

GERAÇÃO DE TITÂNIA MESOPOROSA ATRAVÉS DE MOLDES DE ESFERAS DE LÁTEX SINTETIZADA NA AUSÊNCIA DE N₂

Anthony Maik Correia da Silva^{1*}, Antony Ernesto dos Santos Silva², Alan John Duarte de Freitas³, Johnnatan Duarte de Freitas³, Phabyanno Rodrigues Lima³, Jonas dos Santos Sousa³, Djalma de Albuquerque Barros Filho⁴

1. Discente do curso técnico integrado em Edificações. Bolsista PIBITI do IFAL- Maceió.
2. Discente de graduação em Licenciatura de Química – IFAL- Maceió. Bolsista PIBIC do IFAL- Maceió.
3. Professor de graduação em Licenciatura de Química – IFAL- Maceió.
4. Professor de graduação em Licenciatura de Física – IFAL- Maceió/ Orientador.

Resumo:

Neste trabalho, foi preparada titânia mesoporosa usando um sistema ternário constituído por HCl / P-123/1-butanol e etóxido de titânio como precursor inorgânico. Um volume fixo desta solução (~ 1mL) foi disperso em diferentes volumes de dispersão de esferas de látex. O diâmetro das esferas de látex é estimado em 500nm e foram sintetizados sem gás N₂ com forte tendência a formar aglomerados durante a geração do filme pelo processo de evaporação controlada de solvente (ECS). Foram preparados quatro filmes para cada proporção de mistura de titânia/látex pelo processo ECS. Os filmes foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostrando o grau de cobertura das esferas de látex por titânia mesoporosa. A principal contribuição deste trabalho é mostrar as condições adequadas para a formação de nanocompósitos de titânia/esferas de látex com diferentes topografias de superfície que possam ser aplicadas em células solares, nanofiltros e catalisadores.

Autorização legal: Não há necessidade de autorização legal por não se tratar de pesquisa com riscos à vida de animais.

Palavras-chave: Nanocompósitos; Modelagem química; Topografia de superfície;

Apoio financeiro: Este trabalho teve o suporte financeiro do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq – Brasil (Número do Processo: 487978/2013-7/CNPq).

Introdução:

A titânia (TiO₂) é um material óxido semicondutor que tem sido aplicado em diferentes campos tecnológicos tais como: células solares (KAY, ANDREAS e GRAETZEL, 1993; CHEN et al., 2009), catalisadores (HADJIIVANOV e KLISSURSKI, 1996), sensores (VARGHESE et al., 2003) e biomateriais (ZHAO et al., 2011). A titânia é conhecida em duas fases cristalinas principais: rutila e anatase. Possui entre as suas propriedades alta capacidade de participar de processos de transferência de carga e inibir crescimento bacterial. O interesse em aplicações tecnológicas inciou-se a partir do trabalho pioneiro de O'Regan e Graetzel (1991) por desenvolver a primeira célula solar constituída por filmes nanocristalinos de titânia sensibilizados por corantes de rutênio. O dióxido de titânio também se tornou atrativo no campo de cristais fotônicos por possuir um índice de refração superior a 2,5 o que possibilitaria a formação de um chip fotônico em três dimensões. Há relatos na literatura que mostram a possibilidade de se produzir cristais fotônicos com TiO₂ seja por deposição eletroquímica (XU e YANG, 2008) ou modelagem química (WIJNHOVEN e VOS, 1998).

Nestas aplicações, a área superficial desempenha um papel importante já que possibilita maior interação da titânia com o meio externo. Uma das formas de aumentar a área superficial da titânia consiste em utilizar surfactantes para definir uma topografia de paredes e canais como tem sido relatado por Choi et al. (2006). A importância deste trabalho resulta em produzir filmes mesoporosos de titânia com estrutura hexagonal tridimensional através de um sistema ternário HCl/P-123/1-Butanol.

Porém, a penetração de moléculas em filmes mesoporosos pode ser ampliada caso haja macroporos no seu interior. Para isto, pode ser utilizado um molde de esferas de látex como relatado por Barros et al.(2012). Trata-se de uma técnica de dupla modelagem em que o molde de esferas de látex é infiltrado pela solução precursora de titânia mesoporosa. Após tratamento térmico, obtém-se uma rede de macroporos embebido por mesoporos de titânia o que permitira crescimento celular ou incorporação de metais no interior do filme de titânia. Neste trabalho, procure-se desenvolver moldes de esferas de látex a partir da técnica de evaporação controlada de solvente e recobrir o material com a titânia mesoporosa de modo a se analisar por microscopia eletrônica de varredura de que modo se apresenta a topografia do nanocompósito titânia-látex.

Metodologia:

Os filmes mesoporosos foram obtidos a partir de procedimentos descritos por Choi et al. (2006). Nesta rota, há um sistema ternário HCl: P-123:1-Butanol onde P-123 é o copolímero tribloco $(HO(CH_2CH_2O)_2O(CH_2CH(CH_3)O)_{70}(CH_2CH_2O)_{20}H)$ que atua como surfactante. O precursor inorgânico para esta solução é o $Ti(EtO)_4$ que corresponde ao etóxido de titânio(IV). A razão molar dos reagentes foi estabelecida como 1 $Ti(EtO)_4$: 2 HCl: 0,013 P-123: 9 1-Butanol.

A solução precursora de titânia foi dispersa nas esferas de látex em meio aquoso. Utilizou-se um volume constante de 1mL da solução de titânia em todos as dispersões e variou-se o volume de esferas de látex nas seguintes razões: 1mL, 5mL, 10mL, 20mL, 25mL. Assim sendo, foram preparados 5 tipos de filmes rotulados respectivamente como: La1/Ti1, La5/Ti1, La10/Ti1, La20/Ti1, La25/Ti1. Em cada preparação, foram obtidos 4 filmes na placa de Petri (F1, F2, F3 e F4). As massas das soluções adicionadas nos substratos de vidro foram medidas anteriormente à evaporação controlada de solvente como mostra a Tabela 01. Anotaram-se também as temperaturas inicial (T_i) e final (T_f) da chapa aquecedora utilizando uma placa de Petri com água como referência para temperatura. O aquecimento era encerrado quando não se observava mais a fase líquida na superfície do filme. A duração do processo de evaporação foi fixada em 1 hora. Os filmes foram preparados para caracterização por microscopia eletrônica de varredura. A caracterização por MEV foi realizada no microscópio eletrônico da marca TESCAN, Modelo VEGA 3 LMU. A amostra foi quebrada em um pedaço de área menor do que $50mm^2$ que posteriormente foi levada a uma evaporadora de ouro. A deposição de ouro durou aproximadamente 10 min e formou-se uma camada condutora homogênea. O filme foi levado a câmara de vácuo sendo submetido à varredura do feixe de elétrons para caracterização de sua superfície em termos de morfologia e topografia de superfície.

Tabela 1 – Parâmetros referentes à preparação do filme

FILME	MASSA F1(g)	MASSA F2 (g)	MASSA F3(g)	MASSA F4 (g)	V_{Ti} (mL)	V_{La} (mL)	$T_i(^{\circ}C)$	$T_f(^{\circ}C)$
01	0,0438	0,0655	0,0486	0,0630	1	1	56	51
02	0,0770	0,0445	0,0676	0,0306	1	5	49	49
03	0,0641	0,0851	0,0763	0,0941	1	10	49	49
04	0,0656	0,1186	0,0942	0,0465	1	20	49	50
05	0,0654	0,0559	0,0628	0,1049	1	25	50	49

DADOS DAS ESFERAS DE LÁTEX: Síntese G – rotação: 600 rpm; temperatura: $80^{\circ}C$; concentração do iniciador: 0,9634g/100 mL; volume de estireno: 75 ml.

Resultados e Discussão:

As microfotografias da Figura 01 mostram que os filmes de iguais volumes de titânia com esferas de látex (La1/Ti1) não têm forte aderência à superfície do vidro. Nota-se na Figura 01A que um pequeno risco expõe completamente o substrato. O filme apresenta-se fragmentado em toda a sua extensão com o surgimento de pequenos blocos. Não se observa a presença de esferas de látex no filme o que mostra um recobrimento efetivo das esferas de látex pela titânia mesoporosa nesta concentração. A formação de pequenos blocos deve-se à contração da titânia mesoporosa quando submetida a uma atmosfera sem controle da umidade. A Figura 01B mostra que o aumento de 10 vezes na concentração de esferas de látex em relação ao filme modifica a topografia da superfície do filme. Há rugosidade ao longo do filme, porém não se observa um ordenamento espacial definido das esferas de látex. Um aumento de 20 vezes na concentração resulta em uma superfície totalmente rugosa com a presença de grânulos característicos de agregados de esferas de látex (Figura 01C). Nota-se também que a superfície da titânia mesoporosa apresenta-se menos compacta, o que se deve a efeitos de hidrólise do filme associada a sua maior exposição à umidade atmosférica. Há comportamento semelhante para filmes com uma concentração 25 vezes maior de esferas de látex (Figura 01D). No entanto, o recobrimento não é efetivo em todo o filme. As dimensões das esferas não são bem definidas o que leva a uma estimativa de diâmetro em 500 nm.

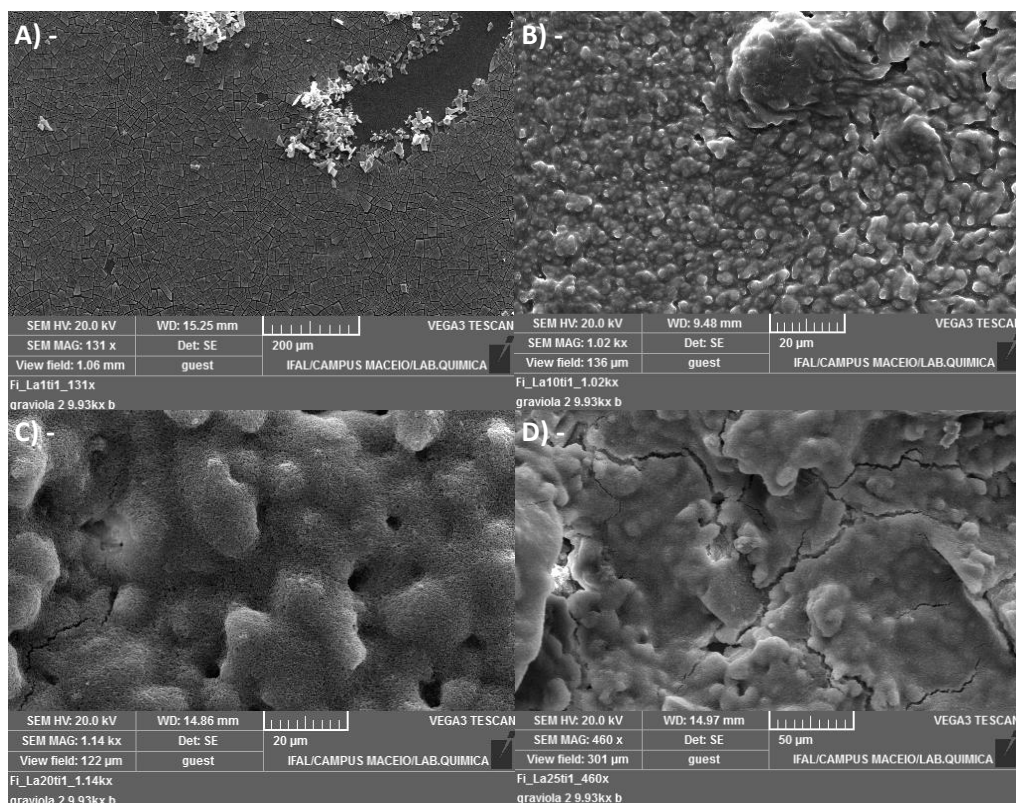


Figura 01 – Microfotografias dos filmes com aumento da concentração de esferas de látex: A) – visão geral (La1/Ti1); B) – detalhe da superfície(La10/Ti1); C) - detalhe da superfície(La20/Ti1); D) – visão geral (La25/Ti1).

Conclusões:

Os resultados obtidos mostram que há uma alteração na topografia do filme de titânia mesoporosa com o aumento da concentração de esferas de látex. O filme inicialmente denso torna-se mais rugoso o que pode ser associada a maior exposição à umidade atmosférica. O processo de agregação inicia-se após um ano de vida útil da dispersão de esferas de látex, o que dificulta a formação de arranjos auto-estruturados durante a evaporação controlada de solvente. Há assim, necessidade de se prevenir a formação de agregados através de procedimentos como: filtrar a dispersão; manter em temperatura abaixo da ambiente e diluir a dispersão. Tais procedimentos poderão ser realizados futuramente para gerar filmes autorranjados de esfera de látex seja com uma morfologia esférica ou cilíndrica.

Referências bibliográficas

- BARROS FILHO, D. A. et al . Morphology and topography analysis of mesoporous titania templated by micrometric latex sphere arrays. **Microporous and Mesoporous Materials**, 152, p. 84-95, 2012.
- CHEN, D. et al. Mesoporous anatase TiO₂ beads with high surface areas and controllable pore sizes: a superior candidate for high-performance dye-sensitized solar cells. **Advanced Materials**, 21(21), p. 2206-2210, 2009.
- CHOI, S. Y. et al. 3D Hexagonal (R-3m) Mesostructured Nanocrystalline Titania Thin Films: Synthesis and Characterization. **Advanced Functional Materials**, 16(13), p.1731-1738, 2006.
- HADJIIVANOV, K. I.; KLISSURSKI, D. G. Surface chemistry of titania (anatase) and titania-supported catalysts. **Chemical Society Reviews**, 25(1), p.61-69. 1996.
- KAY; ANDREAS; GRAETZEL, M.. Artificial photosynthesis. 1. Photosensitization of titânia solar cells with chlorophyll derivatives and related natural porphyrins. **The Journal of Physical Chemistry**, 97, 23, p.6272-6277, 1993.
- O'REGAN, B.; GRÄTZEL, M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. **Nature**, 353(6346), p.737-740, 1991.
- VARGHESE, O. K. et al. Hydrogen sensing using titania nanotubes. **Sensors and Actuators B: Chemical**, 93(1), p.338-344, 2003.

WIJNHOFEN, J. E.; VOS, W. L. Preparation of photonic crystals made of air spheres in titania. **Science**, 281(5378), p.802-804, 1998.

XU, Y.; YANG S. Electrodeposition of Three-Dimensional Titania Photonic Crystals from Holographically Patterned Microporous Polymer Templates. **Chemistry of Materials**, 20 (5), p.1816-1823, 2008.

ZHAO, L. et al. Antibacterial nano-structured titania coating incorporated with silver nanoparticles. **Biomaterials**, 32(24), p.5706-5716, 2011.