

Preparación de TiO_2 en polvo mediante oxidación anódica

Ernesto Peláez Abellán, Maura Valdés Pedroso, Carlos Núñez Valdés, Lucina Rocha Sousa,* Vegner Utuni* y Antonio C. Guastaldi.*

Facultad de Química y Centro de Biomateriales, Universidad de la Habana, Código Postal 10400, Ciudad de La Habana, Cuba. Correo electrónico: pelaez@fq.uh.cu. *Grupo de Biomateriais, Instituto de Química, UNESP-Araraquara, R. Prof. Francisco Degni s/n 14800-900, Araraquara, SP, Brasil. Correo electrónico: lucinars@posgrad.iq.unesp.br

Recibido: 14 de julio de 2006. Aceptado: 27 de noviembre de 2006.

Palabras clave: óxido de titanio, oxidación anódica, polvo de TiO_2 .
Key words: titanium oxide, anodic oxidation, TiO_2 powder.

RESUMEN. En realidad el mayor uso mundial del mineral de titanio es para la producción de un pigmento blanco, el rutilo. Este pigmento se obtiene por el procesamiento del mineral ilmenita mediante dos vías: el proceso con sulfúrico comúnmente utilizado en Europa y el proceso con cloro, desarrollado alrededor de 1960. El desarrollo tecnológico sostenible requiere del aprovechamiento de materiales de desecho para la producción de otros materiales industriales. De acuerdo con este lineamiento, en el presente trabajo se muestran los primeros resultados que tienen como novedad el desarrollo de una vía alternativa, la oxidación electroquímica, en la producción de anatasa en polvo a partir de cualquier desecho, como las prótesis e implantes retirados a pacientes. Muestras de titanio fueron oxidadas electrolíticamente en disolución de cloruro, a temperatura ambiente hasta alcanzar el potencial de ruptura. El producto de la oxidación, un polvo blanco, fue caracterizado por difracción de rayos-X, espectroscopia IR, microscopia electrónica acoplada con un analizador de dispersión de energía de rayos X. Los resultados mostraron que este polvo consistía en una mezcla de las formas anatasa y brookita del TiO_2 .

ABSTRACT. In fact, the largest percentage of worldwide use for titanium is for the production of titanium dioxide rutile. It is used mainly as a white pigment. The titanium dioxide pigment is manufactured by two ways processing titanium-containing ilmenite minerals: the sulphuric process, the most commonly used in Europe, and the process with chlorine, developed about 1960. As it is necessary a sustainable technological development regardless of the current amount of titanium ores, we proposed a novel alternative way, the electrochemical oxidation of industrial titanium waste to obtain titanium oxide anatase powder. Titanium specimens were electrolytically oxidized at potential up to the breakdown potential in simulated physiological solution at room temperature. The oxidation product, a white powder, was characterized by X-Ray diffractometry, FTIR spectroscopy and scanning electron microscopy with electron diffraction spectroscopy. The results showed that this powder was a mixture of anatase and brookite forms of TiO_2 .

INTRODUCCION

De los minerales de titanio solo la ilmenita, el leucoxeno y el rutilo tienen interés económico¹ por su fácil procesamiento industrial. El procedimiento a escala industrial desarrollado en Europa² es el más antiguo que existe para obtener TiO_2 . En este proceso, la ilmenita, que contiene Ti y Fe se trata con ácido sulfúrico, obteniéndose la forma cristalográfica conocida como anatasa, que se prefiere al rutilo,³ ya que es más activa en las aplicaciones relacionadas con la energía, salud y medio ambiente. El proceso utiliza ilmenitas pobres (< 60 % de TiO_2) o escorias siderúrgicas, pero no puede utilizar el rutilo por ser este insoluble en H_2SO_4 . En Canadá las ilmenitas pobres (35 a 45 % de TiO_2) generalmente se concentran por un procedimiento metalúrgico. Los efluentes de las plantas que aún contienen cantidades apreciables de Fe(II) y H_2SO_4 , pueden neutralizarse con caliza o cal, con lo que se obtiene un *titano-yeso*; esto es, una mezcla de yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y oxihidróxidos de Ti y Fe.

El procedimiento industrial al cloro fue puesto a punto alrededor de 1960 y evita la necesidad de eliminar los residuos contaminantes

Correspondencia:

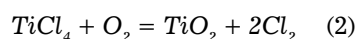
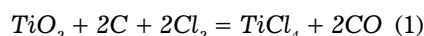
Prof. Dr. Ernesto Peláez Abellán

Facultad de Química, Universidad de la Habana, El Vedado, Código Postal 10400, Ciudad de La Habana, Cuba.

Teléfono: (537) 878 0684. Correo electrónico: pelaez@fq.uh.cu

del medio ambiente presentes en el procedimiento sulfúrico, o sea, los desechos de sulfato ferroso ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$); además, a gran escala resulta más económico. Este procedimiento representó el 35 % de la capacidad de producción mundial en 1985 y el 56 % en 1996; ya en el año 1993, fue el 91 % de la producción en USA, el 29 % en la UE y el 27 % en el Japón.⁴

Este último procedimiento utiliza minerales ricos en TiO_2 para evitar la formación indeseable de FeCl_3 , esto es, emplea ilmenitas ricas (> 60 % de TiO_2), escorias (> 85 % de TiO_2) y, sobre todo, rutilo, no utilizable en el procedimiento sulfúrico. El mineral se somete a un proceso denominado carbo-cloración, extremadamente exotérmico:



donde el compuesto volátil TiCl_4 es oxidado por calentamiento, con lo que se forma el TiO_2 como producto final.³

Los dos procedimientos descritos permiten obtener un TiO_2 bruto y si se desea utilizarlo como pigmento (la mayor aplicación mundial de este producto) debe someterse a un tratamiento superficial consistente en recubrir cada grano con óxido de Si, Al, Zr, etc.⁴

En las últimas décadas y a escala de laboratorio se han utilizado distintos métodos para la obtención del óxido de Ti. Pedraza *et al.*⁵ estudiaron la oxidación del TiCl_3 para obtener el TiO_2 . Doeuff *et al.*^{6,7} utilizaron el método de sol-gel para obtener la forma anatasa y estudiar las propiedades fotoquímicas y fotoelectroquímicas de esta estructura cristalina. Alemany *et al.*⁸ emplearon el método de precipitación por hidrólisis homogénea a partir del tetraisopropóxido de Ti, lo que permite obtener una mezcla de tres fases cristalinas del TiO_2 . También, es posible utilizar la oxidación anódica del Ti en electrolitos con cloruro,^{9,10} donde se facilita el ataque al óxido pasivante. En dependencia de la intensidad de la oxidación y de la composición del electrolito, es posible lograr la ruptura de la capa pasivante con la formación de pequeñas partículas de óxido que pasan a la fase acuosa en forma de suspensión coloidal.

El óxido natural, generalmente coloreado, no tiene utilidad práctica,⁴ sin embargo, el TiO_2 obtenido industrialmente se utiliza como pigmento blanco, lo que representó en

el año 2000 una producción de 1,44 millones de toneladas. Este pigmento se emplea en gomas, textiles, tintas, barnices, lacas, tratado de cueros, cerámicas, pinturas de impresión, plásticos; también en materiales para techar, en recubrimientos de fibras u otros materiales, en los que se incluyen los biomateriales como el Ti y sus aleaciones, en el tratamiento de residuos industriales, etc.^{11,12}

En el actual siglo, el desarrollo tecnológico sostenible requiere del aprovechamiento de materiales de desecho para la producción de otros materiales industriales. Por esta razón, se inició una nueva línea de trabajo que tiene como objetivo la producción, a partir de materiales de desecho, de TiO_2 en polvo para su uso en diferentes esferas de gran importancia en Cuba como la Salud y la Energía. En específico, en este trabajo se presentan los primeros resultados en el desarrollo de una metodología novedosa, que permita la obtención de TiO_2 en polvo (tipo anatasa), mediante la oxidación anódica de Ti metálico de desecho.

MATERIALES Y METODOS

Dos muestras de Ti c.p. se analizaron por espectroscopia de emisión por plasma inducido en un espectrómetro de emisión atómica Atom Scan 25 – Thermo Jarrel Ash y un analizador elemental, CS-444 – LECO. El resultado del análisis (Tabla 1) fue comparado con las concentraciones máximas de elementos según la norma ASTM F67-95, lo que permitió confirmar que el Ti es grado 2. Muestras de Ti c.p. fueron tratadas con lija de 80 mallas, lavadas con agua destilada, sometidas a un baño de agua con ultrasonido y secadas al aire. La oxidación anódica se realizó a temperatura ambiente [(25 ± 1) °C] y sin agitación, en una disolución con gran contenido de cloruro (SCL) (Tabla 2).

En el método potenciodinámico se trabajó sin agitación hasta 5 V con la interfase electroquímica Solartron IE 1287, a una velocidad de barrido de 30 mV/s. Las muestras de Ti se oxidaron en régimen potencioestático

sin agitación entre 5 y 15 V con el auxilio de una fuente de corriente estabilizada TECTROL TCA 60-02 y un multímetro digital modelo GMD-8055. El número de muestras utilizadas en los experimentos electroquímicos siempre fue mayor a dos. En las mediciones potenciodinámicas se utilizó una celda convencional de tres electrodos, en la que el electrodo de referencia fue un electrodo de calomel saturado (ECS). En la oxidación potencioestática, se utilizó una celda electroquímica cilíndrica, con dos electrodos, o sea, un cátodo circular y un ánodo (la muestra) en el centro. En la preparación de las disoluciones de trabajo se emplearon reactivos Merck de grado analítico (p.a.) y agua Miliporo-Mili-Q con resistividad mayor a 18 MΩ.

Para el estudio de la morfología de las superficies oxidadas se empleó un microscopio óptico Leica DMR, un analizador de dispersión de energía de rayos X (EDS) NORAN, acoplado a un microscopio electrónico de barrido (SEM) Joel JSM-T3300A. Se determinó la estructura y composición de los compuestos mediante un equipo infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) Spectrometer-Spectrum 2000, de reflectancia difusa Drift Collector y un difractómetro de rayos X (DRX) RINT 2000 Rigaku, utilizando un ánodo de Cu con longitud de onda λ_{Cu} y potencia de 42 kV/120 mA. Para caracterizar los distintos compuestos presentes, se utilizó el paquete de programas FITYK y Crystallographica Search-Match 2.1 y la base de datos JCPDS 2003. En todas las técnicas estructurales, se utilizaron tres muestras.

Tabla 2. Composición química de la disolución de cloruro.

Reactivo	Concentración (g/L)
NaCl	8,74
NaHCO ₃	0,35
Na ₂ HPO ₄	0,06
NaH ₂ PO ₄	0,06

Tabla 1. Composición química del Ti c.p. determinada por espectroscopia de emisión de plasma inducido y según norma ASTM F67-95.

Elementos [% (m/m)]	C	Fe	N	H	O	Ti
Composición química	0,013	0,08	0,005	0,003	0,13	balance
Cantidad máxima permitida*	0,10	0,30	0,03	0,015	0,25	balance

* Ti c.p. grado 2.

RESULTADOS Y DISCUSION

Características de la superficie del titanio

Se utilizó la voltametría cíclica para estudiar el proceso de oxidación en SCL de la superficie del Ti c.p. a distintos potenciales anódicos hasta un valor máximo de 5 V. A un potencial próximo a 1 V(ECS) se forma un óxido pasivante (Fig. 1).

En posteriores ciclos (curvas 2 y 3) se observa una corriente anódica apreciable solo a potenciales superiores al potencial anódico final del ciclo anterior, lo que demuestra que la superficie está pasiva. El aumento del potencial anódico origina el crecimiento del espesor de la capa superficial. El óxido formado permanece estable en SCL en todo el intervalo de potenciales anódicos estudiados, o sea, hasta 5 V(ECS). Se conoce que este óxido es fundamentalmente TiO_2 , aunque pueden estar presentes otros tipos de óxidos.¹³ El aumento de la corriente a potenciales superiores a 3 V(ECS) (Fig. 1) es debido a la oxidación del H_2O (desprendimiento de O_2) y no a la ruptura de la capa pasivante, es decir, para este electrolito no se alcanza el potencial de ruptura a potenciales inferiores a 5 V(ECS). A continuación, se realizó la oxidación de la superficie de forma potencioestática, imponiendo una diferencia de potencial ánodo-cátodo superior a 5 V. Cuando se impusieron diferencias de potenciales de 5; 6,5; 8 y 10 V en todos los casos se formó el óxido pasivante. Al imponer un potencial anódico superior a 10 V, la corriente anódica aumentó bruscamente debido a que ocurre la ruptura de la capa pasivante del metal (región de transpasividad) y como resultado, se formó un polvo blanco insoluble que pasó a la disolución. Por la observación en el microscopio óptico y electrónico de estas muestras se estimó que la ruptura de la capa pasivante fue muy severa, por lo que prácticamente el 100 % del polvo formado pasó a la disolución formando una suspensión, observándose incluso a simple vista un deterioro apreciable de la superficie de la muestra. El valor de potencial (unos cientos de milivolt por encima de 10 V, o sea, entre 10,2 y 10,4 V) donde ocurrió la ruptura de la capa pasivante, se consideró como el *potencial de ruptura* de la superficie oxidada de Ti c.p. en la SCL.

La observación a simple vista y en el microscopio óptico de las muestras oxidadas a potenciales inferiores

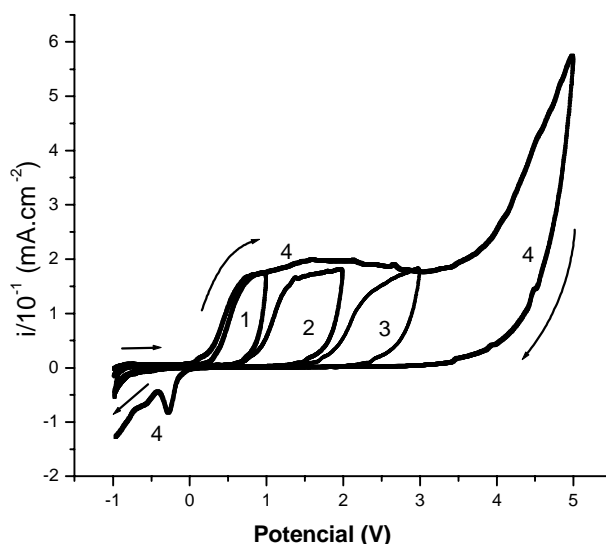


Fig. 1. Voltametría cíclica para el Ti c.p. en disolución de cloruro desde -1,0 V hasta un potencial final anódico variable: 1 V (1), 2 V (2), 3 V (3), 5 V (4). Curvas 1, 2 y 3 representan el primer, segundo y tercer ciclos en la misma muestra.

res a 10 V, permitió confirmar que las superficies presentan una coloración amarillenta. En el microscopio electrónico se observó que su rugosidad no varió respecto a la superfi-

cie lijada (Figuras 2 y 3), por lo que la capa de óxido formada durante el anodizado no cambió la morfología de la superficie. Sin embargo, para las superficies oxidadas a un poten-

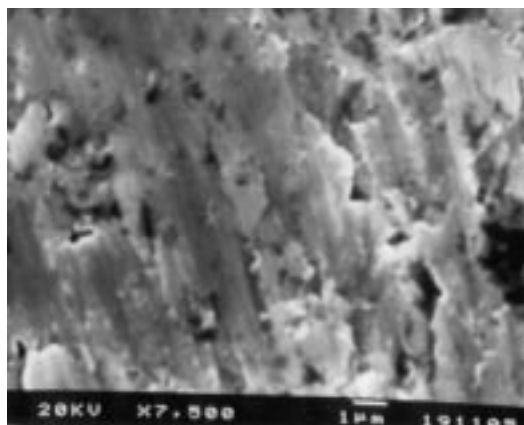


Fig. 2. Fotografía de SEM de la superficie del Ti c.p. oxidado al aire a temperatura ambiente. Aumento 7 500x.

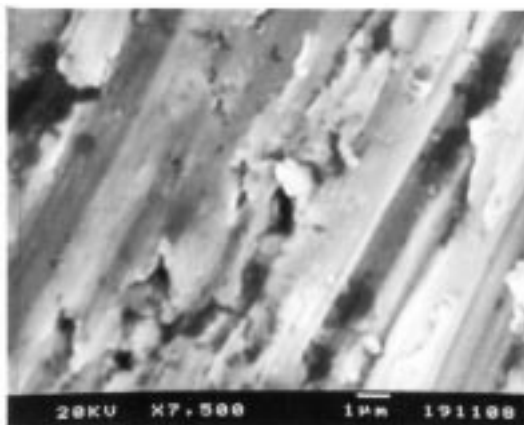


Fig. 3. Fotografía de SEM de la superficie del Ti c.p. oxidado a 6,5 V durante 5 min. en disolución de cloruro. Aumento 7 500x.

cial superior a 10 V (Fig. 4) se observó la ruptura de la capa del óxido pasivante, lo que originó un aumento brusco de la corriente por la oxidación activa del metal, dando lugar a la formación de un sólido blanco grumoso, que gran parte pasó a la disolución formando una suspensión y otra quedó adherida a la superficie.

Características de los productos de la oxidación a potenciales superiores a 10 V

A potenciales inferiores a 10 V (ECS) fue imposible detectar la capa de óxido por DRX por ser su espesor muy pequeño. Sin embargo, los difractogramas de DRX para superficies oxidadas a potenciales superiores a 10 V cuando el electrolito es inerte para el óxido (por ej. en H_3PO_4), donde la capa pasivante se mantiene estable, permitieron comprobar que el óxido pasivante es fundamentalmente TiO_2 en la variedad anatasa y rutilo.¹⁴

Antes de obtener los espectros de DRX, el polvo blanco formado a potenciales superiores a 10 V se sedimentó, se separó de la SCL, se lavó con abundante agua y se secó en estufa a 110 °C. Los espectros de DRX obtenidos (Fig. 5) indican que las fichas posible son 78-2486 y 76-1935 (Tabla 3), las que corresponden al compuesto TiO_2 con estructura cristalina anatasa y brookita respectivamente. En el espectro también se observa que los picos son muy anchos, lo que puede evidenciar que el óxido esté presente en forma amorfa, pero también es posible que presente una estructura nanométrica, aspecto que debe confirmarse en un futuro. Para este polvo de TiO_2 también se obtuvo el espectro IR (Fig. 6), en el que se observan bandas de absorción a longitudes de onda de 1 627 y 3 570 cm^{-1} , que pueden ser atribuidas a las diferentes interacciones de los enlaces O-H de la molécula de H_2O . Esto indica que el polvo precipitado esta formado por el óxido parcialmente hidratado. La presencia de hidratos se debe a que no se eliminaron todas las moléculas de H_2O en el proceso de secado en la estufa.

CONCLUSIONES

El estudio de la oxidación anódica del Ti metálico en disolución de elevado contenido de cloruro permitió concluir que la capa de óxido formada presenta una coloración amarillenta, con una rugosidad similar a la del material previo a la oxidación. La capa permanece estable

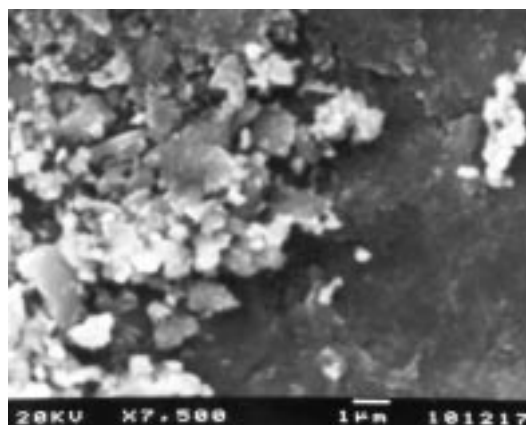


Fig. 4. Fotografía de SEM de la superficie del Ti c.p. oxidado a 15 V en disolución de cloruro. Aumento 7 500x.

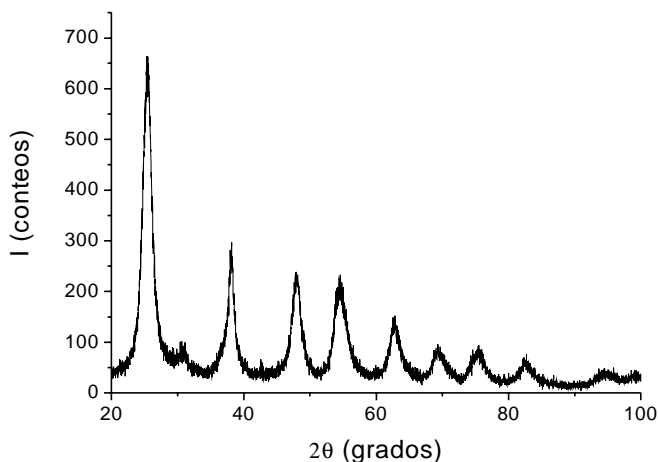


Fig. 5. Difractograma de rayos X para el polvo precipitado proveniente de la oxidación anódica del Ti c.p. en disolución de cloruro. Intervalo 2θ de 20 a 120°, paso de 0,02 y tiempo de 0,5 s.

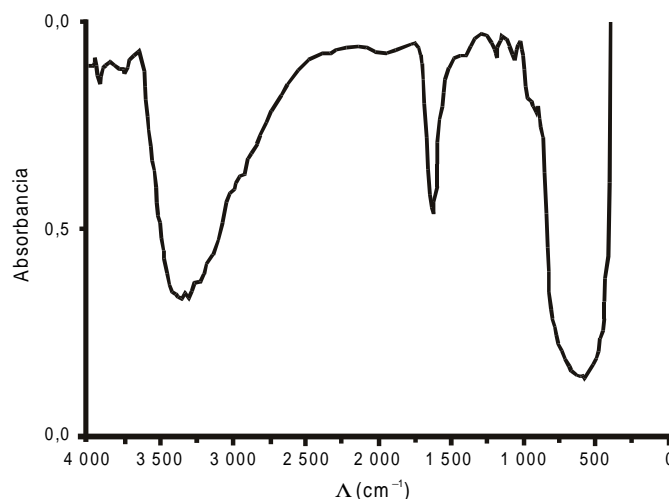


Fig. 6. Espectro de absorbancia en la región del infrarrojo del polvo precipitado proveniente de la oxidación anódica del Ti c.p. en disolución de cloruro.

en esta disolución hasta potenciales anódicos ligeramente superiores a 10 V, donde ocurre la ruptura de la capa pasivante, dando lugar a la oxidación directa del metal, obteniéndose así un polvo blanco. Se estimó

que el potencial de ruptura de la capa superficial del Ti c.p. en disolución de cloruro es solo unos cientos de milivolt superior a 10 V, o sea, entre 10,2 y 10,4 V. Durante el proceso de oxidación anódica, una pe-

Tabla 3. Valores de 2θ experimental del difractograma de Rayos X para el polvo precipitado, correspondientes al paquete de programas FITYK y a la base de datos JCPDS.

FITYK	JCPDS	
2θ experimental	78-2486 anatasa	76-1935 brookita
25,4	25,30	25,44
		25,67
30,63		30,79
38,06	37,79	36,21
		37,27
47,99	48,04	48,00
54,40	53,89	
55,50	55,07	55,22
62,85	62,69	

queña parte de este óxido quedó adherida a la superficie, pero prácticamente el 100 % pasó a la disolución en forma de polvo blanco. Los análisis estructurales indicaron que este polvo es una mezcla de TiO_2 con estructura cristalina del tipo anatasa y brookita con presencia de H_2O .

Este óxido puede estar en forma amorfa o nanoestructurada, aspecto que debe confirmarse en estudios posteriores. Estos resultados indican que a partir de desechos industriales de Ti c.p. grado 2, con un procedimiento sencillo y sin un instrumental costoso, es posible obtener una mezcla de óxidos de Ti tipo anatasa y brookita, que pueden ser utilizados en otros procesos industriales.

AGRADECIMIENTOS

Al apoyo financiero de las agencias de fomento a investigaciones CAPES, FAPESP y ALMA MATER.

BIBLIOGRAFIA

- Doyle M. and Arora P. Report on the Electrolytic Industries for the Year 2000, **J. Electrochem. Soc.**, **148**, K1, 2001.
- Kemira Pori *Manufacturing Processes*, <http://www.kemira.com/indchemicals/English/Businesses+and+products/Titanium+dioxide/Technical+product+information/Manufacturing+processes/> (consultado: 26 de enero de 2006).
- Chemicals Australia Titanium dioxide pigment and titanium metal. <http://www.chemlink.com.au/titanium.htm> (consultado: 26 de enero de 2006).
- Société Française de Chimie Pigments. <http://www.sfc.fr/Donnees/mine/tio2/textio2.htm#Pigments> (consultado: 26 de enero de 2006).
- Pedraza F. and Vázquez A. Obtention of TiO_2 rutile at room temperature through direct Oxidation of TiCl_3 , **J. Phys. Chem. of Solids**, **60**, 445, 1999.
- Livage J., Sanchez C., Henry M. and Doeuff S. The chemistry of the sol-gel process, **Solid State Ionics**, **32-33**, 633, 1989.
- Nabavi M., Doeuff S., Sanchez C. and Livage J. Sol-gel synthesis of electrochromic films, **Materials Science and Engineering**, **B 3**, 203, 1989.
- Alemany L.J., Bañares M.A., Pardo E., Martín-Jiménez F. and Blasco J. M. Morphological and Structural Characterization of a Titanium Dioxide System, **Materials Characterization**, **44**, 271, 2000.
- Breiter M.W. Galvanostatic studies of passivity and breakdown of passivity of titanium in hydrochloric acid solutions, **Electrochimica Acta**, **15**, 1195, 1970.
- Burstein G.T. and Souto R.M. Observations of localised instability of passive titanium in chloride solution, **Electrochimica Acta**, **40**, 1881, 1995.
- Kemira Pori. Pigmentary titanium dioxide. <http://www.kemira.com/indchemicals/English/Businesses+and+products/Titanium+dioxide/Pigmentary+titanium+dioxide/> (consultado: 26 de enero de 2006).
- Kemira Pori. Ultrafine titanium dioxide. <http://www.kemira.com/indchemicals/English/Businesses+and+products/Titanium+dioxide/Ultrafine+titanium+dioxide/> (consultado: 26 de enero de 2006).
- Frauchiger L., Taborelli M. and Descouts P. Structural characterization of Ti90Al6V4 alloy and sulphur segregation. **Appl. Surf. Sci.**, **115**, 232, 1997.
- Peláez E., Rocha-Sousa L., Vegner U., Valdés M., Guastaldi A.C. and Müller W-D. Caracterización de la superficie del titanio después de sometido a oxidación anódica. 14. Congreso Internacional, Centro Nacional de Investigaciones Científicas, Ciudad de La Habana, junio de 2005.