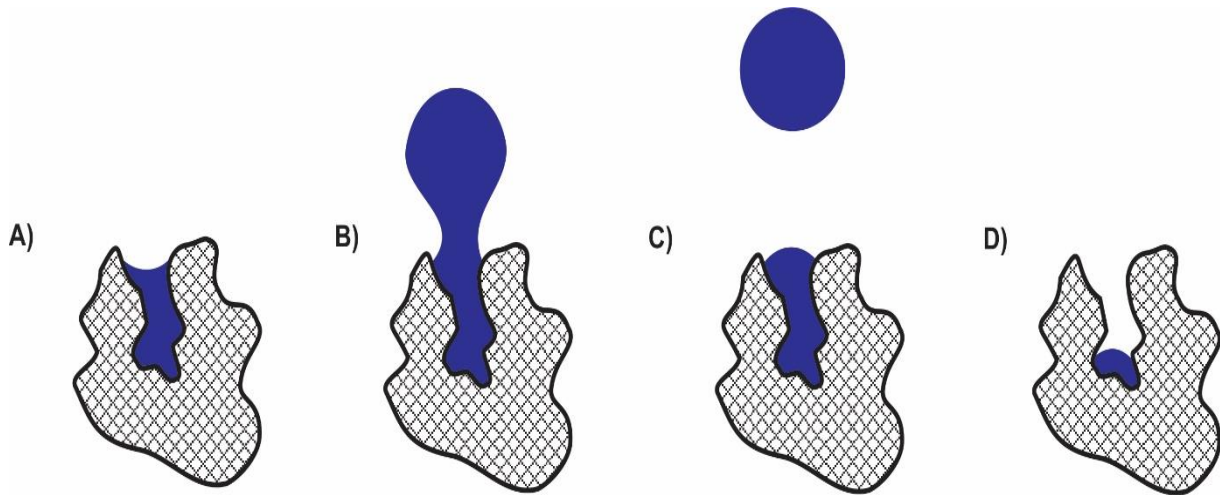


Figura 15: (A) Diagrama de nucleação a cavitação nas proximidades de um poro. (B) Expansão da cavidade. (C) separação da partícula. (D) Permanência de um núcleo de gás ou vapor.

Pelo fato de haver evaporação do líquido ao redor da cavidade ou na interface, surge o aumento da cavidade durante o processo de expansão. No entanto, durante a compressão, os gases ou vapores não retornam completamente ao líquido, resultando no aumento efetivo da cavidade. [32], [33], [34]

O processo pelo qual a limpeza por ultrassom ocorre é composto por pequenas bolhas entre os poros do material. A ação do ultrassom dissemina nos poros um ciclo de ondas de compressão (pressão positiva) e expansão (pressão negativa) do líquido. [32] Durante esse processo cíclico, gases ou vapores são absorvidos e comprimidos para o interior da partícula e sofrem expansão até atingirem um tamanho crítico, no qual resulta na implosão e liberação de energia na forma de calor e pressão. [32], [33] A liberação de energia ocorre em um curto intervalo de tempo e em grande quantidade, causando deformação localizada e acentuado desgaste por remoção de material. [33] A Figura 16 representa a evolução temporal da formação da bolha cavitacional. A figura mostra uma onda sonora periódica (A), o ciclo de compressão (pressão positiva) e expansão (pressão negativa) do líquido (B), e a variação do raio das bolhas em função do tempo (C e D).

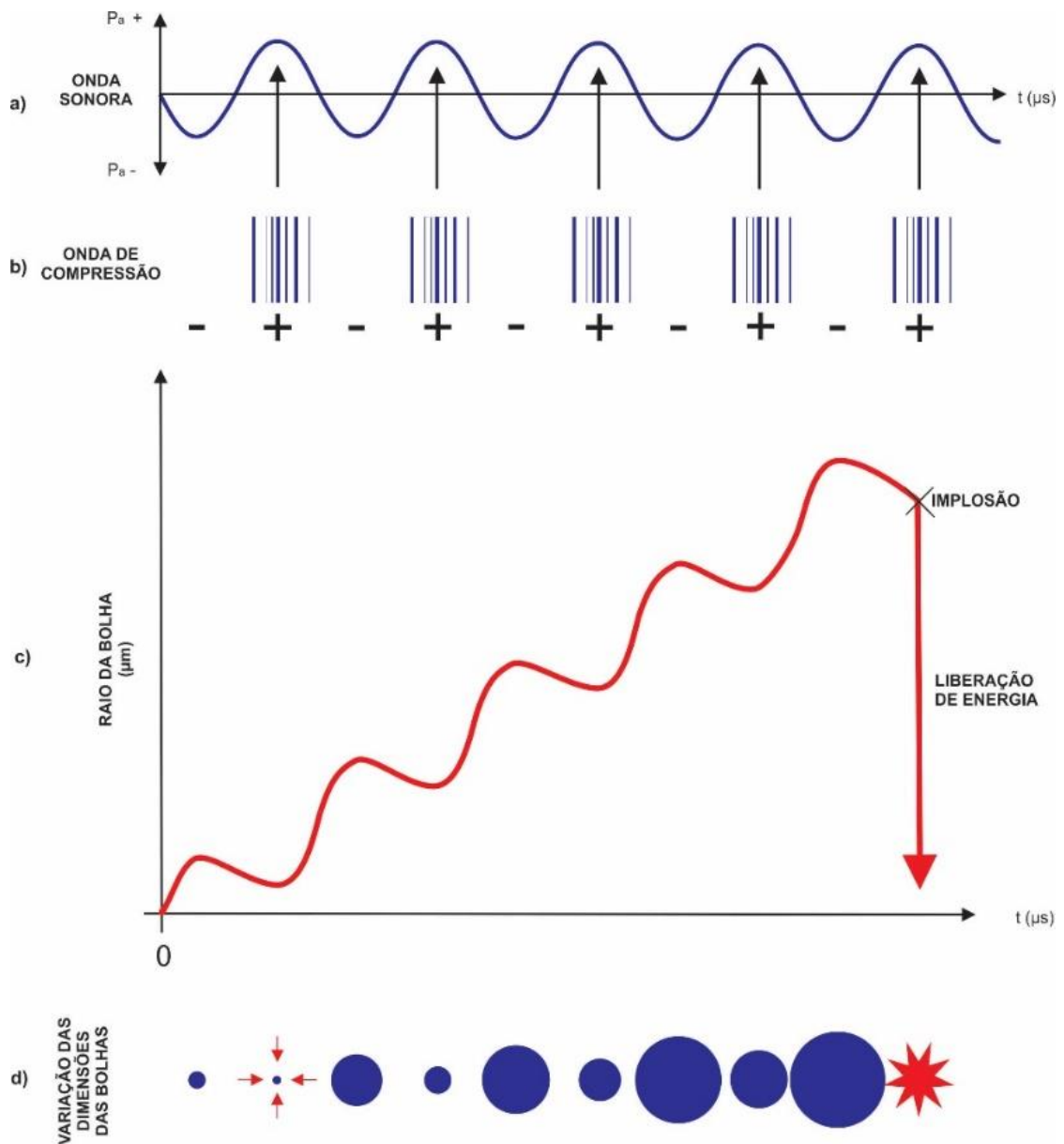


Figura 16: Uma onda sonora periódica (A) e sua respectiva representação em termos dos ciclos de oscilações de compressão (pressão positiva) e expansão (pressão negativa) do líquido (B). Em (C) e (D) são mostradas as variações do raio das bolhas em função do tempo.

CAPÍTULO 4 - AS CONDIÇÕES DO EXPERIMENTO

A investigação para fabricação das microestruturas no teflon se deu de forma sistemática, dividida em duas etapas. Na primeira etapa, ocorre um processo de irradiação das amostras, e na segunda, o material irradiado passa por limpeza através de ondas ultrassônicas.

O processo de irradiação consiste em incidir feixe de íons em material. Durante esse processo, foi necessário construir um padrão de irradiação para reproduzi-lo no material. O padrão escolhido é feito através de softwares apropriados e salvo em formato bitmap monocromático. Tal padrão é inserido no software de controle do microfeixe iônico que reproduz o padrão no material irradiado. Após o processo de irradiação, as amostras passam a ter contato com água destilada ou solução de NaOH. As microestruturas reveladas pelo processo de irradiação e ultrassom são caracterizadas pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

4.1. AMOSTRA

A fabricação das microestruturas foi realizada em amostras de PTFE (marca *Goodfellow*) de espessuras de 25 μm e 2 mm. As amostras foram cortadas em áreas de aproximadamente 1 cm^2 e afixadas no porta-mostra da câmara de irradiação pertencente à linha do microfeixe de íons.

4.2.CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DE IRRADIAÇÃO

Todas as irradiações foram realizadas na linha de microfeixe de íons do acelerador Tandetron do Laboratório de Implantação Iônica do IF-UFRGS. O processo de irradiação utilizou íons H^+ com 2,2 MeV de energia incidentes em filmes de PTFE. As doses utilizadas variaram entre 1×10^{15} e $6 \times 10^{13} \text{ H}^+/\text{cm}^2$.

4.3. A LINHA DE MICROFEIXE DE ÍONS

A linha de microfeixe de íons é constituída por um sistema de focalização da Oxford Microbeam LTDA® contendo três quadrupolos magnéticos, que quando acoplados na linha de microfeixe atuam como lentes magnéticas, ajudando na focalização do feixe. [19] A corrente aplicada à lente 1 é responsável pela formação do foco horizontal, enquanto que 2 e 3 encontram-se acopladas e são responsáveis pelo foco no sentido vertical. [13] A linha de microfeixe iônico é composta ainda por um sistema de varredura (*scanner*), permitindo assim um controle total da posição de incidência do microfeixe iônico na amostra. Um esquema do arranjo das lentes magnéticas que compõem o sistema de focalização dessa linha é mostrado na Figura 17.

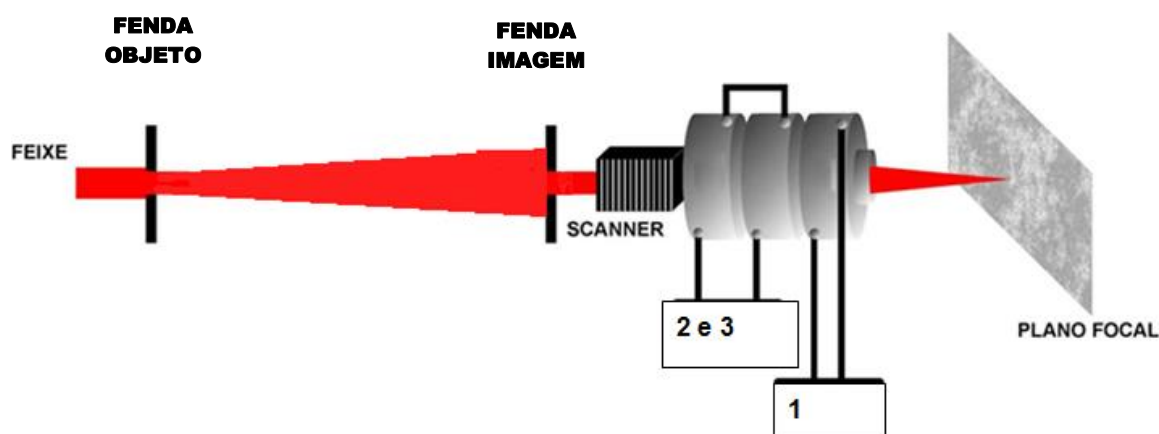


Figura 17: Representação do arranjo das lentes magnéticas e do sistema de varredura da linha de microfeixe da Oxford Microbeam LTDA®. [adaptado de 3]

4.4. A CÂMARA DE IRRADIAÇÃO

A câmara de irradiação da linha de microfeixe iônico possui quatro detectores no seu interior, sendo três do tipo barreira de superfície e um do tipo *Silicon Drift Detector* (SDD). Os detectores de barreira de superfície são utilizados para a detecção de partículas carregadas, enquanto que o SDD é um detector utilizado para detecção de raios X (microPIXE). Além disso, dentro dessa câmara está o copo de Faraday, que é responsável pela determinação da corrente de íons

em experimentos de transmissão. Finalmente, a câmara é equipada com um porta-amostras de três eixos completamente isolado eletricamente da câmara, permitindo assim que a corrente de íons também seja medida em experimentos de interceptação total do feixe incidente.

A Figura 18 mostra a câmara de irradiação da linha de microfioxe de íons do LII, enquanto a Figura 19 ilustra o interior da câmara de reações. Os detectores de μ -RBS (*Rutherford Backscattering Spectrometry*), μ -NRA (*Nuclear Reaction Analysis*) e STIM (*Scanning Transmission Ion Microscopy*) fora do eixo estão posicionados a 135° , 158° e 23° respectivamente, tendo como referência o ângulo de incidência do feixe. A 180° encontra-se posicionado o detector de STIM alinhado ao eixo, juntamente com o copo de Faraday. Ambos estão montados em um seletor giratório permitindo o alinhamento alternado do copo de Faraday e do detector de barreira de superfície.



Figura 18: Imagem da câmara de irradiação da linha de microfioxe de íons do LII.

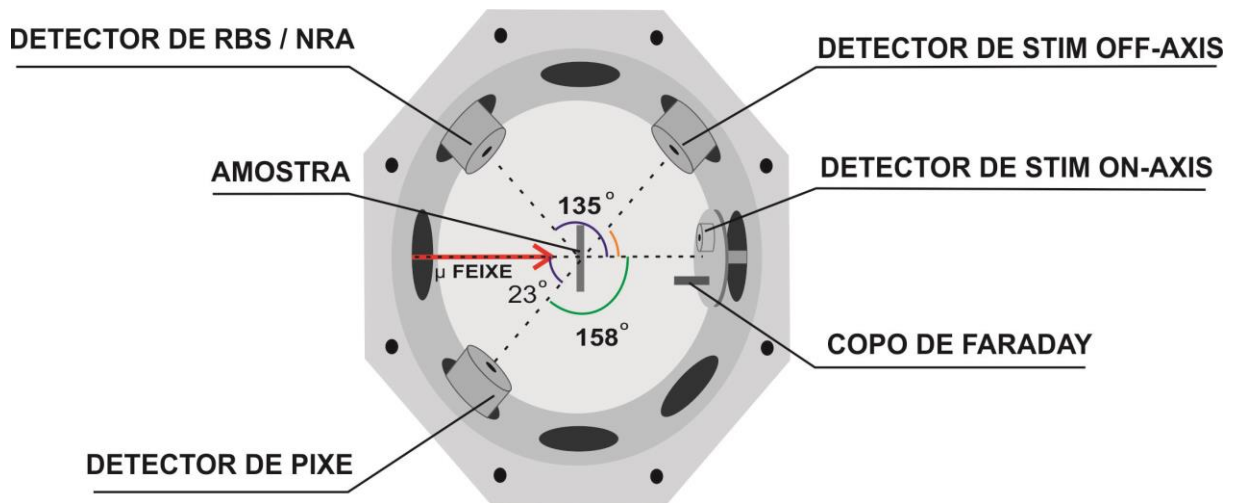


Figura 19: Representação do interior da câmara de irradiação e a posição dos detectores μ -RBS, μ -NRA, STM off-axis, STIM on-axis e o detector de raios X (PIXE). [adaptado em [2], [4]]

4.5. O PORTA-AMOSTRA

A Figura 20 ilustra o porta-amostra da câmara de irradiação do microfeixe e o local onde as amostras são posicionadas. O porta-amostra é composto de aço inoxidável com suporte de alumínio para posicionar 5 amostras. Uma dessas posições está reservada para auxiliar na focalização do feixe. Quatro grades de cobre, uma lâmina de quartzo e um pequeno cristal fotoluminescente (YAG) fazem parte desse sistema.

As grades são pequenas aberturas quadradas, de tamanhos na unidade mesh (número de aberturas por polegada linear). Suas dimensões são 75, 600, 1500 e 2000 mesh. Ao lado dessas grades, existe um cristal de granada de ítrio e alumínio (YAG) que, quando exposto aos feixes, brilha, permitindo assim melhor visualização do feixe.

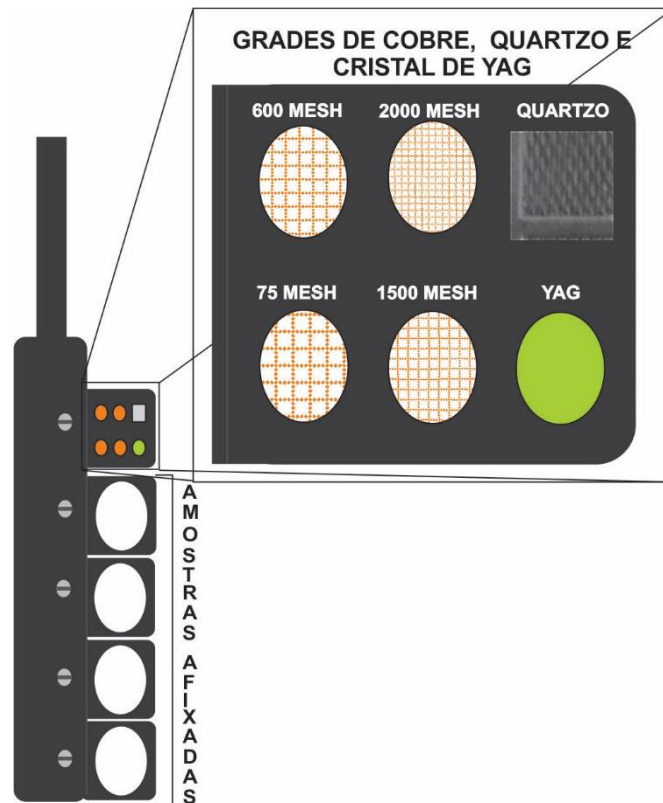


Figura 20: Desenho do porta-amostra com grades de cobre, quartzo e YAG fixados no mesmo. Também pode ser visto o local onde as amostras são posicionadas. [adaptado em [2], [4]]

4.6. A DETERMINAÇÃO DO TAMANHO DO FEIXE

Para estimar o tamanho do feixe, foi necessário realizar uma varredura na grade de 2000 mesh, em uma área equivalente a $25 \mu\text{m} \times 25 \mu\text{m}$, de tal maneira que o feixe iônico passe na grade interceptando as barras horizontal e vertical. A preferência em utilizar grade de 2000 mesh é pelo fato de os furos e a largura das grades possuírem separações pequenas.

A estimativa do tamanho do feixe é realizada de modo qualitativo, através da criação de mapas 2D, utilizando a técnica de μ -PIXE, medindo-se as transições das linhas K e L do cobre. Quando o feixe iônico intercepta as barras de cobre da grade, são emitidos raios X característicos do cobre. A varredura foi feita em formato de “L”, conectando três orifícios da grade (Figura 21). A seguir, a medida apresenta dois perfis de linha na forma de picos. O primeiro pico está associado ao perfil no sentido horizontal, enquanto o segundo refere-se ao perfil do sentido vertical. Por fim, a dimensão do feixe para cada sentido pode ser estimada através da diferença

entre os 10% a partir do ponto mínimo e os 10% a partir do ponto máximo do pico correspondente.

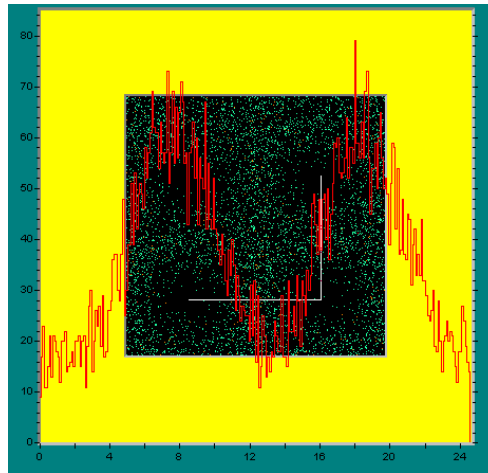


Figura 21: Fotografia da varredura da grade de cobre de 2000 mesh, configurado na forma de “L” invertido. A mesma fotografia também mostra o pico representativo da passagem do feixe pelas barras da grade.

4.7. RELAÇÃO Q PULSE, CARGA TOTAL E DOSE

A carga total Q depositada no polímero foi relativa à quantidade de íons depositada no material em função das variáveis N_Q , Q_{pulse} e N_{pixel} . A equação 4 relaciona a carga total com suas variáveis. Nessa equação, Q_{pulse} refere-se à unidade de deposição de carga configurada pelo software de aquisição de dados OMDAQ, que vale 10^{-14} C por pixel, N_Q é o número de partículas irradiadas medido através da carga acumulada durante o experimento, e N_{pixel} é o número de pixels necessário para reproduzir a estrutura no material.

$$Q = N_Q * Q_{pulse} * N_{pixel} \quad 4$$

4.8. PADRÃO DE ESTRUTURAÇÃO

Durante o processo de irradiação, foi necessário construir um desenho bidimensional em formato bitmap e monocromático, o qual serve como modelo padrão para reproduzi-lo no material. O desenho é um conjunto de pontos, que serve

como dado inicial informado ao programa OMDAQ que gerencia o processo de estruturação na linha de microfexa. [6] Esse programa trabalha com uma matriz padrão de 256 x 256 pixels quadrados. A Figura 22 mostra o desenho bitmap monocromático com a microestruturação de linha estudada neste trabalho. A região preta desse desenho é preservada, enquanto a região branca é a área do padrão a ser irradiado.

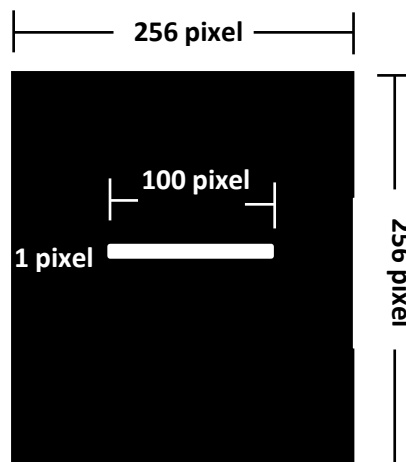


Figura 22: Desenho padrão em formato bitmap monocromático utilizado durante o processo de irradiação.

O tamanho nominal de cada pixel (T_{pixel}) foi um parâmetro que pode ser facilmente modificado, uma vez que depende diretamente da área de varredura selecionada e da quantidade de pixels existente no desenho bitmap para o qual deve ser reproduzido, como mostrado na equação 5.

$$T_{pixel} = \frac{\text{área do scan } (\mu\text{m}^2)}{256 \times 256 \text{ pixels}^2} \quad 5$$

Neste trabalho, utilizamos durante a estruturação um padrão de pontos de 1pixel x 100 pixel como mostrado na Figura 22.

4.9. CONDIÇÕES DE ATAQUE QUÍMICO

Com relação à agitação do meio, foram testadas três situações distintas: i) meio sem nenhum tipo de agitação; ii) meio com agitação magnética; iii) meio

submetido às ondas ultrassônicas de 40 kHz. Tal processo ajuda na remoção de materiais das regiões modificadas pelo feixe de íons.

A Figura 23 ilustra a maneira como as amostras de PTFE tiveram contato com ondas de ultrassom, com um *becker* de camisa dupla para manter água em circulação (A e B), à temperatura constante de 60 °C. Dentro desse recipiente encontrava-se o meio de propagação do ultrassom (D), constituído de água destilada ou hidróxido de sódio, 6M, onde as amostras foram inseridas. As ondas ultrassônicas são fornecidas pela fonte geradora (E) e, durante o processo de *etching*, há um sensor de temperatura (C), que segue ligado no termopar (F) e ao computador (G), a fim de monitorar a temperatura.

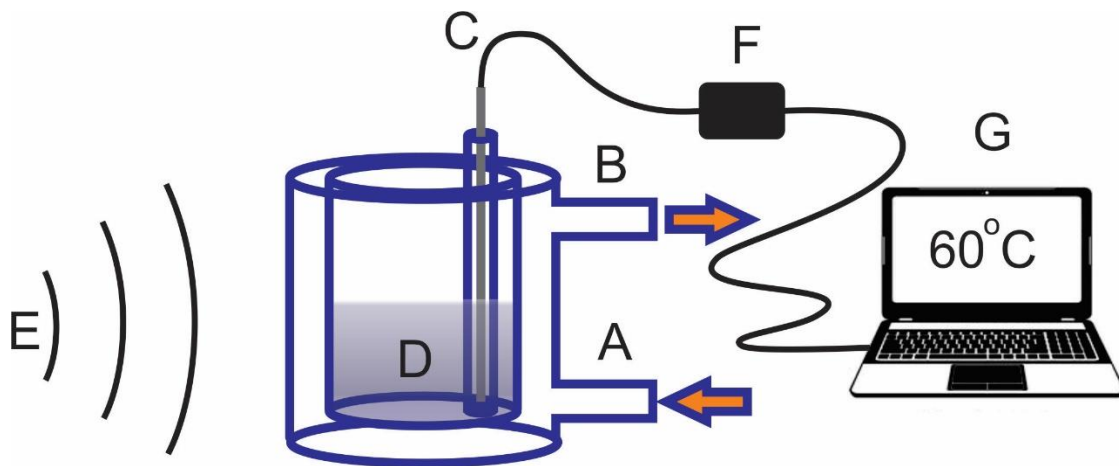


Figura 23: Sistema de limpeza das amostras irradiadas com microfórmula iônica. A e B: entrada e saída de água; C: meio de propagação do ultrassom; D: fonte geradora das ondas; E e F: sensor de temperatura e termopar; G: o computador.

CAPÍTULO 5 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 24 apresenta imagens de MEV das folhas de PTFE, irradiadas com doses entre $6 \times 10^{13} \text{ H}^+/\text{cm}^2$ e $1 \times 10^{15} \text{ H}^+/\text{cm}^2$, após contato com solução preparada de NaOH, 6M, e água destilada, com e sem aplicação de ultrassom. Há regiões reproduzidas pela figura bidimensional (H), em PTFE de 2 mm de espessura, as quais foram modificadas pelo feixe de prótons (A), bem como depois de ter sido submergidas durante 5 min em água destilada sem agitação (B), com agitação magnética (C) e com ultrassom (D). As mesmas condições descritas em (B), (C) e (D) foram repetidas em (E), (F) e (G) com solução de NaOH (Figura 25).

Em geral, não há fabricação de microestruturas no teflon quando se observa a Figura 24 para $1 \times 10^{14} \text{ H}^+/\text{cm}^2$ e $6 \times 10^3 \text{ H}^+/\text{cm}^2$. A ausência dessas microscopias implica, durante o processo de irradiação, a condição de baixa dose, uma condição onde a dose não foi suficiente para promover quebras de ligação carbono-flúor.

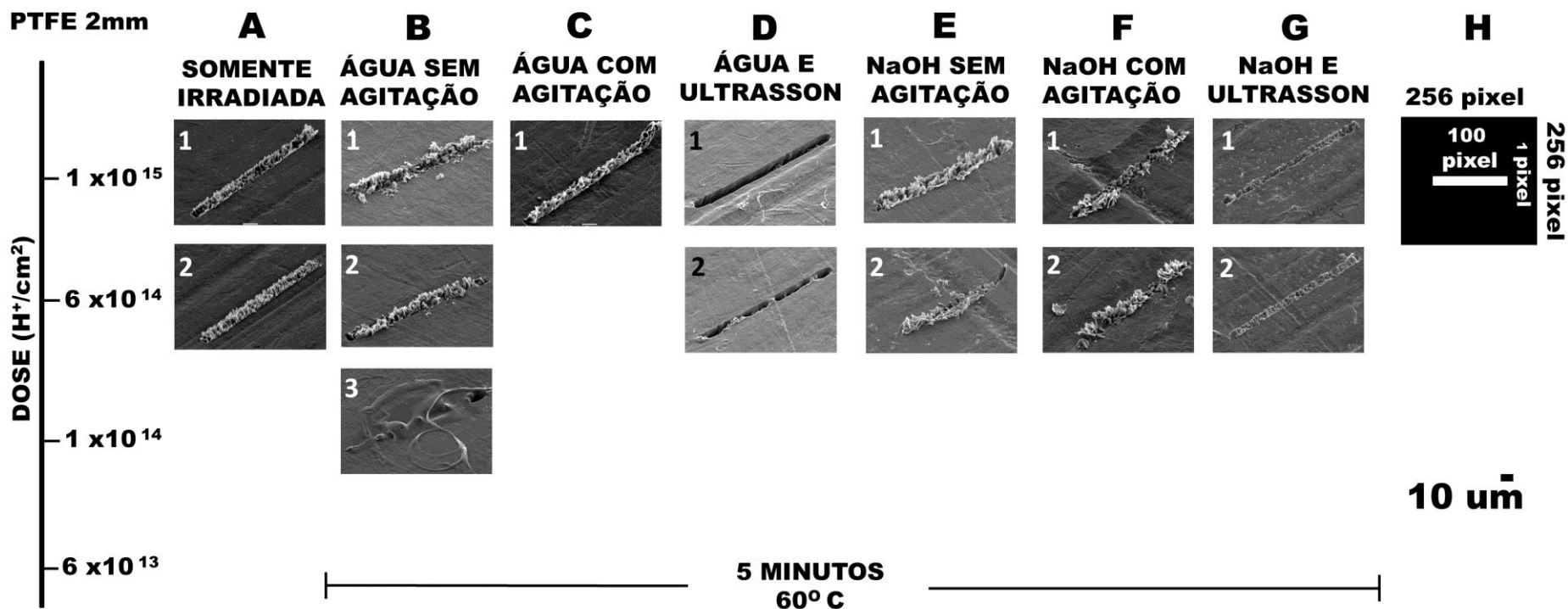


Figura 24: Imagens de MEV mostrando resultados gerais dos efeitos da irradiação do PTFE com prótons de 2,2 MeV para diversas doses. A espessura do PTFE é de 2 milímetros. (A): amostras somente irradiadas. (B), (C) e (D): amostras irradiadas e tratadas com água destilada sem agitação, com agitação magnética e com agitação por ultrassom, respectivamente. (E), (F) e (G): amostras irradiadas e tratadas com NaOH sem agitação, com agitação magnética e com agitação por ultrassom, respectivamente. (H): padrão de irradiação.

Na Figura 25 são mostrados detalhes referentes às amostras de PTFE, sem *etching* pós-irradiação, para as doses de 1×10^{15} e $6 \times 10^{14} \text{ H}^+/\text{cm}^2$ (coluna A, Figura 24). Durante a irradiação, prótons transferiram energia no PTFE. Estes resultados sugerem que, ao longo da sua trajetória, os prótons promoveram quebras de ligação com consequente degradação e emissão de moléculas gasosas. [10], [11], [12]

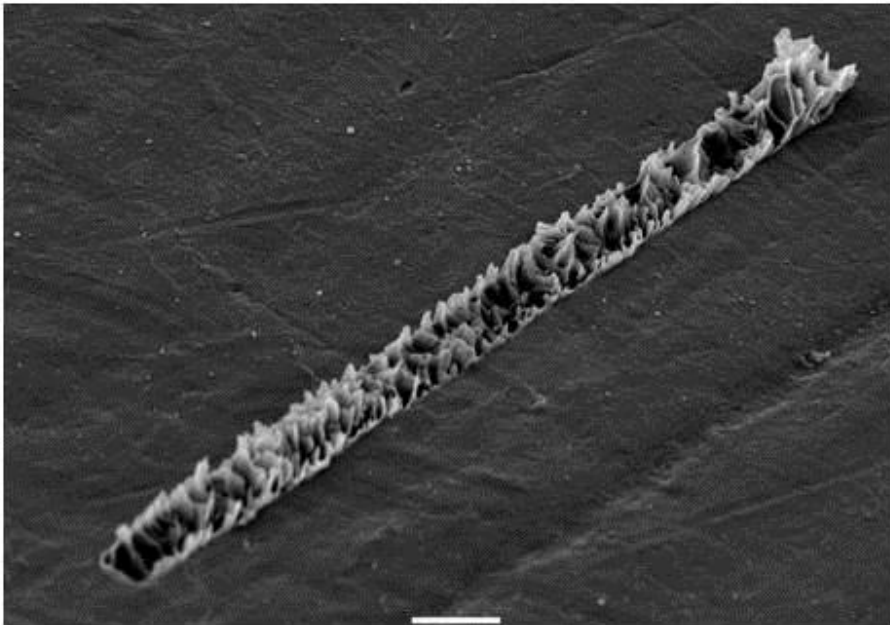
A Figura 25 indica que a densidade de proeminências nas estruturas é maior para a menor dose ($6 \times 10^{14} \text{ H}^+/\text{cm}^2$). Uma explicação para esse efeito seria a expansão de volume e ejeção de material em direção à superfície, em virtude da emissão de gases voláteis, com consequência de formação irregular de densas proeminências. Se a emissão desses gases tivesse sido mais intensa para dose de $1 \times 10^{15} \text{ H}^+/\text{cm}^2$, devido supostamente a maior quebra de ligação, a densidade de proeminências tenderia a ser menor.

PTFE 2 mm

DOSE (H^+ /cm^2)

A

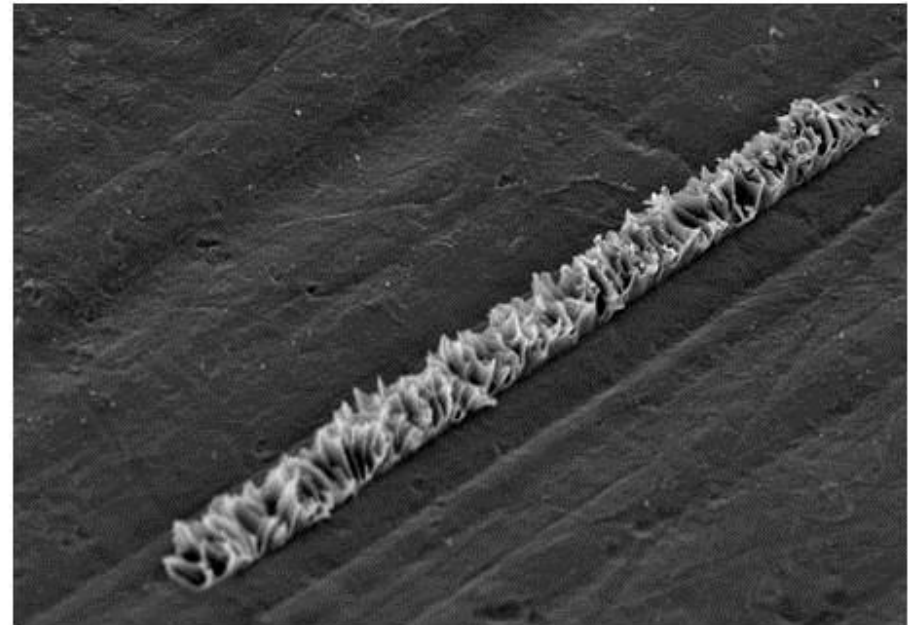
1×10^{15}



10 μm

B

6×10^{14}



10 μm

Figura 25: Detalhes de microestruturas irradiadas, sem *etching* pós-irradiação. (A): dose de $1 \times 10^{15} H^+ /cm^2$. (B): dose de $6 \times 10^{14} H^+ /cm^2$.

As microscopias das colunas E e F da Figura 24 também apresentaram formação de proeminências irregulares no PTFE após passagem do feixe de prótons. Porém, elas não sofreram modificações devido ao contato com a solução alcalina de hidróxido de sódio, durante 5 minutos, independentemente da presença ou não de agitação magnética. Os detalhes de microestruturas B e E da Figura 24, $1 \times 10^{15} \text{ H}^+/\text{cm}^2$, são observados na Figura 26, bem como as da coluna E e F na Figura 27. Esse resultado pode ser explicado pelo fato de que o teflon é um material relativamente inerte. Como mencionado anteriormente, os átomos de flúor expostos pela irradiação envolvem a cadeia carbônica, o que resulta na proteção contra reações químicas, dando maior rigidez à macromolécula e dificultando mudança de configuração em sua estrutura molecular.

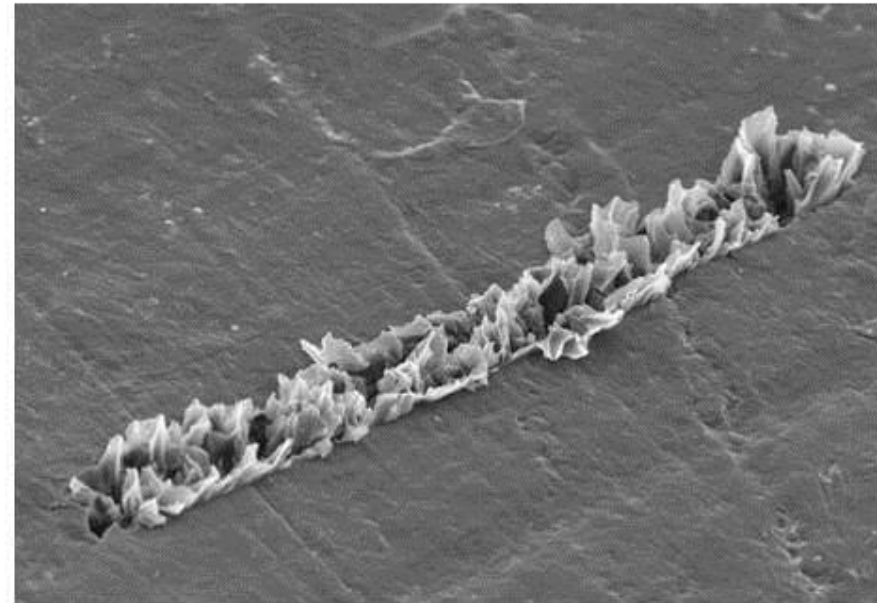
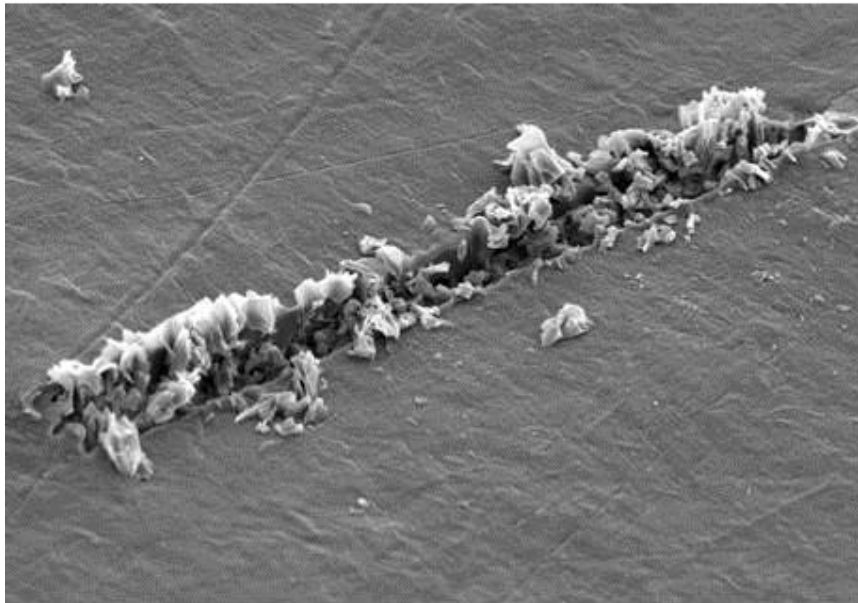
PTFE 2 mm

DOSE (H^+ / cm^2)

1×10^{15}

A
ÁGUA SEM
AGITAÇÃO

B
NaOH SEM
AGITAÇÃO



10 μm

10 μm

Figura 26: Detalhes de microestruturas irradiadas, $1 \times 10^{15} H^+ / cm^2$, referente ao etching pós-irradiação, sem agitação, com água (A) e NaOH (B).

PTFE 2 mm

DOSE (H^+ / cm^2)

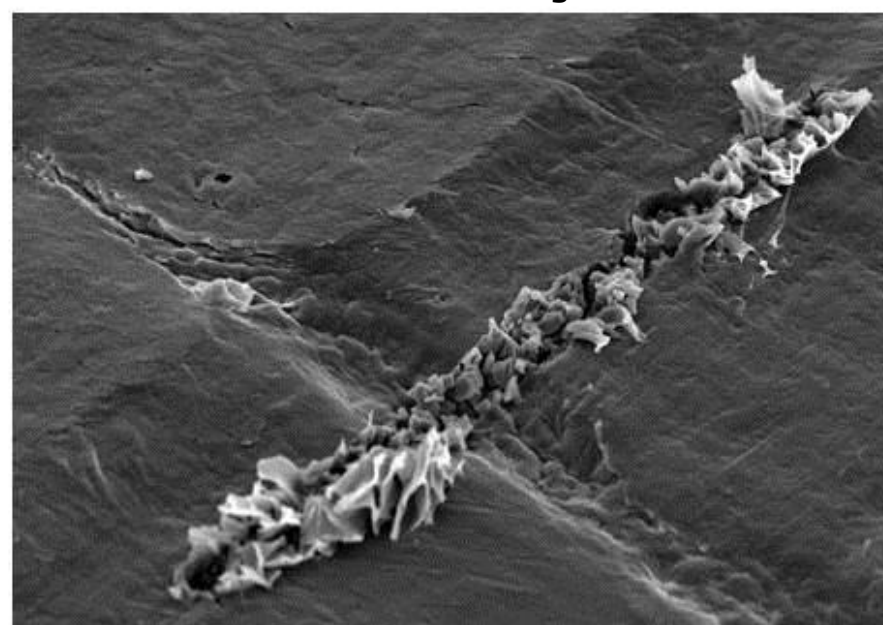
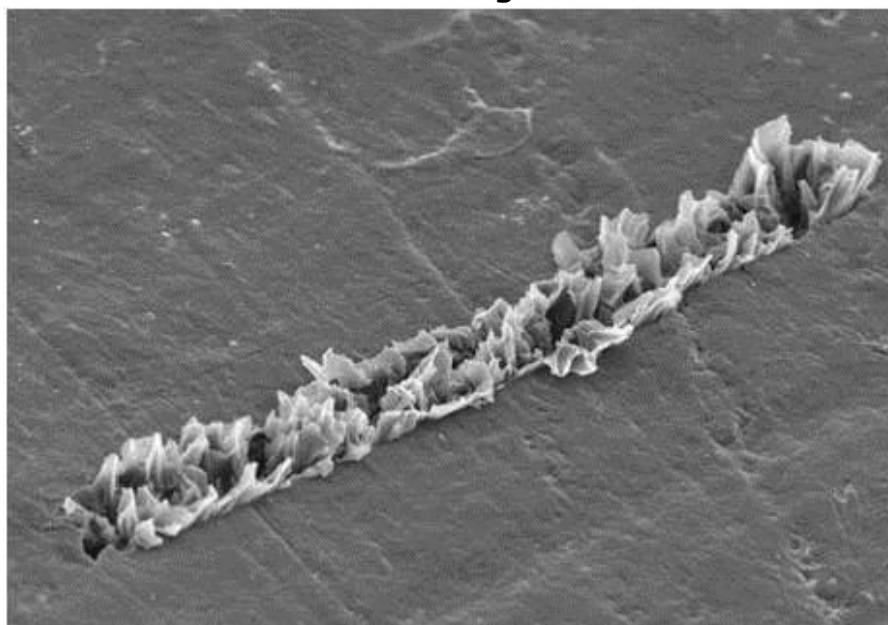
1×10^{15}

A

B

**NaOH SEM
AGITAÇÃO**

**NaOH COM
AGITAÇÃO**



10 μm

10 μm

Figura 27: Detalhes de microestruturas irradiadas, $1 \times 10^{15} H^+ / cm^2$, referente ao etching pós-irradiação, com NaOH sem agitação (A) e NaOH com agitação (B).

As colunas D e G da Figura 24 referem-se ao *etching* pós-irradiação com água e solução de NaOH com agitação realizada através de ultrassom. Os resultados mostram claramente que o processo de limpeza em água é mais eficiente para ambas as doses. De fato, as ondas sonoras necessitam de um meio material com propriedades elásticas para se propagar. A baixa viscosidade da água destilada (em torno de 0,7 m.Pa.s a 60 °C), em comparação com a solução de 6M NaOH (em torno de 3,3 m.Pa.s à 60°C), favorece a ação do ultrassom nas cavitações na presença de água.

Durante a irradiação foi fabricada microestrutura em duplicata para 1×10^{15} H⁺/cm² e triplicata para demais doses. As microestruturas mostradas na coluna D da Figura 24 são duas microscopias selecionadas que estão detalhadas na Figura 28 A e D. A microestrutura A-1, Figura 28, apresentou boa razão de aspecto e sugere que 1×10^{15} H⁺/cm² é a melhor dose para estruturar o PTFE com feixes de prótons de 2,2 MeV e com *etching* pós-irradiação em água com ultrassom. A microestrutura representada por B-1, Figura 28, pertence à mesma amostra e, portanto, foi fabricada com as mesmas condições experimentais que A-1, 1×10^{15} H⁺/cm². Porém, nota-se que há regiões em que o processo como um todo foi incompleto. Uma possível explicação para esse resultado foi a alta variação da corrente do feixe de prótons observado na irradiação dessa estrutura. Os prótons quebram e formam novas ligações no PTFE. Entretanto, a baixa mobilidade dos elétrons torna-o excelente isolante elétrico e causa descargas no polímero. Tais descargas podem ser mais ou menos intensas dependendo da corrente do feixe de prótons. Isso faz com que a taxa de ligações rompidas varie em relação ao tempo.

PTFE 2mm

ÁGUA E ULTRASSON

5 MINUTOS 60° C

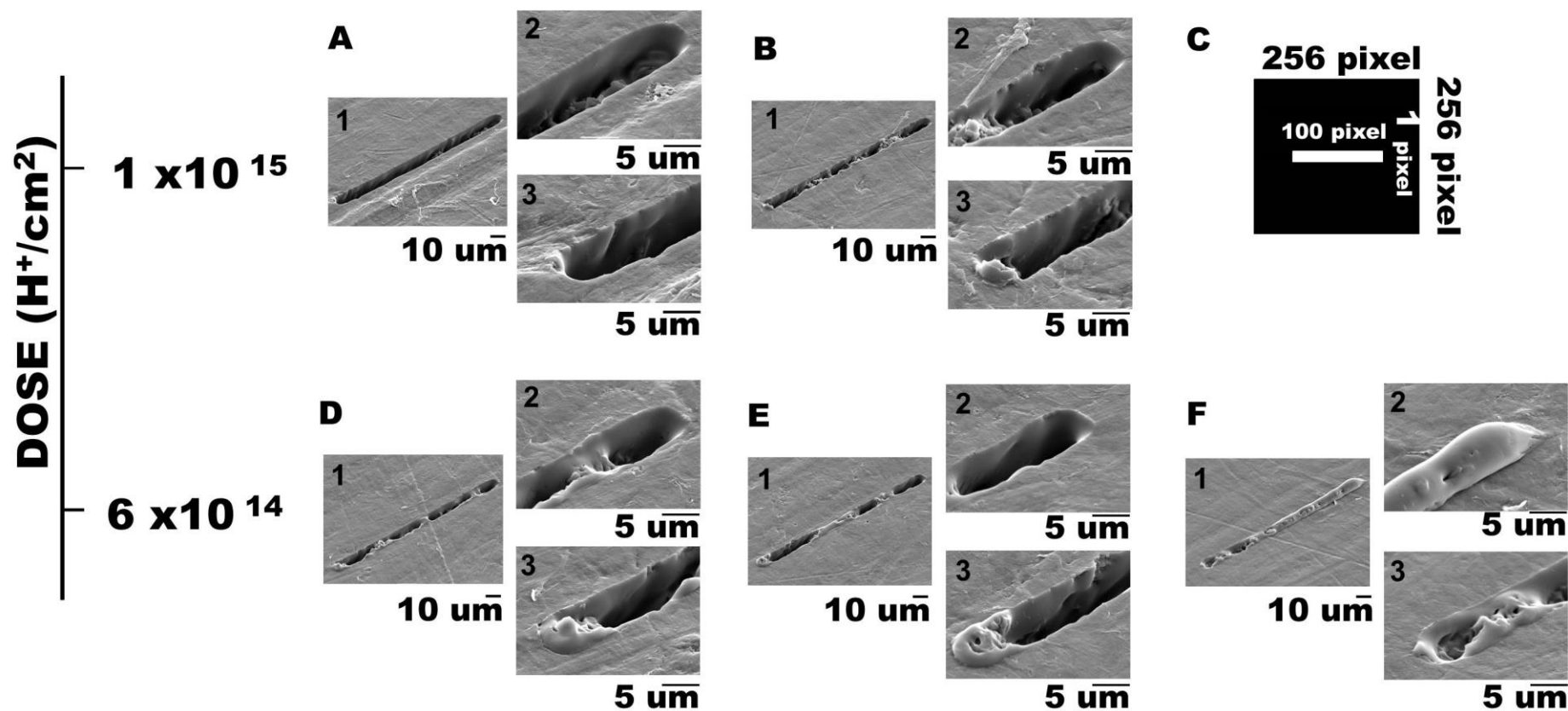


Figura 28: Detalhes de microestruturas irradiadas e tratadas com água destilada e com agitação através de ultrassom. (A), (B): dose de 1×10^{15} H⁺/cm². (D), (E) e (F): dose de 6×10^{14} H⁺/cm². (C): padrão de irradiação.

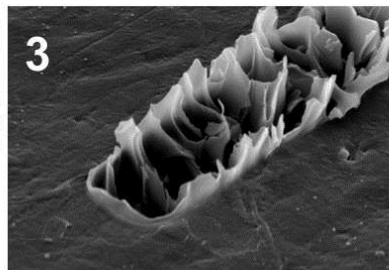
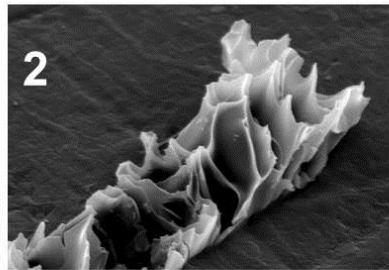
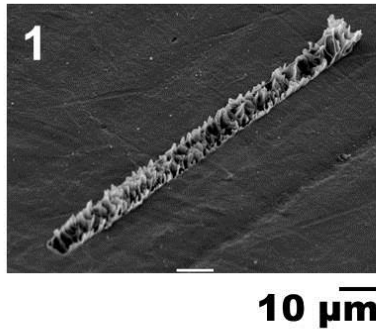
Os resultados mostrados para as microestruturas E e F da Figura 24 mostram o caráter inerte do PTFE. Elas mostram que mesmo nas regiões modificadas pelo feixe, as microestruturas E-1 e E-2, bem como F-1 e F-2 ainda apresentam estruturas praticamente não afetadas pela solução de NaOH. Logo, o *etching* químico aparenta ser um método pouco aplicável na fabricação de microestruturas de boa qualidade. [11],[12]

A Figura 29 mostra detalhes das microestruturas A-1 e D-1 mostradas na Figura 24. Essas estruturas mostram regiões do PTFE modificadas com doses de $1 \times 10^{15} \text{ H}^+/\text{cm}^2$. Durante o processo de irradiação, ocorre a formação de cavidades (A-1, Figura 29) que favorecem a ação do ultrassom na remoção dessas regiões modificadas pelo feixe. A qualidade do processo de limpeza através do ultrassom (B-1, Figura 29) somente compara-se com aquelas obtidas com polímeros mais macios submetidos a tratamento químico pós-irradiação. A microscopia B1 da Figura 29 mostra o resultado final desse processo de limpeza com água destilada e ultrassom, a fabricação de microestrutura com paredes laterais, de baixa rugosidade.

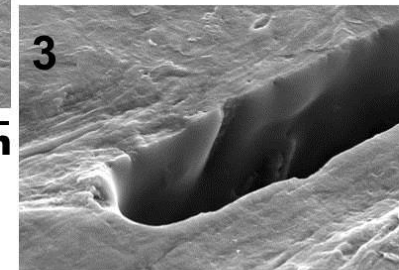
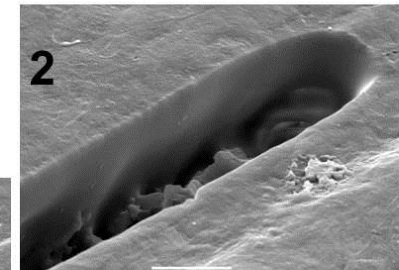
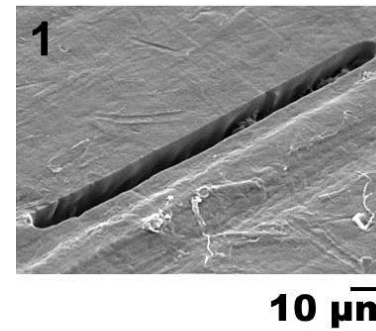
PTFE 2mm

$1 \times 10^{15} \text{H}^+/\text{cm}^2$

A
SOMENTE IRRADIADA



B
IRRADIADA, ÁGUA E ULTRASSOM



5 minutos, 60° C

Figura 29: Detalhes de estruturas fabricadas com doses de $1 \times 10^{15} \text{H}^+/\text{cm}^2$. (A): irradiação sem *etching* pós-irradiação. (B) irradiação com *etching* e ultrassom.

Os resultados obtidos mostram que, para o PTFE de 2 mm de espessura, a dose de irradiação que produziu as melhores estruturas finais foi a de $1 \times 10^{15} \text{ H}^+/\text{cm}^2$. Para confirmar esse resultado, vários experimentos foram realizados. A Figura 30 esquematiza a relação de todas as microestruturas feitas no PTFE de 2 mm de espessura e com dose de $1 \times 10^{15} \text{ H}^+/\text{cm}^2$.

A irradiação com prótons energéticos induz a produção de elétrons secundários, formando radicais livres graças à cisão das moléculas do material. A Figura 30-A indica quebra das ligações nas regiões com as quais o feixe de prótons teve interação. O efeito térmico devido à irradiação tende a ser localizado e indica a expansão do volume e ejeção do material em direção à superfície, decorrente da formação de gases voláteis parcialmente pressurizados. [10], [12], [15] Contudo, as microestruturas formadas são cavidades irregulares. Na presença de hidróxido de sódio, as regiões modificadas pelo feixe não apresentam remoção em nenhuma das circunstâncias estudadas neste trabalho (Figuras 30-E, F e G). A Figura 30-D comprova que microestruturas obtidas com água destilada e ultrassom possuem uma boa razão de aspecto. Dessa maneira, o procedimento proposto constitui uma maneira alternativa ao ataque químico para remoção do material modificado pelo feixe de íons. A Figura 31 mostra detalhes apresentados na Figura 30-D. Como pode ser visto, a remoção do material é efetiva para a combinação de água com ultrassom nas extremidades das microestruturas. Algumas microestruturas, porém, apresentam remoção parcial de material em regiões mais distantes das extremidades (Figura 30-A, B, E, G e I).

As dimensões laterais das microestruturas foram medidas utilizando-se o programa *imageJ* [35]. Foram realizadas 3 medidas do comprimento e 9 medidas da largura das microestruturas pertencentes a Figura 30, a média e o desvio padrão¹. Os resultados dessas medidas juntamente com o valor da razão entre a largura e o comprimento das microestruturas são mostrados nas tabelas 1 a 7 no *Apêndice*, que se encontra no final deste trabalho. Na Figura 32 são mostradas as razões entre os comprimentos e as larguras das microestruturas. Apesar de as microestruturas tratadas com água destilada e NaOH possuírem a mesma razão, os comprimentos e larguras das microestruturas tratadas com água destilada e ultrassom são maiores, indicando, assim, que a remoção de material foi mais efetiva nesse caso.

¹ O desvio padrão mensurado foi em torno do número de microestrutura.

PTFE 2 mm

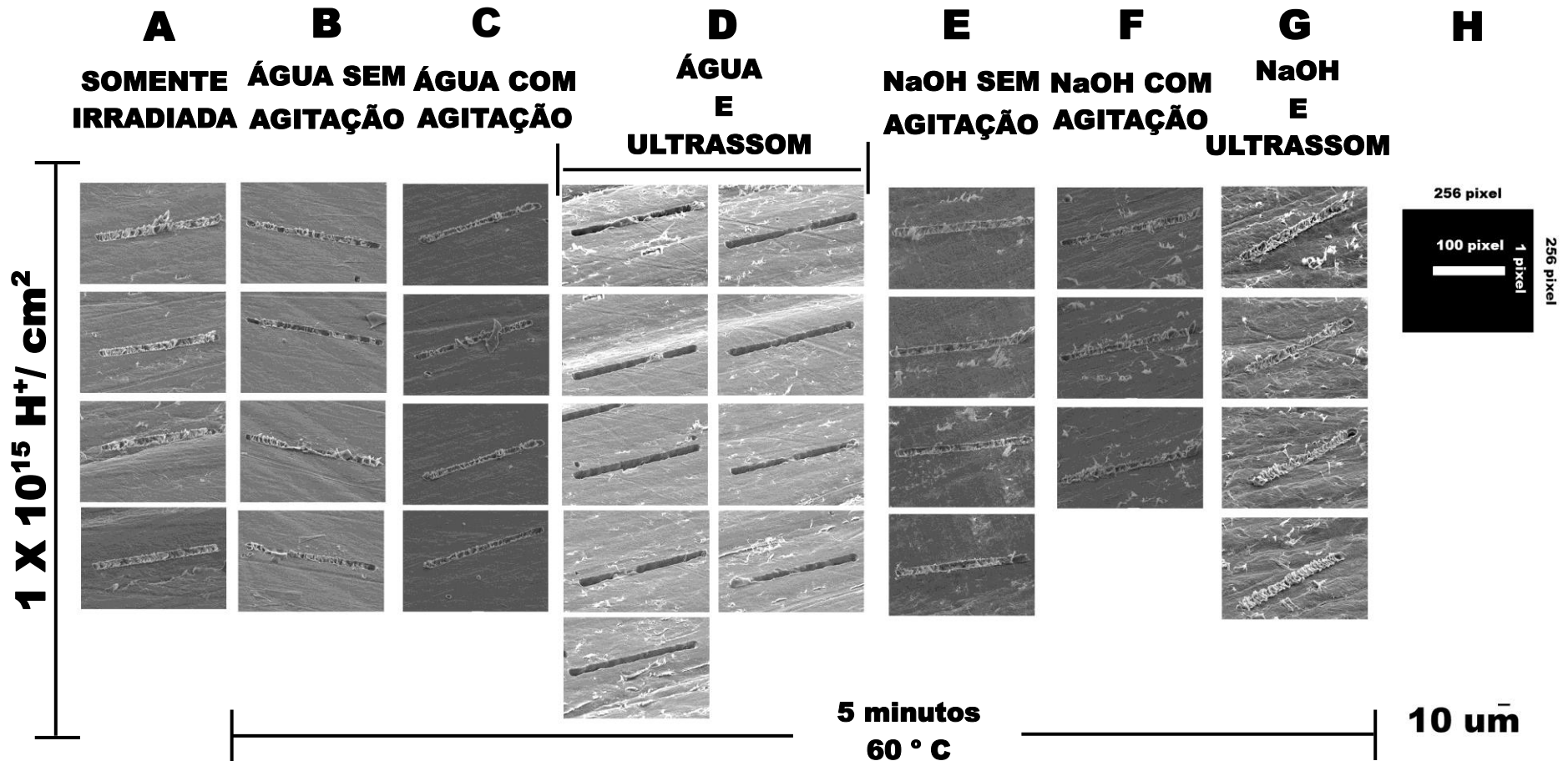


Figura 30: Microestruturas reproduzidas conforme desenho bidimensional (H) em PTFE de 2 mm de espessura e irradiadas com uma dose de $1 \times 10^{15} \text{ H}^+ / \text{cm}^2$. (A): regiões modificadas pelo feixe. (B) imersão em água sem agitação. (C): imersão em água com agitação magnética constante. (D): imersão em água com ultrassom. (E): imersão em NaOH sem agitação. (F): imersão em NaOH com agitação magnética constante. (G): imersão em NaOH com ultrassom.

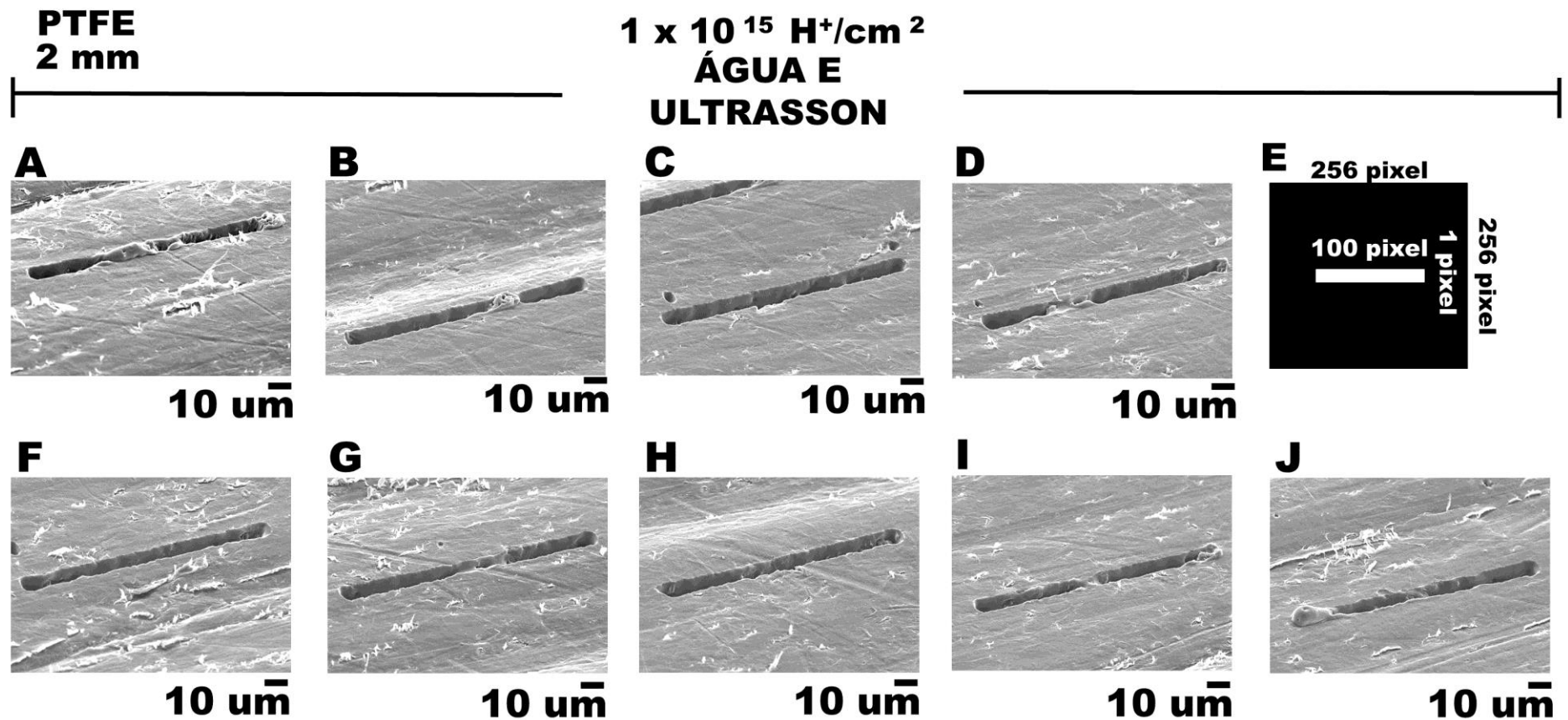


Figura 31: PTFE irradiado com feixe de prótons com dose de $1 \times 10^{15} \text{ H}^+/\text{cm}^2$ conforme a figura bidimensional (E). O tratamento pós-irradiação consistiu em mergulhar as microestruturas em água destilada mantida à 60° C e mantida sob agitação ultrassônica a 40 kHz durante 5 minutos.

MÉDIA DA FRAÇÃO ENTRE LARGURA E COMPRIMENTO

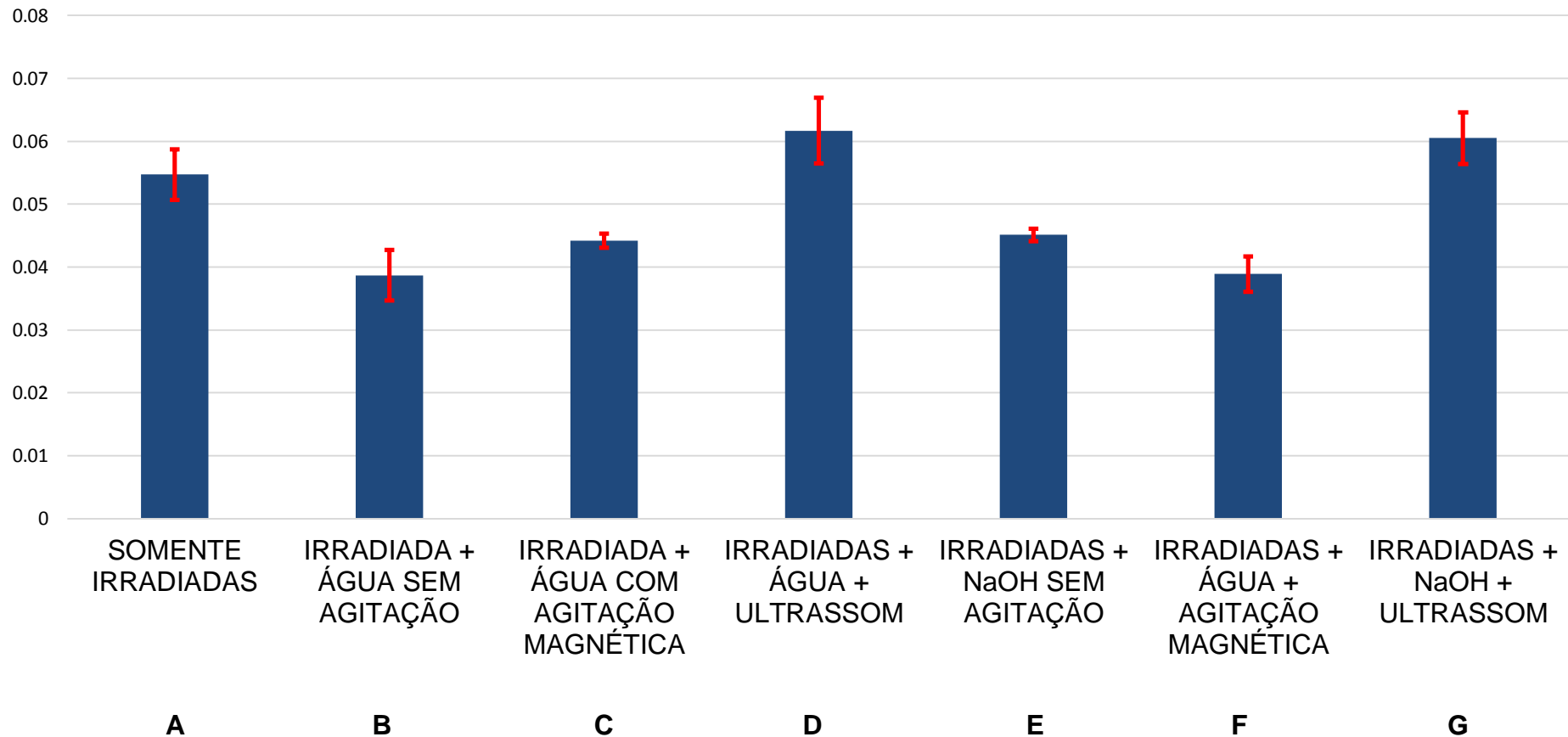


Figura 32: Média da fração entre largura e comprimento das microestruturas fabricadas. (A): estruturas após a irradiação. (B): imersão em água sem agitação. (C): imersão em água com agitação magnética. (D): imersão em água com ultrassom. (E): imersão em NaOH sem agitação. (F): imersão em NaOH com agitação magnética. (G): imersão em NaOH com ultrassom.

Os resultados da Figura 32 mostram que os diferentes tratamentos pós-irradiação têm pouco efeito nas dimensões relativas das microestruturas obtidas. Porém, pode-se observar que a presença do ultrassom faz com que as dimensões relativas tenham um pequeno aumento (Figuras 32-D e 32-G).

Baseando-se na equivalência de que 1 pixel corresponde a $1 \mu\text{m}^2$, um feixe de $1 \mu\text{m}^2$ deveria produzir uma microestrutura com comprimento e largura próximos de $100 \mu\text{m}$ e $1 \mu\text{m}$ respectivamente. No entanto, durante as irradiações realizadas neste trabalho, as dimensões do feixe foram próximas de $3,5 \mu\text{m} \times 3,5 \mu\text{m}$, tendo como consequência a fabricação de microestruturas com alguma discrepância no seu comprimento e largura. Isso pode ser visto, por exemplo, nos resultados obtidos para as microestruturas expostas à água destilada e ultrassom. De fato, segundo os resultados mostrados na Tabela 4 para essa microestrutura, o comprimento e a largura médios valem $(106,39 \pm 7,3303) \mu\text{m}$ e $(6,55 \pm 0,4306) \mu\text{m}$, respectivamente. Esse efeito já havia sido observado em outros experimentos do mesmo tipo. [36] Além disso, a sobreposição do feixe é outro fator que tem influência nesse resultado [36].

A frequência do ultrassom (40 kHz) foi mantida constante em todos os casos. Porém, devido às diferenças na viscosidade dos meios, as velocidades de propagação da onda são também diferentes. De fato, à temperatura de aproximadamente $25 \text{ }^\circ\text{C}$, as velocidades de propagação das ondas sonoras na água e na solução NaOH valem, aproximadamente, 1500 m/s e 2300 m/s , respectivamente. [37] Dessa forma, o comprimento de onda λ em NaOH é maior, produzindo fenômenos de reflexão, espalhamento e difração diferentes quando comparados com aqueles obtidos no meio puramente aquoso. Portanto, as microscopias das Figuras 30 e 31 mostram que NaOH não contribui para intensa cavitação.

A perda de energia do feixe de prótons em diversos materiais incluindo o PTFE pode ser simulada pelo programa TRIM [5]. O resultado da simulação é mostrado na Figura 33-A. Segundo a simulação, prótons de $2,2 \text{ MeV}$ penetram $54 \mu\text{m}$ no PTFE. Para espessuras menores, o feixe de prótons perde menos energia, como mostrado, por exemplo, para a espessura de $25 \mu\text{m}$. Portanto, um filme fino de PTFE dessa espessura recebe menos energia do que aquela depositada quando a

espessura é superior a 54 μm . A dispersão lateral do feixe em uma espessura de 25 μm é menor do que a observada para espessuras superiores, como pode ser visto na Figura 33–B.

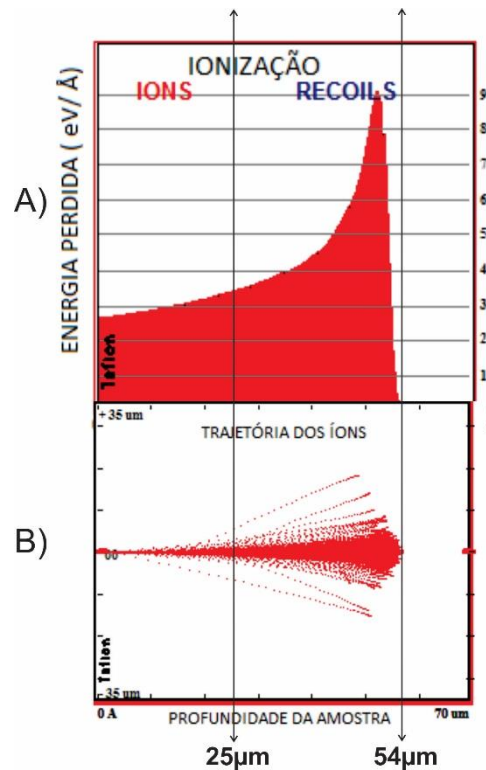


Figura 33: Simulação da perda de energia (em $\text{eV}/\text{Å}$) de prótons de 2,2 MeV em PTFE. (A): simulação da perda de energia. (B): simulação das trajetórias das partículas. As simulações foram realizadas com o programa TRIM. [5]

A passagem do feixe de prótons modifica o teflon. Segundo a simulação TRIM, essa modificação se dá num alcance de 54 μm . Após os prótons energéticos interagirem com esse material, ocorre a remoção de material pelo contato com ultrassom. Com a redução da espessura do teflon, a remoção pós-irradiação se dá de maneira diferente. Na Figura 34, são mostradas microestruturas, fabricadas em conformidade com o desenho (C), produzidas em PTFE de 25 μm . Nesse caso, as estruturas consistem de quadrados de 3 pixels x 3 pixels. O mosaico mostra a existência de centros com protuberâncias nas estruturas vistas na Figura 34-A obtidas após a irradiação com prótons energéticos. Mesmo após o contato com água destilada e ultrassom (Figura 34-B) algumas regiões mantiveram essa característica, sendo que o material, portanto, não foi removido por esse processo.

No filme de PTFE há regiões modificadas em ambos os lados, tanto na direção do feixe incidente quanto do feixe transmitido. Todas as microestruturas produzidas nesse trabalho em filme fino foram observadas no MEV na direção onde os feixes de prótons incidiram. No entanto, a remoção não aparenta ter sido eficiente durante o tempo de 5 min. A fina espessura faz com que somente uma pequena parte da energia seja depositada no polímero, tornando o processo de expansão do volume e ejeção do material incompleto.

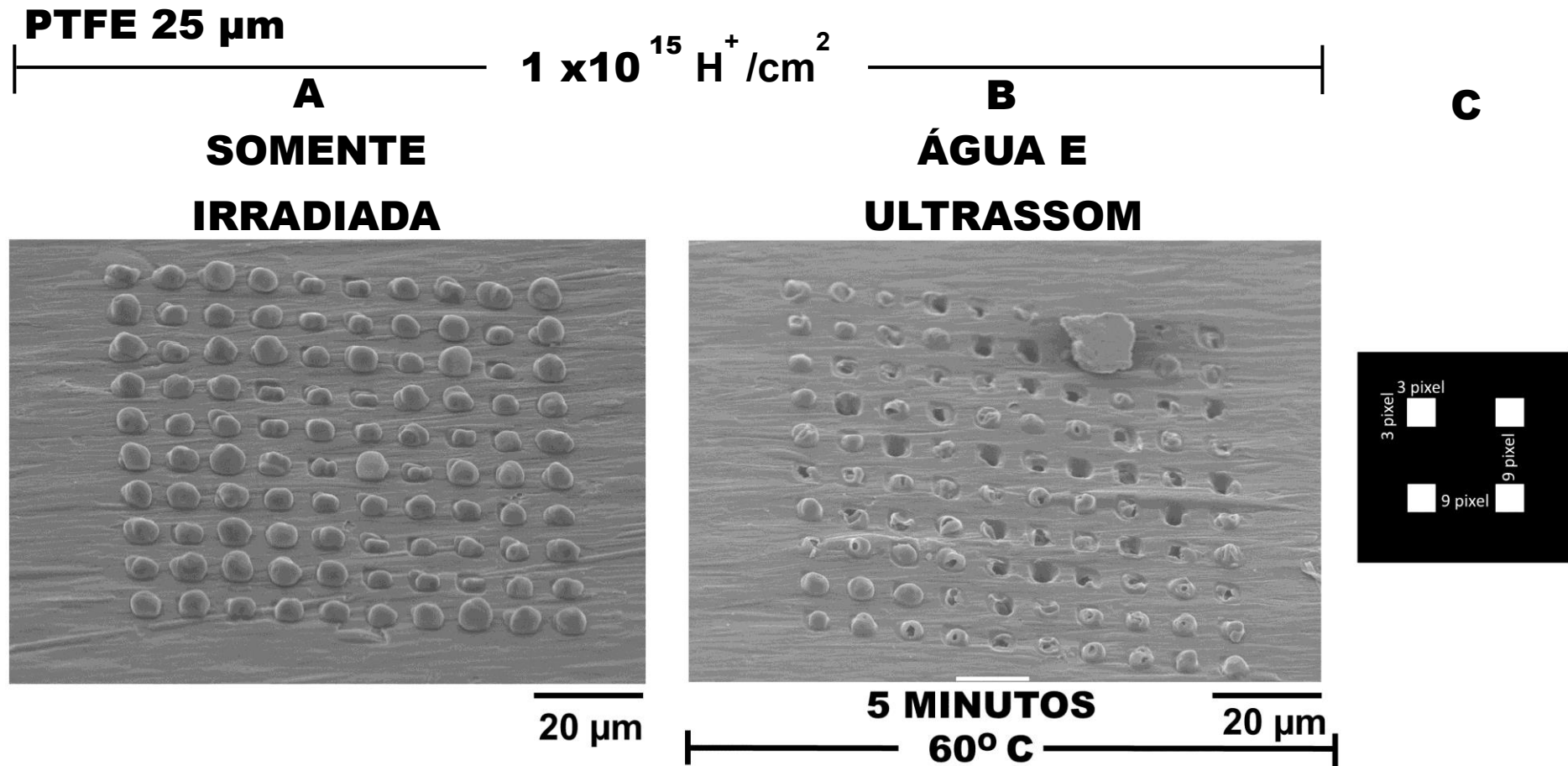


Figura 34: Microestruturas em filmes de teflon de 25 μm de espessura. (A): estruturas irradiadas com prótons de 2,2 MeV. (B): estruturas submetidas à meio aquoso com ultrassom. (C): padrão das microestruturas.

CONCLUSÃO E PERSPECTIVA

O presente trabalho foi dedicado à exploração da técnica de microestruturação de PTFE, um material biocompatível e inerte. O trabalho investigou maneiras para tornar viável a microestruturação de PTFE através da irradiação do polímero e posterior tratamento.

Os resultados obtidos na análise das microestruturas mostram os danos causados por feixes de prótons, bem como a utilização de ultrassom em água destilada, uma maneira interessante para quem busca novas formas de fabricar microestruturas. A técnica é uma alternativa ao tradicional tratamento químico (*etching*) e pode contribuir para conhecer uma variedade muito maior de propriedades físicas e químicas dos materiais.

Finalmente, o estudo envolvendo polímeros similares ao PTFE, com mesma metodologia, seria útil para ampliar o conhecimento sobre comportamento desses materiais mediante a presença de radiação ionizante.

REFERÊNCIAS

1. R. R. Wilson, 109 (2007).
2. C. T. Souza, Tese Doutorado 153 (2013).
3. R. Dr Spohr, *Ion Tracks and Microtechnology Principles and Applications* (1990).
4. E. M. Stori, T. De Doutorado, and P. Alegre, (2014).
5. <http://www.srim.org/> (2019).
6. Oxford Microbeams Ltd., <Http://www.microbeams.co.uk/download.html> (2019).
7. J. A. Van Kan, P. Malar, and Y. H. Wang, *Appl. Surf. Sci.* **310**, 100 (2014).
8. M. Ulbricht, *Polymer (Guildf)*. **47**, 2217 (2006).
9. F. Watt, M. B. H. Breese, A. A. Bettiol, and J. A. van Kan, *Mater. Today* **10**, 20 (2007).
10. S. Brun, G. Guibert, C. Meunier, E. Guibert, H. Keppner, and S. Mikhailov, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* **269**, 2422 (2011).
11. A. Kitamura (Ogawa), T. Satoh, M. Koka, T. Kobayashi, and T. Kamiya, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* **307**, 610 (2013).
12. A. Kitamura(Ogawa), T. Satoh, M. Koka, T. Kobayashi, and T. Kamiya, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* **306**, 288 (2013).
13. D. D. Fink, *Fundamentals of Ion-Irradiated Polymers* (2004).
14. H. Nishikawa and T. Hozumi, *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.* **31**, 06F403 (2013).
15. I. Gomez-Morilla, C. J. Sofield, G. W. Grime, and R. Gwilliam, *J. Micromechanics Microengineering* **15**, 698 (2005).
16. A. Oshima, S. Ikeda, H. Kudoh, T. Seguchi, and Y. Tabata, *Radiat. Phys. Chem.* **50**, 611 (1997).
17. Y. Tabata, A. Oshima, K. Takashika, and T. Seguchi, *Radiat. Phys. Chem.* **48**, 563 (1996).
18. B. A. Dedavid, C. I. Gomes, and G. Machado, *Dados Int. Cat. Na Publicação* 60 (2007).
19. P. Llabador, Y.; Moretto, *Applications of Nuclear Microprobes in the Life Sciences An Efficient Analytical Technique for Research in Biology and Medicine* (Singapore, 1998).

20. F. (Frank) Grime, G. W. (Geoff W.), Watt, *Beam Optics of Quadrupole Probe-Forming Systems - Quadrupole Probe-Forming Systems*. (Bristol, U.K, 1984).
21. S. Johansson, J. Campbell, and K. Malmqvist, *X-Ray Spectrom.* **26**, 49 (1997).
22. S. V. Canevarolo Jr, *Ciência Dos Polímeros: Um Texto Básico Para Tecnólogos e Engenheiros*, 2^a edição (São Paulo- Brasil, 2006).
23. C. A. Harper and E. M. Petrie, *Plastics Materials and Processes* (2003).
24. Tudosobreplastico, <https://www.tudosobreplasticos.com/materiais/ptfe>. (2019).
25. S. M. M. Ramos, J. F. Dias, and B. Canut, *J. Colloid Interface Sci.* **440**, 133 (2015).
26. A. Ressine, V. Auzelyte, P. Kristiansson, G. Marko-Varga, and T. Laurell, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* **249**, 715 (2006).
27. A. Oshima, S. Ikeda, E. Katoh, and Y. Tabata, **62**, 39 (2001).
28. R. S. Bhattacharya, *Surf. Coatings Technol.* **103–104**, 151 (1998).
29. U. . Sias, G. Sánchez, J. . Kaschny, L. Amaral, M. Behar, and D. Fink, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* **141**, 187 (1998).
30. C. T. de Souza, *Formação de Nanoporos Em Folhas de Policarbonato Pelo Método de Track Etching*, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, 2009.
31. H. Moysés Nussenzveig, *Curso de Física Básica: Fluidos Oscilações e Ondas Calor* (2002).
32. M. A. U. Martines, M. R. Davolos, and M. J. Júnior, *Quim. Nova* **23**, 156 (2000).
33. Kenneth S. Suslick, *ULTRASOUND IN SYNTHESIS*, vol 4 (1986).
34. B. J. P. L. and T. J. Mason, 239 (1987).
35. <https://imagej.nih.gov/ij/> (2019).
36. C. T. de Souza, E. M. Stori, L. A. Bouffleur, R. M. Papaléo, and J. F. Dias, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **122**, (2016).
37. www.chetascontrol.com (2019).

APÊNDICE - LISTA DE TABELAS

Amostra	comprimento médio (µm)	largura média (µm)	largura média / comprimento médio
A-1	102,26	5,63	0,0551
A-2	98,29	5,35	0,0544
A-3	103,51	6,17	0,0596
A-4	105,05	5,24	0,0498
número de amostra	4	4	4
média	102,28	5,60	0,0547
desvio padrão	2,8931	0,4175	0,0040

Tabela 1: Teflon apenas irradiado $1 \times 10^{15} \text{ H}^+/\text{cm}^2$.

Amostra	comprimento médio (µm)	largura média (µm)	largura média / comprimento médio
B-1	113,48	3,94	0,0347
B-2	114,65	4,39	0,0383
B-3	114,00	4,29	0,0376
B-4	109,21	4,84	0,0443
número de amostra	4	4	4
média	112,84	4,36	0,0387
desvio padrão	2,4657	0,3699	0,0040

Tabela 2: Teflon irradiado com $1 \times 10^{15} \text{ H}^+/\text{cm}^2$ e mantido mergulhado posteriormente em água sem agitação, 5 minutos, 60 °C.

Amostra	comprimento médio (µm)	largura média (µm)	largura média / comprimento médio
C-1	104,29	4,57	0,0438
C-2	101,14	4,63	0,0458
C-3	103,61	4,55	0,0440
C-4	102,91	4,45	0,0432
número de amostra	4	4	4
média	102,99	4,55	0,0442
desvio padrão	1,3559	0,0754	0,0011

Tabela 3: Teflon irradiado com $1 \times 10^{15} \text{ H}^+/\text{cm}^2$ e mantido posteriormente mergulhado em água sob agitação magnética, 5 minutos, 60° C .

Amostra	comprimento médio (µm)	largura média (µm)	largura média / comprimento médio
D-1	111,55	5,97	0,0535
D-2	106,66	6,49	0,0608
D-3	108,38	6,84	0,0631
D-4	108,06	7,13	0,0660
D-5	110,17	6,32	0,0574
D-6	113,56	6,65	0,0586
D-7	106,98	7,17	0,0670
D-8	103,78	6,19	0,0597
D-9	88,40	6,17	0,0698
número de amostra	9	9	9
média	106,39	6,55	0,0617
desvio padrão	7,3303	0,4306	0,0052

Tabela 4: Teflon irradiado com $1 \times 10^{15} \text{ H}^+/\text{cm}^2$ e mantido posteriormente mergulhado em água sob agitação ultrassônica, 5 minutos, 60° C .

Amostra	comprimento médio (µm)	largura média (µm)	largura média / comprimento médio
E-1	112,13	5,12	0,0457
E-2	110,27	5,10	0,0462
E-3	112,77	5,00	0,0443
E-4	110,73	4,89	0,0442
número de amostra	4	4	4
média	111,48	5,03	0,0451
desvio padrão	1,1718	0,1051	0,0010

Tabela 5: Teflon irradiado com $1 \times 10^{15} \text{ H}^+/\text{cm}^2$ e mantido posteriormente mergulho em solução de NaOH sem agitação, 5 minutos, 60 ° C.

Amostra	comprimento médio (µm)	largura média (µm)	largura média / comprimento médio
F-1	116,94	4,24	0,0363
F-2	113,77	4,76	0,0418
F-3	115,69	4,45	0,0385
número de amostra	3	3	3
média	115,47	4,48	0,0389
desvio padrão	1,5946	0,2606	0,0028

Tabela 6: Teflon irradiado com $1 \times 10^{15} \text{ H}^+/\text{cm}^2$ e mantido posteriormente mergulhado em solução de NaOH sob agitação magnética, 5 minutos, 60 ° C.

Amostra	comprimento médio (μm)	largura média (μm)	largura média / comprimento médio
G-1	98,09	6,34	0,0647
G-2	99,32	5,49	0,0553
G-3	95,74	5,99	0,0626
G-4	97,64	5,80	0,0594
número de amostra	4	4	4
média	97,70	5,91	0,0605
desvio padrão	1,4852	0,3575	0,0041

Tabela 7: Teflon irradiado com $1 \times 10^{15} \text{ H}^+/\text{cm}^2$ e mantido posteriormente mergulhado em solução de NaOH sob agitação ultrassônica, 5 minutos, 60 ° C.