

# Recubrimientos nanotubulares de TiO<sub>2</sub> sintetizados por oxidación anódica sobre anillos de titanio grado 2

TiO<sub>2</sub> nanotubular coatings synthesized by anodic oxidation on  
grade 2 titanium rings

Presentación: 07/10/2023

## **Estela Sabrina Pavón**

Instituto de Materiales de Misiones (IMAM), Universidad Nacional de Misiones - Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (UNaM - CONICET), Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales, Félix de Azara 1552 (3300) Posadas, Misiones, Argentina  
[sabripavon10@gmail.com](mailto:sabripavon10@gmail.com)

## **Carolina Schweikofski**

Instituto de Materiales de Misiones (IMAM), Universidad Nacional de Misiones - Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (UNaM - CONICET), Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales, Félix de Azara 1552 (3300) Posadas, Misiones, Argentina  
[caroosch12@gmail.com](mailto:caroosch12@gmail.com)

## **Anabela Natalia Dwojak**

Instituto de Materiales de Misiones (IMAM), Universidad Nacional de Misiones - Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (UNaM - CONICET), Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales, Félix de Azara 1552 (3300) Posadas, Misiones, Argentina  
[anabelanataliadwojak@gmail.com](mailto:anabelanataliadwojak@gmail.com)

## **Hernán Darío Traid**

Instituto de Materiales de Misiones (IMAM), Universidad Nacional de Misiones - Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (UNaM - CONICET), Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales, Félix de Azara 1552 (3300) Posadas, Misiones, Argentina  
[traidhernan@gmail.com](mailto:traidhernan@gmail.com)

## **María Laura Vera**

Instituto de Materiales de Misiones (IMAM), Universidad Nacional de Misiones - Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (UNaM - CONICET), Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales, Félix de Azara 1552 (3300) Posadas, Misiones, Argentina  
[veramalau@gmail.com](mailto:veramalau@gmail.com)

## **Carlos Schvezov**

Instituto de Materiales de Misiones (IMAM), Universidad Nacional de Misiones - Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (UNaM - CONICET), Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales, Félix de Azara 1552 (3300) Posadas, Misiones, Argentina  
[schvezov@gmail.com](mailto:schvezov@gmail.com)

## **Marta Irene Litter**

Instituto de Investigación e Ingeniería Ambiental (3iA), Universidad Nacional de General San Martín - Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (UNSAM - CONICET), Escuela de Hábitat y Sostenibilidad, Av. 25 de Mayo y Francia (1650), San Martín, Buenos Aires, Argentina  
[martalitter24@gmail.com](mailto:martalitter24@gmail.com)

## Resumen

Se realizó la síntesis de recubrimientos nanotubulares de  $\text{TiO}_2$  mediante el proceso de oxidación anódica, utilizando como sustrato anillos obtenidos a partir de un tubo de titanio comercial grado 2 (TiG2) con soldadura longitudinal. Para obtener los recubrimientos, los anillos se anodizaron a 40 V durante 2 h empleando como electrolito una solución de  $\text{NH}_4\text{F}$  0,27 M en etilenglicol y 3,5% v/v de agua, con refrigeración. Micrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido mostraron nanotubos con un diámetro interno de 85 nm, espesor de pared de 7 nm y longitud de 5  $\mu\text{m}$ . Los difractogramas de los recubrimientos post tratamiento térmico indicaron la presencia de la fase anatasa. La soldadura no tuvo influencia sobre las características del recubrimiento.

Palabras clave: Anillos de titanio, Oxidación anódica, Recubrimientos nanotubulares, Fotocatálisis heterogénea.

## Abstract

The synthesis of  $\text{TiO}_2$  nanotubular coatings was carried out through the anodic oxidation process, using rings as substrate from a tube of commercial grade 2 titanium (TiG2) with longitudinal welding. To obtain the nanostructures, rings were anodized at 40 V for 2 h using a solution of 0.27 M  $\text{NH}_4\text{F}$  in ethylenglycol and 3,5 % v/v water, with cooling, as electrolyte. Micrographs obtained by scanning electron microscopy showed nanotubes with an internal diameter of 85 nm, wall thickness of 7 nm, and length of 5  $\mu\text{m}$ . The diffractograms of the post-thermal treatment coatings indicated the presence of the anatase phase. Welding had no influence on the coating characteristics.

Keywords: Titanium rings, Anodic oxidation, Nanotubular coatings, Heterogeneous photocatalysis.

## Introducción

El creciente interés de la sociedad por la remediación de aguas contaminadas y una normativa ambiental más exigente han impulsado el desarrollo de nuevas tecnologías para la purificación de aguas y la transformación de contaminantes, como los denominados Procesos Avanzados de Oxidación/Reducción (PAOs/PARs) [1], los cuales se basan en la generación de radicales libres muy activos, principalmente el radical hidroxilo ( $\text{HO}^\bullet$ ). Uno de los PAOs/PARs más estudiados es la Fotocatálisis Heterogénea (FH), que se inicia cuando un semiconductor es expuesto a luz con una energía igual o superior a la de su *bandgap*, generando especies reactivas capaces de transformar los contaminantes [2].

El  $\text{TiO}_2$  en fase cristalina anatasa es un semiconductor extensamente utilizado en el proceso FH para la descontaminación de aguas. Los sistemas que emplean nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  suspendidas en el agua a tratar han demostrado una eficiencia relativamente alta. Sin embargo, requieren la incorporación de una etapa costosa para separar y recuperar el catalizador luego del proceso de descontaminación. Esta etapa puede eliminarse mediante la inmovilización del  $\text{TiO}_2$  sobre soportes.

La oxidación anódica de titanio es una de las técnicas más simples, versátiles y económicas para la síntesis de recubrimientos de  $\text{TiO}_2$  inmovilizado. Esta metodología permite el crecimiento de una capa de óxido sobre un ánodo de titanio, mientras se mantiene un cátodo sumergido en un electrolito y se hace circular corriente continua entre ambos electrodos. Es posible obtener óxidos con una amplia gama de morfologías [3], incluyendo estructuras nanotubulares cuando se utilizan electrolitos que contienen fluoruros [4-6]. Estas estructuras, caracterizadas por su elevada área superficial, son deseables como fotocatalizadores, ya que la FH se basa en fenómenos de superficie.

Por otra parte, la aplicación tecnológica en el diseño y construcción de reactores de FH puede requerir que estos recubrimientos deban ser sintetizados sobre soportes con diferentes geometrías.

En este trabajo, se presenta la obtención de recubrimientos nanotubulares de  $\text{TiO}_2$  mediante oxidación anódica sobre anillos de titanio de pureza comercial.

## Desarrollo

Para la síntesis de los fotocatalizadores, se utilizó un tubo de titanio de pureza comercial, grado 2 (TiG2 según ASTM B338 [7], con soldadura longitudinal, diámetro externo de 31,75 mm y espesor de pared de 0,89 mm. Inicialmente, se cortaron manualmente con arco de sierra anillos de 20 mm de alto. Posteriormente, como preparación superficial del sustrato, se realizó un decapado químico con una solución de  $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$  1:4:5 durante 2 min. Para la sujeción de los anillos durante la anodización se utilizó un alambre de titanio grado 5 (TiG5) de 1,14 mm de diámetro, que también fue sometido al decapado químico.

La oxidación anódica se realizó a temperatura ambiente, empleando una fuente de corriente continua (JMB). Se utilizó como cátodo una lámina de platino, ubicada en el centro del anillo de Ti (ánodo), sumergido en el electrolito y con un baño de refrigeración exterior (Figura 1). Como electrolito se utilizó una solución de  $\text{NH}_4\text{F}$  0,27 M en etilenglicol y 3,5% v/v de agua. Se aplicó un voltaje de 40 V durante 2 h.

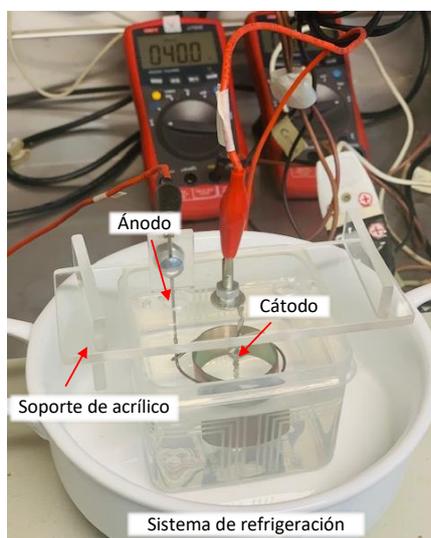


Figura 1: Celda electroquímica. Anodización de anillos de TiG2.

Luego de la anodización, se realizó un tratamiento térmico a 450 °C durante 2 h, con rampa de calentamiento de 10 °C/min y enfriamiento lento en el interior del horno. Finalmente, los anillos anodizados se limpiaron con detergente y agua, se rociaron con alcohol y secaron con aire caliente.

La morfología de los recubrimientos se observó mediante microscopía electrónica de barrido (MEB). Las micrografías se analizaron con el programa ImageJ [8] para medir el diámetro, espesor de pared y longitud promedio de los nanotubos. Para determinar las fases cristalinas presentes, se utilizó difracción de rayos X con incidencia rasante de 1° (RIGAKU, SmartLab SE).

## Resultados

Para evaluar la influencia del cordón de soldadura sobre las características de los nanotubos, se obtuvieron micrografías de dos sectores del anillo: sector soldadura y sector homogéneo. En la Figura 2, se presentan las micrografías de vista superior obtenidas en ambos sectores. Se puede apreciar que ambos sectores presentaron la misma morfología, con la presencia de estructuras nanotubulares, con un diámetro interior de 85 nm y espesores de pared de 7 nm. En el inserto de la Figura 2.a se puede observar una vista lateral de los nanotubos, a partir de la cual se pudo medir su longitud, de 5  $\mu\text{m}$ .

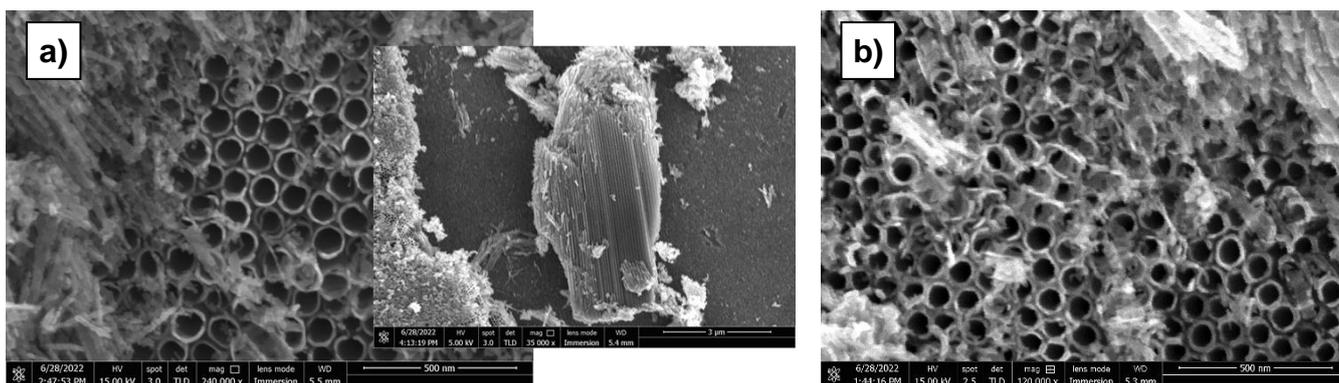


Figura 2: Micrografías MEB. a) Sector homogéneo. b) Sector soldadura

En la Figura 3, se presentan los difractogramas del recubrimiento obtenido tanto en el sector homogéneo, como en el sector con soldadura del anillo, que muestra únicamente picos característicos de la fase anatasa [9], en coincidencia con la estructura de un recubrimiento obtenido sobre una placa de titanio sintetizada en las mismas condiciones de anodización y tratamiento térmico [10].

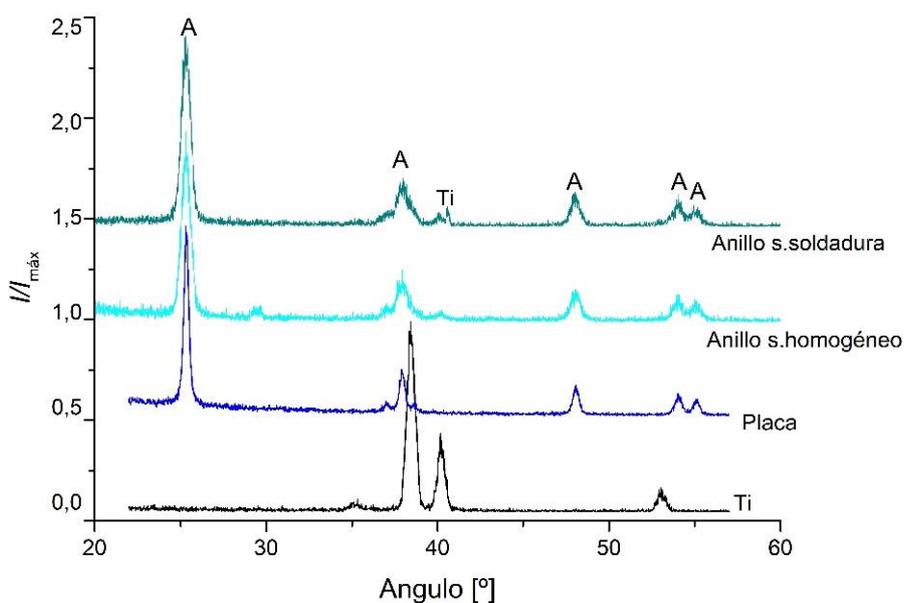


Figura 3: Difractograma del recubrimiento. Sector soldadura.

## Conclusiones

Se concluye que es posible obtener recubrimientos nanotubulares y cristalinos de  $\text{TiO}_2$  en fase anatasa, de elevada área superficial, mediante oxidación anódica de anillos de titanio de pureza comercial. Los materiales podrían ser empleados como fotocatalizadores en reactores para el tratamiento de efluentes mediante fotocatalisis heterogénea.

## Referencias

- [1] Litter, M. I. (2005). Introduction to photochemical advanced oxidation processes for water treatment. *Environmental photochemistry part II*, 325-366. doi: 10.1007/b138188
- [2] Braslavsky, S. E., Braun, A. M., Cassano, A. E., Emeline, A. V., Litter, M. I., Palmisano, L., Parmon, V. N., Serpone, N. (2011). Glossary of terms used in photocatalysis and radiation catalysis. *Pure and Applied Chemistry*. 83 (4). 931. doi: 10.1351/PAC-REC-09-09-36
- [3] Diamanti, M.V., Pedferri, M. P. (2007). Effect of anodic oxidation parameters on the titanium oxides formation. *Corrosion Science*, 49, 939. doi: 10.1016/j.corsci.2006.04.002
- [4] Paramasivam, I., Jha, H., Liu, N., Schmuki, P. (2012). A review of photocatalysis using self-organized TiO<sub>2</sub> nanotubes and other ordered oxide nanostructures. *Small*. 1-31. doi: 10.1002/smll.201200564
- [5] Dwojak, A. N., Vera, M. L., Traid, H. D., Maydana, M. F., Litter, M. I. y Schvezov, C. E (2021). Influence of anodizing variables on Cr(VI) photocatalytic reduction using TiO<sub>2</sub> nanotubes obtained by anodic oxidation. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 16, 100537. doi: 10.1016/j.enmm.2021.100537
- [6] Vera, M.L, Traid, H. D., Henrikson, E. R., Ares, A. E., y Litter, M. I. (2018). Heterogeneous photocatalytic Cr(VI) reduction with short and long nanotubular TiO<sub>2</sub> coatings prepared by anodic oxidation. *Materials Research Bulletin*, 97, 150-157. doi: 10.1016/j.materresbull.2017.08.013
- [7] ASTM B338. Standard Specification for Seamless and Welded Titanium and Titanium Alloy Tubes for Condensers and Heat Exchangers.
- [8] Schneider, C. A., Rasband, W. S., y Eliceiri, K. W. (2012). NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis. *Nature methods*, 9(7), 671-675. doi: 10.1038/nmeth.2089
- [9] Fang, D., Luo, Z., Huang, K., y Lagoudas, D. C. (2011). Effect of heat treatment on morphology, crystalline structure and photocatalysis properties of TiO<sub>2</sub> nanotubes on Ti substrate and freestanding membrane. *Applied Surface Science*, 257 (15), 6451-6461. doi: 10.1016/j.apsusc.2011.02.037
- [10] Dwojak, A. N., Vera, M. L., Traid, H. D., Rosenberger, M. R., Schvezov, C. E. y Litter, M. I. (2022). Photocatalytic and mechanical properties of immobilized nanotubular TiO<sub>2</sub> photocatalysts obtained by anodic oxidation: a novel combined analysis. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 1-14. doi: 10.1007/s43630-022-00257-5.