

**EFFECTO DE LAS VARIABLES DE SÍNTESIS DE NANOTUBOS DE TiO₂
OBTENIDOS POR ANODIZACIÓN DE LÁMINAS DE Ti SOBRE SUS
PROPIEDADES MORFOLÓGICAS Y FOTOELECTROQUÍMICAS Y SU
ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA**

**CARLOS ALFREDO CAMARGO VILA
FABIÁN RICARDO JAIME RUEDA**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2017

**EFFECTO DE LAS VARIABLES DE SÍNTESIS DE NANOTUBOS DE TiO₂
OBTENIDOS POR ANODIZACIÓN DE LÁMINAS DE Ti SOBRE SUS
PROPIEDADES MORFOLÓGICAS Y FOTOELECTROQUÍMICAS Y SU
ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA**

**CARLOS ALFREDO CAMARGO VILA
FABIÁN RICARDO JAIME RUEDA**

Trabajo de grado para obtener el título de: Ingeniero Químico

DIRECTOR

**JULIO ANDRÉS PEDRAZA AVELLA
Dr. en Química**

CO-DIRECTOR

**KEVIN LEANDRO ROSAS BARRERA
MSc. en Ingeniería Química**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2017

DEDICATORIA

En primer lugar, A Dios y la Virgen de Torcoroma por haberme regalado la oportunidad de formarme como persona y profesional.

A mi familia, de manera muy especial a mis padres Carlos Hemel Camargo Quintero y Luz Elena Vila Montaña, por haber sido esos dos pilares fundamentales que, a pesar de las adversidades, siempre estuvieron con y para mí, a ellos les debo todo.

A mi querida hermana María Alejandra Camargo Vila, quien ha sido mi fuente de inspiración por su dedicación y esfuerzo, la persona que estuvo conmigo todos los días durante mi carrera.

A mi gran amigo Fabián Ricardo Jaime Rueda, mi compañero de proyecto, de videojuegos y muchas risas, fue un gusto trabajar a su lado.

A todos los amigos que me acompañaron durante la universidad en clases, deportes o momentos de diversión, en especial a Garavito, Karen, Fred, Juan Diego, Paola, Schneider, Fabián Acuña, Alex y Fabián Morales ¡Fueron momentos muy gratos!

Y aquellas personas que, aunque no se encuentran conmigo físicamente, sé que siempre estarán presentes, de manera especial a mi tío Dago, tía Mao y a mi querida profesora Myriam Amaya, aquella que me devolvió el amor por el estudio

¡Gracias!

Carlos Camargo

A mis padres, Juan Reinaldo Jaime Guevara y Blanca Cecilia Rueda Blanco, quienes siempre han estado para mí, a quienes les debo todo, gracias totales.

A mi abuelita, Adelina Blanco Santamaria, quien siempre ha cuidado de mí. A quien ya no está conmigo y a quién no conocí por tanto como quisiera, pero a quien quise y quiero, mi hermano Jorge Orlando Carrero, por ser esa base en mi alegría y en la imagen de hombre que quiero ser.

A uno de mis mejores amigos, Carlos Alfredo Camargo Vila quien también es mi compañero de grado por trabajar a mi lado y creer siempre en mí, por estar también en las risas y en las lágrimas.

A Oscar Antonio Ramirez Martinez, quien ha estado conmigo en todo momento, de quien he aprendido mucho y con quien me río como con nadie, admiración total.

A Mónica, por enseñarme cosas sobre mí y la vida, que nunca hubiera descubierto solo, también por estar ahí a pesar de todo.

A mis compañeros y amigos, Dalix, Oscar, Rosmar, Rodrigo, Orlando, Federman y Laura, por estar a mi lado en la vida universitaria, muchísimas gracias muchachos.

A todos mis profesores, en todas las etapas, de quienes he aprendido todo lo que sé, académica y personalmente (mención honorífica Kevin y Amelia).

Fabián Jaime

AGRADECIMIENTOS

A Dios por darnos la vida y la oportunidad de llevar a cabo nuestro proceso de formación personal y profesional.

A nuestras familias por estar siempre presentes en los momentos más difíciles apoyándonos y a su vez en cada éxito que hemos logrado.

A nuestro director, el profesor Julio Andrés Pedraza Avella, quién nos brindó la oportunidad de hacer parte del grupo de investigación de manera incondicional, estando siempre dispuesto a colaborarnos.

A nuestro codirector el profesor Kevin Leandro Rosas Barrera por su disposición en todo momento para guiarnos y corregirnos durante todo el desarrollo del proyecto. También por su entrega y dedicación incondicional para con nosotros en los momentos más difíciles.

Al grupo de investigación GIMBA-UIS, el cual nos acogió y asesoró durante las prácticas de laboratorio que llevamos a cabo, especialmente a Yury López, Sthefanie Espinosa, Ricardo Grandas y Jorge Albarracín.

Al grupo de investigación CICAT, quienes nos permitieron el uso de distintos equipos para la síntesis de nuestros materiales, especialmente a la profesora Martha Niño y al Químico Andrés Gualdrón por su dedicado acompañamiento.

Al laboratorio de microscopia del Parque Tecnológico de Guatiguará (PTG), por su colaboración en la caracterización de nuestras muestras.

Al laboratorio de microscopia de la UPB, especialmente al ingeniero Víctor Cuéllar Carreño por su entrega y colaboración en la toma de micrografías.

A nuestros amigos por habernos acompañado en todo el proceso de formación, siendo nuestro apoyo en los buenos y malos momentos que vivimos juntos.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	17
1. MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE.....	19
1.1 FOTOCATÁLISIS.....	19
1.2 MATERIALES SEMICONDUCTORES	20
1.3 NANOTUBOS	21
1.3.1 Métodos de síntesis	22
1.3.1.1 Anodización	23
1.3.1.2 Mecanismo de crecimiento	23
1.3.2 Generaciones de Nanotubos	25
2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	27
2.1 SÍNTESIS DE NANOTUBOS DE TIO ₂	28
2.1.1 Tratamiento mecánico	28
2.1.2 Anodización	28
2.1.3 Tratamiento térmico	29
2.2 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA Y FOTOELECTROQUÍMICA	29
2.2.1 Caracterización morfológica.....	29
2.2.2 Caracterización fotoelectroquímica.....	30
2.3 EVALUACIÓN FOTOCATALÍTICA	31
3. RESULTADOS Y ANÁLISIS	32
3.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	32
3.2 ESPECTROSCOPIA DE RAYOS X DE ENERGÍA DISPERSIVA	33
3.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE EMISIÓN DE CAMPO....	34
3.4 CARACTERIZACIÓN FOTOELECTROQUÍMICA.....	37
3.5 EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA	41
4. CONCLUSIONES	45

5. RECOMENDACIONES.....	46
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	47
BIBLIOGRAFÍA.....	56
ANEXOS.....	66

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Esquema del proceso de fotocátalisis en la superficie de un semiconductor [8].....	20
Figura 2. Secuencia de crecimiento de los nanotubos de TiO ₂ [2].....	24
Figura 3. Esquema de la transición de poro a nanotubo [2].....	25
Figura 4. Densidad de corriente característica transitoria para el titanio en electrolito libre de fluoruro y en presencia de fluoruro [2].	25
Figura 5. Esquema de la metodología	27
Figura 6. Patrón <i>DRX</i> de una lámina de Ti anodizada a 28V/90min y calcinada a 450°C (10°C/min).....	32
Figura 7. <i>EDS</i> nanotubos TiO ₂ sintetizados a 30V/120min.....	33
Figura 8. Microscopia de barrido electrónico de emisión de campo de las muestras sintetizadas a 28V y 90, 120 y 150min.	34
Figura 9. Microscopia de barrido electrónico de emisión de campo de las muestras sintetizadas a 25,28,30, 33V y a 90,120 y 150min.....	35
Figura 10. Variación del potencial de circuito abierto bajo iluminación UV-vis de los nanotubos sintetizados a 28V y 90min respecto al tiempo.	37
Figura 11. Efecto del tiempo y voltaje de anodización sobre el potencial de circuito abierto bajo iluminación UV-vis de los nanotubos de TiO ₂	39
Figura 12. Efecto del diámetro interno sobre el potencial de circuito abierto bajo iluminación UV-vis para los nanotubos de TiO ₂	40
Figura 13. Degradación fotocatalítica de naranja de metilo bajo iluminación UV-vis por las películas de nanotubos de TiO ₂ durante 3h, sintetizados a un tiempo de anodización de 90min y 25,28,30 y 33V.	41
Figura 14. Influencia del diámetro interno en la capacidad de degradación fotocatalítica de naranja de metilo de los nanotubos de TiO ₂ sintetizados.	44

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Propiedades morfológicas de los nanotubos obtenidos a diferentes voltajes y tiempos de anodización.	36
Tabla 2. Valores para el fotopotencial de las películas de nanotubos de TiO ₂ sintetizadas a distintos voltajes y tiempos de anodización.	38
Tabla 3. Constantes cinéticas para el proceso de degradación fotocatalítico de naranja de metilo de los nanotubos de TiO ₂ sintetizados.	42

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A Montaje utilizado para la anodización.....	66
Anexo B Curva de calibración para la degradación de naranja de metilo	67
Anexo C. Gráficas de degradación de naranja de metilo para los nanotubos sintetizados a diferentes voltajes y tiempos de anodización de 120min/150min ...	69

RESUMEN

TITULO: EFECTO DE LAS VARIABLES DE SÍNTESIS DE NANOTUBOS DE TiO_2 OBTENIDOS POR ANODIZACIÓN DE LÁMINAS DE TI SOBRE SUS PROPIEDADES MORFOLÓGICAS Y FOTOELECTROQUÍMICAS Y SU ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA*.

AUTORES: CARLOS ALFREDO CAMARGO VILA
FABIÁN RICARDO JAIME RUEDA**

PALABRAS CLAVE: TiO_2 , fotocatalisis, nanotubos, anodización, electroquímica, naranja de metilo.

El TiO_2 es un material semiconductor utilizado en una gran variedad de aplicaciones, principalmente en fotocatalisis debido a su alta actividad fotocatalítica, alta estabilidad y bajo costo. Estas características plantean la posibilidad de emplear este material en procesos de degradación de contaminantes de aguas residuales. En el presente trabajo se sintetizaron películas de nanotubos de TiO_2 por anodización de láminas de Ti empleando un electrolito 0.2M NH_4F de etilenglicol/10% H_2O , variando el voltaje y el tiempo de anodización. Estas películas fueron calcinadas a 450°C ($10^\circ\text{C}/\text{min}$) para obtener la fase anatasa, para la cual, a partir del patrón obtenido en las pruebas de DRX se pudo comprobar su formación. Posteriormente, a cada una de las películas se le determinaron propiedades morfológicas promedio como longitud de nanotubo, diámetro interno y espesor de pared de los nanotubos mediante un análisis FESEM. Por medio de un análisis EDS fue posible comprobar la presencia de Ti y O en la superficie de las láminas de Ti anodizadas y, además, descartar la deposición superficial de especies químicas presentes en el electrolito de anodización. El desempeño fotoelectroquímico de las películas de nanotubos de TiO_2 fue caracterizado mediante la prueba de potencial de circuito abierto con radiación ultravioleta en un electrolito 0.1M HClO_4 . La evaluación fotocatalítica fue llevada a cabo en reactores fotocatalíticos con paredes de cuarzo durante 3h de iluminación con luz ultravioleta, obteniendo un máximo porcentaje de degradación correspondiente al 39.61% con los nanotubos de TiO_2 anodizados a 28V/90min. La actividad fotocatalítica de cada una de las películas de nanotubos se intentó correlacionar al fotopotencial medido mediante la prueba de potencial de circuito abierto (OCP), el cual está asociado a la cantidad de portadores de carga generados bajo radiación ultravioleta. Sin embargo, la información obtenida por esta prueba no fue lo suficientemente concluyente para este fin.

* Trabajo de grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Dr. Julio Andrés Pedraza Avella. Co-Director: MSc Kevin Leandro Rosas Barrera

ABSTRACT

TITLE: ANODIZED TiO₂ NANOTUBES: EFFECT OF SYNTHESIS VARIABLES ON THEIR MORPHOLOGICAL AND PHOTOELECTROCHEMICAL PROPERTIES AND THEIR PHOTOCATALYTIC PERFORMANCE*.

AUTHORS: CARLOS ALFREDO CAMARGO VILA
FABIÁN RICARDO JAIME RUEDA**

KEYWORDS: TiO₂, photocatalysis, nanotubes, anodization, photo electrochemistry, methyl orange.

Titanium dioxide is a semiconducting material used in a wide variety of applications, due to its high photocatalytic activity, high stability and low cost it is mainly used in photocatalysis. These properties set the possibility to use this material in residual water decontamination processes. In this research project, TiO₂ nanotube films were synthesized through anodization using a 0.2M NH₄F 10% H₂O/ethylene glycol electrolyte, and varying parameters such as applied potential and anodization time. These films were also annealed at 450°C (10°C/min) in order to obtain anatase phase. Morphological properties such as inner diameter, wall thickness and film length were determined for each and every one of the films through FESEM. It was possible to discard the superficial presence of any of the species used in the anodization electrolyte by analyzing the pattern obtained in the EDS test. It was possible to characterize the photoelectrochemical performance for all the TiO₂ nanotube films using the OCP test, which was carried out under UV radiation in a 0.1M HClO₄ electrolyte. Quartz photocatalytic reactors were used to carry out the photocatalytic degradation under UV illumination of methyl orange (total time length was 3 hours). The results of these degradations yielded a maximum of 40% for the nanotubes film anodized at 28V/90min. The photocatalytic performance of the nanotube films is correlated to the measure photopotential in the OCP tests, this photopotential can be thought of as the result of a of a charge carrier density generation under UV radiation.

* Bachelor thesis

** Faculty of Physicochemical Engineerings. School of Chemical Engineering. Director: Dr. Julio Andrés Pedraza Avella. Co-Director: MSc Kevin Leandro Rosas Barrera

INTRODUCCIÓN

Hoy en día es evidente la problemática presentada en las ciudades debido a los desechos químicos generados por la industria, la cual vierte sus aguas residuales sobre los ríos contaminándolos con diversas sustancias. Entre las soluciones planteadas por la academia para resolver este problema se encuentra la implementación de procesos fotocatalíticos que involucran materiales semiconductores [1].

El proceso de fotocátalisis consiste en irradiar un semiconductor con un haz de luz de energía igual o superior a la del bandgap del material, excitando así los electrones de la banda de valencia hacia la banda de conducción, los cuales dejan una vacancia en su posición anterior. Este fenómeno se conoce como la generación del par electrón-hueco, los cuales pueden llegar a interactuar con especies químicas del medio dando lugar a procesos redox [2]. Por otra parte, también puede ocurrir que estos pares electrón-hueco sufran una recombinación en la estructura interna o en la superficie del material, evitando que estos portadores de carga reaccionen con el medio [2]. Una forma de mitigar este proceso de recombinación es mediante una correcta elección de la morfología para el material y, por lo tanto, también del método de síntesis adecuado que permita obtener dicha morfología.

Existe una variedad de materiales semiconductores que pueden ser utilizados para llevar a cabo estos procesos fotocatalíticos, tales como TiO_2 (rutilo), TiO_2 (anatasa), ZnO , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, entre otros. Sin embargo, uno de los más destacados debido a su bajo costo, alta actividad fotocatalítica y resistencia a la fotocorrosión es el TiO_2 , [3].

Ahora bien, para el TiO_2 ha sido posible obtener distintas morfologías entre las cuales se destacan los nanotubos, estos pueden ser sintetizados por ejemplo

mediante el método hidrotermal o por el método de anodización. Este último permite controlar con mayor facilidad las propiedades morfológicas, ya que se obtienen nanotubos altamente ordenados y que a diferencia del método hidrotermal no es necesario realizar un tratamiento posterior para soportar estas nanoestructuras. Por ejemplo, mediante la variación del potencial aplicado es posible controlar el diámetro de los nanotubos, y con el tiempo de anodización la longitud o espesor película de nanotubo. Aunque se han reportado diversos estudios de obtención de nanoestructuras por el método de anodización, lo que es claro es que no existe una morfología óptima. Por otra parte, el desempeño de estos materiales es dependiente del tipo de aplicación que se busca y las moléculas orgánicas que se quieran oxidar y/o reducir durante el proceso fotocatalítico [4].

Los nanotubos de TiO_2 que se obtienen mediante el método de anodización poseen una estructura amorfa, la cual puede ser modificada mediante un tratamiento térmico para obtener la fase cristalina anatasa que mejora las propiedades ópticas del material. Esta fase permite al TiO_2 incrementar su capacidad de absorber luz en el rango UV debido al alto ordenamiento cristalino y al valor de su banda prohibida o *bandgap* [5].

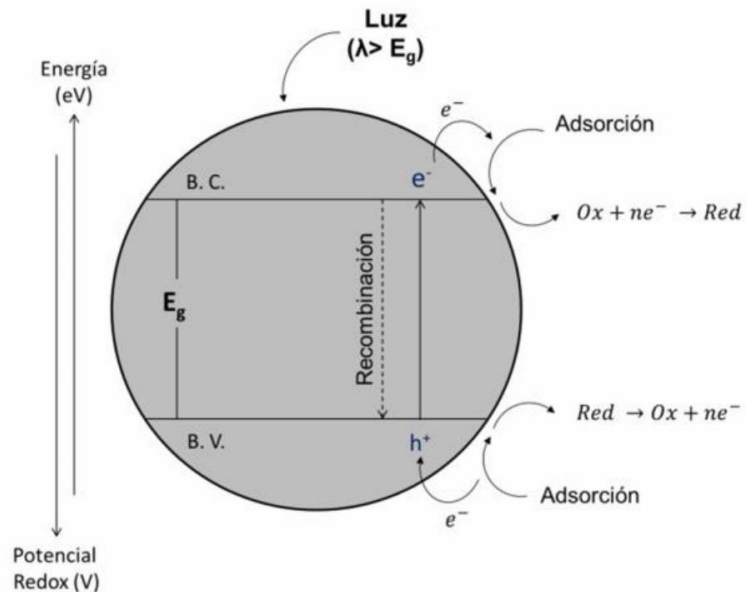
Teniendo en cuenta lo anterior, los nanotubos de TiO_2 con fase cristalina anatasa ofrecen una alta absorción de luz en el rango UV, además de una estructura altamente ordenada la cual provee caminos preferenciales para el flujo de portadores de carga y también una alta superficie de contacto con la solución a oxidar. Debido a estas propiedades se utilizó este material para llevar a cabo los procesos de degradación fotocatalítica de naranja de metilo, siendo esta la molécula modelo seleccionada para evaluar la actividad fotocatalítica.

1. MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE

1.1 FOTOCATÁLISIS

La fotocatalisis se define como la aceleración de una fotorreacción por la presencia de un catalizador, en la cual se ve involucrada la absorción de fotones por parte de un catalizador o sustrato [6], el cual genera una transformación de energía lumínica en energía química promoviendo la aparición de nuevas especies. El proceso se lleva a cabo cuando sobre un material semiconductor se incide un fotón con energía $h\nu$ igual o mayor a la del bandgap (barrera energética que existe entre la banda de valencia y la banda de conducción) del material. Esta energía excita un electrón de la banda de valencia hacia la de conducción generando lo que se conoce como par electrón-hueco, ya que se da lugar a una vacancia en la posición original del electrón [7]. El electrón o el hueco pueden: a) llegar a la superficie del semiconductor y reaccionar con las especies químicas presentes en el medio, b) Recombinarse a través de estados internos, c) quedar atrapados en estados superficiales y entonces: reaccionar con las especies químicas del medio o recombinarse [2].

Figura 1. Esquema del proceso de fotocatalisis en la superficie de un semiconductor [8].



Se debe agregar que el proceso fotocatalítico está basado en la irradiación de semiconductores en presencia de las especies que quieren ser degradadas [9]. El mecanismo que rige dicho proceso de descontaminación es aquel mediante el cual los portadores de carga (electrón-hueco) migran de manera satisfactoria a la superficie, siendo los huecos o vacancias lo que lo hacen con mayor rapidez. Estas vacancias tienen la habilidad de reaccionar con especies químicas como el agua generando radicales hidroxilos, los cuales son muy reactivos y pueden ser usados con el objetivo de destruir gran cantidad de contaminantes orgánicos [10,11].

1.2 MATERIALES SEMICONDUCTORES

Existe una gran variedad de materiales semiconductores, tales como TiO_2 , ZnO , $\alpha-Fe_2O_3$, $\alpha-ZnS$, CdS o $ZnSe$. Todos estos materiales son de tipo MX_n , siendo M un material en estado de oxidación positivo y X es un calcógeno (elemento

perteneciente al grupo 16 de la Tabla Periódica), estando en estado de oxidación X^{2-} [2]. Sin embargo, el material más atractivo para trabajar en este tipo de procesos ha sido el TiO_2 , para el cual, desde hace varios años se ha venido trabajando con nanoestructuras debido a sus excepcionales propiedades, tales como una alta actividad fotocatalítica, alta estabilidad y bajo costo [12], lo que ha traído consigo diversas investigaciones para determinar su eficiencia en distintas aplicaciones como la degradación de compuestos orgánicos contaminantes, la ruptura de la molécula de agua para producir H_2 y O_2 , la síntesis de compuestos orgánicos, reducción de CO_2 , entre otros [2]. No obstante, la eficiencia de este material se ve afectada por el amplio *bandgap* que posee, que es de aproximadamente 3.2 eV, el cual solo permite el aprovechamiento de aproximadamente 4-5% del espectro de luz solar, siendo necesaria la utilización de luz UV para llevar a cabo los procesos de fotocatalisis [13].

A través de los años el material semiconductor TiO_2 ha sido sintetizado con una gran variedad de morfologías, esto obedece al gran potencial que este mismo ha demostrado tener [14]. Entre las distintas formas que este material puede adoptar se encuentran las nanovaras, nanoesferas [15-20], tubos [21,22-24] o fibras [25-27], láminas [28] y estructuras interconectadas [29,30]. El TiO_2 tiene aplicaciones en áreas como la de la fotocatalisis, al igual que en celdas solares sensibilizadas con colorantes, baterías de iones de litio [31,32] y pantallas electrocrómicas [33].

1.3 NANOTUBOS

En aplicaciones relacionadas a procesos fotocatalíticos que involucran al TiO_2 se deben tener en cuenta ciertos factores como tamaño de partícula, fase cristalina, propiedades texturales o el dimensionamiento estructural [34,35]. En este caso, es deseable obtener tamaños de partícula nanométricos, gran área superficial específica que maximice el contacto, así como la fase anatasa, la cual garantiza un

mejor acomodamiento cristalino que favorece el proceso de fotocatalisis, ya que mejora las propiedades ópticas del material [36]. En referencia al dimensionamiento estructural de este material, se han fabricado diferentes tipos de estructuras como nanofibras [37], nanotubos [38], nanocables, nanobastones [39], nanohojas [40] y estructuras mesoporosas [39], para las cuales se reportaron distintos comportamientos en cuanto a la fotoactividad de estas, siendo destacados los resultados obtenidos con nanotubos, ya que se caracterizaron por poseer mayor área superficial, capacidad de adsorción y menor recombinación de carga fotogenerada [35,41].

Según estudios llevados a cabo por Camposeco et al., en los cuales se sintetizaron por dos métodos de síntesis, el hidrotérmico y sol-gel nanofibras, nanocables, nanotubos y nanopartículas de TiO_2 , con las cuales se llevaron a cabo procesos de degradación de naranja de metilo y azul de metilo, teniendo los materiales en suspensión [42]. Se logró concluir que mediante estas nanoestructuras en suspensión se obtenían menores porcentajes de degradación, en comparación a los nanotubos altamente ordenados y soportados sobre una superficie. Por este motivo las investigaciones se concentraron en sintetizar nanoestructuras soportadas sobre diferentes sustratos, tales como vidrios, acero inoxidable, carbón activado, entre otros [43].

1.3.1 Métodos de síntesis La síntesis de nanoestructuras más definidas como nanotubos o nanocables se ha venido realizando desde hace más de 30 años. Las primeras investigaciones y experimentos datan alrededor del año 1979, en las cuales se utilizó el tratamiento térmico y sol-gel como rutas de obtención de estructuras como nanotubos o nanovaras [2].

Ahora bien, para la obtención de nanotubos soportados se ha utilizado generalmente dos tipos de métodos de síntesis: el método hidrotérmico y el método de anodización. El primero de estos permite la preparación de óxidos amorfos bajo

condiciones moderadas de reacción [44], específicamente consiste en la preparación de estas nanoestructuras bajo condiciones denominadas solvotérmicas (temperatura entre 80 y 200 °C, con una presión autógena entre 30 y 910 bar) en autoclaves de acero inoxidable con tiempos de calentamiento que pueden variar entre horas y días. Sin embargo, presenta un ordenamiento aleatorio y, además, requieren de un tratamiento posterior para soportarlos [45].

1.3.1.1 Anodización El método de anodización consiste en la formación de nanotubos de TiO₂ soportados en láminas de titanio de alta pureza. Para llevar a cabo este proceso se tienen en cuenta una variedad de parámetros entre los que se destaca la utilización de láminas de titanio con o sin pretratamientos mecánico y/o químico [46]. Así mismo, aquellos parámetros que pueden llegar a afectar durante la transición morfológica de nanoporos a nanotubos se encuentran la intensidad del campo eléctrico, el tiempo de anodización y la concentración del electrolito, ya que esas condiciones influyen en las propiedades morfológicas tales como longitud de película de nanotubos, diámetro, rugosidad, porosidad, espesor de pared, entre otras [47-49]. Con respecto al montaje para la anodización de las nanoestructuras, la lámina de titanio de alta pureza es conectada al terminal positivo de una fuente actuando como ánodo y al terminal negativo es conectado un contraelectrodo (cátodo), seguidamente se sumergen en un baño electrolítico. Cuando el potencial es aplicado sobre el montaje, se genera un transporte de carga desde el electrolito hacia el ánodo formando una capa de óxido, mientras tanto, para cerrar el circuito los electrones continúan su camino a través de la fuente hacia el cátodo [50]. Según lo reportado por Acevedo et al. en 2014, para nanotubos anodizados bajo potenciales entre 25V/30V y tiempos de anodización entre 90min/150min se encontró que poseían mejores propiedades fotocatalíticas para la oxidación de agua.

1.3.1.2 Mecanismo de crecimiento En el mecanismo de crecimiento de los nanotubos pueden distinguirse tres etapas. La primera de estas consiste en la

formación de la capa de óxido compacta sobre la superficie de la lámina de titanio debido a la interacción entre el electrolito y el metal, generando un decaimiento en la corriente registrada (ver figura 4) debido a la baja conductividad que presenta el TiO_2 ya formado. En segunda instancia, la disolución del TiO_2 producida por los iones de flúor presentes en el electrolito promueve la formación de las primeras nanoestructuras sobre el material, generalmente nanoporos. Tal y como se observa en la figura 2 los iones de flúor que han alcanzado el fondo de los nanoporos migran hacia la superficie a través de las paredes de estos, para ser posteriormente disueltos por el agua presente en el electrolito, dando lugar a una transición morfológica entre nanoporos y nanotubos (ver figura 3). Finalmente, se alcanza un equilibrio entre la disolución de los nanotubos y el crecimiento de los mismos, alcanzando condiciones de estabilidad que limitan la longitud de la película de nanotubos [2].

Figura 2. Secuencia de crecimiento de los nanotubos de TiO_2 [2].

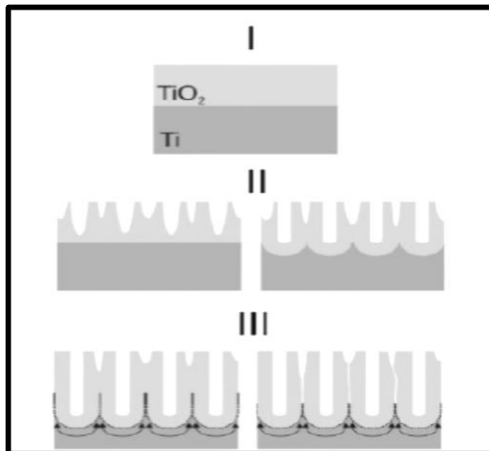


Figura 3. Esquema de la transición de poro a nanotubo [2].

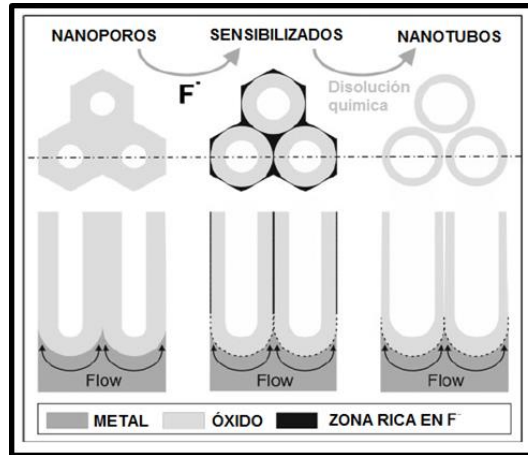
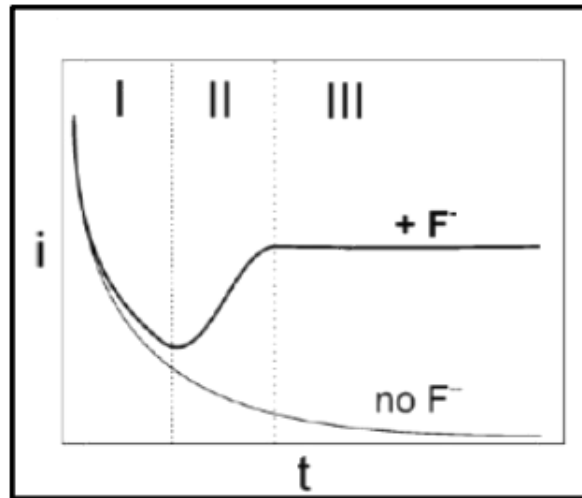


Figura 4. Densidad de corriente característica transitoria para el titanio en electrolito libre de fluoruro y en presencia de fluoruro [2].



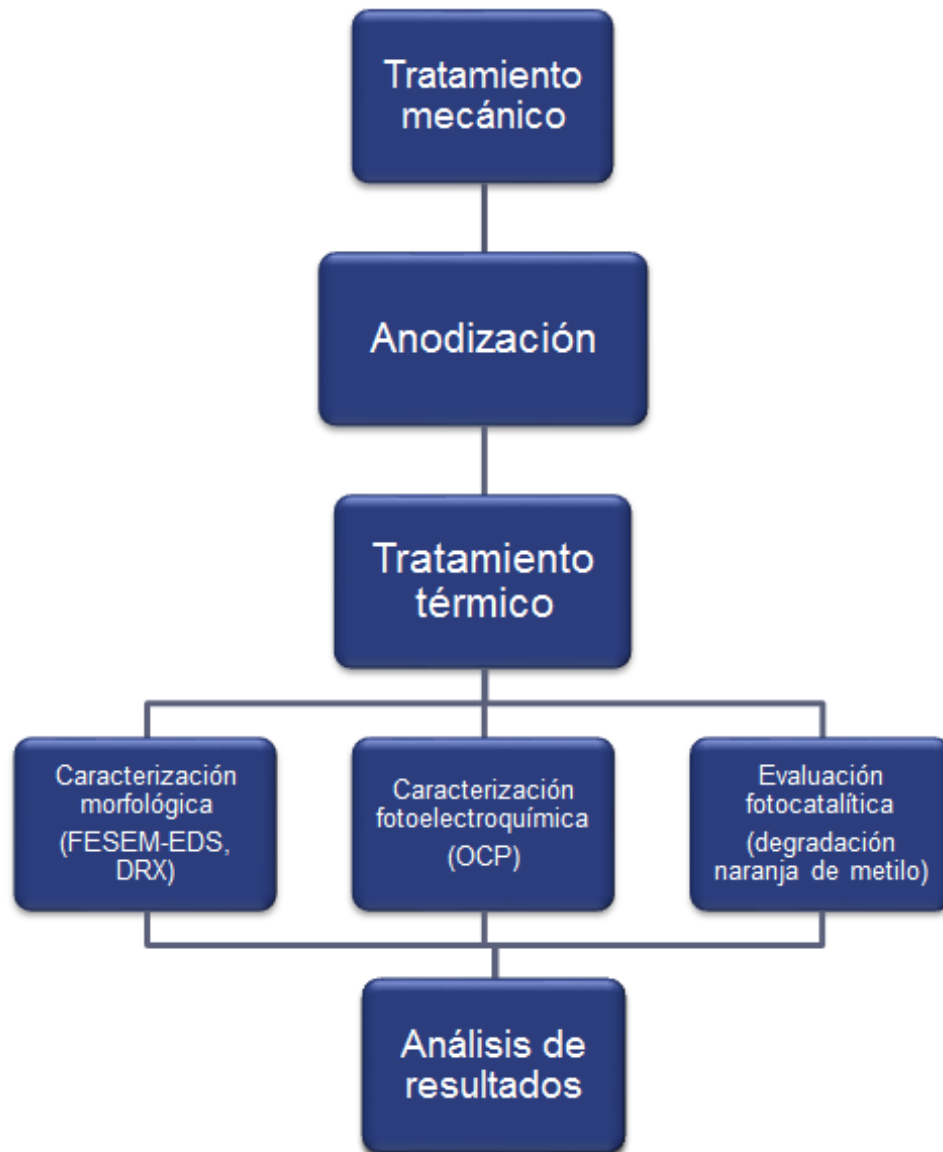
1.3.2 Generaciones de Nanotubos Dependiendo del electrolito que sea utilizado para la síntesis de los nanotubos de TiO_2 soportados sobre una superficie, se pueden diferenciar tres generaciones principales. La primera generación de nanotubos fue obtenida en electrolitos acuosos acidificados, estos presentaron una geometría muy irregular y una distribución poco homogénea a lo largo de su estructura. Además, los tubos presentaban un diámetro aproximado de 100nm y su longitud se limitaba aproximadamente a 500nm [51-53]. La segunda generación se

caracterizó por la utilización de electrolitos acuosos de pH neutro con la adición de sales de flúor, para esta generación se logró aumentar el espesor de las capas nanotubulares a medidas entre 3-4 μm [54-56]. En cuanto a la tercera generación, los nanotubos fueron crecidos en electrolitos orgánicos “libres de agua”, bajo estas condiciones se obtuvieron espesores de película de aproximadamente 100 μm [57]. Durante las investigaciones que se han desarrollado respecto a esta generación, se promovió el control de las variables que intervienen en el proceso tales como el tiempo y voltaje de anodización, además de la concentración del electrolito y el agua. Este control permite obtener mejores condiciones para el crecimiento de capas de nanotubos altamente ordenadas y de geometría específica, lo cual se ve reflejado en el mejoramiento de su actividad fotocatalítica, [2]. Por este motivo se escogió la tercera generación de nanotubos de TiO_2 , con el objetivo de aprovechar las propiedades que brindan este tipo de nanotubos.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En la siguiente figura se representa de manera ordenada la metodología usada en este trabajo de grado (ver Figura 5):

Figura 5. Esquema de la metodología



2.1 SÍNTESIS DE NANOTUBOS DE TiO₂

Para la síntesis de las películas de nanotubos de TiO₂ se usaron como soporte láminas de titanio (Alfa Aesar 99.7% pureza) con dimensiones 30 x 25 x 0.89 mm.

2.1.1 Tratamiento mecánico Para crear una superficie uniforme que promueva un crecimiento homogéneo de los nanotubos de TiO₂, a cada una de las láminas de Titanio se le realizó un tratamiento mecánico con lijas de papel (No. 320, 600, 800, 1000, 1500, 2000 y 3000) mediante el cual se logra remover inicialmente la capa pasiva de óxido presente y posteriormente se obtiene una superficie reluciente.

2.1.2 Anodización Las condiciones de anodización propuestas por Acevedo et al. [4] fueron las usadas para obtener las películas de TiO₂ soportadas en láminas de Ti. En este método se usa una celda electroquímica convencional de dos electrodos, siendo la lámina de Ti pulida el electrodo de trabajo (ánodo) y una lámina de platino el contraelectrodo (cátodo, 99.99 % Alfa Aesar), un multímetro Keysight U1253B (el cual está conectado a un computador, para así poder registrar la variación de la corriente respecto al tiempo) y una fuente de poder Keysight N5769A (ver Anexo A).

Las variables que controlan en mayor proporción la morfología de los nanotubos sintetizados son el potencial aplicado y el tiempo de anodización [4], teniendo esto en cuenta se decidió elaborar un diseño experimental factorial completo que permitiera determinar el efecto de cada una de estas variables mientras se mantenían fijas otras condiciones como la concentración porcentual de agua y la concentración molar de NH₄F (98%, SIGMA-ALDRICH). Para el potencial aplicado se establecieron valores de 25V, 28V, 30V y 33V, y para el tiempo de anodización 90 min, 120 min y 150min.

El electrolito empleado para el proceso de anodización se preparó con las concentraciones de NH_4F (0.2M) y H_2O (10%) en etilenglicol, para cada una de las anodizaciones se usaron 50 mL de electrolito en un vaso de precipitado de 100 mL que actuó como celda electroquímica. Después de cada anodización, la lámina de Ti con nanotubos de TiO_2 fue lavada con suficiente agua destilada y secada a temperatura ambiente.

2.1.3 Tratamiento térmico El tratamiento térmico consta de una rampa de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta alcanzar una isoterma de 450°C donde se mantiene por 30 minutos [5, 59], este tratamiento fue realizado en una mufla Carbolite RHF16/3/3216P1.

2.2 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA Y FOTOELECTROQUÍMICA

Las técnicas empleadas para la caracterización morfológica de las películas de nanotubos de TiO_2 fueron *FESEM-EDS* y *XRD*. Mientras la caracterización fotoelectroquímica se realizó mediante la técnica de *OCP* (potencial a circuito abierto).

2.2.1 Caracterización morfológica Para el total de las 12 películas de nanotubos sintetizadas se usó la técnica *FESEM* (Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo por sus siglas en inglés) en un microscopio Tescan MIRA 3 FEG-SEM con detector de electrones secundarios operando a 30 kV en alto vacío. Se usó la técnica *EDS* (Espectroscopía de rayos x de energía dispersiva) con el fin de confirmar las especies químicas presentes en la película de nanotubos de TiO_2 .

Por otra parte, con el fin de determinar la fase cristalina presente en las películas de nanotubos de TiO_2 se usó la técnica *XRD* (Difracción de rayos X) en un

difractómetro BRUKER D8 ADVANCE con geometría DaVinci y radiación $\text{CuK}\alpha 1$, a valores entre 3.5 y 70° .

2.2.2 Caracterización fotoelectroquímica La prueba de potencial de circuito abierto (OCP) fue escogida para realizar la caracterización electroquímica de cada una de las películas de TiO_2 sintetizadas, ya que dicha prueba permite determinar el efecto de irradiar con una luz de energía superior a la del band-gap específico del material, esto se logra al observar la caída en el fotovoltaje medido por el equipo (generalmente un potenciostato) [58]. La prueba fotoelectroquímica de potencial de circuito abierto bajo oscuridad e iluminación UV fue realizada a la totalidad de las láminas presentes en el diseño experimental consignado en la Tabla 1. Esta fue realizada en un potenciostato Autolab PGSTAT302N usando el software Nova 1.1. Inicialmente, se dejó estabilizar el valor de OCP bajo oscuridad durante 5 minutos, posteriormente se irradió con luz UV-vis cada muestra por 30 minutos, y para finalizar se dio lugar a una relajación bajo oscuridad durante 30 minutos.

El electrolito usado como soporte para cada una de las pruebas electroquímicas realizadas fue de una concentración molar igual a 0.1 M de HClO_4 (70%, Carlo Erba) con agua Milipore ($18.2 \text{ M}\Omega\text{cm}$) como solvente. El espacio físico usado para las pruebas de potencial de circuito abierto fue una celda de tres electrodos convencional, en la cual la película de nanotubos de TiO_2 se encuentra aislada con un O-ring (empaquete circular) en la cara frontal (es decir solo esta cara entra en contacto con el electrolito, con un área de 1.23 cm^2 expuesta a la iluminación) y conectada al circuito mediante una cinta laminar de cobre, el contraelectrodo usado fue una barra de grafito (99.999% Alfa Aesar) y el electrodo de referencia fue un ALS RE-1B Ag/AgCl (3.0 M NaCl). En todos los casos, el electrolito fue burbujeado con N_2 durante 20 minutos para eliminar cualquier cantidad de O_2 disuelto en el electrolito, una lámpara UV-vis Phillips HPL-N250W fue usada para irradiar las nanoestructuras.

2.3 EVALUACIÓN FOTOCATALÍTICA

La concentración inicial de la solución de la molécula modelo (naranja de metilo, Merck) a degradar fue de 5 ppm [60, 61] para un volumen de 30 mL contenido en el reactor fotocatalítico correspondiente, mientras que el área de la película nanotubos sumergida y por lo tanto activa fue de 6.25 cm². Al inicio de cada prueba de degradación, se permitió alcanzar un equilibrio de adsorción/desorción entre el naranja de metilo y el fotocatalizador bajo oscuridad durante 30 minutos, transcurrido este periodo de estabilización se procedió a iluminar las películas de nanotubos de TiO₂ sumergidas durante un total de 3 horas, tomando una alícuota de aproximadamente 2 mL cada 30 minutos para medir su absorbancia en el espectrofotómetro UV-vis Genesys 10S y así poder registrar la variación de ésta respecto al tiempo.

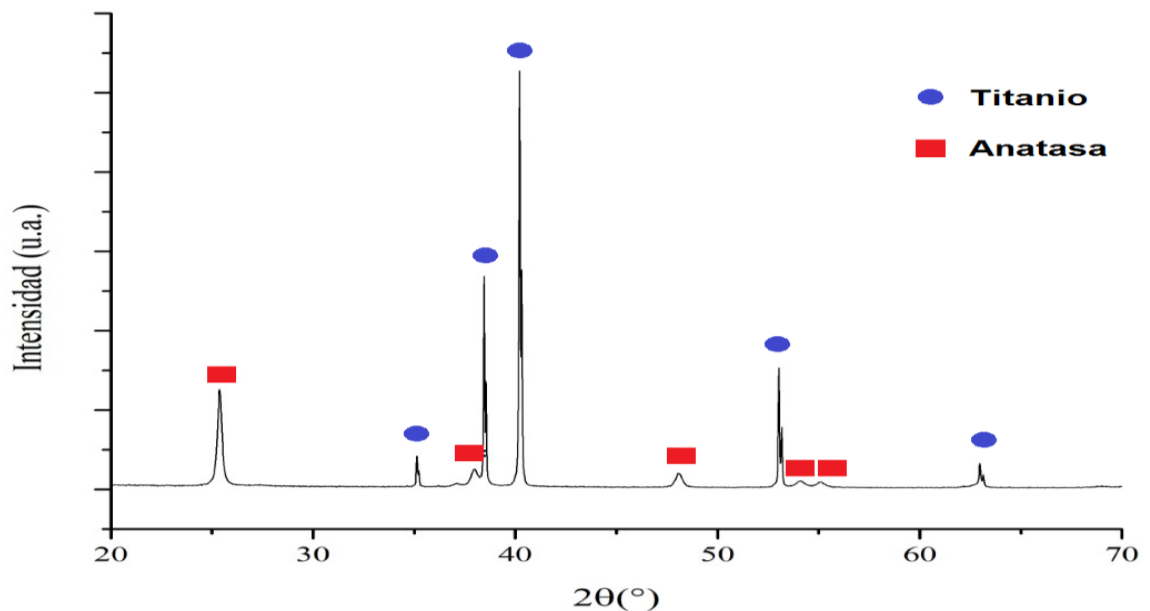
La etapa de evaluación fotocatalítica fue llevada a cabo mediante la degradación de la molécula modelo bajo iluminación con una lámpara ultravioleta de marca Phillips HPL-N250W en una caja oscura, la cual está compuesta por dos celdas fotoelectroquímicas con paredes de cuarzo, la lámpara ubicada a 10 cm de distancia de cada celda, una bomba de aire que permitía airear de manera constante la solución de naranja de metilo a degradar, dos planchas de agitación magnética (con sus respectivos agitadores magnéticos) y 5 ventiladores para evitar el sobrecalentamiento de la solución por la iluminación de la lámpara. Una curva de calibración (ver Anexo B) que relaciona la absorbancia y concentración en ppm para el naranja de metilo fue elaborada para con soluciones de concentración entre 1 y 7 ppm, midiendo la absorbancia a una longitud de onda de 464 nm [68] en un espectrofotómetro UV-vis Genesys 10S.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación, se presentan los resultados de la caracterización morfológica y fotoelectroquímica y la actividad fotocatalítica de los nanotubos de TiO_2 obtenidos por anodización.

3.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Figura 6. Patrón *DRX* de una lámina de Ti anodizada a 28V/90min y calcinada a 450°C (10°C/min).

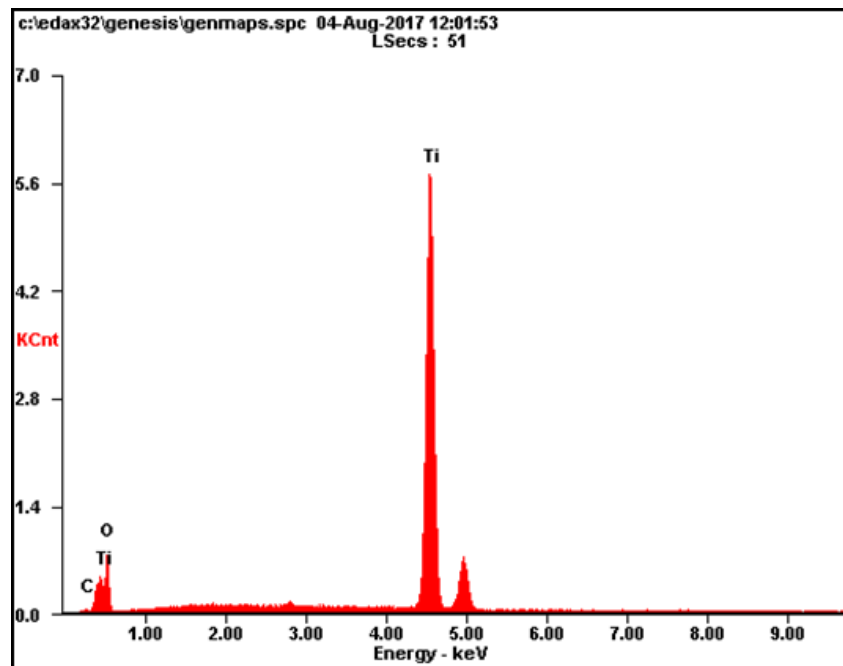


En la figura 6 es posible observar la presencia de Ti metálico en la muestra, al igual que la fase anatasa para la capa de nanotubos de dióxido de titanio. De esta manera se confirma que el proceso de calcinación se llevó a cabo de manera exitosa, es decir, se obtuvo la fase cristalina deseada para los nanotubos de TiO_2 . Este análisis solamente se realizó sobre la muestra sintetizada a 28V/90min, ya que la misma

exhibió las mejores propiedades fotoelectroquímicas y actividad fotocatalítica. Es necesario añadir que todas las películas de nanotubos de TiO_2 fueron calcinadas a las mismas condiciones, por lo cual es posible inferir la formación de la fase anatasa en cada una de estas.

3.2 ESPECTROSCOPIA DE RAYOS X DE ENERGÍA DISPERSIVA

Figura 7. EDS nanotubos TiO_2 sintetizados a 30V/120min.



En la figura 7 se observa el análisis EDS para la lámina anodizada a 30V/120 min. Es posible apreciar los picos característicos de los elementos Ti, C y O, lo cual confirma que sustancias presentes en la solución electrolítica como el flúor o nitrógeno no se depositaron de manera superficial sobre las nanoestructuras sintetizadas.

3.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE EMISIÓN DE CAMPO

Figura 8. Microscopia de barrido electrónico de emisión de campo de las muestras sintetizadas a 28V y 90, 120 y 150min.

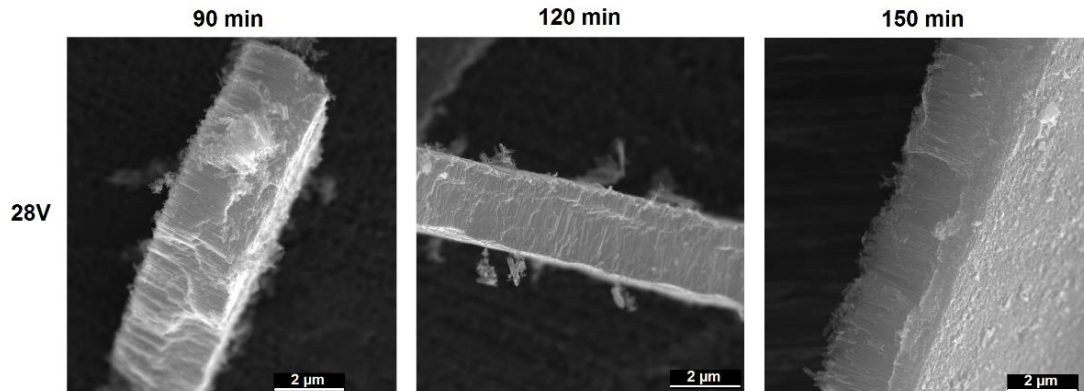
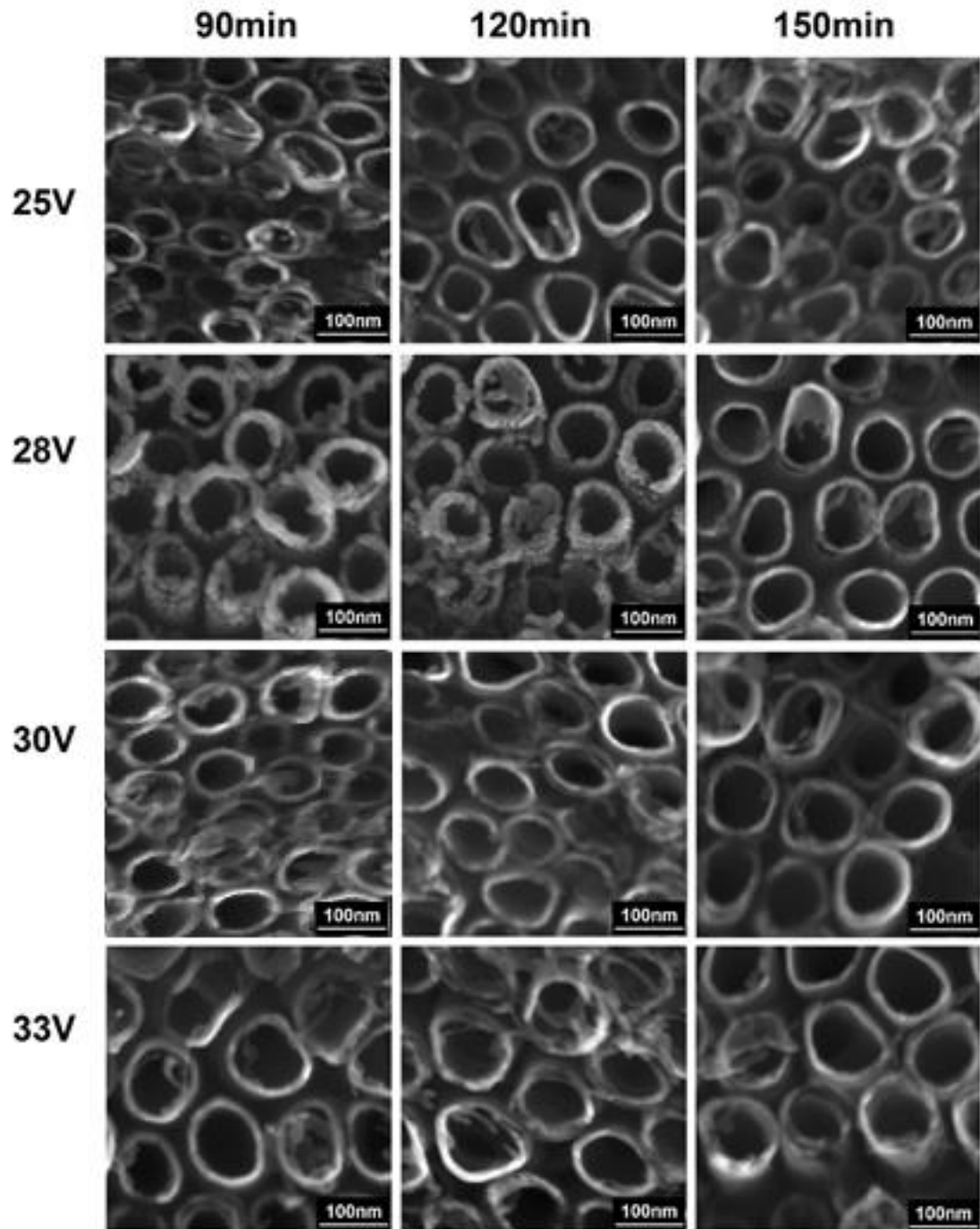


Figura 9. Microscopia de barrido electrónico de emisión de campo de las muestras sintetizadas a 25,28,30, 33V y a 90,120 y 150min.



Las imágenes de las películas de nanotubos obtenidas mediante FESEM (ver figura 8 y 9) para las láminas anodizadas variando voltaje y tiempo de anodización permitieron determinar las propiedades morfológicas promedio tales como diámetro interno, longitud de película de nanotubos y espesor de pared (ver tabla 1).

Tabla 1. Propiedades morfológicas de los nanotubos obtenidos a diferentes voltajes y tiempos de anodización.

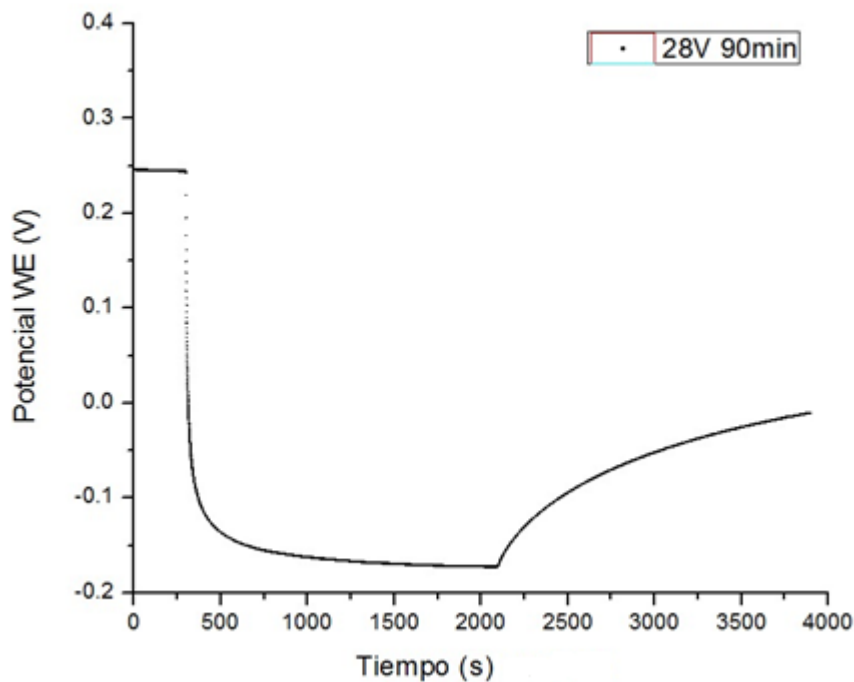
Potencial aplicado [V]	Tiempo [min]	Diámetro interno promedio [nm]	Espesor de pared promedio [nm]	Longitud de película promedio [nm]
25	90	70.91	17.00	
	120	72.39	22.20	
	150	73.54	17.38	
28	90	77.64	28.97	2241.76
	120	80.20	24.33	2763.15
	150	89.15	18.21	2861.79
30	90	93.73	18.30	
	120	95.85	20.50	
	150	96.14	22.25	
33	90	110.86	22.87	
	120	111.62	21.20	
	150	112.35	22.63	

Mediante el análisis de estos resultados se evidencia que el diámetro de los nanotubos aumenta con el voltaje y tiempo de anodización, influyendo este último en menor proporción, ya que, por ejemplo, si se toma un tiempo de anodización fijo de 90min y se varía el voltaje, se obtienen diámetros internos promedio de nanotubo entre los 70.91 y 110.86 nm, lo cual se tradujo en una variación total de 39.95 nm; por otro lado, fijando un valor de potencial de 28 V y cambiando el tiempo de anodización, se obtiene un cambio total de 11.51 nm para este parámetro morfológico. Así mismo se comprobó la influencia del tiempo de anodización con la longitud de película de los nanotubos, la cual se puede evidenciar mediante los

620.03 nm promedio para los datos registrados (ver tabla 1). Por otra parte, los espesores de pared de las nanoestructuras no presentan relación directa con alguna de las variables de síntesis estudiadas, esto puede ser debido a que la concentración de NH_4F presente en el electrolito de anodización podría ser la encargada de modificar significativamente esta dimensión, sin embargo, no fue objeto de estudio en esta investigación.

3.4 CARACTERIZACIÓN FOTOELECTROQUÍMICA

Figura 10. Variación del potencial de circuito abierto bajo iluminación UV-vis de los nanotubos sintetizados a 28V y 90min respecto al tiempo.



Después de 5 minutos de estabilización en oscuridad cada una de las láminas fue irradiada durante 30 minutos con una lámpara UV-vis. En todos los casos se observó un rápido decaimiento del potencial de circuito abierto, dando lugar a un fotopotencial más negativo, lo que indica que los materiales presentan actividad

fotocatalítica y posteriormente a una estabilización del mismo, al cabo de 30 minutos se interrumpió la iluminación y se llevó a cabo una relajación en oscuridad (ver figura 10). A partir de la región estable bajo iluminación se determinó el valor denominado como OCP_{on} , el cual es interpretado como el máximo fotopotencial generado por los nanotubos de TiO_2 .

En este sentido, los valores de OCP_{on} de cada una de las películas de nanotubos de TiO_2 se encuentran registrados en la tabla 2 y graficados en la figura 11. Dicha gráfica permite comparar esta propiedad a distintos potenciales y tiempos de anodización en la cual se puede observar que las (los materiales, nanoestructuras) películas sintetizadas a 25V/90min, 28V/90min y 28V/120min presentan los mayores fotopotenciales generados.

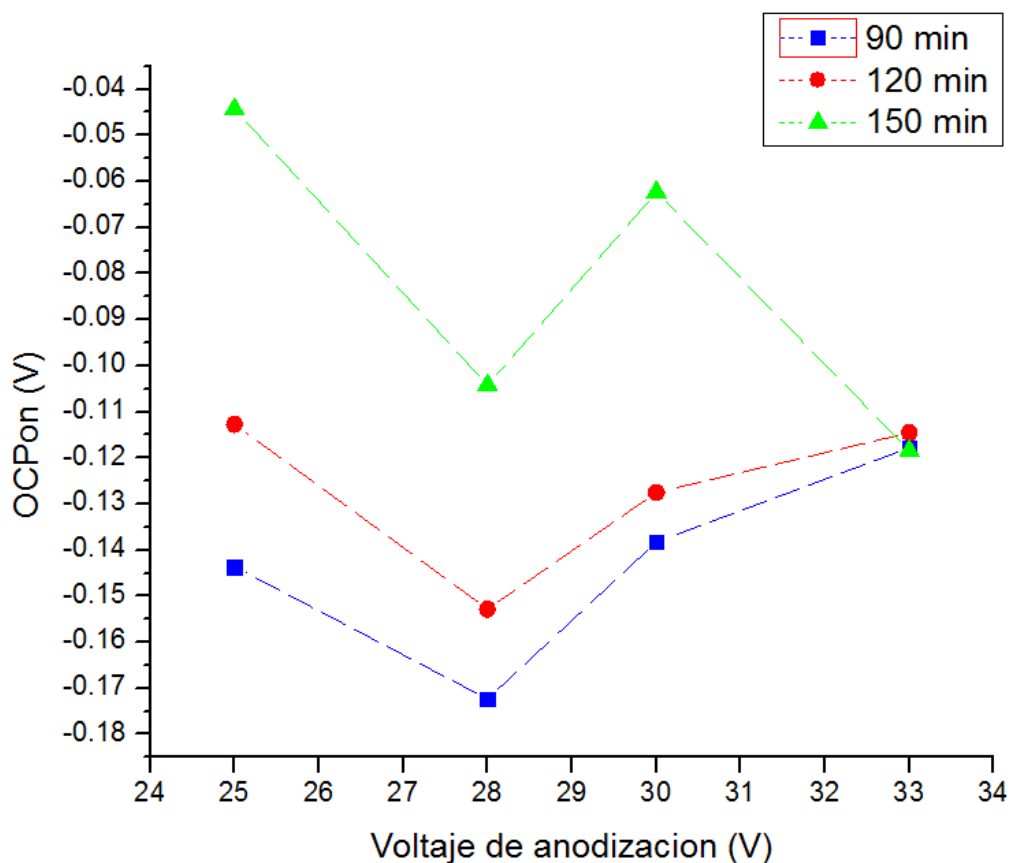
Tabla 2. Valores para el fotopotencial de las películas de nanotubos de TiO_2 sintetizadas a distintos voltajes y tiempos de anodización.

Potencial aplicado [V]	Tiempo [min]	OCP_{on} [V]
25	90	-0.1436
	120	-0.1127
	150	-0.0443
28	90	-0.1723
	120	-0.1528
	150	-0.1042
30	90	-0.1382
	120	-0.1275
	150	-0.0623
33	90	-0.1178
	120	-0.1145
	150	-0.1184

Ahora bien, cuando los nanotubos de TiO_2 (anatasa) son irradiados con luz ultravioleta se da lugar a una caída en el fotopotencial registrado en una prueba de circuito abierto, dicha caída (valores más negativos) se traduce en la generación de

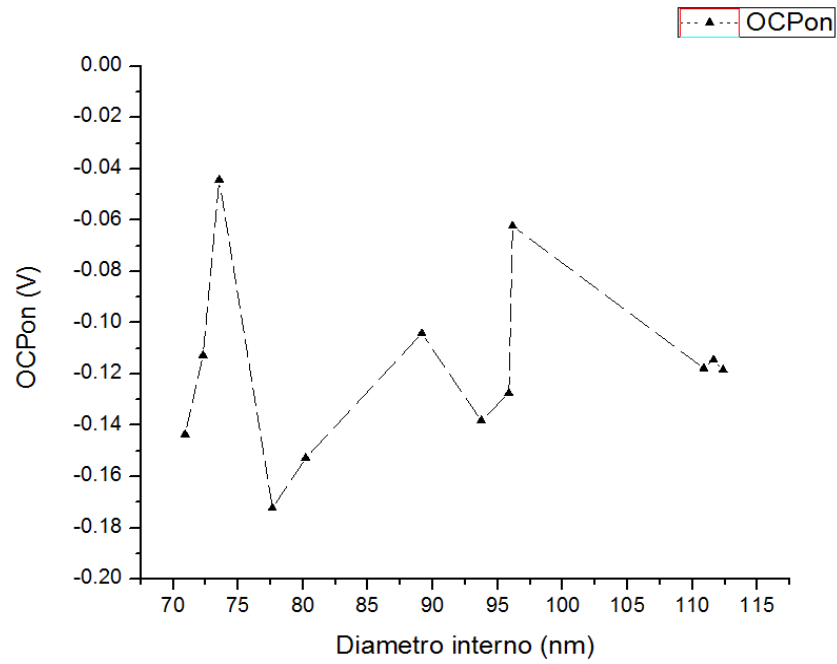
una mayor cantidad de portadores de carga, es decir, pares electrón-hueco. Estos se pueden relacionar con mayores velocidades de reacción al interactuar con especies químicas disponibles en el medio [2,58,62]. Por lo tanto, para las películas de nanotubos que presentaron fotopotenciales de mayor magnitud se espera que exhiban un mejor comportamiento fotocatalítico en la degradación de naranja de metilo.

Figura 11. Efecto del tiempo y voltaje de anodización sobre el potencial de circuito abierto bajo iluminación UV-vis de los nanotubos de TiO₂.



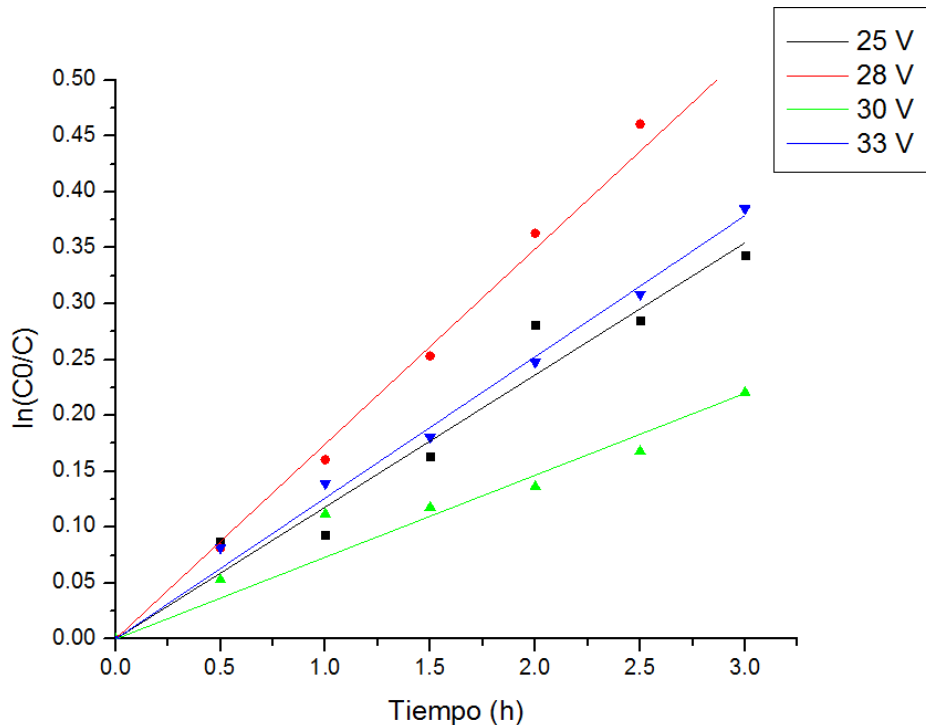
Analizando la relación entre la morfología (diámetro interno) y el fotopotencial (ver figura 12) es posible determinar un valor mínimo para el potencial generado cuando el diámetro interno de los nanotubos se encuentra en el rango de 77-81nm, es decir, los nanotubos que posean diámetros entre estos valores tendrían mejor actividad fotocatalítica. Lo cual concuerda con trabajos reportados anteriormente [4].

Figura 12. Efecto del diámetro interno sobre el potencial de circuito abierto bajo iluminación UV-vis para los nanotubos de TiO₂.



3.5 EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA

Figura 13. Degradación fotocatalítica de naranja de metilo bajo iluminación UV-vis por las películas de nanotubos de TiO₂ durante 3h, sintetizados a un tiempo de anodización de 90min y 25,28,30 y 33V.



En las figuras 13, 17 y 18 (ver Anexo C) se puede apreciar el comportamiento fotocatalítico de los nanotubos sintetizados a diferentes condiciones de voltaje y tiempo de anodización en la degradación de naranja de metilo durante 3 horas. Tal y como se observa, las variables de síntesis que generaron las mejores condiciones de degradación fueron 25V/150min, 28V/90 min y 28V/120min ya que presentaron un porcentaje de decoloración mayor al 35%. Estos resultados se relacionan con las constantes cinéticas de degradación obtenidas mediante regresión lineal presentadas en la tabla 3 [63,64], en la cual evidentemente las nanoestructuras formadas a estas condiciones presentan constantes de mayor magnitud, teniendo

una mayor velocidad de degradación con respecto a las demás nanoestructuras. Los datos de degradación pueden ser ajustados a un modelo de pseudo-primer orden a partir de un modelo modificado Langmuir-Hinshelwood (teniendo en cuenta que la concentración inicial de naranja de metilo es muy baja), por el cual se puede emplear la siguiente ecuación $\ln(C_0/C) = f(t) = kt$ (siendo k la constante de velocidad aparente de primer orden) [72]. Además, fue posible calcular el tiempo de vida media mediante la ecuación $t_{1/2} = \ln(2) / k_{app}$ (siendo $k_{app} = k$) [65].

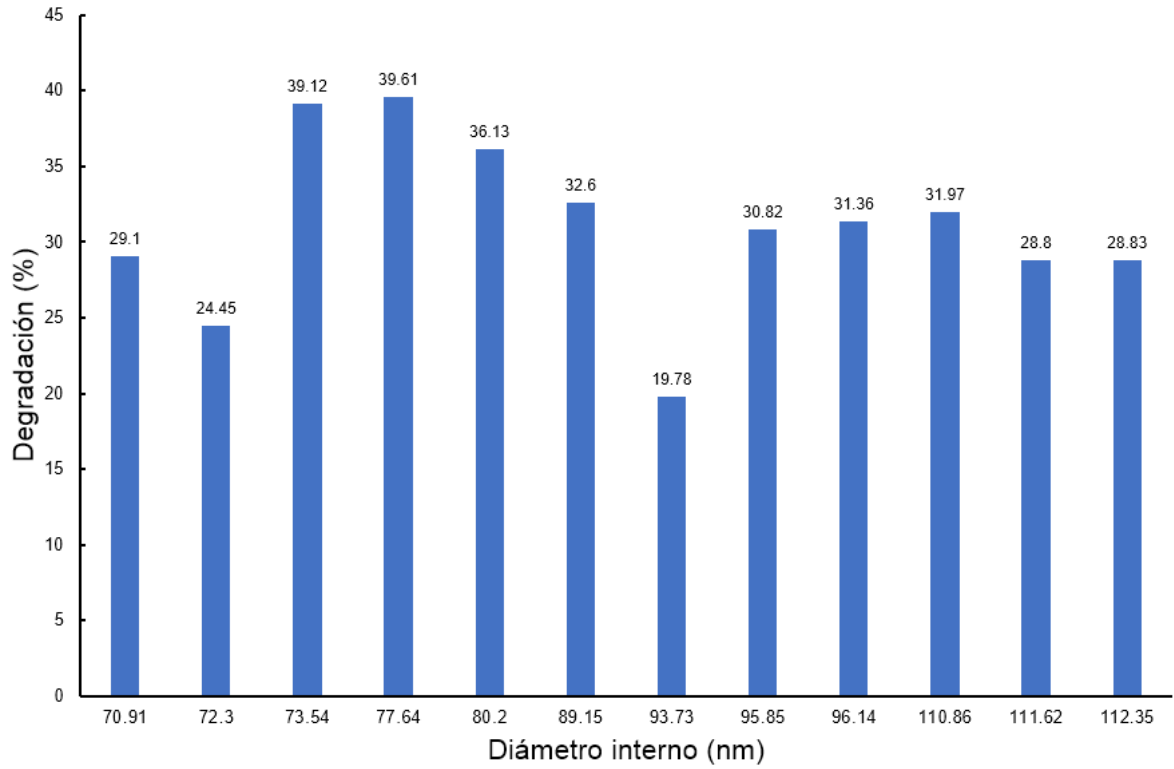
Tabla 3. Constantes cinéticas para el proceso de degradación fotocatalítico de naranja de metilo de los nanotubos de TiO₂ sintetizados.

Voltaje [V]	Tiempo de anodización [min]	Constante de velocidad aparente de primer orden [h ⁻¹]	Tiempo de vida media [h]	Coefficiente de Correlación (R ²)	Porcentaje de degradación (%)
25	90	0.1182	5.8642	0.9603	29.10
	120	0.1096	6.3243	0.7605	24.45
	150	0.1765	3.9272	0.9875	39.12
28	90	0.1746	3.9699	0.9933	39.61
	120	0.1486	4.6645	0.9935	36.13
	150	0.1334	5.1960	0.9637	32.60
30	90	0.0733	9.4563	0.9318	19.78
	120	0.1264	5.4838	0.9833	30.82
	150	0.1334	5.1960	0.9836	31.36
33	90	0.1263	5.4881	0.9933	31.97
	120	0.1164	5.9549	0.9957	28.80
	150	0.1155	6.0013	0.9870	28.83

De acuerdo con los resultados que relacionan la morfología con el desempeño fotoelectroquímico se esperaba que los nanotubos con diámetros entre 77-81 nm exhibieran el mejor comportamiento fotocatalítico para la degradación de naranja de metilo. Los datos consignados en la figura 14 evidencian la existencia de un máximo de degradación de naranja de metilo para la película de nanotubos de TiO₂ en

función del diámetro aproximado de 77.64nm, la cual fue sintetizada a 28V/90min. Cabe resaltar que la película de nanotubos de TiO₂ con diámetros internos aproximados de 73.54nm, anodizada a 25V/150min y la película de nanotubos con diámetros internos aproximados de 80.20 nm anodizada a 28V/120min tuvieron un comportamiento similar al de la película sintetizada a 28V/90min. Por lo cual, se hace necesario ampliar el rango establecido con anterioridad para que incluya los diámetros internos promedio mayores a 73.54 nm y menores a 80.20 nm, es decir, un rango de 73 a 81 nm. Por otra parte, no fue posible correlacionar los resultados obtenidos mediante la prueba de potencial de circuito abierto para la película de nanotubos de TiO₂ sintetizada a 25V/150min con su actividad fotocatalítica, ya que no presentaba un fotopotencial similar al generado por los nanotubos sintetizados a 28V/90min y 28V/120min, con los cuales comparte un porcentaje semejante de degradación de naranja de metilo; esto puede ser debido a que la prueba de potencial de circuito abierto permite determinar de manera indirecta la cantidad de portadores de carga generados por las nanoestructuras, más no, el que estas se transfieran de manera efectiva al medio que contiene la molécula modelo (naranja de metilo) a degradar. Así bien, esto plantea la necesidad de llevar a cabo pruebas fotoelectroquímicas que permitan medir procesos de transferencia de carga para estimar de manera más exacta la relación entre las propiedades fotoelectroquímicas y la actividad fotocatalítica.

Figura 14. Influencia del diámetro interno en la capacidad de degradación fotocatalítica de naranja de metilo de los nanotubos de TiO₂ sintetizados.



4. CONCLUSIONES

Mediante el análisis de las imágenes obtenidas por microscopia electrónica de barrido de emisión de campo es posible aseverar que la morfología de las películas de nanotubos de TiO_2 sintetizadas se vio considerablemente modificada por la variación de las condiciones de anodización (voltaje y tiempo). Los parámetros morfológicos determinados fueron: diámetro interno promedio (entre 70-112nm) y longitud de nanotubo promedio (entre 2200-2900nm).

Las pruebas de potencial de circuito abierto permitieron determinar que las variables de síntesis no solo modificaron las propiedades morfológicas de las películas de nanotubos de TiO_2 , sino también, las propiedades fotoelectroquímicas. Esto se evidencia en los distintos valores de fotopotencial registrados para cada una de las películas de TiO_2 .

Fue posible decolorar en aproximadamente un 40% una solución de naranja de metilo durante 3h, este proceso se llevó a cabo bajo radiación UV-vis. Esto se logró con una película de TiO_2 sintetizada a 28V/90min, la cual poseía un diámetro interno de nanotubo de aproximadamente 77nm. También fue posible determinar que los nanotubos de TiO_2 con diámetro interno promedio entre 73-81nm exhibieron una mayor capacidad para degradar fotocatalíticamente el naranja de metilo.

5. RECOMENDACIONES

Por otra parte, se sugiere profundizar la caracterización fotoelectroquímica de los materiales sintetizados que permita comprender en mayor extensión las propiedades semiconductoras de los mismos. Esto se puede lograr mediante la implementación de pruebas tales como LSV (voltametría de barrido lineal), CV (voltametría cíclica) y EIS (espectroscopia de impedancia electroquímica).

Con el objetivo de comparar el desempeño de los materiales en condiciones de ausencia y presencia de un potencial aplicado, sería recomendable realizar pruebas de degradación fotoelectrocatalíticas de la misma molécula modelo.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] A. Fujishima, X. Zhang, and D. A. Tryk, "TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena," *Surf. Sci. Rep.*, vol. 63, no. 12, pp. 515–582, 2008.
- [2] I. Paramasivam, H. Jha, N. Liu, and P. Schmuki, "A review of photocatalysis using self-organized TiO₂ nanotubes and other ordered oxide nanostructures," *Small*, vol. 8, no. 20, pp. 3073–3103, 2012.
- [3] K. Sunada, T. Watanabe, and K. Hashimoto, "Bactericidal activity of copper-deposited TiO₂ thin film under weak UV light illumination," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 37, no. 20, pp. 4785–4789, 2003.
- [4] P. Acevedo-Peña and I. González, "Relation between Morphology and Photoelectrochemical Performance of TiO₂ Nanotubes Arrays Grown in Ethylene Glycol/Water," *Procedia Chem.*, vol. 12, pp. 34–40, 2014.
- [5] H. Sierra-Uribe, E. M. Córdoba-Tuta, and P. Acevedo-Peña, "The Effect of the Heating Rate on Anatase Crystal Orientation and Its Impact on the Photoelectrocatalytic Performance of TiO₂ Nanotube Arrays," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 164, no. 6, pp. H279–H285, 2017.
- [6] V. M. Daskalaki and D. I. Kondarides, "Efficient production of hydrogen by photo-induced reforming of glycerol at ambient conditions," *Catal. Today*, vol. 144, no. 1–2, pp. 75–80, 2009.
- [7] D. R. Tobergte and S. Curtis, "Application of Titanium Dioxide Photocatalysis to Construction Materials", vol. 53, no. 9. 2013.

- [8] J. Herrmann, "Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants," *Catal. Today*, vol. 53, no. 1, pp. 115–129, 1999.
- [9] M. J. López-Muñoz, J. Aguado, A. Arencibia, and R. Pascual, "Mercury removal from aqueous solutions of HgCl_2 by heterogeneous photocatalysis with TiO_2 ," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 104, no. 3–4, pp. 220–228, 2011.
- [10] W.-N. Wang, I. W. Lenggoro, Y. Terashi, T. O. Kim, and K. Okuyama, "One-step synthesis of titanium oxide nanoparticles by spray pyrolysis of organic precursors," *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 123, no. 3, pp. 194–202, 2005.
- [11] R. Cai, K. Hashimoto, K. Itoh, Y. Kubota, and A. Fujishima, "Photokilling of Malignant-Cells with Ultrafine TiO_2 Powder," *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, vol. 64, no. 4, pp. 1268–1273, 1991.
- [12] K. Hashimoto, H. Irie, and A. Fujishima, " TiO_2 Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 44, no. 12, pp. 8269–8285, 2005.1
- [13] C. Xu *et al.*, "Electrochemically hydrogenated TiO_2 nanotubes with improved photoelectrochemical water splitting performance," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 8, no. 1, p. 391, 2013.
- [14] T. Tio, "Introduction: Titanium Dioxide (TiO_2) Nanomaterials," pp. 9281–9282, 2014.
- [15] H. Bai, Z. Liu, and D. D. Sun, "Hierarchically multifunctional TiO_2 nano-thorn membrane for water purification," *Chem. Commun.*, vol. 46, no. 35, p. 6542, 2010.

- [16] J. S. Chen, C. Chen, J. Liu, R. Xu, S. Z. Qiao, and X. W. Lou, "Ellipsoidal hollow nanostructures assembled from anatase TiO₂ nanosheets as a magnetically separable photocatalyst," *Chem. Commun.*, vol. 47, no. 9, p. 2631, 2011.
- [17] J. S. Chen, D. Luan, C. M. Li, F. Y. C. Boey, S. Qiao, and X. W. Lou, "TiO₂ and SnO₂@TiO₂ hollow spheres assembled from anatase TiO₂ nanosheets with enhanced lithium storage properties," *Chem. Commun.*, vol. 46, no. 43, p. 8252, 2010.
- [18] J. S. Chen, Y. L. Tan, C. M. Li, Y. L. Cheah, and D. Luan, "Constructing Hierarchical Spheres from Large Ultrathin Anatase TiO₂ Nanosheets with Nearly 100 % Exposed (001)," no. 1, pp. 6124–6130, 2010.
- [19] Y. Dai, C. M. Cobley, J. Zeng, Y. Sun, and Y. Xia, "Synthesis of Anatase TiO₂ Nanocrystals with Exposed {001} Facets," pp. 1–5, 2009.
- [20] W. Q. Fang *et al.*, "Hierarchical structures of single-crystalline anatase TiO₂ nanosheets dominated by {001} facets," *Chem. - A Eur. J.*, vol. 17, no. 5, pp. 1423–1427, 2011.
- [21] M. Wei, Y. Konishi, and H. Arakawa, "Synthesis and characterization of nanosheet-shaped titanium dioxide," *J. Mater. Sci.*, vol. 42, no. 2, pp. 529–533, 2007.
- [22] S. P. Albu *et al.*, "Letter Nanotube Membrane for Flow-through Photocatalytic Applications," pp. 5–8, 2007.
- [23] Z. Liu *et al.*, "Highly ordered TiO₂ nanotube arrays with controllable length for photoelectrocatalytic degradation of phenol," *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no.

1, pp. 253–259, 2008.

- [24] Z. Liu, X. Zhang, S. Nishimoto, T. Murakami, and A. Fujishima, “Efficient Photocatalytic Degradation of Gaseous Acetaldehyde by Highly Ordered TiO₂ Nanotube Arrays,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 42, no. 22, pp. 8547–8551, 2008.
- [25] H. Q. An *et al.*, “Synthesis and Characterization of Thermally Stable Nanotubular TiO₂ and Its Photocatalytic Activity,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no. solution C, pp. 18772–18775, 2008.
- [26] Y. Cheng *et al.*, “Preparation of TiO₂ hollow nanofibers by electrospinning combined with sol–gel process,” *CrystEngComm*, vol. 12, p. 2256, 2010.
- [27] S. Chuangchote, J. Jitputti, T. Sagawa, and S. Yoshikawa, “Photocatalytic activity for hydrogen evolution of electrospun TiO₂ nanofibers,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 1, no. 5, pp. 1140–1143, 2009.
- [28] P. Acevedo-Pena, L. Lartundo-Rojas, and I. Gonzalez, “Effect of pH on the Barrier Layer of TiO₂ Nanoporous Films Potentiostatically Grown in Aqueous Media Containing Fluoride Ions,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 160, no. 6, pp. C291–C297, 2013.
- [29] I. M. Arabatzis and P. Falaras, “Synthesis of porous nanocrystalline TiO₂ foam,” *Nano Lett.*, vol. 3, no. 2, pp. 249–251, 2003.
- [30] R. A. Caruso, M. Giersig, F. Willig, and M. Antonietti, “Porous ‘coral-like’ TiO₂ structures produced by templating polymer gels,” *Langmuir*, vol. 14, no. 22, pp. 6333–6336, 1998.

- [31] S. Ding *et al.*, "TiO₂ hollow spheres with large amount of exposed (001) facets for fast reversible lithium storage," *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 6, pp. 1677–1680, 2011.
- [32] J. M. Szeifert *et al.*, "Ultras-small titania nanocrystals and their direct assembly into mesoporous structures showing fast lithium insertion," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, no. 36, pp. 12605–12611, 2010.
- [33] P. Periyat, N. Leyland, D. E. McCormack, J. Colreavy, D. Corr, and S. C. Pillai, "Rapid microwave synthesis of mesoporous TiO₂ for electrochromic displays," *J. Mater. Chem.*, vol. 20, no. 18, p. 3650, 2010.
- [34] K. Nakata and A. Fujishima, "TiO₂ photocatalysis: Design and applications," *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 13, no. 3, pp. 169–189, 2012.
- [35] F. Á. Villamizar Cuadros and J. R. Cobos Suárez, "Estudio comparativo de la estructura y actividad fotocatalítica de nanoestructuras de dióxido de titanio soportadas sobre láminas de titanio, preparadas por los métodos de dip-coating, tratamiento hidrotérmico y anodización electroquímica" Universidad Industrial de Santander, 2017.
- [36] M. Malekshahi Byranvand, A. N. Kharat, L. Fathollahi, and Z. M. Beiranvand, "A Review on Synthesis of Nano-TiO₂ via Different Methods," *Jns*, vol. 3, pp. 1–9, 2013.
- [37] A. K. Alves, F. A. Berutti, F. J. Clemens, T. Graule, and C. P. Bergmann, "Photocatalytic activity of titania fibers obtained by electrospinning," *Mater. Res. Bull.*, vol. 44, no. 2, pp. 312–317, 2009.
- [38] J. M. Macak *et al.*, "TiO₂ nanotubes: Self-organized electrochemical formation,

- properties and applications,” *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, vol. 11, no. 1–2, pp. 3–18, 2007.
- [39] R. Yoshida, Y. Suzuki, and S. Yoshikawa, “Syntheses of TiO₂(B) nanowires and TiO₂ anatase nanowires by hydrothermal and post-heat treatments,” *J. Solid State Chem.*, vol. 178, no. 7, pp. 2179–2185, 2005.
- [40] J. Joo, S. G. Kwon, T. Yu, M. Cho, J. Lee, and J. Yoon, “Large-Scale Synthesis of TiO₂ Nanorods via Nonhydrolytic Sol - Gel Ester Elimination Reaction and Their Application to Photocatalytic Inactivation of E . coli,” pp. 15297–15302, 2005.
- [41] N. Liu, X. Chen, J. Zhang, and J. W. Schwank, “A review on TiO₂-based nanotubes synthesized via hydrothermal method: Formation mechanism, structure modification, and photocatalytic applications,” *Catal. Today*, vol. 225, pp. 34–51, 2014.
- [42] R. Camposeco, S. Castillo, J. Navarrete, and R. Gomez, “Synthesis, characterization and photocatalytic activity of TiO₂ nanostructures: Nanotubes, nanofibers, nanowires and nanoparticles,” *Catal. Today*, vol. 266, pp. 90–101, 2016.
- [43] J. M. Marín, “Desarrollo de sistemas fotoactivos TiO₂ /fibra óptica,” no. 36, pp. 325–329, 2007.
- [44] S. Dai, Y. Wu, T. Sakai, Z. Du, H. Sakai, and M. Abe, “Preparation of highly crystalline TiO₂ nanostructures by acid-assisted hydrothermal treatment of hexagonal-structured nanocrystalline titania/cetyltrimethylammonium bromide nanoskeleton,” *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 5, no. 11, pp. 1829–1835, 2010.

- [45] L. A. Palacio Santos, "Métodos de síntesis de nuevos materiales basados en metales de transición Synthesis methods of new transition metal materials," *Revsita Fac. Ing.*, vol. 32, pp. 51–61, 2004.
- [46] A. Seyeux *et al.*, "Influence of Surface Condition on Nanoporous and Nanotubular Film Formation on Titanium," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 156, no. 2, p. K17, 2009.
- [47] Y. V. Bhargava, Q. A. S. Nguyen, and T. M. Devine, "Initiation of Organized Nanopore/Nanotube Arrays in Titanium Oxide," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 156, p. E62, 2009.
- [48] K. Yasuda and P. Schmuki, "Control of morphology and composition of self-organized zirconium titanate nanotubes formed in $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{NH}_4\text{F}$ electrolytes," *Electrochim. Acta*, vol. 52, no. 12, pp. 4053–4061, 2007.
- [49] J. M. Macak and P. Schmuki, "Anodic growth of self-organized anodic TiO_2 nanotubes in viscous electrolytes," *Electrochim. Acta*, vol. 52, no. 3, pp. 1258–1264, 2006.
- [50] I. Paramasivam, "Self-Organized TiO_2 Nanotubular Arrays and their Modifications for Photocatalytic Applications," p. 84, 2012.
- [51] R. Beranek, H. Hildebrand, and P. Schmuki, "Self-Organized Porous Titanium Oxide Prepared in $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HF}$ Electrolytes," *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 6, no. 3, p. B12, 2003.
- [52] M. A. V. Zwillig E. Darque-Ceretti, "Anodic oxidation of titanium and TA6V alloy in chromic media. An electrochemical approach," *Electrochim. Acta*, vol. 45, pp. 921–929, 1999.

- [53] D. Gong *et al.*, "Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation," *J. Mater. Res.*, vol. 16, no. 12, pp. 3331–3334, 2001.
- [54] J. M. Macák, H. Tsuchiya, and P. Schmuki, "High-aspect-ratio TiO₂ nanotubes by anodization of titanium," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 44, no. 14, pp. 2100–2102, 2005.
- [55] G. Ali, C. Chen, S. Yoo, J. Kum, and S. Cho, "Fabrication of complete titania nanoporous structures via electrochemical anodization of Ti," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 6, no. 1, p. 332, 2011.
- [56] L. V. Taveira, J. M. Macák, H. Tsuchiya, L. F. P. Dick, and P. Schmuki, "Initiation and Growth of Self-Organized TiO₂ Nanotubes Anodically Formed in NH₄F/(NH₄)₂SO₄ Electrolytes," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 152, no. 10, p. B405, 2005.
- [57] J. M. Macak, S. P. Albu, and P. Schmuki, "Towards ideal hexagonal self-ordering of TiO₂ nanotubes," *Phys. Status Solidi - Rapid Res. Lett.*, vol. 1, no. 5, pp. 181–183, 2007.
- [58] D. Monllor-Satoca and R. Gómez, "Electrochemical method for studying the kinetics of electron recombination and transfer reactions in heterogeneous photocatalysis: The effect of fluorination on TiO₂ nanoporous layers," *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no. 1, pp. 139–147, 2008.
- [59] P. Acevedo-Pena and I. Gonzalez, "TiO₂ Nanotubes Formed in Aqueous Media: Relationship between Morphology, Electrochemical Properties and Photoelectrochemical Performance for Water Oxidation," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 160, no. 8, pp. H452–H458, 2013.

- [60] J. E. Carrera-crespo, F. González, I. González, and P. Acevedo-pe, "Electrochimica Acta Effect of heat treatment on the crystal phase composition , semiconducting properties and photoelectrocatalytic color removal efficiency of TiO₂ nanotubes arrays," vol. 140, pp. 564–571, 2014.
- [61] J. Liao, S. Lin, L. Zhang, N. Pan, X. Cao, and J. Li, "Photocatalytic Degradation of Methyl Orange Using a TiO₂ /Ti Mesh Electrode with 3D Nanotube Arrays," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 4, no. 1, pp. 171–177, 2012.
- [62] Y. S. Sohn, Y. R. Smith, M. Misra, and V. (Ravi) Subramanian, "Electrochemically assisted photocatalytic degradation of methyl orange using anodized titanium dioxide nanotubes," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 84, no. 3–4, pp. 372–378, 2008.
- [63] Z. Zhang, G. Shi, Y. Fang, L. Liang, H. Ding, and L. Jin, "Photoelectrocatalytic Activity of Highly Ordered TiO₂ Nanotube Arrays Electrode for Azo Dye Degradation," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 41, no. 17, pp. 6259–6263, 2007.
- [64] L. Yan, Y. Cheng, S. Yuan, X. Yan, X. Hu, and K. Oh, "Photocatalytic degradation kinetics of methyl orange in TiO₂–SiO₂–NiFe₂O₄ aqueous suspensions," *Res. Chem. Intermed.*, vol. 39, no. 4, pp. 1673–1684, 2013.
- [65] J. L. Roper-Vega, K. L. Rosas-Barrera, J. a. Pedraza-Avella, D. a. Laverde-Cataño, J. E. Pedraza-Rosas, and M. E. Niño-Gomez, "Photophysical and photocatalytic properties of Bi₂MNbO₇ (M=Al, In, Ga, Fe) thin films prepared by dip-coating," *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 174, no. 1998, pp. 196–199, 2010.

BIBLIOGRAFÍA

ACEVEDO PEÑA, Próspero and GONZÁLEZ, Ignacio. "Relation between Morphology and Photoelectrochemical Performance of TiO₂ Nanotubes Arrays Grown in Ethylene Glycol/Water," *Procedia Chem.*, vol. 12, pp. 34–40, 2014.

ACEVEDO PEÑA, Próspero and GONZALEZ, Ignacio, "TiO₂ Nanotubes Formed in Aqueous Media: Relationship between Morphology, Electrochemical Properties and Photoelectrochemical Performance for Water Oxidation," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 160, no. 8, pp. H452–H458, 2013.

ACEVEDO PEÑA, Próspero; LARTUNDO ROJAS, L. and GONZALEZ, Ignacio, "Effect of pH on the Barrier Layer of TiO₂ Nanoporous Films Potentiostatically Grown in Aqueous Media Containing Fluoride Ions," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 160, no. 6, pp. C291–C297, 2013.

ALBU, Sergiu P. et al., "Letter Nanotube Membrane for Flow-through Photocatalytic Applications," pp. 5–8, 2007.

ALI, Ghafar; CHEN, Chong, YOO, Seung, KUM, Jong, and CHO, Sung, "Fabrication of complete titania nanoporous structures via electrochemical anodization of Ti," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 6, no. 1, p. 332, 2011.

ALVES, A. K; BERUTTI, F. A; CLEMENS, F. J; GRAULE, T.; and BERGMANN P; "Photocatalytic activity of titania fibers obtained by electrospinning," *Mater. Res. Bull.*, vol. 44, no. 2, pp. 312–317, 2009.

AN, Huiqin; et al., "Synthesis and Characterization of Thermally Stable Nanotubular TiO₂ and Its Photocatalytic Activity," J. Phys. Chem. C, vol. 112, no. solution C, pp. 18772–18775, 2008.

ARABATZIS, Ioannis and FALARAS, Polycarpos, "Synthesis of porous nanocrystalline TiO₂ foam," Nano Lett., vol. 3, no. 2, pp. 249–251, 2003.

BAI, Hongwei; LIU, Zhaoyang, and SUN, Darren Delai, "Hierarchically multifunctional TiO₂ nano-thorn membrane for water purification," Chem. Commun., vol. 46, no. 35, p. 6542, 2010.

BERANEK, R; HILDEBRAND H. and SCHMUKI P. "Self-Organized Porous Titanium Oxide Prepared in H₂SO₄/HF Electrolytes," Electrochem. Solid-State Lett., vol. 6, no. 3, p. B12, 2003.

BHARGAVA, Yash; NGUYEN, Que Anh. and DEVINE, Thomas. "Initiation of Organized Nanopore/Nanotube Arrays in Titanium Oxide," J. Electrochem. Soc., vol. 156, p. E62, 2009.

CAI, RUXIONG; HASHIMOTO, Kazuhito; ITOH, Kiminori; KUBOTA, Yoshinobu and FUJISHIMA, Akira. "Photokilling of Malignant-Cells with Ultrafine TiO₂ Powder," Bulletin of the Chemical Society of Japan, vol. 64, no. 4. pp. 1268–1273, 1991.

CAMPOSECO, R; CASTILLO, S; NAVARRETE, J; and GOMEZ, R. "Synthesis, characterization and photocatalytic activity of TiO₂ nanostructures: Nanotubes, nanofibers, nanowires and nanoparticles," Catal. Today, vol. 266, pp. 90–101, 2016.

CARRERA CRESPO, Edgar; GONZÁLEZ, Ignacio, and ACEVEDO PEÑA, Próspero. "Electrochimica Acta Effect of heat treatment on the crystal phase composition, semiconducting properties and photoelectrocatalytic color removal efficiency of TiO₂ nanotubes arrays," vol. 140, pp. 564–571, 2014.

CARUSO, Rachel; GIERSIG, Michael; WILLIG, Frank and ANTONIETTIT, Markus; “Porous ‘coral-like’ TiO₂ structures produced by templating polymer gels,” *Langmuir*, vol. 14, no. 22, pp. 6333–6336, 1998.

CHEN, Jun Song; CHEN, Chunping; LIU, Jian; XU, Rong; QIAO Shi Zhang and LOU, Xiong Wen. “Ellipsoidal hollow nanostructures assembled from anatase TiO₂ nanosheets as a magnetically separable photocatalyst,” *Chem. Commun.*, vol. 47, no. 9, p. 2631, 2011.

CHEN, Jun Song; LUAN, Deyan; LI, Chang Ming; BOEY, Freddy Yin Chiang; QIAO, Shizhang and LOU, Xiong Wen. “TiO₂ and SnO₂@TiO₂ hollow spheres assembled from anatase TiO₂ nanosheets with enhanced lithium storage properties,” *Chem. Commun.*, vol. 46, no. 43, p. 8252, 2010.

CHEN, Jun Ssong; TAN, Yi Ling; LI, Chang Ming; CHEAH, Yan Ling and LUAN, Deyan. “Constructing Hierarchical Spheres from Large Ultrathin Anatase TiO₂ Nanosheets with Nearly 100 % Exposed (001),” no. 1, pp. 6124–6130, 2010.

CHENG, Yongliang; et al., “Preparation of TiO₂ hollow nanofibers by electrospinning combined with sol–gel process,” *CrystEngComm*, vol. 12, p. 2256, 2010.

CHUANGCHOTE, Surawut; JITPUTTI, Jaturong; SAGAWA, Takashi and YOSHIKAWA, Susumu, “Photocatalytic activity for hydrogen evolution of electrospun TiO₂ nanofibers,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 1, no. 5, pp. 1140–1143, 2009.

CUADROS VILLAMIZAR, Flor Ángela and COBOS SUÁREZ, Julián René. “Estudio comparativo de la estructura y actividad fotocatalítica de nanoestructuras de dióxido de titanio soportadas sobre láminas de titanio, preparadas por los métodos de dip-

coating, tratamiento hidrotérmico y anodización electroquímica.”. Universidad Industrial de Santander. p. 20-54. 2017

DAI, Shuxi; WU, Yanqiang; SAKAI, Toshio; DU, Zuliang; SAKAI, Hideki; and ABE, Masahiko. “Preparation of highly crystalline TiO₂ nanostructures by acid-assisted hydrothermal treatment of hexagonal-structured nanocrystalline titania/cetyltrimethylammonium bromide nanoskeleton,” *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 5, no. 11, pp. 1829–1835, 2010.

DAI, Yunqian; COBLEY, Claire; ZENG, Jie; SUN, Yueming and XIA, Younan. “Synthesis of Anatase TiO₂ Nanocrystals with Exposed {001} Facets,” pp. 1–5, 2009.

DASKALAKI, Vasileia and KONDARIDES, Dimitris. “Efficient production of hydrogen by photo-induced reforming of glycerol at ambient conditions,” *Catal. Today*, vol. 144, no. 1–2, pp. 75–80, 2009.

DING, Shujiang; et al., “TiO₂ hollow spheres with large amount of exposed (001) facets for fast reversible lithium storage,” *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 6, pp. 1677–1680, 2011.

FANG, Wen Qi; et al., “Hierarchical structures of single-crystalline anatase TiO₂ nanosheets dominated by {001} facets,” *Chem. - A Eur. J.*, vol. 17, no. 5, pp. 1423–1427, 2011.

FUJISHIMA, Akira; ZHANG, Xintong and TRYK, Donald. “TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena,” *Surf. Sci. Rep.*, vol. 63, no. 12, pp. 515–582, 2008.

GONG, Dawei; et al., “Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation,” *J. Mater. Res.*, vol. 16, no. 12, pp. 3331–3334, 2001.

HASHIMOTO, Kazuhiyo; IRIE, Hiroshi, and FUJISHIMA, Akira. "TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 44, no. 12, pp. 8269–8285, 2005.1

HERRMANN, J. "Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants," *Catal. Today*, vol. 53, no. 1, pp. 115–129, 1999.

JOO J., KWON S. G., YU T., CHO M., LEE J., and YOON J., "Large-Scale Synthesis of TiO₂ Nanorods via Nonhydrolytic Sol - Gel Ester Elimination Reaction and Their Application to Photocatalytic Inactivation of E . coli," pp. 15297–15302, 2005. 171–177, 2012.

LIU, Nan; CHEN, Xiaoyin; ZHANG, Jinli and SCHWANK, Johannes. "A review on TiO₂-based nanotubes synthesized via hydrothermal method: Formation mechanism, structure modification, and photocatalytic applications," *Catal. Today*, vol. 225, pp. 34–51, 2014.

LIU, Zhaoyue, et al. "Highly ordered TiO₂ nanotube arrays with controllable length for photoelectrocatalytic degradation of phenol," *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no. 1, pp. 253–259, 2008.

LIU, Zhaoyue; ZHANG, Xintong; NISHIMOTO, Shunsuke; MURAKAMI, Taketoshi and FUJISHIMA, Akira. "Efficient Photocatalytic Degradation of Gaseous Acetaldehyde by Highly Ordered TiO₂ Nanotube Arrays," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 42, no. 22, pp. 8547–8551, 2008.

LÓPEZ MUÑOZ, Juan Manuel; AGUADO, Juan Carlos; ARENCIBIA, A; and PASCUAL, R. "Mercury removal from aqueous solutions of HgCl₂ by heterogeneous

photocatalysis with TiO₂,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 104, no. 3–4, pp. 220–228, 2011.

MACÁK, Jan and SCHMUKI, Patrik. “Anodic growth of self-organized anodic TiO₂ nanotubes in viscous electrolytes,” *Electrochim. Acta*, vol. 52, no. 3, pp. 1258–1264, 2006.

MACÁK, Jan, et al. “TiO₂ nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications,” *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, vol. 11, no. 1–2, pp. 3–18, 2007.

MACÁK, Jan; ALBU, Sergiu and SCHMUKI, Patrik. “Towards ideal hexagonal self-ordering of TiO₂ nanotubes,” *Phys. Status Solidi - Rapid Res. Lett.*, vol. 1, no. 5, pp. 181–183, 2007.

MACÁK, Jan; TSUCHIYA, Hiroaki and SCHMUKI, Patrik. “High-aspect-ratio TiO₂ nanotubes by anodization of titanium,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 44, no. 14, pp. 2100–2102, 2005.

MALEKSHAHI BYRANVAND, Mahdi; KHARAT, Ali Nemati; FATHOLAH, L. and BEIRANVAND, Malekshahi. “A Review on Synthesis of Nano-TiO₂ via Different Methods,” *Jns*, vol. 3, pp. 1–9, 2013.

MARÍN, Juan Miguel. “Desarrollo de sistemas fotoactivos TiO₂ /fibra óptica,” no. 36, pp. 325–329, 2007.

MONLLOR SATOCA, Damián and GÓMEZ, Roberto. “Electrochemical method for studying the kinetics of electron recombination and transfer reactions in heterogeneous photocatalysis: The effect of fluorination on TiO₂ nanoporous layers,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no. 1, pp. 139–147, 2008.

NAKATA, Kazuya and FUJISHIMA, Akira. "TiO₂ photocatalysis: Design and applications," J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev., vol. 13, no. 3, pp. 169–189, 2012.

PALACIO SANTOS, Luz Amparo. "Métodos de síntesis de nuevos materiales basados en metales de transición Synthesis methods of new transition metal materials," Revista Fac. Ing., vol. 32, pp. 51–61, 2004.

PARAMASIVAM, Indhumati. "Self-Organized TiO₂ Nanotubular Arrays and their Modifications for Photocatalytic Applications," p. 84, 2012.

PARAMASIVAM, Indhumati; JHA, Himendra; LIU, Ning and SCHMUKI, Patrik. "A review of photocatalysis using self-organized TiO₂ nanotubes and other ordered oxide nanostructures," Small, vol. 8, no. 20, pp. 3073–3103, 2012.

PERIYAT, Pradeepan; LEYLAND, Nigel; MCCORMACK, Declan; COLREAVY, John; CORR, David and PILLAI, Suresh. "Rapid microwave synthesis of mesoporous TiO₂ for electrochromic displays," J. Mater. Chem., vol. 20, no. 18, p. 3650, 2010.

ROPERO VEGA, Jose Luis; ROSAS BARRERA, Kevin Leandro; PEDRAZA AVELLA, Julio Andrés; LAVERDE CATANÑO, Dionisio Antonio; PEDRAZA ROSAS, Julio Elias and NIÑO GOMEZ, Martha Eugenia. "Photophysical and photocatalytic properties of Bi₂MNbO₇ (M=Al, In, Ga, Fe) thin films prepared by dip-coating," Mater. Sci. Eng. B, vol. 174, no. 1998, pp. 196–199, 2010.

SEYEUX, Antoine, et al. "Influence of Surface Condition on Nanoporous and Nanotubular Film Formation on Titanium," J. Electrochem. Soc., vol. 156, no. 2, p. K17, 2009.

SIERRA URIBE, Harrison; CÓRDOBA TUTA, Elcy María and ACEVEDO PEÑA, Próspero. "The Effect of the Heating Rate on Anatase Crystal Orientation and Its Impact on the Photoelectrocatalytic Performance of TiO₂ Nanotube Arrays," J. Electrochem. Soc., vol. 164, no. 6, pp. H279–H285, 2017.

SOHN, Yon; SMITH, York; MISRA, Manoranjan and SUBRAMANIAN, Vaidyanathan. "Electrochemically assisted photocatalytic degradation of methyl orange using anodized titanium dioxide nanotubes," Appl. Catal. B Environ., vol. 84, no. 3–4, pp. 372–378, 2008.

SUNADA, Kayano; WATANABE, Toshiya and HASHIMOTO, Kazuhito. "Bactericidal activity of copper-deposited TiO₂ thin film under weak UV light illumination," Environ. Sci. Technol., vol. 37, no. 20, pp. 4785–4789, 2003.

SZEIFERT, Johann, et al. "Ultras-small titania nanocrystals and their direct assembly into mesoporous structures showing fast lithium insertion," J. Am. Chem. Soc., vol. 132, no. 36, pp. 12605–12611, 2010.

TAVEIRA, L; MACÁK, Jan; TSUCHIYA, H; DICK, L. and SCHMUKI, Patrik. "Initiation and Growth of Self-Organized TiO₂ Nanotubes Anodically Formed in NH₄F/(NH₄)₂SO₄ Electrolytes," J. Electrochem. Soc., vol. 152, no. 10, p. B405, 2005.

CHEN, Xiaobo; SELLONI, Annabella. "Introduction: Titanium Dioxide (TiO₂) Nanomaterials," pp. 9281–9282, 2014.

TOBERGTE, David and CURTIS, Shirley. "Application of Titanium Dioxide Photocatalysis to Construction Materials", vol. 53, no. 9. 2013.

VILLAMIZAR CUADROS, Flor Ángela; and COBOS SUÁREZ, Julián René. "Estudio comparativo de la estructura y actividad fotocatalítica de nanoestructuras de dióxido

de titanio soportadas sobre láminas de titanio, preparadas por los métodos de dip-coating, tratamiento hidrotérmico y anodización electroquímica” Universidad Industrial de Santander, 2017.

WANG, Wei-Ning; LENGGORO, Wuled; TERASHI, Yoshitake; KIM, Tae Oh and OKUYAMA, Kikuo. “One-step synthesis of titanium oxide nanoparticles by spray pyrolysis of organic precursors,” *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 123, no. 3, pp. 194–202, 2005.

WEI, Mingdeng; KONISHI, Yoshinari and ARAKAWA, Hironori. “Synthesis and characterization of nanosheet-shaped titanium dioxide,” *J. Mater. Sci.*, vol. 42, no. 2, pp. 529–533, 2007.

XU, Chen. et al., “Electrochemically hydrogenated TiO₂ nanotubes with improved photoelectrochemical water splitting performance,” *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 8, no. 1, p. 391, 2013.

YAN, Lijun; CHENG, Yue; YUAN, Shuai; YAN, Xiaojuan; HU, Xuefeng and OH, Kokyo. “Photocatalytic degradation kinetics of methyl orange in TiO₂–SiO₂–NiFe₂O₄ aqueous suspensions,” *Res. Chem. Intermed.*, vol. 39, no. 4, pp. 1673–1684, 2013.

YASUDA, Kouji and SCHMUKI, Patrik. “Control of morphology and composition of self-organized zirconium titanate nanotubes formed in (NH₄)₂SO₄/NH₄F electrolytes,” *Electrochim. Acta*, vol. 52, no. 12, pp. 4053–4061, 2007.

YOSHIDA, Ryuhei; SUZUKI, Yoshikazu and YOSHIKAWA, Susumu. “Syntheses of TiO₂(B) nanowires and TiO₂ anatase nanowires by hydrothermal and post-heat treatments,” *J. Solid State Chem.*, vol. 178, no. 7, pp. 2179–2185, 2005.

ZHANG, Zhongai; SHI, Guoyue; FANG, Yanju; LIANG, Linhong; DING, Hongchun and JIN, Litong. "Photoelectrocatalytic Activity of Highly Ordered TiO₂ Nanotube Arrays Electrode for Azo Dye Degradation," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 41, no. 17, pp. 6259–6263, 2007.

ZWILLING, V; AUCOUTURIER, M. and DARQUE-CERETTI, Evelyn. "Anodic oxidation of titanium and TA6V alloy in chromic media. An electrochemical approach," *Electrochim. Acta*, vol. 45, pp. 921–929, 1999.

ANEXOS

Anexo A Montaje utilizado para la anodización.

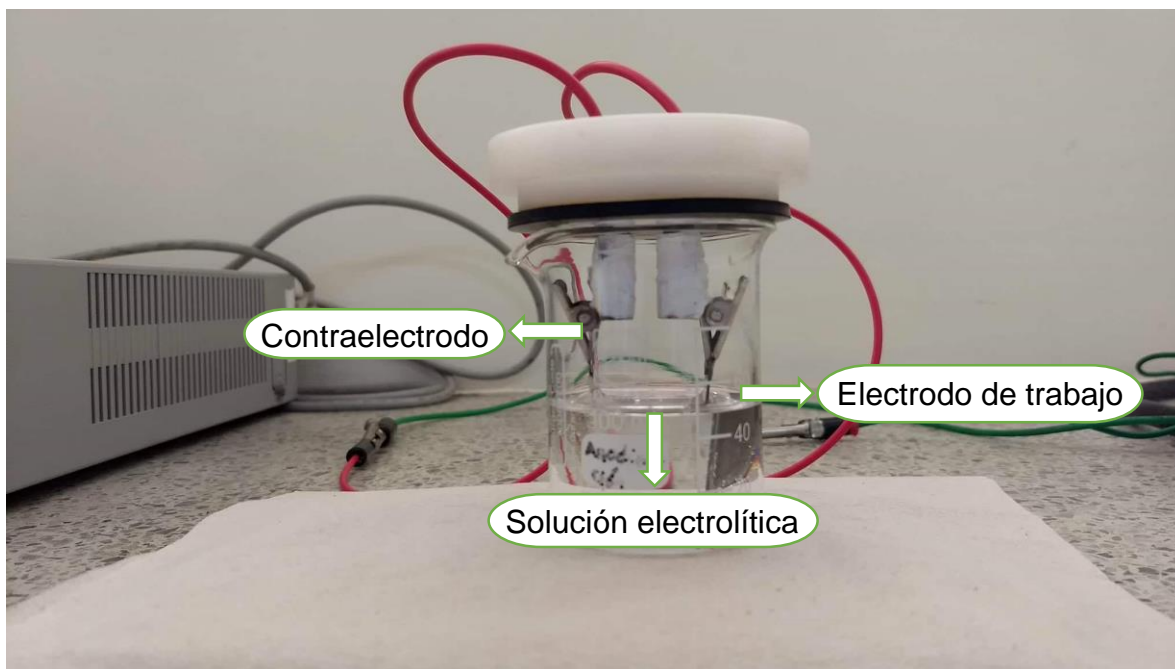


Figura 1. Vaso de precipitado que contenía la solución electrolítica, el ánodo y el cátodo.

Anexo B Curva de calibración para la degradación de naranja de metilo

Para la realización de esta curva se siguió el siguiente procedimiento:

1. Se prepara una solución madre con 1 mg de naranja de metilo y se afora con agua desionizada en un balón de 100 ml de esta forma se obtiene una solución de 10 ppm, y se toma una alícuota de 3 ml para medir la absorbancia en el espectrofotómetro Genesys 10S UV-vis.
2. En el espectrofotómetro, antes de medir la absorbancia, se ingresa la longitud de onda máxima de absorción, la cual se tomó como 465 nm [63].
3. Luego la solución madre se empieza a diluir para obtener concentraciones de 7, 6, 5, 4, 3, 2 y 1 ppm, y para cada una se toma una muestra para analizarla en el espectrofotómetro. Los datos obtenidos están consignados en la Tabla 5.

Absorbancia	Concentración [ppm]
0.076	1
0.142	2
0.217	3
0.299	4
0.366	5
0.435	6
0.528	7

Tabla 5. Datos obtenidos para construir la curva de calibración para la degradación de naranja de metilo.

4. Para terminar, se grafica la curva de calibración (ver figura 16) y se hace una regresión lineal para poder ajustar los datos obtenidos en cada degradación (ver ecuación 1).

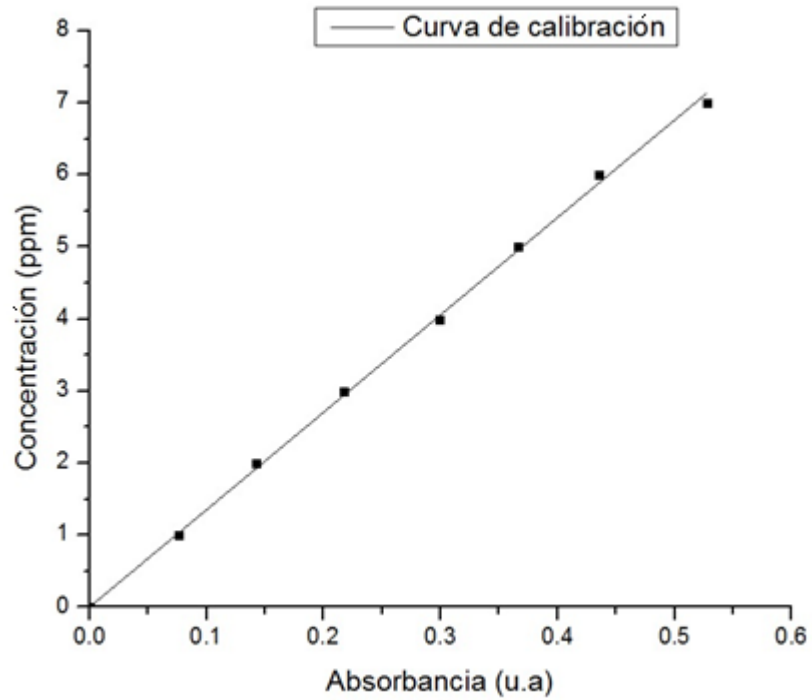


Figura 16. Curva de calibración naranja de metilo.

$$y = 13.52x$$

$$R^2 = 0.9996$$

Ecuación 1. Ajuste lineal de la curva de calibración.

Anexo C. Gráficas de degradación de naranja de metilo para los nanotubos sintetizados a diferentes voltajes y tiempos de anodización de 120min/150min

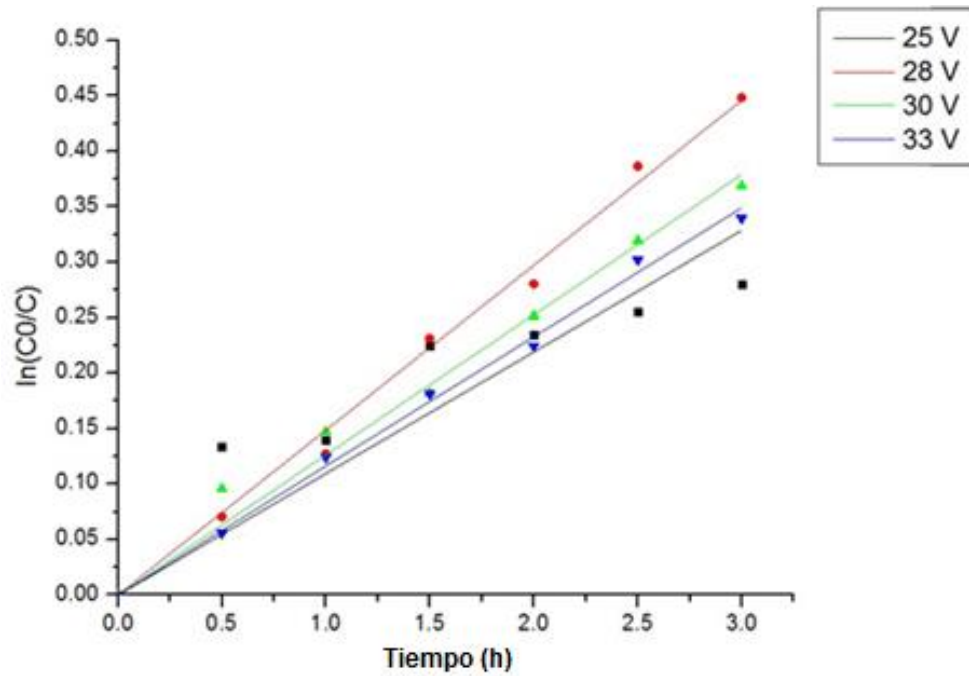


Figura 17. Degradación fotocatalítica de naranja de metilo bajo iluminación UV-vis por las películas de nanotubos de TiO₂ durante 3h, sintetizados a un tiempo de anodización de 120min y 25,28,30 y 33V.

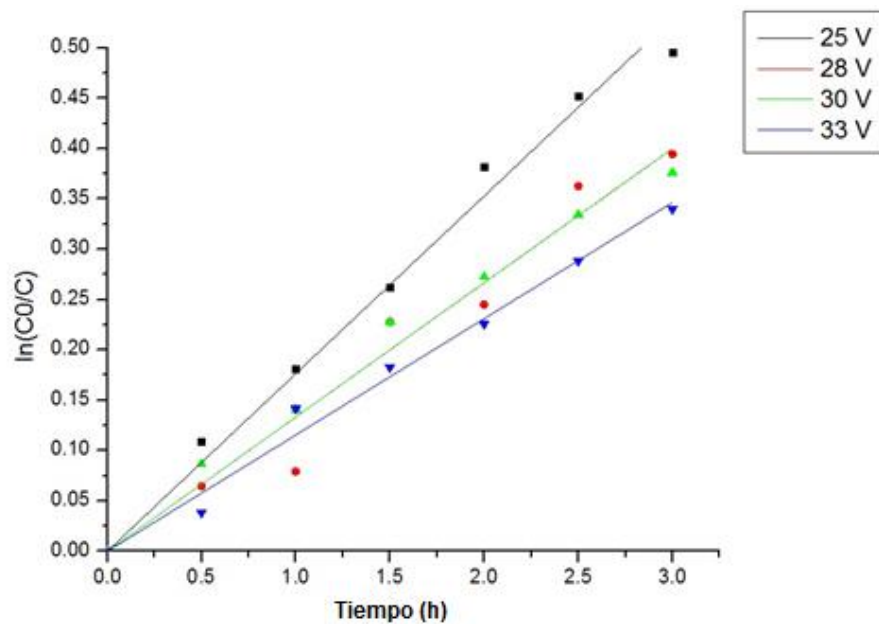


Figura 18. Degradación fotocatalítica de naranja de metilo bajo iluminación UV-vis por las películas de nanotubos de TiO_2 durante 3h, sintetizados a un tiempo de anodización de 150min y 25,28,30 y 33V.