

Produzione e caratterizzazione di rivestimenti PEO con proprietà fotocatalitiche contenenti polveri di TiO_2 da rifiuto

L. Pezzato, E. Colusso, P. Cerchier, A. G. Settimi, A. Martucci, M. Dabalà, K. Brunelli

Nel presente lavoro è stata studiata la possibilità di incorporazione all'interno di rivestimenti PEO di particelle di biossido di titanio TiO_2 , provenienti da un processo di riciclo di pannelli fotovoltaici dismessi. In particolare tali particelle costituiscono la principale carica del polimero costituente la parte posteriore dei pannelli e sono caratterizzate dal possedere proprietà fotocatalitiche. Le particelle sono state quindi aggiunte in diverse quantità all'elettrolita (una soluzione basica contenente silicato di sodio) ed è stata studiata la loro incorporazione nel rivestimento PEO prodotto su di una lega di alluminio 1050 e la possibilità di conferire proprietà fotocatalitiche alla superficie dei campioni. I diversi campioni sono stati dapprima caratterizzati dal punto di vista microstrutturale mediante analisi al microscopio ottico e mediante SEM e XRD e dal punto di vista della resistenza a corrosione mediante prove potenziometriche. Le proprietà fotocatalitiche delle particelle e, successivamente, dei campioni sono state valutate, con uno spettrofotometro UV-visibile, misurando la degradazione di soluzioni acquose di blu di metilene con esposizione ad una lampada UV. Le particelle sono state inglobate con successo nel rivestimento e la loro presenza non altera le caratteristiche di resistenza a corrosione, che risultano migliorate rispetto al campione non rivestito. Le particelle, inizialmente composte da una miscela di rutilo e anatasio, risultano invece composte solo da rutilo dopo l'incorporazione, a causa delle temperature localmente molto elevate che si possono registrare durante il processo PEO. Nei campioni ottenuti con maggiore quantità di particelle di biossido di titanio (60 e 80 g/l) si osserva un significativo effetto fotocatalitico con una significativa riduzione del blu di metilene.

PAROLE CHIAVE: RIVESTIMENTI, PLASMA ELECTROLYTIC OXIDATION, BISSIDO DI TITANIO, PROPRIETÀ FOTOCATALITICHE

INTRODUZIONE

Il processo Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) è un trattamento superficiale concettualmente simile al processo di anodizzazione convenzionale, ma nel quale vengono utilizzati elettroliti diversi (alcalino neutro-basico invece di acido) e voltaggi e correnti maggiori. (1,2). Alcune delle caratteristiche principali dei rivestimenti ottenuti mediante PEO sono l'elevata porosità dello strato più esterno e la possibilità di incorporare direttamente all'interno del rivestimento particelle disperse all'interno dell'elettrolita funzionalizzando quindi di conseguenza la superficie del metallo (3,4). In particolare, è possibile incorporare tali particelle mediante semplice aggiunta di queste all'elettrolita usato nel processo. (5). A seconda

Luca Pezzato, Elena Colusso,
Pietro Giovanni Cerchier,
Alessio Giorgio Settimi,
Alessandro Martucci,
Manuele Dabalà, Katya Brunelli

Dipartimento di Ingegneria Industriale,
Università degli studi di Padova
luca.pezzato@unipd.it

della tipologia di particelle utilizzate è possibile conferire caratteristiche particolari al rivestimento e nel dettaglio alcuni autori hanno già riportato la possibilità di conferire proprietà fotocatalitiche alla superficie mediante l'aggiunta di biossido di titanio (6,7), le cui caratteristiche di fotocatalisi sono ben note (8).

Obiettivo del presente studio è analizzare la possibilità di inserire nel rivestimento PEO particelle di biossido di titanio provenienti dal processo di recupero di pannelli solari ed in particolare originariamente contenute come carica nel polimero costituente il retro del pannello. Questo in un'ottica di economia circolare e di recupero di materiale da rifiuto. Sono state quindi dapprima verificate le proprietà fotocatalitiche delle particelle e successivamente quelle dei rivestimenti a seguito dell'incorporazione di queste ultime durante il processo. Si è osservato come per elevati contenuti di particelle incorporate la superficie rivestita presenti delle proprietà fotocatalitiche anche se le temperature raggiunte durante il processo PEO portano alla trasformazione dell'anatasio in rutilo e quindi alla perdita di parte delle capacità di fotocatalisi.

MATERIALI E METODI

Sono stati utilizzati come substrato per rivestimenti PEO campioni in lega di alluminio 1050. I campioni sono stati preventivamente lucidati con carte abrasive e paste diamantate e sgrassati tramite bagno a ultrasuoni in acetone per 10 minuti. L'elettrolita utilizzato è stata una soluzione acquosa 25 g/l di Na_2SiO_3 e 2.5 g/l di NaOH con l'aggiunta di varie quantità di particelle di biossido di titanio (0, 10, 20, 40, 60 e 80 g/L).

Le caratteristiche morfologiche e composizionali delle particelle, ottenute dal processo di riciclo di pannelli fotovoltaici dismessi, sono state valutate mediante analisi al microscopio elettronico a scansione (SEM) e XRD.

Il generatore di corrente continua impiegato per il rivestimento PEO è un alimentatore TDK Lambda in grado di erogare 2400W (315V, 8A). Durante il trattamento il campione ha lavorato come anodo mentre il catodo era costituito da una gabbia di acciaio al carbonio. I trattamenti sono stati eseguiti mantenendo costante la densità di corrente e lasciando il potenziale libero di variare. I trattamenti sono stati effettuati lavorando a 0.5 A/cm² in corrente pulsata (con frequenza di 20 Hz e duty cycle 50% grazie ad un si-

stema di interruttori connesso al generatore). I campioni realizzati sono stati trattati per un tempo di 4 minuti.

Dopo il trattamento, i campioni sono stati lavati con acqua deionizzata ed etanolo e asciugati con aria compressa. Le superfici dei vari campioni ottenuti sono state osservate mediante stereo microscopio Zeiss Stemi 2000-C. Sia le superfici che le sezioni trasversali sono state analizzate con un microscopio a scansione elettronica SEM Cambridge Stereoscan LEO 440, dotato di microanalisi Philips PV9800 EDS, al fine di valutare le caratteristiche morfologiche, lo spessore del rivestimento e la composizione elementare oltre che chiaramente la presenza o meno delle particelle. La composizione delle fasi costituenti il rivestimento è stata valutata mediante analisi di diffrazione raggi X (XRD) mediante diffrattometro Siemens D500 utilizzando come sorgente Cu (dimensione dello step 0.05°, conteggio 5 s) La resistenza alla corrosione del rivestimento è stata analizzata mediante prove potenziometriche (PDP) a temperatura ambiente. I test sono stati eseguiti in una soluzione contenente 0.1 M Na_2SO_4 e 0.05 M NaCl, con un potenziostato AMEL 2549, utilizzando un elettrodo a calomelano come elettrodo di riferimento (SCE) e un elettrodo di platino come contro-elettrodo.

Per testare le proprietà di fotocatalisi si è utilizzato un test basato sulla degradazione di metilene blu (MB). I campioni sono stati immersi in 50 mL di soluzione acquosa di metilene blu (15 ppm), e successivamente irradiati con lampada UV (365 nm, LC5 Hamamatsu). I test sono stati condotti a diversi tempi di irradiazione, per un massimo di 60 minuti. Per ogni tempo è stata estratta un'aliquota di soluzione e si è raccolto uno spettro di assorbimento con uno spettrofotometro UV-VIS nel range 350-850 nm (Jasco V570). Scegliendo una lunghezza d'onda convenzionale (corrispondente al picco di assorbimento caratteristico del MBa 664 nm), si è determinata la concentrazione del MB (C) mediante la legge di Lambert-Beer. I risultati dei vari campionamenti sono stati normalizzati rispetto alla concentrazione iniziale (C_0) ed è stato ottenuto un andamento temporale correlato alla concentrazione di metilene blu.

RISULTATI E DISCUSSIONE

Le particelle, come si può osservare dall'osservazione SEM in Fig.1, sono risultate caratterizzate da dimensioni

sub-micrometriche e forma sferica. L'analisi XRD effettuata sulle particelle (Fig.2) evidenzia la presenza di biossido di titanio sia in forma di Rutilo che di Anatasio ma sono

presenti anche altri composti come solfato di bario, silicio e ossido di silicio, come prevedibile a causa del fatto che le particelle vengono recuperate dai rifiuti fotovoltaici.

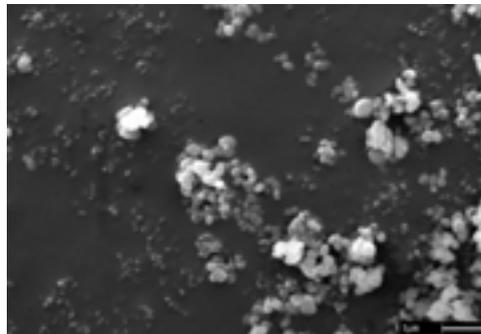


Fig. 1 - Immagini SEM delle particelle di biossido di titanio / SEM image of the titanium dioxide particles.

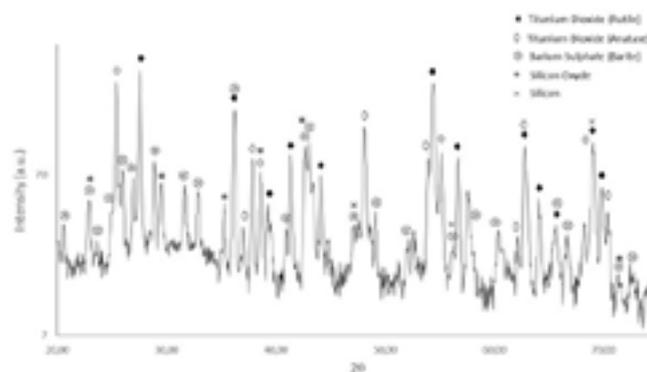


Fig. 2 - Spettro XRD delle particelle di biossido di titanio / XRD spectra of the titanium dioxide particles.

Una prima ispezione visiva dei campioni, riportata in Fig.3, evidenzia che le particelle di biossido di titanio producono la formazione di zone nere sulla superficie del campio-

ne, rispetto a quella prodotta senza l'aggiunta di particelle (Fig.3a). La quantità di zone nere aumenta con l'aumento del contenuto di particelle.

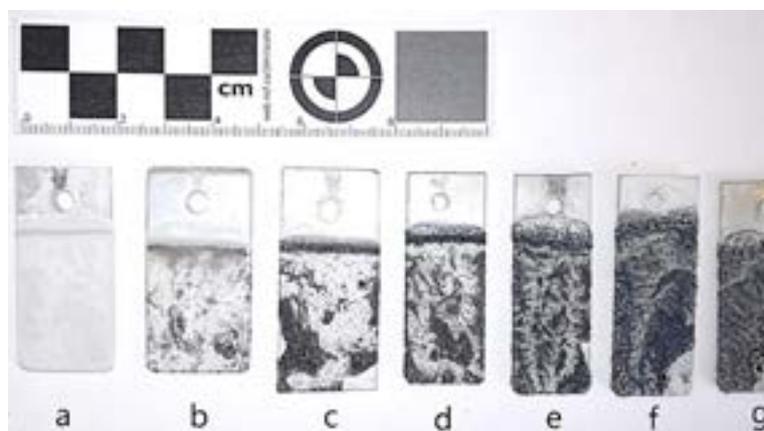


Fig. 3 - Immagini dei vari campioni con rivestimento PEO: 0 g/L di particelle (a), 5 g/L (b); 10 g/L (c); 20 g/L (d); 40 g/L (e); 60 g/L (f); 80 g/L (g) / Images of the samples with the different PEO treatments: 0 g/L of particles (a), 5 g/L (b); 10 g/L (c); 20 g/L (d); 40 g/L (e); 60 g/L (f); 80 g/L (g).

In Fig.4 si trovano riportate le osservazioni effettuate lungo la sezione del rivestimento per i vari campioni. Si può innanzi tutto osservare come la presenza delle particelle non modifichi la morfologia del rivestimento che rimane poroso e con una buona adesione rispetto a substrato (cfr Fig.4a del campione ottenuto senza particelle con le altre). Si può altresì osservare come le particelle vengano effettivamente incorporate all'interno del rivestimento mediante un meccanismo parzialmente reattivo che le porta a ri-solidificare all'interno del rivestimento stesso. Infatti dalle immagini ottenute con elettroni retrodiffusi si osserva come le zone ricche in TiO_2 , più chiare rispetto alle altre ed evidenziate da circoletti rossi nelle immagini, aumentino all'aumentare del contenuto delle particelle. L'avvenuta incorporazione delle particelle è dimostrata anche dalle analisi XRD riportate in Fig.5 (campione 0 g/L di particelle) e Fig.6 (campione 80 g/L di particelle). Comparando i due spettri si può infatti osservare come nel campione ottenuto con 80 g/L di particelle siano chiaramente osservabili i picchi del Ru-

tilo, oltre che quelli dell'allumina (dal rivestimento PEO) e dell'alluminio (dal substrato). Nela campione ottenuto senza particelle i picchi del rutilo non sono visibili. Confrontando lo spettro di Fig.6 con quello relativo alle sole particelle riportato in Fig.2 si può osservare come a seguito dell'incorporazione non sia più visibile la forma cristallina dell'anatasio, che invece era presente nelle particelle. Infatti nel rivestimento PEO risulta visibile solo il Rutilo. Ciò è dovuto al fatto che le alte temperature raggiunte durante il trattamento PEO (anche se solo localmente e per la breve durata delle scariche) provocano la trasformazione dell'anatasio in rutilo. Tale trasformazione infatti generalmente avviene a temperature attorno ai $900^{\circ}C/1000^{\circ}C$ (9), decisamente inferiori a quelle localmente raggiungibili durante il processo di formazione delle scariche del PEO ($1800^{\circ}C$ circa (10)). Tale trasformazione non risulta favorevole per l'ottenimento di superfici con caratteristiche fotocatalitiche in quanto l'effetto fotocatalitico dell'anatasio è maggiore rispetto a quello del rutilo.

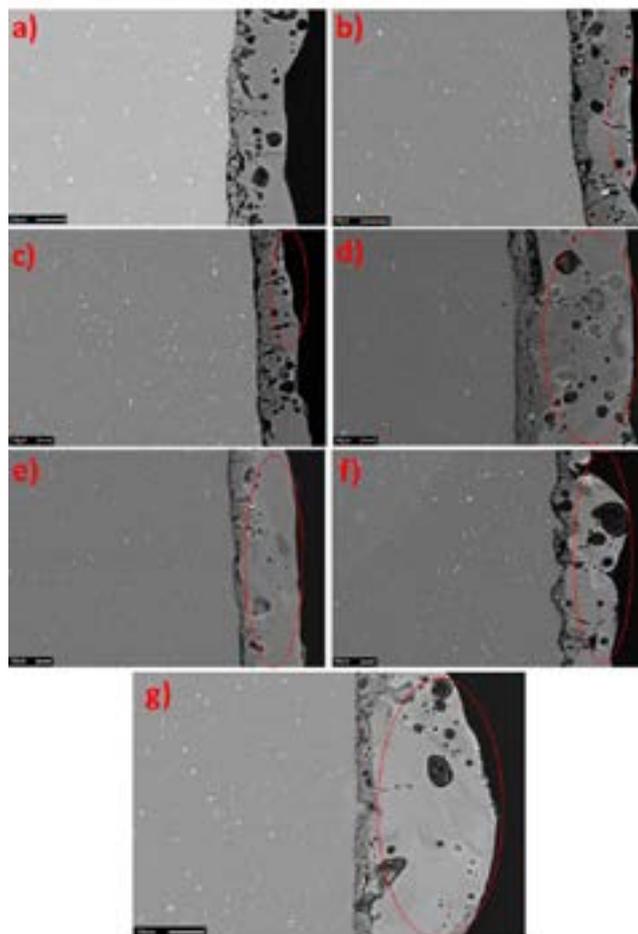


Fig. 4 - Immagini SEM della sezione dei vari campioni con rivestimento PEO: 0 g/L di particelle (a), 5 g/L (b); 10 g/L (c); 20 g/L (d); 40 g/L (e); 60 g/L (f); 80 g/L (g) / SEM Images of the cross sections of the samples with the different PEO treatments: 0 g/L of particles (a), 5 g/L (b); 10 g/L (c); 20 g/L (d); 40 g/L (e); 60 g/L (f); 80 g/L (g).

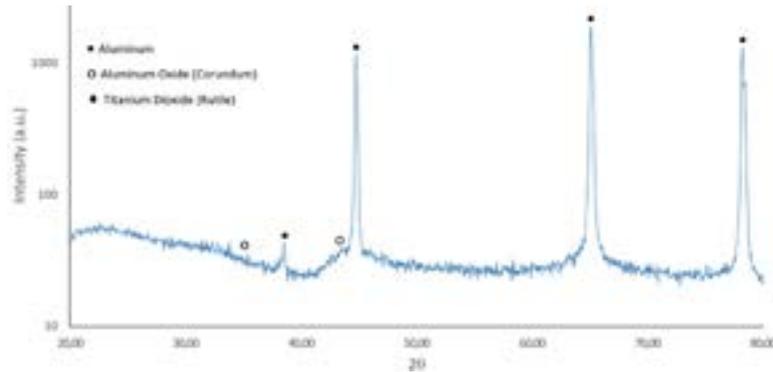


Fig. 6 - Spettro XRD del campione PEO ottenuto con 0 g/L di particelle / XRD spectra of the sample PEO treated with 0 g/L of particles.

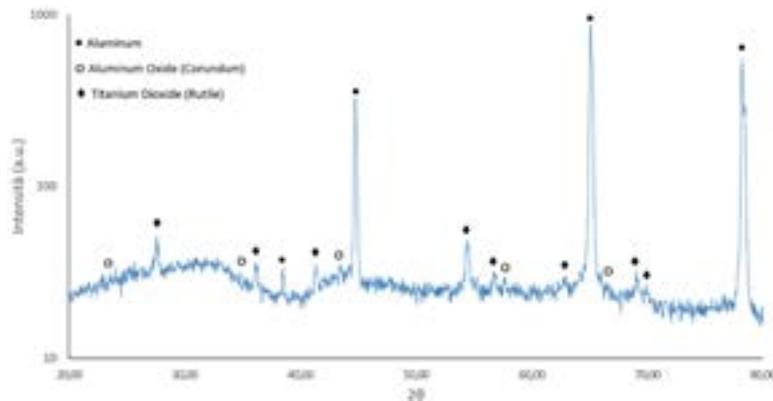


Fig. 6 - Spettro XRD del campione PEO ottenuto con 80 g/L di particelle / XRD spectra of the sample PEO treated with 80 g/L of particles.

Sono state anche effettuate analisi della resistenza a corrosione dei rivestimenti ottenuti ed i risultati sono riportati in Fig.7. Si può innanzi tutto osservare come tutti i campioni rivestiti presentino una resistenza a corrosione superiore rispetto al campione non rivestito in quanto a seguito del trattamento si osserva un deciso calo nella corrente di corrosione e quindi nella velocità di corrosione. Non si osserva invece un andamento definito relativo all'influenza delle particelle, infatti tutti i campioni trattati con la presenza di particelle di biossido di titanio presentano un comportamento tra loro simile e simile a quello del campione trattato PEO senza particelle. Ciò si può collegare al fatto che, come osservato dalle immagini al SEM, la presenza delle particelle non porta a grandi va-

riazioni microstrutturali o morfologiche nel rivestimento, non comportando quindi sostanziali variazioni nel comportamento a corrosione.

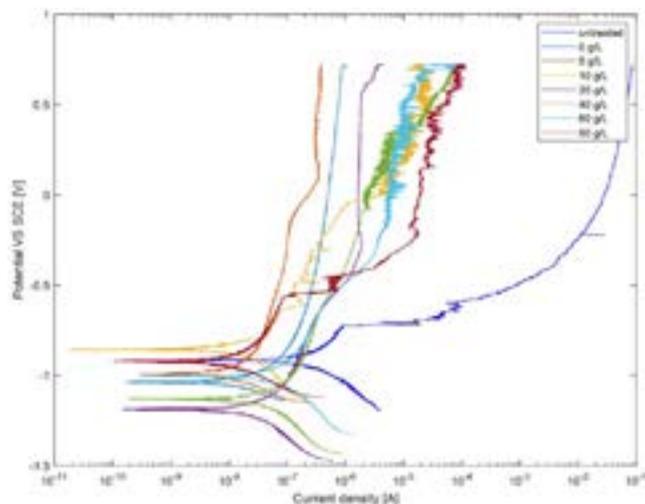


Fig. 7 - Risultati delle prove potenziodinamiche effettuate sui vari campioni rivestiti e confronto col campione non rivestito / Results of the potentiodynamic polarization tests performed on the different PEO treated samples and comparison with the untreated one.

In Fig.8 si possono osservare i risultati comparati dei test sulla soluzione di blu di metilene, eseguiti con la sola lampada UV, un campione trattato con PEO senza particelle, e dei campioni trattati con PEO e varie quantità di TiO_2 . La riduzione di assorbimento nel tempo della soluzione, e quindi la riduzione di concentrazione del pigmento, è rilevante anche al netto di altri fenomeni non correlati con la fotocatalisi. Fra il campione senza biossido di titanio e quelli ottenuti con l'aggiunta di 80 e 60 g/L si nota una riduzione di quasi il 10% dopo 60 minuti, per cui l'effetto

non può essere imputato solo all'assorbimento della tinta nelle porosità; né alla sola presenza della luce UV. Si può quindi affermare che, nonostante la trasformazione dell'anatase in rutilo, i campioni contenenti alte quantità di biossido di titanio (60 e 80 g/L) presentano una significativa attività fotocatalitica. Considerando che le particelle utilizzate risultano essere uno scarto del processo di riciclo dei pannelli fotovoltaici dismessi il risultato risulta comunque promettente per un possibile futuro utilizzo delle particelle stesse.

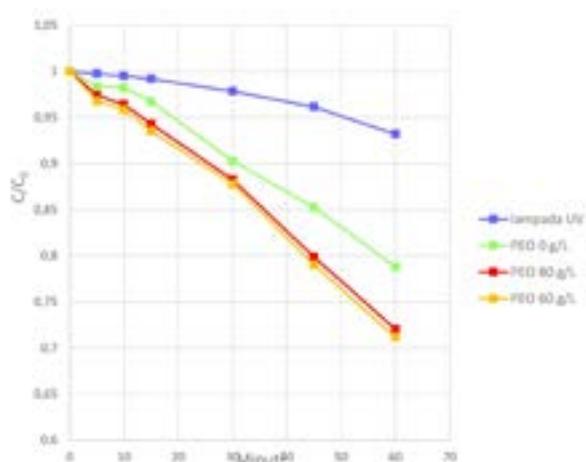


Fig. 8 - Risultati delle prove di fotocatalisi effettuate su alcuni dei campioni rivestiti e confronto con la lampada UV (bianco) / Results of the potentiodynamic polarization tests performed on the different PEO treated samples and comparison with the untreated one.

CONCLUSIONI

In conclusione è possibile riassumere i risultati ottenuti come segue:

- Le particelle di biossido di titanio vengono incorporate con successo all'interno di rivestimenti PEO su lega di alluminio 1050. L'incorporazione avviene mediante semplice aggiunta delle particelle all'elettrolita utilizzato durante il processo sfruttando la formazione di canali di scarica durante il processo PEO. L'incorporazione risulta parzialmente reattiva in quanto le particelle perdono la loro forma originaria e ri-solidificano nel rivestimento.
- La presenza delle particelle non porta a grandi variazioni microstrutturali al rivestimento che in ogni caso risulta ricco di porosità.
- L'incorporazione porta invece a significativi cambiamenti nella struttura cristallina delle particelle. Le particelle, inizialmente costituite da una miscela di rutilo e anatasio, dopo incorporazione risultano costituite solo da rutilo a causa delle temperature localmente molto alte ottenute durante il processo PEO (anche se solo per lassi di tempo brevissimi)
- Tutti i campioni rivestiti presentano caratteristiche di resistenza a corrosione superiori a quelle del campione non rivestito. La presenza delle particelle non influenza la resistenza a corrosione in quanto il comportamento dei campioni ottenuti con le particelle risulta paragonabile a quello del campione senza particelle.
- Nonostante la sfavorevole trasformazione anatasio-rutilo che avviene durante l'incorporazione, la presenza delle particelle conferisce proprietà fotocatalitiche alla superficie dei campioni rivestiti. Tali caratteristiche aumentano all'aumentare del contenuto di particelle e risultano massime nei campioni ottenuti con 60 e 80 g/L di particelle nell'elettrolita. Per tali campioni si osserva una capacità di ridurre il blu di metilene dopo 60 minuti attorno al 10%.
- L'utilizzo delle particelle di biossido di titanio recuperate dal riciclo di pannelli fotovoltaici dismessi come additivo per la produzione di rivestimenti PEO con proprietà fotocatalitiche risulta quindi una promettente applicazione in un'idea di economia circolare.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Yerokhin AL, Lyubimov V V., Ashitkov R V. Phase formation in ceramic coatings during plasma electrolytic oxidation of aluminium alloys. *Ceram Int*. 1998;24(1):1-6.
- [2] MATYKINA E, ARRABAL R, MOHEDANO M, MINGO B, GONZALEZ J, PARDO A, et al. Recent advances in energy efficient PEO processing of aluminium alloys. *Trans Nonferrous Met Soc China (English Ed [Internet]*. 2017;27(7):1439-54. Available from: [http://dx.doi.org/10.1016/S1003-6326\(17\)60166-3](http://dx.doi.org/10.1016/S1003-6326(17)60166-3)
- [3] Pezzato L, Lorenzetti L, Tonelli L, Bragaglia G, Dabalà M, Martini C, et al. Effect of SiC and borosilicate glass particles on the corrosion and tribological behavior of AZ91D magnesium alloy after PEO process. *Surf Coatings Technol*. 2021;428(August).
- [4] Lu X, Mohedano M, Blawert C, Matykina E, Arrabal R, Kainer KU, et al. Plasma electrolytic oxidation coatings with particle additions – A review. *Surf Coatings Technol [Internet]*. 2016;307:1165-82. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.08.055>
- [5] Cerchier P, Pezzato L, Moschin E, Coelho LB, Olivier MGM, Moro I, et al. Antifouling properties of different Plasma Electrolytic Oxidation coatings on 7075 aluminium alloy. *Int Biodeterior Biodegrad [Internet]*. 2018;133(June):70-8. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2018.06.005>
- [6] Lu X, Schieda M, Blawert C, Kainer KU, Zheludkevich ML. Formation of photocatalytic plasma electrolytic oxidation coatings on magnesium alloy by incorporation of TiO₂ particles. *Surf Coatings Technol [Internet]*. 2016;307:287-91. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.09.006>
- [7] Tadić N, Stojadinović S, Radić N, Grbić B, Vasilic R. Characterization and photocatalytic properties of tungsten doped TiO₂ coatings on aluminum obtained by plasma electrolytic oxidation. *Surf Coatings Technol*. 2016;305:192-9.
- [8] Nuño M, Ball RJ, Bowen CR. Photocatalytic Properties of Commercially Available TiO₂ Powders for Pollution Control. In: Cao W, editor. *Semiconductor Photocatalysis [Internet]*. Rijeka: IntechOpen; 2016. Available from: <https://doi.org/10.5772/62894>
- [9] Gouma PI, Mills MJ. Anatase-to-Rutile Transformation in Titania Powders. *J Am Ceram Soc*. 2001;84(3):619-22.
- [10] Lee KM, Lee BU, Yoon S Il, Lee ES, Yoo B, Shin DH. Evaluation of plasma temperature during plasma oxidation processing of AZ91 Mg alloy through analysis of the melting behavior of incorporated particles. *Electrochim Acta [Internet]*. 2012;67:6-11. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2012.01.053>

Production and characterization of photocatalytic PEO coatings containing TiO_2 powders recovered from wastes

In this work, the possibility of incorporating TiO_2 titanium dioxide particles, derived from recycling process of photovoltaic panels, into PEO coatings was investigated. These particles constitute the main filler of the polymer constituting the rear part of the panels and are characterized by possessing photocatalytic properties. The particles were added in different quantities to the electrolyte (a basic solution containing sodium silicate). The incorporation into the PEO coating, produced on an aluminium alloy 1050, and the possibility of conferring photocatalytic properties to the surface of the samples were studied. The different samples were first characterized by optical microscope analysis and by SEM and XRD and, from the point of view of corrosion resistance by means of potentiodynamic tests. The photocatalytic properties of the particles and, subsequently, of the samples were evaluated by measuring, with a UV-visible spectrophotometer, the degradation of aqueous solutions of methylene blue with exposure to a UV lamp. The particles have been successfully incorporated into the coating and their presence does not alter the corrosion properties, which are improved compared to the uncoated sample. The particles, initially composed of a mixture of rutile and anatase, are instead composed only of rutile after incorporation, due to the locally very high temperatures that can occur during the PEO process. In the samples obtained with higher quantities of titanium dioxide particles (60 and 80 g / l) a significant photocatalytic effect is observed with a significant reduction of methylene blue.

KEYWORDS: COATINGS, PLASMA ELECTROLYTIC OXIDATION TITANIUM DIOXIDE, PHOTOCATALYTIC PROPERTIES

[TORNA ALL'INDICE >](#)