



13º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS



NATAL - RN  
18 a 22 de outubro de 2015

## INSTALAÇÕES ABERTAS À COMUNIDADE CIENTÍFICA NO LABORATÓRIO NACIONAL DE NANOTECNOLOGIA (LNNANO): NOVOS MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS POLIMÉRICOS

Cristiane A. Silva<sup>1</sup>, Ramon H. Z. dos Santos<sup>1</sup>, Juliana S. Bernardes<sup>1</sup> e Rubia F. Gouveia<sup>1\*</sup>

*1 – Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNANO), Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), Campinas – SP, rubia.gouveia@lnnano.cnpem.br*

**Resumo:** O Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM) possui instalações abertas à comunidade científica em diversas áreas de atuação. Neste trabalho serão discutidas instalações voltadas à comunidade científica na área de materiais poliméricos, assim como novos métodos de caracterização. Superfícies de polietileno de baixa densidade (PEBD) foram analisadas através de microtomografia de raios-X e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS). Os resultados de microtomografia mostraram que as superfícies possuem contrastes diferenciados quando comparados com seus respectivos interiores. Essas diferenças são correlacionadas com a formação de uma camada oxidada na superfície do polímero, que conseqüentemente sofreu uma maior atenuação de raios-X. Essa hipótese da formação de regiões mais densas nas superfícies, ou seja, de regiões mais ricas em grupos oxigenados, foi confirmada por XPS que mostrou que as camadas superficiais de PEBD são mais ricas em grupos carbonílicos, carboxílicos e vinílicos do que o *bulk*. Este trabalho mostra que a microtomografia pode ser usada como um novo método de detecção e caracterização da oxidação de superfícies poliméricas.

**Palavras-chave:** LNNano, oxidação, polietileno, microtomografia de raios-X e XPS

### *National Nanotechnology Laboratory (LNNano) open facilities for scientific community: new methods for polymeric materials characterization*

**Abstract:** National Nanotechnology Laboratory (LNNano) at the National Center for Energy and Materials (CNPEM) presents open facilities for scientific public in some areas. In this work will be discussed the facilities for mainly the polymeric community, as well as new methods for the characterization. Low density polyethylene (LDPE) surfaces were characterized by X-ray microtomography and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The results obtained by microtomography have shown that these surfaces present different contrasts when compared with the bulk. These differences are correlated with the formation of an oxidized layer at the polymer surface, which consequently have a greater X-ray attenuation. This hypothesis is confirmed by XPS, which shows LDPE surface layers are richer in carbonyl, carboxyl and vinyl groups than the bulk. This work presents that microtomography can be used as a new method for detection and characterization of polymer surface oxidation.

**Keywords:** LNNano, oxidation, polyethylene, X-ray microtomography and XPS.

## Introdução

O Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) é um dos quatro Laboratórios Nacionais que compõem o Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), voltado para investigações na fronteira da ciência envolvendo o desenvolvimento e caracterização de materiais avançados. É mundialmente reconhecido como um laboratório de referência nesta área do conhecimento, ocupando posição destacada no Sistema Nacional de Nanotecnologia (SisNano) e liderando grupos de relevância nesta disciplina, como o Centro Binacional Brasil – China de Nanotecnologia, o Centro Fraunhofer (Brasil-Alemanha) e a Universidade de Waterloo (Brasil – Canadá). Uma de suas premissas básicas é explorar oportunidades oferecidas pelas nanotecnologias para atender às necessidades da comunidade científica e empresarial em âmbito regional, nacional e internacional, buscando a criação de produtos e processos inovadores e sustentáveis destinados para agricultura, indústria e serviços e gerando conhecimento e riqueza.

O LNNano compõe-se de 5 laboratórios funcionais: Materiais Nanoestruturados (LMN) integrando o grupo de Nanotoxicologia; Microscopia Eletrônica (LME); Ciência de Superfícies (LCS); Microfabricação e Filmes Finos (LMF); Processamento e Caracterização de Metais (CPM) e três grupos temáticos: Criomicroscopia (CME); Dispositivos e Sensores Funcionais (DSF) e Apoio à Inovação e Empresas (AIE). Os laboratórios são compostos por equipamentos modernos e sofisticados e são instalações abertas e multiusuárias, operadas e mantidas sob o mais rigoroso padrão de qualidade por uma equipe de pesquisadores, especialistas e técnicos altamente capacitados e nacionalmente reconhecidos pela sua experiência. O acesso às instalações pode ser feito pelo Portal de Usuários do CNPEM, que realiza a gestão dos projetos de pesquisa submetidos pela comunidade científica de todo Brasil e exterior.

As diferentes composições das equipes, da infraestrutura e dos conjuntos de instrumentos no LNNano promovem um arranjo tecnológico flexível para a preparação, caracterização e teste de uma ampla classe de nanomateriais, incluindo compósitos e blendas de materiais poliméricos e elastoméricos com nanopartículas, usados como matérias-primas diferenciadas na produção de componentes e equipamentos de processo de alto desempenho para a indústria química e petroquímica, eletrônica, aeroespacial, automotiva, de geração de energia e de processamento de biomassa e produtos naturais.

As atividades de competência do LNNano no desenvolvimento e caracterização de materiais complexos funcionais obtidos de fontes renováveis e sub-produtos do agronegócio com aplicações comerciais na remediação e tratamento de efluentes, produção de diferentes químicos, polímeros e nanocompósitos poliméricos são executadas pelo LMN. O LMN dispõe de uma completa infraestrutura formada por: laboratório de caracterização e análise de materiais; planta piloto semi-industrial para processamento de polímeros e compósitos, para tratamento e transformação de biomassa e para produção de matérias-primas estratégicas para nanotecnologia. Além disso, o LMN presta serviços técnicos especializados de alta complexidade tecnológica a usuários externos através de suas instalações abertas: microtomógrafo de raios-X ( $\mu$ CT) modelo Bruker SkyScan 1272 e espectrômetro de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) modelo K-alpha Thermo Scientific.

Além de divulgar as instalações abertas do LMN/LNNano disponíveis à comunidade científica, este trabalho tem também como objetivo mostrar resultados sobre novos métodos de caracterização superficial de materiais poliméricos através da microtomografia de raios-X, revelando informações sobre oxidação através da diferença de composição nas superfícies, de uma forma não destrutiva e com resolução submicrométrica.

## Experimental

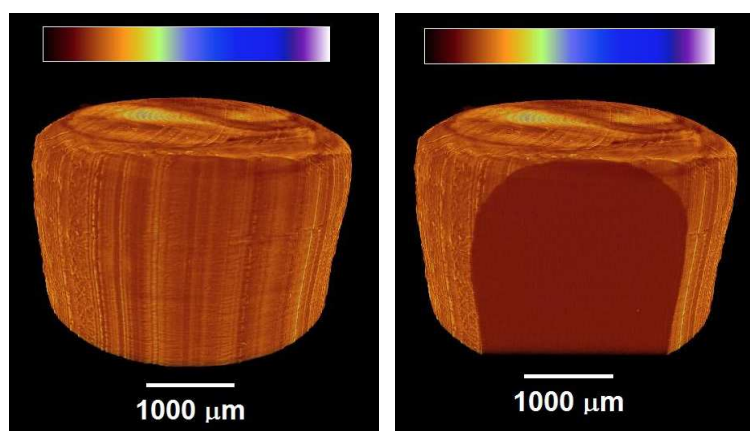
Péletes de polietileno de baixa densidade foram obtidos da Aldrich. As amostras foram analisadas em alta resolução em um microtomógrafo de raios-X, modelo SkyScan 1272. As imagens foram obtidas em uma resolução nominal de  $2\mu\text{m}$  ( $4904 \times 3280$  pixels) e energia da fonte de raios-X de 20 kV ( $175\mu\text{A}$ ). A reconstrução tridimensional das projeções de raios-X foi feita através do programa NRECON. A visualização das imagens foi obtida usando o programa CTVox.

A análise química da superfície (5 a 10 nm) dos péletes de PEBD foi feita em um espectrômetro de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS), modelo K-alpha Thermo Scientific, usando como fonte de raios-X um anodo de Al ( $k\alpha=1486\text{ eV}$ ) em ambiente de ultra alto vácuo ( $\text{UHV}= 2 \times 10^{-8}\text{ mbar}$ ) e empregando canhão de compensação de cargas durante as medidas. Espectros Survey (varreduras de 0 a 1300 eV) e de alta resolução (na região de energia de ligação característica de C1s e O1s) foram adquiridos usando passo de energia de 200 e 50 eV, resolução de 1 e 0,1 eV, respectivamente. Análises em camadas mais profundas (*Depth Profile*), de centenas de nm até escala micrométrica dos péletes foram adquiridas utilizando canhão de clusters de íons argônio (MAGCIS argon cluster ion source). Dessa forma, é possível analisar materiais sensíveis ao feixe de raios-X, como os materiais poliméricos, sem danificá-los. A amostra foi erodida usando porta-amostra rotacional para garantir melhor resolução durante as análises.

## Resultados e Discussão

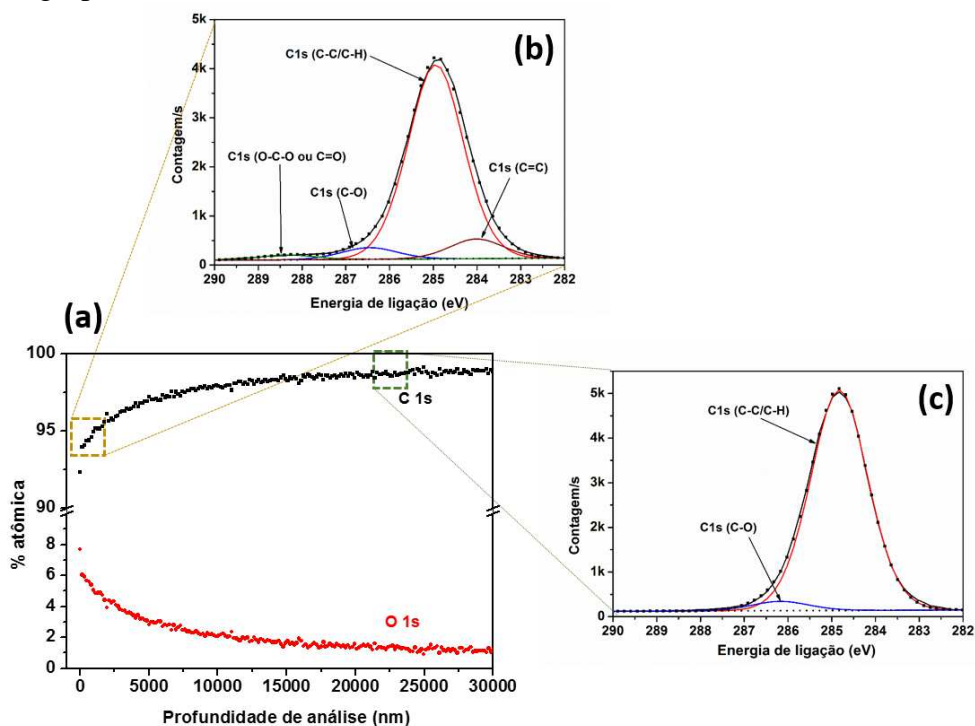
A Fig 1. mostra imagens tridimensionais obtidas por microtomografia de raios-X para péletes de polietileno. Domínios que estão à esquerda do histograma de cores são resultados de regiões que sofreram uma menor atenuação de raios-X, ou seja, regiões que possuem uma menor densidade eletrônica, enquanto que regiões que apresentam maior densidade eletrônica são representadas por cores que estão à direita no histograma. Neste caso, a superfície dos péletes apresenta coloração distinta do *bulk*, evidenciando que domínios da superfície apresentam uma maior atenuação de raios-X, que são consequentemente correlacionados às regiões que sofreram uma maior oxidação no polietileno, gerando grupos oxigenados, que possuem maior densidade eletrônica que o carbono. As camadas superficiais (mais ricas em oxigênio) possuem espessuras de aproximadamente  $7\mu\text{m}$ .

Essa diferença de contraste entre o interior e a superfície das amostras poderia ser uma evidência de um artefato comum em imagens de microtomografia, conhecido como *beam hardening* [1]. A hipótese de ocorrência ou não de *beam hardening* foi verificada pela identificação e quantificação de grupos químicos no PEBD através de análise por XPS, como mostra a Fig 2.



**Figura 1.** Imagens tridimensionais de péletes de polietileno de baixa densidade obtidas por microtomografia de raios-X. Esquerda: reconstrução 3D da amostra. Direita: corte mostrando o interior da amostra.

Os resultados das análises em profundidade (Fig 2a) mostram que a superfície de PEBD apresenta uma fração oxidada com porcentagem atômica de aproximadamente 9%. Essa fração oxidada é formada por grupos químicos como vinílicos, carbonílicos e carboxílicos, como evidenciado na deconvolução do espectro de alta resolução de C1s apresentado na Figura 2b. Conforme é feita a decapagem pelo feixe de clusters de íons Ar<sup>+</sup> nas amostras, a fração oxidada reduz consideravelmente no *bulk*, como mostra o espectro de alta resolução de C1s deconvoluído na Figura 2c. Em aproximadamente 25 μm de profundidade, 98,5% do ambiente químico de carbono é formado pelos grupos C-C e C-H.



**Figura 2.** Análise em profundidade (a) e espectros de C1s obtidos em alta resolução na superfície (b) e no bulk (c) de péletes de PEBD.

## Conclusões

Os resultados apresentados mostram que a microtomografia de raios-X pode ser usada como um novo método de detecção e caracterização da oxidação de superfícies poliméricas. Esta técnica possui grandes vantagens, pois não é destrutível e imagens tridimensionais são obtidas, fornecendo informações morfológicas tanto da superfície como do interior da amostra. Além disso, quando combinada com uma técnica de análise de superfície, como XPS, informações intrínsecas do polímero podem ser adquiridas, como quantificação e identificação de grupos químicos fracamente ligados à sua superfície polimérica.

## Agradecimentos

Ao CNPq e Fapesp pelo suporte através do Instituto Nacional em Materiais Complexos Funcionais (Inomat/INCT).

## Referências Bibliográficas

- [1] E. Boas; D. Fleischmann; *Imaging Med.* 2012, 4, 229.