



Recobrimento de Superfícies metálicas por Filmes de Titânia meso-macroporosa

Coverage of metallic Surfaces by Titania Meso-macroporous Films

Giselly Correia Cavalcante²; Djalma de Albuquerque Barros Filho⁶;
Alan John Duarte de Freitas⁵; Jonas dos Santos Sousa⁴;
Johnatan Duarte de Freitas³; Weverton Martiniano Moreira¹

⁽¹⁾ORCID n° <https://orcid.org/0000-0003-0592-6104>, estudante – bolsista: FAPEAL; IFAL; Brazil. giselly.c.cavalcante@gmail.com;

⁽²⁾ORCID n° <https://orcid.org/0000-0001-7612-0816>, professor; IFAL; Brazil. djalma.filho@ifal.edu.br

⁽³⁾ORCID n° <https://orcid.org/0000-0001-9673-7338>, professor; IFAL; Brazil. alan.freitas@ifal.edu.br;

⁽⁴⁾ORCID n° <http://orcid.org/0000-0003-0498-1152>, professor; IFAL; Brazil. jonas@ifal.edu.br;

⁽⁵⁾ORCID n° <https://orcid.org/0000-0002-6977-3322>, professor; IFAL; Brazil. johnnatandf@gmail.com;

⁽⁶⁾ORCID n° <https://orcid.org/0000-0002-5362-738X>, estudante – bolsista: IFAL/PRPI; Instituto Federal de Alagoas – Campus Maceió IFAL; Maceió, Alagoas; Brazil. wevertonm123@gmail.com.

Todo o conteúdo expresso neste artigo é de inteira responsabilidade dos seus autores.

Recebido em: 10 de outubro de 2020; Aceito em: 24 de novembro de 2020; publicado em 31 de janeiro de 2021. Copyright© Autor, 2021.

RESUMO: O desenvolvimento de materiais porosos tem sido um dos objetivos da nanotecnologia. Existe uma necessidade cada vez mais real de entender os mecanismos que geram materiais auto-estruturados especificamente aqueles que se originam de moldes de partículas coloidais como: polímeros, sílica, titânia e silício. A importância desses moldes é produzir dispositivos com aplicações industriais como: células solares, dessalinizadores, baterias e cristais fotônicos. Uma das principais dificuldades encontradas na aplicação de partículas coloidais é produzi-las em larga escala com tamanho uniforme e depositá-las em superfícies planas para que possam cobrir homogêneo um substrato formando domínios cristalográficos em escala micrométrica. O objetivo deste trabalho consiste em analisar a formação de filmes nanocristalinos de titânia em superfícies metálicas que foram caracterizados por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Os substratos metálicos eram placas comerciais de aço encontradas em lojas de material de construção. O substrato foi recoberto com esferas de látex infiltradas por solução precursora de titânia e posteriormente tratado termicamente num forno tubular a 600 °C durante uma hora. Observa-se que o substrato metálico influencia a topografia do filme de titânia mesoporosa resultando em uma estrutura lamelar em que há possibilidade de interação com o meio externo. Estes resultados mostram que o substrato influencia diretamente a topografia da titânia mesoporosa que não é mais hexagonal com poros ordenados, mas lamelar possibilitando produção de membranas auto-limpantes com aplicação direta na construção civil.

PALAVRAS-CHAVE: Partículas coloidais, Substrato metálico, Estrutura lamelar.

ABSTRACT: Improvement of porous materials has been one of the goals of nanotechnology. There is an increasingly real need to understand the mechanisms that generate self-structured materials specifically those that originate from colloidal particle templates such as: polymers, silica, titania and silicon. These templates are important to produce devices with industrial applications such as: solar cells, desalinizers, batteries and photonic crystals. One of the main difficulties encountered in the application of colloidal particles is to produce them on a large scale with uniform size and deposit them on flat surfaces so that they can homogeneously cover a substrate forming crystallographic domains on a micrometric scale. The objective of this work is to analyze the formation of nanocrystalline films of titania on metallic surfaces that were characterized by scanning electron microscopy (SEM). The metallic substrates were commercial steel plates found in hardware stores. The substrate was covered with latex beads infiltrated by a precursor solution of titania and subsequently heat treated in a tubular oven at 600 °C for one hour. It is observed that the metallic substrate influences the topography of the mesoporous titania film resulting in a lamellar structure in which interaction with the external environment is suitable. These results show that the nature of the substrate directly influences the topography of the mesoporous titania, which is no longer hexagonal with ordered pores but lamellar allowing the production of self-cleaning membranes with direct application in civil construction.

KEYWORDS: Colloidal particles, Metallic substrates, Lamellar structure.

INTRODUÇÃO

A corrosão de estruturas metálicas tem sido um dos permanentes desafios para a construção civil tanto em segurança como de conservação do patrimônio. Este fenômeno é decorrente da ação oxidante do ar principalmente em regiões litorâneas como ocorre em Maceió. Sob este aspecto há necessidade de novos materiais obtidos a partir de técnicas desenvolvidas pela nanotecnologia como: a adição de nano partículas a argamassa de cimentos e concretos (MEDEIROS et al., 2015), aplicação em aço para aumentar a sua resistência à corrosão e capacidade de solda (NUNES et al., 2012).

Entre os metais utilizados para combater a corrosão de estruturas metálicas destaca-se o titânio comumente aplicado na construção de revestimento de edifícios e geração de ligas estruturais. Isto só é possível graças a propriedades intrínsecas a este metal tais como baixa densidade e elevada resistência (RELATÓRIO 274/2007 — NMM, 2007). A atividade fotocatalítica da titânia no que lhe concerne tem recebido especial atenção devido à sua capacidade de decompor resíduos industriais tóxicos presentes na atmosfera (FELTRIN et al., 2013).

A titânia nano estruturada em forma de poros ordenados possibilita manter a cor brilhante de prédios como tem sido observada na Jubille Church em Roma (TECNOSIL, 2020). Este trabalho foca em titânia nano estruturada obtida por modelagem de esferas de látex. Não se tem observado na literatura até o momento resultados semelhantes aos que serão relatados neste artigo. Antecipa-se, porém que o substrato altera o processo de formação de titânia nano estruturada que se encontra reportada na literatura (HOLLAND et al., 1998; HOLLAND et al., 1999) para esferas de látex com o surgimento de uma estrutura lamelar ao invés de uma rede hexagonal de poros.

O objetivo deste trabalho de pesquisa consiste em analisar a formação de filmes de titânia de maneira similar a já realizada em substratos vítreos no IFAL — Campus Maceió. As esferas de látex são utilizadas como moldes e são sintetizadas a partir da polimerização do estireno na ausência do surfactante. A hipótese de formação de uma nova topografia de superfície tornou-se evidente a partir da caracterização da superfície por MEV na qual se observou uma nítida estrutura lamelar associada fundamentalmente à interação do nano compósito titânia-látex com o substrato metálico durante o tratamento térmico para remoção do molde.

REFERENCIAL TEORICO

As esferas de látex têm sido utilizadas na preparação de óxidos semicondutores macroporosos como: sílica (CHO, Y.S. et al., 2014), titânia (HONGYU, L. et al., 2005) e zircônia (CARBAJO, M. et al., 2003). A sua facilidade em se autoarranjar formando moldes com domínios cristalográficos na escala micrométrica possibilitou obter materiais macroporosos com diferentes composições que poderiam ser aplicados na preparação de dispositivos funcionais como cristais fotônicos (MESEGUER, F., 2005), baterias (CARBAJO, M. et al., 2007) e catalisadores (SYOUFIAN, A. et al., 2008). Contudo, as esferas de látex não induzem porosidade na escala mesométrica o que só ocorre com uso de surfactantes como tem sido relatado na preparação de sílica e titânia mesoporosa (YOKOI, T. et al., 2004).

O uso de copolímeros como o P-123 na síntese de titânia mesoporosa resultou num material com estrutura cristalina e mesoporosidade definidas (CHOI, S. et al., 2004). Há necessidade, porém, de que haja acessibilidade a estes poros no interior da titânia meso-macroporosa. Para isto, a incorporação de esferas de látex à titânia mesoporosa poderá resultar em uma nova arquitetura de poros cuja principal característica seja não apenas um aumento significativo em sua área superficial, mas sim em um efetivo contato da sua superfície com as moléculas do meio externo. Este aspecto poderá introduzir uma nova linha de pesquisa em materiais auto-estruturados que resulta na combinação de interações entre partículas tanto na escala mesométrica como micrométrica de modo a gerar um material auto-estruturado em que todas as suas moléculas participem do processo de transferência de carga. Não foram encontradas nesta pesquisa referências relativas à deposição de esferas de látex em substratos metálicos. No entanto, espera-se que haja modificações tanto na formação do molde quanto na geração de titânia mesoporosa. A formação do molde pela técnica de Evaporação Controlada de Solvente (ECS) baseia-se na atuação de forças capilares em partículas coloidais quando as mesmas encontram restritas em um substrato (CREPALDI, E. L. et al., 2003; GU, D. et al., 2014). Para metais, espera-se que o ângulo de contato da dispersão seja menos acentuado o que resulta numa evaporação mais rápida. Com relação à titânia mesoporosa, a interação com metal será diferente que em substratos vítreos resultando em ligações químicas e decomposição do metal durante

o tratamento térmico o que de certa forma alteraria a composição química da titânia meso-macroporosa.

PROCEDIMENTO METODOLÓGICO

O trabalho experimental iniciou-se com a aquisição de placas metálicas comerciais em lojas de construção. Trata-se de placas de aço recobertas por alumínio, utilizadas em dobradiças de portas. Para a deposição do molde de esferas de látex, as placas foram cortadas na forma retangular e posteriormente limpas com água destilada e etanol. A secagem realizou-se a temperatura ambiente. As placas tinham uma área menor do que 10cm^2 de acordo com o corte que foi executado. Numa etapa posterior, limitou-se através de fitas adesivas uma área de 1 cm^2 em cada placa para a geração de moldes auto-estruturados por ECS.

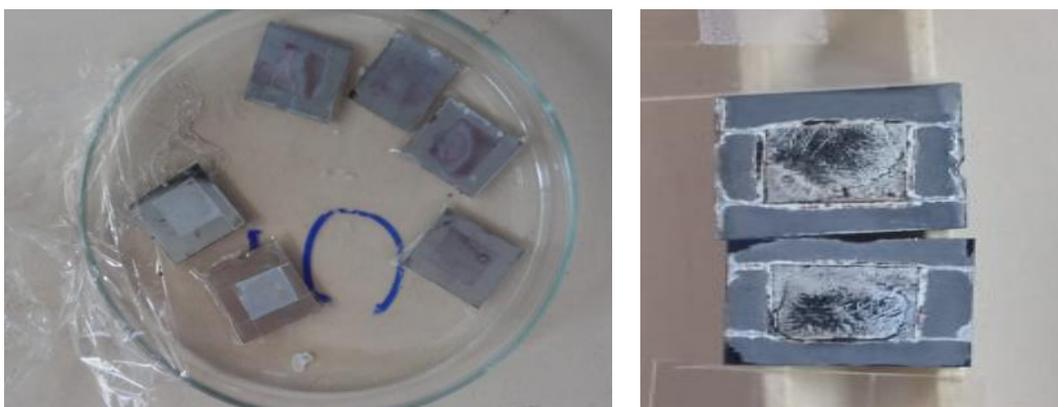
Os moldes são gerados a partir de dispersões de esferas de látex sintetizadas previamente no IFAL-Campus Maceió (SILVA et al., 2017) numa concentração em volume V/V_0 definida utilizando água como meio dispersor. Estabeleceu-se neste artigo uma concentração de 5% para análise por MEV. A dispersão foi espalhada na área previamente demarcada na placa metálica utilizando uma micropipeta ajustada para um volume em microlitros de igual valor à concentração da dispersão de esferas de látex, ou seja, $5\ \mu\text{L}$ foi utilizado no total. A solução de titânia mesoporosa foi sintetizada de acordo com os procedimentos relatados por Choi et al. e quatro moldes de esferas de látex receberam $5\ \mu\text{L}$ de solução precursora de titânia através de uma micropipeta (CHOI, S. et al., 2004). O processo de evaporação durou 30 minutos até que o filme estivesse totalmente seco. Seis amostras foram geradas da seguinte forma: duas para molde; duas para infiltração sem tratamento térmico; duas para infiltração com tratamento térmico.

O tratamento térmico de duas amostras foi realizado num forno tubular com taxa de aquecimento de $1\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ atingindo um patamar de $600\text{ }^\circ\text{C}$ mantido por 1 hora. As amostras foram resfriadas no interior do forno sendo retiradas posteriormente ao atingir a temperatura ambiente. A caracterização por MEV foi realizada no equipamento da marca TESCAN, modelo VEGA 3 LMU. A placa com filme foi levada a uma evaporadora de ouro para aumentar a condução do filme semiconductor de titânia. Deposição de ouro durou 10 minutos, onde se formou uma camada condutora

homogênea. Em seguida, a amostra foi levada à câmara de vácuo sendo submetido à varredura do feixe de elétrons para caracterização de sua superfície sob o aspecto de morfologia e topografia de superfície.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1A mostra os filmes de esferas de látex sem infiltração e com infiltração antes do tratamento térmico. Nota-se em cada amostra a presença da fita adesiva, restringido a área de ordenamento das esferas de látex. As amostras opacas correspondem às esferas de látex sem infiltração da solução precursora de titânia. As amostras com tom cinza foram infiltradas com a solução precursora de titânia mesoporosa. Nota-se em todas as amostras que não houve ataque do HCl nas bordas e sim apenas na região em que se encontram as esferas de látex. Este comportamento não é observado quando se realiza a deposição em substratos de vidro. A Figura 02B ilustra o aspecto geral dos filmes de titânia infiltrados em esferas de látex após a remoção do molde de esferas de látex. Nota-se que os filmes não apresentam boa aderência ao substrato. Há ataque do ácido clorídrico ao substrato já que a região escura ocorre predominantemente na região delimitada pelas fitas adesivas. Também se observa que não há modificações na superfície do metal decorrente do tratamento térmico a que foi submetido.



A

B

Figura 1. Etapas da preparação de filmes de titânia em substratos metálicos: (A) – moldes de esferas de látex sem infiltração (coloração branca) e com infiltração

(transparente); (B) – filmes de titânia meso-macroporosa após remoção do molde de esferas de látex.

A Figura 2 mostra a superfície dos substratos metálicos após a deposição do molde de esfera de látex. Nota-se que o recobrimento é completo, porém há algumas depressões ao longo do molde, decorrentes de aglomerados micrométricos que surgiram devido à evaporação rápida do solvente (Figura 2A). Estas aglomerações ficam mais nítidas na Figura 2B em que se nota a ausência de arranjo auto-estruturado das esferas de látex. A forma esférica é conservada nas esferas de látex cujo diâmetro é estimado entre 440 nm a 480 nm (Figura 2C). Tal escala de tamanho seria adequada para a geração de macroporos após a remoção do molde por tratamento térmico.

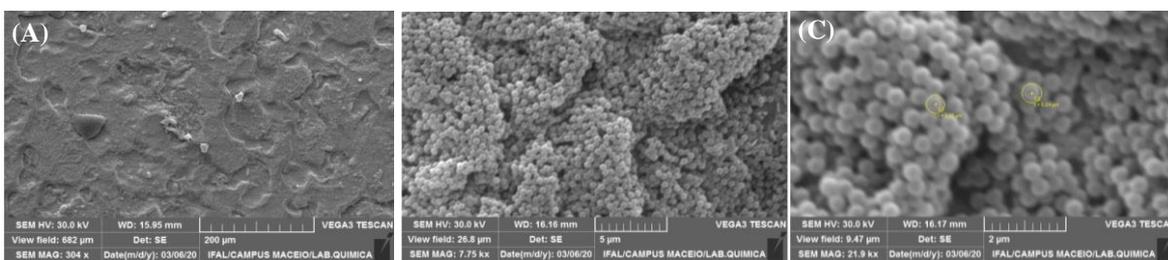


Figura 2. Molde de esferas de látex depositado em substrato metálico em diferentes magnificações: (A) - 304X; (B) - 7.750X; (C) - 21.900X.

A Figura 3 mostra a topografia da superfície para o nanocompósito titânia-látex antes de ser submetido ao tratamento térmico. Nota-se que se trata de um recobrimento efetivo das esferas de látex pela solução precursora de titânia (Figura 3A). Há linhas ao longo de todo o nano compósito e rugosidades semelhantes às esferas de látex que não podem ser mais distinguidas (Figura 3B). O nano compósito é liso em grande parte e isolante pelo tom escuro das imagens o que era esperado já que titânia e látex não são condutores (Figura 3C).

A Figura 4 ilustra o filme de titânia obtido após a remoção do molde de esferas de látex. Há uma camada externa compacta que trinca com um interior extremamente rugoso decorrente da remoção do molde de esferas de látex (Figura 4A). As diferenças entre as duas topografias ficam nítidas na Figura 4B e mostram que há uma estrutura lamelar que se aglomera na superfície externa enquanto o interior do filme é poroso. A estrutura lamelar com morfologia de placas planas mostra que há uma interação entre o

nano compósito e o substrato resultando numa topografia desconhecida até o momento apenas encontrada em membranas biológicas (Figura 4C). Uma possível aplicação desta topografia seria em revestimento externo de edifícios desde que há aumento da área superficial no interior do filme, no entanto, isto só seria viável com a diminuição do volume de solução de titânia para que a camada externa compacta seja removida.

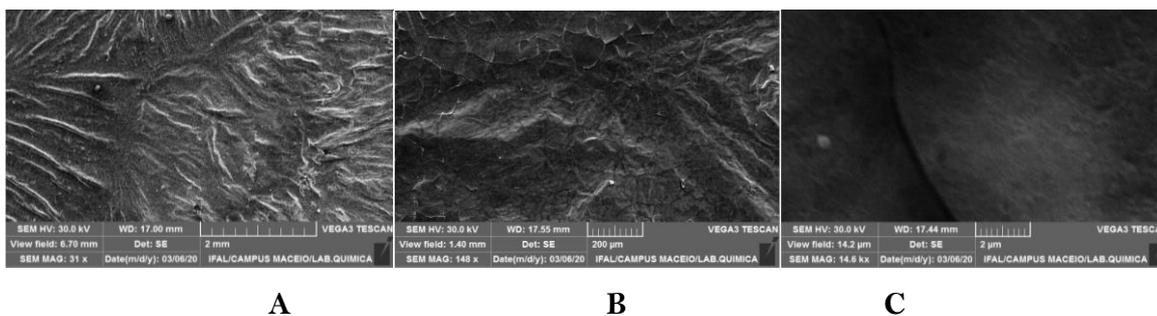


Figura 3. Nanocomposito titânia-látex depositado em substrato metálico em diferentes magnificações: (A) - 31X; (B) - 148X; (C) - 14.600X.

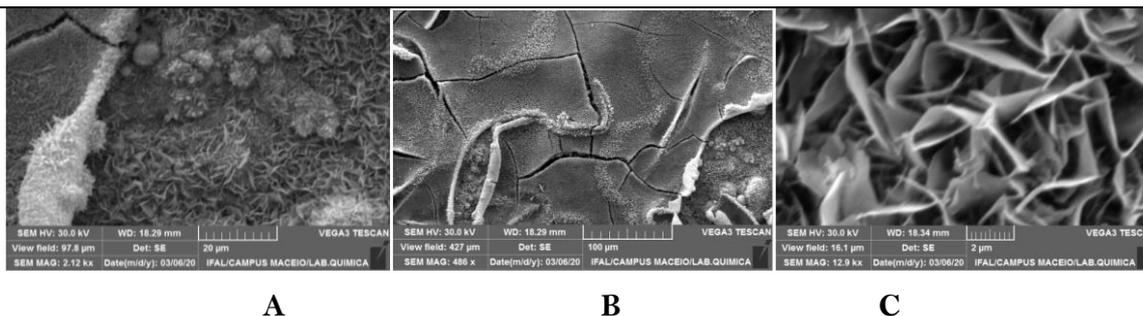
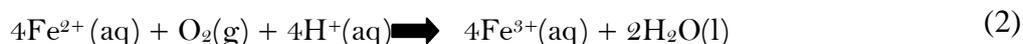
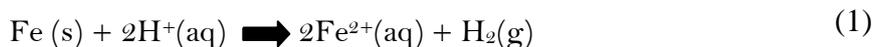


Figura 4. Titânia com topografia de superfície lamelar depositada em substrato metálico com diferentes magnificações: (A) - 486X; (B) - 2.120X; (C) - 12.900X.

Os resultados experimentais mostram que a estrutura lamelar está ligada à ação da solução precursora de titânia porque não houve modificação no substrato após o tratamento térmico nas regiões cobertas com fita adesiva (Figura 1B). O aço sofre efeito da corrosão do ácido clorídrico gerando produtos solúveis de $Fe^{2+}(aq)$ e $Fe^{3+}(aq)$ e praticamente insolúveis como o $H_2(g)$ nas reações químicas abaixo:



A presença de íons Fe^{2+} associados a diminuição do pH do meio induz repulsão entre as esferas com titânia incorporada como mostra a Figura 5. Este efeito se observa no nano compósito antes do tratamento térmico pelo surgimento de linhas de deslocamento ao longo do filme como mostra a Figura 3A. A repulsão eletrostática induz a formação de placas e segrega a titânia para o exterior do filme gerando uma superfície compacta no seu exterior e uma estrutura lamelar no seu interior (Figura 4A). O molde de esferas de látex não se auto-arranjou o que contribuiu para que a estrutura lamelar não se ordenasse como reportado na literatura (HOLLAND et al., 1999). Os resultados deste artigo, no entanto, mostram que a modelagem de óxidos semicondutores por esferas de látex resultará em novas topografias de superfície a serem determinadas por reações químicas decorrentes da interação do substrato com a solução precursora de titânia.

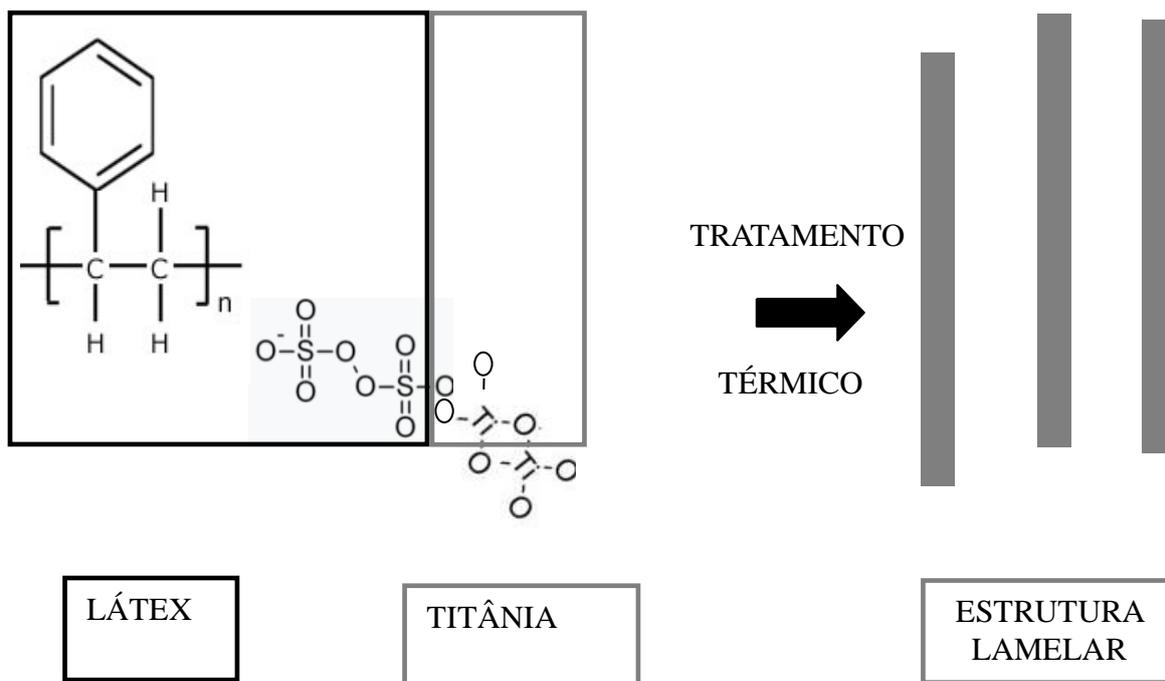


Figura 5. Esquema de formação da estrutura lamelar em titânia meso-macroporosa quando depositada em substratos metálicos na presença de ácido clorídrico.

CONCLUSÃO

Os resultados experimentais mostram que é possível depositar um nanocompósito titânia-látex em superfícies metálicas. No entanto, as condições de

temperatura e taxa de evaporação do solvente durante a formação do molde devem ser mais controladas para que resulte num arranjo auto-estruturado. Além disto, o volume de solução precursora de titânia utilizado excedeu a capacidade de infiltração dos interstícios do molde. A principal consequência foi o surgimento de duas superfícies: compacta e lamelar no substrato metálico. Estes resultados preliminares mostram que substrato metálico apresenta comportamento distinto para a formação de materiais macroporosos decorrente da presença de íons Fe^{2+} associados a corrosão do aço pelo ácido clorídrico. Assim sendo, a modelagem da titânia em substratos metálicos poderá gerar novas topografias e arquiteturas de poros com aplicações específicas para dispositivos funcionais como: baterias, camadas anti-corrosão, catalisadores, etc.

AGRADECIMENTOS

As microfotografias utilizadas neste artigo foram obtidas no Laboratório de Microscopia do IFAL — Campus Maceió. Os autores agradecem ao apoio financeiro da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Alagoas (FAPEAL) através de bolsas de Iniciação Científica oriundas do Edital nº 10 PRPPI/IFAL, de 21 de maio de 2019. Houve também auxílio financeiro do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) através de projeto auxílio (Processo 487978/2013-7).

REFERÊNCIAS

1. CARBAJO, María C. et al. Micro/nano-structural properties of imprinted macroporous titania and zirconia. *Journal of Materials Chemistry*, v. 13, n. 9, p. 2311-2316, 2003.
2. CARBAJO, María C.; ENCISO, E.; TORRALVO, María J. Synthesis and characterization of macro-mesoporous titania. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 293, n. 1-3, p. 72-79, 2007.
3. CHO, Young-Sang et al. Spherical meso-macroporous silica particles by emulsion-assisted dual-templating. *Materials Express*, v. 4, n. 2, p. 91-104, 2014.

4. CHOI, Sung Yeun et al. Thermally stable two-dimensional hexagonal mesoporous nanocrystalline anatase, meso-nc-TiO₂: Bulk and crack-free thin film morphologies. *Advanced Functional Materials*, v. 14, n. 4, p. 335-344, 2004.
5. CREPALDI, Eduardo L. et al. Controlled formation of highly organized mesoporous titania thin films: from mesostructured hybrids to mesoporous nanoanatase TiO₂. *Journal of the American Chemical Society*, v. 125, n. 32, p. 9770-9786, 2003.
6. FELTRIN, J. et al. Superfícies fotocatalíticas de titânia em substratos cerâmicos: Parte I: Síntese, estrutura e fotoatividade. *Cerâmica*, v. 59, n. 352, p. 620-632, 2013.
7. GU, Dong; SCHÜTH, Ferdi. Synthesis of non-siliceous mesoporous oxides. *Chemical Society Reviews*, v. 43, n. 1, p. 313-344, 2014.
8. HOLLAND, Brian T.; BLANFORD, Christopher F.; STEIN, Andreas. Synthesis of Macroporous Minerals with Highly Ordered Three-Dimensional Arrays of Spheroidal Voids. *Science*, v.281, n.5376, p.538-540, 1998.
9. HOLLAND, Brian T. et al. Synthesis of highly ordered, three-dimensional, macroporous structures of amorphous or crystalline inorganic oxides, phosphates, and hybrid composites. *Chemistry of Materials*, v. 11, n. 3, p. 795-805, 1999.
10. LI, Hongyu et al. Ordered macroporous titania photonic balls by micrometer-scale spherical assembly templating. *Journal of Materials Chemistry*, v. 15, n. 26, p. 2551-2556, 2005.
11. MEDEIROS, Marcelo Henrique Farias de et al. Compósitos de cimento Portland com adição de nanotubos de carbono (NTC): Propriedades no estado fresco e resistência à compressão. *Matéria (Rio de Janeiro)*, v. 20, n. 1, p. 127-144, 2015.
12. MESEGUER, F. Colloidal crystals as photonic crystals. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 270, p. 1-7, 2005.
13. NUNES, Everton Barbosa et al. Influência da energia de soldagem na microestrutura e na microdureza de revestimentos de aço inoxidável duplex. *Soldagem & Inspeção*, v. 17, n. 2, p. 114-122, 2012.
14. RELATÓRIO 274/2007 – NMM: Aplicação de titânio e suas ligas na construção: Estudo da Corrosão Galvânica do Par Aço Inoxidável/Titânio em Meio Alcalino. Lisboa: Laboratório Nacional de Engenharia Civil, 2007. Disponível em http://repositorio.lnec.pt:8080/jspui/bitstream/123456789/16129/1/Rel274_07.pdf. Acesso: 16 ago. 2020.

15. SILVA, Antony Ernesto dos Santos et al. Analysis of Styrene Polymerization Without Surfactant and N₂ Gas in Cylindrical Flask. *Materials Research*, v. 20, p. 800-807, 2017.
16. SYOUFIAN, Akhmad; NAKASHIMA, Kenichi. Degradation of methylene blue in aqueous dispersion of hollow titania photocatalyst: study of reaction enhancement by various electron scavengers. *Journal of colloid and interface science*, v. 317, n. 2, p. 507-512, 2008.
17. TECNOSIL, sílica ativa. *Nanotecnologia na construção civil: quais as principais aplicações (e consequências)?* Itupeva/São Paulo: Itupeva, 2018. Disponível em: <http://www.tecnosilbr.com.br/conteudo/?p=244>. Acesso: 10 Jul. de 2020.
18. YOKOI, Toshiyuki; YOSHITAKE, Hideaki; TATSUMI, Takashi. Synthesis of mesoporous silica by using anionic surfactant. *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 154, Parte A, p. 519-527, 2004.