

# Actividad fotocatalítica de polvo de nanotubos de TiO<sub>2</sub> anódico – Primeros resultados

## Photocatalytic activity of anodic TiO<sub>2</sub> nanotube powder - First results

Presentación: 07/09/2023

### Paola 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)

### 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)

### 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)

### 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 sintetizó polvo de nanotubos de TiO<sub>2</sub> por desprendimiento mecánico de recubrimientos de TiO<sub>2</sub> obtenidos por oxidación anódica, partiendo de placas de titanio y utilizando como electrolito una solución de etilenglicol, NH<sub>4</sub>F y H<sub>2</sub>O, a 80 V durante 1 h. La morfología de los nanotubos se observó por microscopía electrónica de barrido (MEB) y las fases cristalinas por difracción de rayos X (DRX). La actividad fotocatalítica se evaluó utilizando como contaminante modelo una solución de [EDTA]/[Cr(VI)] = 1,25 a pH 2. El sistema se irradió con luz UV y se obtuvo una transformación del 70% del Cr(VI) luego de 5 h de irradiación.

Palabras clave: Polvo de nanotubos de TiO<sub>2</sub>, Oxidación anódica, Cromo hexavalente, Fotocatálisis heterogénea.

## Abstract

TiO<sub>2</sub> nanotubes powder were synthesized by mechanical detachment of TiO<sub>2</sub> coatings obtained by anodic oxidation of titanium plates, using a solution of ethylene glycol, NH<sub>4</sub>F and H<sub>2</sub>O as electrolyte, at 80 V for 1 h. The morphology of the nanotubes was observed by scanning electron microscopy (SEM) and the crystalline phases by X-ray diffraction (XRD). The photocatalytic activity was evaluated using a solution of [EDTA]/[Cr(VI)] = 1.25 at pH 2 as a model contaminant. The system was irradiated with UV light and a Cr(VI) transformation of 70% was obtained after 5 h of irradiation.

Keywords: TiO<sub>2</sub> nanotube powder, Anodic oxidation, Hexavalent chromium, Heterogeneous photocatalysis.

## Introducción

La fotocatalisis heterogénea (FH) que utiliza semiconductores como fotocatalizadores ha recibido mucha atención en los últimos años debido a su capacidad de producir cambios en la estructura química de los contaminantes. Este proceso implica la irradiación de un semiconductor con luz de energía igual o mayor a la de su *bandgap*, generando pares h<sup>+</sup>/e<sup>-</sup> en las bandas de valencia y de conducción, respectivamente, que posteriormente conducen a la formación de radicales libres muy reactivos que transforman contaminantes y pueden incluso mineralizar compuestos orgánicos recalcitrantes hasta CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O [1]. El TiO<sub>2</sub> es un fotocatalizador ampliamente utilizado debido a su bajo costo, estabilidad y elevada actividad fotocatalítica. La oxidación anódica de titanio es un método sencillo y económico para obtener recubrimientos de TiO<sub>2</sub>. Como la FH es un fenómeno de superficie, se prefieren los fotocatalizadores nanoestructurados con elevada área superficial. En el presente trabajo, se sintetizaron nanotubos de TiO<sub>2</sub> y se comparó su actividad fotocatalítica con TiO<sub>2</sub> P-25 (Evonik), un material nanoparticulado comercial de reconocida eficiencia. Como contaminante modelo, se empleó cromo hexavalente (Cr(VI)) en presencia de ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), especies habituales en aguas residuales de nuestro país, difícilmente biodegradables y que presentan amplia distribución y persistencia en el ambiente.

## Desarrollo

La síntesis de nanotubos de TiO<sub>2</sub> en polvo se realizó en dos etapas. En primer lugar, se realizó una oxidación anódica de una placa de titanio comercial grado 2 de 2 x 2 cm<sup>2</sup>, previamente decapada químicamente con una solución de HF:HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O (1:4:5) durante 120 s, para eliminar el óxido natural. Como electrolito, se empleó una solución de etilenglicol, agua desmineralizada (3,5 % v/v) y NH<sub>4</sub>F (0,06 M), y se aplicó corriente continua a 80 V durante 1 h [2]. En una segunda etapa, se desprendieron los nanotubos por arrastre mecánico y luego se sometió el polvo de nanotubos a un tratamiento térmico en atmósfera de aire a 450 °C durante 2 h, con rampa de calentamiento de 10 °C/min, empleando un horno eléctrico (SIMCIC).

La caracterización superficial del TiO<sub>2</sub>, tanto del recubrimiento como del polvo de nanotubos obtenido del mismo, se realizó mediante microscopía electrónica de barrido (MEB), utilizando un microscopio Carl Zeiss Supra 40. Las micrografías se analizaron empleando el programa ImageJ, para determinar las dimensiones de los nanotubos: diámetro interno (*D<sub>i</sub>*), espesor de pared (*e*) y longitud (*L*). Las fases cristalinas presentes se determinaron en el recubrimiento mediante difracción de rayos X (DRX) con incidencia rasante de 1° empleando un difractómetro Rigaku SmartLab.

La actividad fotocatalítica del polvo de nanotubos de TiO<sub>2</sub> se evaluó utilizando como contaminante modelo una solución 4 × 10<sup>-4</sup> M de dicromato de potasio (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Anedra) y 10<sup>-3</sup> M de ácido etilendiaminotetraacético (EDTA, Biopack), a pH 2 ajustado con HClO<sub>4</sub> (Merck, 70-72%). Se utilizó un reactor para ensayos múltiples con recipientes de 45 mm de diámetro y 68 mm de altura, ubicados sobre un multiagitador, refrigerados por aire forzado. Como fuente de radiación UV, se utilizó una lámpara BLV MHL-404, montada en una carcasa reflectora. Para impedir que llegaran al sistema radiaciones de λ < 300 nm y del rango IR, se utilizaron filtros de corte de vidrio y agua desionizada, respectivamente. La irradiancia promedio (*E*) a 365 nm fue de ~ 3300 μW/cm<sup>2</sup>. Se evaluó en

simultáneo la actividad fotocatalítica del polvo de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  sintetizado, y el polvo de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  comercial P-25 (Evonik), dispersando 1 mg de cada polvo en 10 mL de la solución contaminante. Además, se evaluó un blanco de fotólisis (sin fotocatalizador). Se tomaron muestras periódicas durante las 5 h de irradiación, que fueron filtradas (con filtros de acetato de celulosa de poros de  $0,22 \mu\text{m}$ ) para separar el fotocatalizador. Los cambios en la concentración de Cr(VI) se siguieron por espectrofotometría UV-Vis (Shimadzu UV-2600i) utilizando la técnica de la difenilcarbocida (DFC), midiendo la absorbancia del cromóforo formado entre el Cr(VI) y la DFC a 540 nm.

## Resultados

Los óxidos anódicos tienen, en general, muy buena adherencia al sustrato. Sin embargo, la experiencia del grupo en la síntesis de recubrimientos nanoestructurados de  $\text{TiO}_2$  mediante oxidación anódica permitió seleccionar condiciones de síntesis que favorecieran la obtención de nanotubos de baja adherencia relativa [**Error! Marcador no definido.**,3] que permitirán la posterior obtención de polvo de nanotubos. Esta baja adherencia de la matriz nanotubular al sustrato podría deberse a la alta tasa de crecimiento de las estructuras, que resulta en la formación de áreas débiles y agrietadas de óxido en la interfaz recubrimiento-sustrato, atribuidas a eventos de ruptura a altos voltajes durante la oxidación anódica, proceso conocido como *breakdown* [4].

En la Figura 1, se presentan las micrografías MEB del recubrimiento de  $\text{TiO}_2$  y del polvo obtenido por el desprendimiento del mismo. En ambos casos, se observa la presencia de estructuras nanotubulares, formadas por nanotubos de 111 nm de diámetro interno, 13 nm de espesor de pared y  $30 \mu\text{m}$  de longitud. Considerando estas dimensiones, se realizó la estimación del área teórica por g de polvo de  $\text{TiO}_2$ , obteniéndose  $\sim 920 \text{ cm}^2/\text{g}$  para el polvo de nanotubos frente a los  $\sim 520 \text{ cm}^2/\text{g}$  calculados para el P-25 (de 30 nm de diámetro de partículas).

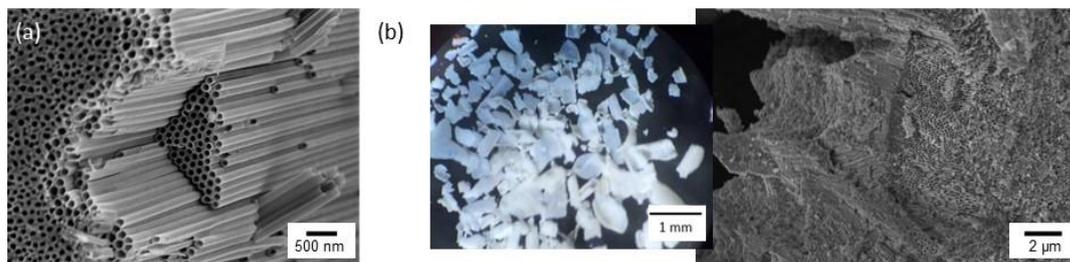


Figura 1: (a) Micrografía MEB de recubrimiento; (b) Fotografía tomada con lupa Arcano y micrografía MEB de polvo nanotubular.

En la Figura 2(a) se presenta el difractograma de DRX obtenido, que evidencia la presencia de fase cristalina anatasa en el caso del polvo de nanotubos. El análisis de la muestra de polvo de nanotubos se realizó sobre la probeta de Ti de la que se desprendieron los nanotubos, lo que justifica la presencia de picos de Ti. En el difractograma correspondiente al polvo comercial de nanopartículas de P25, puede observarse la presencia de picos de fase anatasa y de fase rutilo (de menor intensidad).

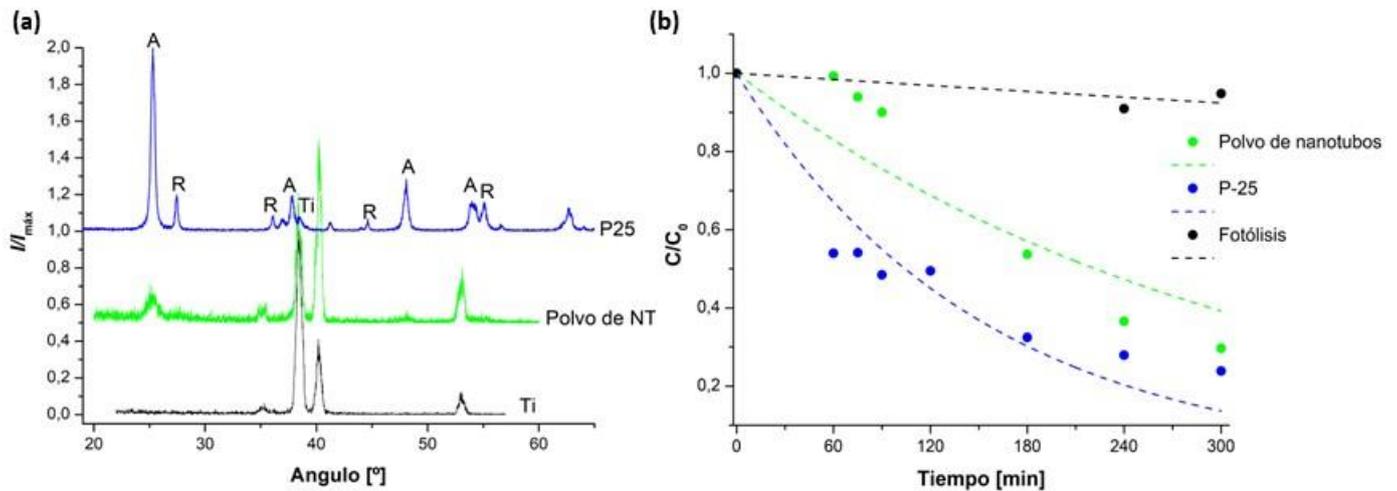


Figura 2: (a) Difractogramas del sustrato y recubrimiento nanotubular. A: anatasa; Ti: titanio. (b) Perfil temporal de variación de la concentración normalizada de Cr(VI). [EDTA]/[Cr(VI)] = 1,25 a pH 2.

En la Figura 2(b) se presentan los resultados de la transformación de Cr(VI) en función del tiempo de irradiación, normalizados con respecto a su concentración inicial ( $C_0$ ). En todos los casos, la transformación de Cr(VI) en presencia de  $TiO_2$  fue mayor a la obtenida durante la reacción de fotólisis (sin catalizador). A pesar de que el polvo de nanotubos de  $TiO_2$  evidenció una mayor área específica, la mayor actividad fotocatalítica del P-25 podría deberse a su estructura polifásica (anatasa y rutilo), dado que, a pesar de la reconocida menor actividad de la fase rutilo, en combinación con la fase anatasa actuaría como separador de los portadores de cargas, disminuyendo la velocidad de su recombinación y favoreciendo su actividad fotocatalítica [5].

## Conclusiones

Se sintetizaron polvos de nanotubos cristalinos en fase anatasa con elevada eficiencia fotocatalítica en la transformación de Cr(VI). Sin embargo, esta eficiencia es menor que la del polvo comercial P-25, lo cual se podría deber a la estructura polifásica de este material. Se propone continuar el trabajo variando los tratamientos térmicos del polvo de nanotubos y evaluando su efecto en la actividad fotocatalítica.

## Referencias

- [1] Litter, M. I. (1999). Heterogeneous photocatalysis: transition metal ions in photocatalytic systems. *Applied catalysis B: Environmental*, 23(2-3), 89-114. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(99\)00069-7](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(99)00069-7)
- [2] Vera, M. L., Henrikson, E. R., Traid, H. D., Ares, A. E., & Litter, M. I. (2018). Heterogeneous photocatalytic Cr(VI) reduction with short and long nanotubular  $TiO_2$  coatings prepared by anodic oxidation. *Materials Research Bulletin*, 97, 150-157. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.08.013>
- [3] Dwojak, A. N., Vera, M. L., Traid, H. D., Rosenberger, M. R., Schvezov, C. E., & Litter, M. I. (2022). Photocatalytic and mechanical properties of immobilized nanotubular  $TiO_2$  photocatalysts obtained by anodic oxidation: a novel combined analysis. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 21(10), 1793-1806. <https://doi.org/10.1007/s43630-022-00257-5>
- [4] Yang, F., Feng, X., Ge, F., Zhang, T., Qi, J., Li, D., & Zhu, X. (2019). Rapid growth of titanium oxide nanotubes under the critical breakdown voltage: Evidence against the dissolution reaction of fluoride ions. *Electrochemistry Communications*, 103, 17-21. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2019.04.010>

[5] Balasubramanian, G., Dionysiou, D. D., Suidan, M. T., Baudin, I., & Lainé, J. M. (2004). Evaluating the activities of immobilized TiO<sub>2</sub> powder films for the photocatalytic degradation of organic contaminants in water. *Applied Catalysis B: Environmental*, 47(2), 73-84. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2003.04.002>