

**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**

**FLOR ÁNGELA VILLAMIZAR CUADROS
JULIÁN RENÉ COBOS SUÁREZ**

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

2017

**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**

**FLOR ÁNGELA VILLAMIZAR CUADROS
JULIÁN RENÉ COBOS SUÁREZ**

**Trabajo de grado presentado como requisito para optar por el título de
Ingeniero Químico**

DIRECTOR

JULIO ANDRÉS PEDRAZA AVELLA, Dr

CO-DIRECTOR

RICARDO GRANDAS VARGAS, Ing

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

2017

DEDICATORIAS

A Dios porque sin su ayuda no habría podido superar esta etapa y porque es el dueño de todo lo que hacemos.

A mis papas, hermana y tías Ceci y Nubia por su apoyo incondicional, su compañía y ayuda constante durante mi permanencia en la universidad, ellos siempre permanecen en mi corazón.

A mi novio a quien quiero con el alma y me apoyó este último año.

A mi compañero de aventuras y mejor amigo Juli por su paciencia, compañía, consejos y por los momentos felices que hemos construido en nuestra memoria.

A mis amigos de la Universidad, por todas las estudiadas, traspasadas y demás momentos vividos.

Flor V.

De todo corazón a Dios que nunca falla, a la Virgen, a mi madre hermosa, a mi padre, a mi hermano y hermanitas, a mis abuelitos por ser mi mayor motivación y les debo quien soy.

A mis amigos de siempre porque me han acompañado en buenos y difíciles momentos y nunca han dejado de creer y confiar en mí.

A mis amigos que conocí en la U, principalmente Álvaro, Natalí, Flor, Jhoan, Félix, Yadira de quienes me llevo muchas enseñanzas.

A Flor fuente directa en la realización de este libro y quien me regaló (seguirá haciéndolo) su valiosa amistad en estos años de carrera, sin duda no hubiese sido igual de genial cada momento en el alma máter y otros.. ¡Gracias Flow!

No pares de creer, mantente en ese sentimiento y alcánzalo.

Con mucho cariño,

Julián René

AGRADECIMIENTOS

A Dios por darnos fortaleza en los momentos más difíciles y por acompañarnos siempre en nuestro caminar.

A nuestras familias por su incondicional apoyo durante cada nuevo reto que enfrentamos y por siempre mantener la confianza en nosotros.

A nuestro director, el profesor Julio Andrés Pedraza Avella, quien nos abrió las puertas al grupo de investigación y confió en nosotros; por su guía, colaboración y disposición de entregar su conocimiento en el desarrollo de este proyecto.

A nuestro codirector Ricardo Grandas por siempre estar dispuesto a ayudar, por su colaboración, paciencia y perseverancia desde que iniciamos este nuevo proyecto, conocerlo fue un privilegio.

Al grupo de investigación GIMBA-UIS, porque nos acogieron y nos ayudaron en el desarrollo experimental de este trabajo, especialmente a Yury López, Sthefanie Espinosa, Juan Carlos Cardozo, Kevin Rosas y otros muchos.

Al grupo de investigación CICAT, quienes nos permitieron la utilización de algunos equipos y realizar pruebas de fisisorción de nitrógeno, en especial a Iván Mora, Lizeth Duarte, Olga Rojas y Julieth Suesca.

Al laboratorio de difracción de rayos X del Parque Tecnológico de Guatiguará (PTG), por su ayuda en la caracterización de las muestras obtenidas en este trabajo.

A la Universidad Autónoma de Cali y contribución de Juan Carlos Cardozo por su colaboración en las pruebas de rayado.

A Joaquín Orozco del Centro Integrado de Laboratorios de Ingeniería Química UIS, por su ayuda con la caracterización de las muestras en Raman y Microscopia óptica.

A nuestros amigos, porque fueron nuestra fuente de moral y apoyo durante nuestra estadía en la universidad. Además de que crecíamos juntos como profesionales, también crecíamos como personas, por eso nuestro más grande cariño.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	19
1 METODOLOGÍA	24
1.1 PREPARACIÓN DE NANOTUBOS DE TiO ₂ SOPORTADOS EN LÁMINAS DE TITANIO	24
1.1.1 Deposición por <i>dip-coating</i> de titanatos preparados por el método hidrotérmico sobre láminas de titanio.	25
1.1.2 Tratamiento hidrotérmico de las láminas de titanio	27
1.1.3 Anodización electroquímica de láminas de titanio.	28
1.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS NANOTUBOS DE TiO ₂	29
1.3 COMPARACIÓN DE LOS MEJORES MATERIALES OBTENIDOS POR CADA MÉTODO	31
2 DISCUSIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	32

2.1 DEPOSICIÓN POR DIP-COATING DE TITANATOS PREPARADOS POR EL MÉTODO HIDROTÉRMICO SOBRE LÁMINAS DE TITANIO	32
2.1.1 Caracterización de los nanotubos de TiO ₂ en polvo sintetizados por el método hidrotérmico	32
2.1.2 Caracterización de los nanotubos de TiO ₂ depositados por <i>dip-coating</i> .	36
2.2 TRATAMIENTO HIDROTÉRMICO DE LÁMINAS DE TITANIO	39
2.2.1 Difracción de rayos X	39
2.2.2 Microscopía electrónica de barrido	40
2.2.3 Actividad fotocatalítica	41
2.3 ANODIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LAMINAS DE TITANIO	42
2.3.1 Difracción de rayos X	42
2.3.2 Microscopía electrónica de barrido	43
2.3.3 Actividad fotocatalítica	44
2.4 COMPARACIÓN DE LOS MEJORES MATERIALES OBTENIDOS POR CADA MÉTODO	45
2.4.1 Prueba de flujo	46
2.4.2 Prueba de adherencia <i>Scratch Test</i>	47
2.4.3 Actividad fotocatalítica	50
3 CONCLUSIONES	52

4 RECOMENDACIONES	53
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	54
BIBLIOGRAFÍA	62
ANEXOS	70

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Condiciones empleadas en la preparación de nanotubos de titanato por el método hidrotérmico.	25
Tabla 2. Condiciones empleadas en el tratamiento hidrotérmico de láminas de titanio.	27
Tabla 3. Condiciones empleadas en la preparación de nanotubos de TiO ₂ por anodización electroquímica.	28
Tabla 4. Propiedades de los nanotubos de titanato calcinados (TNTs).	35
Tabla 5. Pesos obtenidos en la prueba de flujo	46
Tabla 6. Cantidad de fotocatalizador soportado	51

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Esquema de la metodología.	24
Figura 2. Difractogramas de los nanotubos de TiO ₂ obtenidos por calcinación a 400°C de los correspondientes nanotubos de titanato: TNTs-1 (1.6 g TiO ₂ , 130°); TNTs-2 (2.9 g TiO ₂ , 130°C); TNTs-3 (1.6 g TiO ₂ , 180°C); TNTs-4 (2.9 g TiO ₂ , 180°C).	32
Figura 3. Micrografías (a 100000X) de los nanotubos de TiO ₂ obtenidos por calcinación a 400°C de los correspondientes nanotubos de titanato: A) TNTs-1 (1.6 g TiO ₂ , 130°); B) TNTs-2 (2.9 g TiO ₂ , 130°C); C) TNTs-3 (1.6 g TiO ₂ , 180°C); D) TNTs-4 (2.9 g TiO ₂ , 180°C).	34
Figura 4. Pruebas de degradación fotocatalítica de naranja de metilo bajo luz UV-vis para a) TNTs-2 en suspensión y b) TiO ₂ comercial en suspensión	36
Figura 5. Espectro de Raman de los TNTs-2/S.	37
Figura 6. Micrografía SEM (1000x) de los TNTs-2/S.	38
Figura 7. Pruebas de degradación fotocatalítica de naranja de metilo bajo luz UV-vis para a) TNTs 2/S y b) TiO ₂ /S.	39

Figura 8. Difractogramas los TNTs preparados por tratamiento hidrotérmico de láminas de titanio con temperatura de síntesis de 180°C y diferentes concentraciones de NaOH: 1, 2.5 y 5 M. 40

Figura 9. Micrográficas (a 50000x) de los TNTs obtenidos por el tratamiento hidrotérmico de láminas con temperatura de síntesis de 180°C y diferentes concentraciones de NaOH: A) 1M; B) 2,5M y C) 5M. 41

Figura 10. Pruebas de degradación fotocatalítica de naranja de metilo bajo luz UV-vis para los TNTs obtenidos por el tratamiento hidrotérmico de láminas a temperatura de síntesis de 180°C y diferentes concentraciones de NaOH: a) 1 M; b) 2,5 M y c) 5 M 42

Figura 11. Difractograma de los TNTs obtenidos por el método de anodización electroquímica. T3-4 (1.2% NH₄F, 30V); T3-3 (1.2% NH₄F, 20V); T3-2 (1% NH₄F, 30V); T3-1 (1% NH₄F, 20V) 43

Figura 12. Micrográficas de los TNTs obtenidos por el método de anodizado. A) T3-1 (1% NH₄F, 20V); B) T3-2 (1% NH₄F, 30V); C) T3-3 (1,2% NH₄F, 20V); D) T3-4(1,2 NH₄F, 30V) 43

Figura 13. Pruebas de degradación fotocatalítica de naranja de metilo bajo luz UV-vis para los TNTs obtenidos por el método de anodización electroquímica: a) T3-1 (1%NH₄F, 20 V); b) T3-2 (1%NH₄F, 30 V); c) T3-3 (1,2%NH₄F, 20 V) y d) T3-4(1,2%NH₄F, 30 V) 45

Figura 14. Fuerzas críticas de adherencia para los TNTs preparados por deposición por *dip coating* de titanatos preparados por el método hidrotérmico sobre láminas de titanio 48

Figura 15. Fuerzas críticas de adherencia para los TNTs obtenidos por el tratamiento hidrotérmico de láminas de titanio. 48

Figura 16. Fuerzas críticas de adherencia para los TNTs obtenidos por el método de anodización electroquímica 49

Figura 17. Comparación y de la degradación fotocatalítica de naranja de metilo bajo luz UV-vis para los nanoestructuras de TiO₂ y su respectivo porcentaje de eficiencia de degradación por masa: a) Anodización electroquímica (9,69%/mg); b) a) Deposición por *dip-coating* de TiO₂ comercial (7,65 %/mg); c) Tratamiento hidrotérmico de láminas de titanio (5,32%/mg); d) TNTs-2 en suspensión(4,03%/mg); e) TiO₂ comercial en suspensión(3,97%/mg); f) Deposición por *dip-coating* de titanatos preparados por el método hidrotérmico sobre láminas de titanio(2,49%/mg). 50

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A. MONTAJE UTILIZADO PARA LA TÉCNICA DE <i>DIP-COATING</i> .	71
ANEXO B. PRUEBAS PRELIMINARES PARA LA SUSPENSIÓN DE <i>DIP-COATING</i>	72
ANEXO C. MONTAJE UTILIZADO PARA EL MÉTODO DE ANODIZADO.	80
ANEXO D. MONTAJE UTILIZADO PARA LA REACCIÓN FOTOCATALÍTICA	81
ANEXO E. CURVA DE CALIBRACIÓN DEL NARANJA DE METILO	82
ANEXO F. MONTAJE PARA LA PRUEBA DE FLUJO CONTINUO.	84
ANEXO G. GRÁFICAS DE ÁREA SUPERFICIAL BET Y DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PORO	85
ANEXO H. PRUEBA DE FOTÓLISIS Y PRUEBA FOTOCATALÍTICA DE LOS NANOTUBOS DE TiO ₂	88
ANEXO I. PRUEBAS DE XRD Y SEM PARA EL MÉTODO HIDROTÉRMICO CON LAMINAS DE TITANIO CON DIFERENTE ESPESOR	89

ABREVIATURAS

XRD: Difracción de rayos X.

SEM: Microscopia electrónica de barrido.

TEM: Microscopia electrónica de transmisión.

Na- TNTs: Nanotubos de titanato antes del lavado ácido o titanatos de sodio.

H-TNTs: Nanotubos de titanato después del lavado ácido o titanatos de hidrógeno.

TNTs: Nanotubos de TiO_2 .

TNTs-2/S: Nanotubos de TiO_2 soportados sobre láminas de titanio.

TiO_2 /S: TiO_2 comercial (Merck, 98% anatasa) soportado sobre láminas de titanio.

LAM: Láminas tratadas por el método hidrotérmico.

RESUMEN

TÍTULO: 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.*

AUTORES: Flor Ángela Villamizar Cuadros, Julián René Cobos Suárez. **

PALABRAS CLAVE: Nanotubos de TiO₂, Anodización, Anatasa, Fotocatálisis.

Se realizó una comparación de nanoestructuras de titanio soportados sobre láminas de titanio, obtenidos usando diferentes métodos de síntesis: método hidrotérmico con TiO₂ comercial (98% anatasa) soportado por *dip-coating*, método hidrotérmico usando láminas de titanio como precursor y anodización electroquímica; con posterior calcinación a 400°C. Para cada método se estudió la concentración de TiO₂, temperatura de síntesis y número de ciclos en la deposición por *dip-coating* para el primer método; concentración de NaOH y temperatura de síntesis para el segundo y voltaje de anodización y concentración del electrolito para el último, con el fin de realizar una selección preliminar de las mejores muestras obtenidas usando las condiciones planteadas. La estructura y morfología de las muestras fue analizada por las técnicas de XRD, SEM, área superficial BET, espectroscopia de Raman. Además de una evaluación fotocatalítica en la degradación de naranja de metilo bajo luz UV-vis.

A las muestras seleccionadas en cada método se hicieron pruebas adicionales de rayado "*Scratch test*" y flujo continuo de agua para evaluar la adherencia y estabilidad de los materiales soportados respectivamente. Teniendo en cuenta criterios establecidos anteriormente: estructura, morfología, actividad fotocatalítica, estabilidad y adherencia, la muestra sintetizada mediante el método de anodizado a 30 V por 1 h en una solución 1% peso de NH₄F fue la mejor. Sin embargo, es importante aclarar que si otros criterios son adicionados en la comparación, las muestras sintetizadas por el método hidrotérmico tendrían el potencial para aplicaciones en gran escala dada el área superficial disponible resultante en las dos caras de la lámina.

*Trabajo de grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Grupo de Investigaciones en Minerales, Biohidrometalurgia y Ambiente
Director: Dr. Julio Andrés Pedraza Avella. Co-Director: Ing. Ricardo Grandas Vargas

ABSTRACT

TITLE: COMPARATIVE STUDY OF THE STRUCTURE AND PHOTOCATALYTIC ACITIVITY OF TITANIUM DIOXIDE NANOSTRUCTURES SUPPORTED ON TITANIUM FOILS PREPARED BY DIP COATING, HYDROTHERMAL TREATMENT AND ELECTROCHEMICAL ANODIZATION METHODS.*

AUTHORS: Flor Ángela Villamizar Cuadros, Julián René Cobos Suárez**

KEYWORDS: TiO₂ nanotubes, Anodization, Anatase, Photocatalysis.

The present study compared TiO₂ nanostructures supported on Ti foils obtained by different synthesis methods: hydrothermal method employing commercial TiO₂ as precursor (Merck, anatase 98%) supported with the help of dip coating technique, hydrothermal method with Ti foils as precursor and electrochemical anodization. After the deposition, the samples were annealed at 400 °C. In each method, different synthesis variables were investigated, being TiO₂ concentration (1,6 and 2,9 g), synthesis temperature (130 and 180°C) for the first method; NaOH solution (1, 2,5 and 5 M) for the second method; anodization voltage (20 and 30 V) and weight percentage of NH₄F (1 y 1,2 wt%) for the third method. All of this in order to realize a preliminary selection of the best samples obtained according to the set conditions. The structure and morphology of the samples were analyzed by X ray diffraction, Scanning Electron Microscopy (SEM), Nitrogen adsorption and Raman Spectroscopy. Furthermore, photocatalytic performance was studied with degradation of methyl orange under UV-vis light

To the samples selected from every method, Scratch tests and a flow tests were carried out to evaluate the supported material's adhesion and stability respectively. Taking into account structure, morphology, performance photocatalytic, stability and adhesion as criteria, the sample prepared by anodization with an anodization voltage of 30 V and weight percentage of NH₄F of 1 wt% was the most suitable. However, it is worth to clarify that whether other criteria were settled down in the comparison, samples obtained by hydrothermal method could have the potential for applications on a large scale owing to surface area available from both sides of the foil.

*Undergraduate Project

** Physical and Chemical Engineering's Faculty. School of Chemical Engineering. Grupo de Investigaciones en Minerales, Biohidrometalurgia y Ambiente
Director: Dr. Julio Andrés Pedraza Avella. Co-Director: Ing. Ricardo Grandas Vargas

INTRODUCCIÓN

Los estudios científicos y tecnológicos sobre fotocatalisis son hoy en día uno de los campos con más interés en la comunidad científica dada la amplia gama de aplicaciones que se derivan de este tipo de procesos.

La fotocatalisis heterogénea está basada en la excitación de un semiconductor mediante la incidencia de luz de determinadas longitudes de onda [1]. Como resultado de la interacción del semiconductor con fotones que posean igual o mayor energía que la de la banda prohibida, ocurre la generación del par electrón-hueco. Los electrones son desplazados a la banda de conducción, dejando una vacancia electrónica en la banda de valencia (huecos). Los huecos formados migran a la superficie de un fotocatalizador tipo semiconductor donde reaccionan con moléculas de agua o iones hidroxilo unidos a la superficie del catalizador, generando radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), los cuales son poderosos agentes oxidantes que conducen a la oxidación de contaminantes [2,3]. Por otra parte, los electrones, también migran a la superficie y reaccionan con especies aceptores de electrones como el oxígeno, formando aniones superóxido (O_2^-) [4] o promoviendo otras reacciones de reducción.

El dióxido de titanio (TiO_2) es el fotocatalizador más empleado [4]. Esto se debe a su alta fotoactividad, estabilidad física y química, bajo costo y toxicidad. Además, el TiO_2 posee una alta versatilidad y sus aplicaciones incluyen degradación de contaminantes, celdas solares, biomedicina, sensores y recubrimientos ópticos [5].

Sin embargo, la eficiencia del TiO_2 está limitada por su ancha banda prohibida de 3,0-3,2 eV y la alta recombinación de pares electrón-hueco. Dicha banda prohibida, que corresponde a la región del espectro electromagnético del ultravioleta cercano, permite aprovechar sólo un 4-5% del espectro solar y hace necesario el uso de luz artificial UV, aumentando el costo de los procesos [6]. Por otro parte, la alta

recombinación de los pares electrón-hueco reduce la eficiencia fotónica de estos procesos.

Diferentes estrategias como el dopaje con metales (Cr, Co, V y Fe) o no metales (N, B, C, F, S y P) [7–10], la sensibilización con complejos de coordinación, la deposición de metales nobles (Pt, Pd, Ag, Au) y la aplicación de un potencial externo han sido exploradas para tratar de solucionar tales inconvenientes

Varios factores pueden influenciar en el rendimiento fotocatalítico del TiO₂, como son el tamaño de partícula, las propiedades texturales, la fase cristalina y el dimensionamiento estructural [11]. Para aplicaciones fotocatalíticas es deseable un tamaño de partícula nanométrico, una alta área superficial específica y la fase anatasa [12,13]. En cuanto al dimensionamiento estructural, las diferentes morfologías tales como nanotubos [14,15], nanofibras [16], nanocables [17], nanohojas [18], nanobastones [19] y estructuras mesoporosas [20], han mostrado diferencias significativas en cuanto a la fotoactividad, destacándose los nanotubos por poseer alta área superficial, mesoporosidad, capacidad de adsorción y menor recombinación de carga fotogenerada [21].

Camposeco et al. [22], prepararon nanotubos, nanofibras, nanocables y nanopartículas de TiO₂ por los métodos de síntesis hidrotérmico y sol-gel, y estudiaron la degradación de azul de metileno y naranja de metilo, a diferentes pHs, con estos nanomateriales en suspensión. Ellos observaron que los nanotubos alcanzaron una mayor degradación fotocatalítica de los contaminantes en comparación con las demás nanoestructuras.

Sin embargo, el uso de nanomateriales en suspensión dificulta su aplicación a gran escala debido a problemas técnicos, como la aglomeración y su posterior separación del medio de reacción. Por tanto, diversas investigaciones se han enfocado en la utilización de fotocatalizadores soportados sobre diferentes sustratos, tales como acero inoxidable, vidrio, materiales cerámicos, carbón activado, fibras textiles, concreto, entre otros [23]. No obstante, cabe señalar que la

actividad fotocatalítica se ve reducida en materiales soportados debido a su menor área superficial específica y las limitaciones por transferencia de masa [24].

Diversas técnicas se han empleado para soportar fotocatalizadores en polvo en fase húmeda, entre las que se destacan el *paint-coating*, la deposición electroforética, el *spray-coating* y el *dip-coating* [25].

El *dip-coating* es una de las técnicas más empleadas puesto que la película formada presenta buena homogeneidad y bajo desprendimiento. El proceso consiste en sumergir un soporte a una velocidad controlada de inmersión-extracción en una suspensión del material que se desee depositar, el cual ha sido previamente sintetizado por lo general a través del método sol-gel [26]. Las variables más influyentes en el proceso de *dip-coating* son la concentración y viscosidad de la solución, la velocidad de inmersión-extracción, el tiempo de inmersión, el número de ciclos y el tiempo y la temperatura de secado. Cabe señalar que también es posible obtener los materiales soportados empleando soles precursores de los nanomateriales en lugar de suspensiones.

Particularmente para la síntesis de nanotubos de TiO_2 (TNTs) directamente sobre el soporte existen dos métodos importantes, el método hidrotérmico [27] y el método de anodizado electroquímico [28].

El método hidrotérmico permite preparar óxidos amorfos bajo condiciones moderadas de reacción [29]. El procedimiento típico de la síntesis de nanotubos de por este método consiste en preparar una suspensión de TiO_2 en polvo en una solución 10 M de NaOH, que es tratada hidrotérmicamente a una temperatura típica de síntesis entre 130 a 180°C en un autoclave por 24 h, formándose titanatos de sodio. Los titanatos resultantes después se lavan con una solución 1 M de HCL para intercambiar los iones Na^+ por H^+ y finalmente la muestra es calcinada para obtener la fase cristalina deseada. Si la suspensión de TiO_2 en polvo se reemplaza por una lámina de titanio, se debe trabajar a menor concentración de NaOH, obteniendo nanotubos o nanohojas soportados en ella [30,31]. Se ha demostrado que el

proceso comienza con la obtención de nanohojas, cuya alta energía superficial promueve su enrollamiento para formar nanotubos [32].

Por su parte el método de anodización electroquímica consiste en la formación de nanotubos de TiO_2 sobre un soporte de titanio (generalmente láminas de titanio de alta pureza). Con este fin el soporte de titanio es conectado al terminal positivo de una fuente de potencia y sumergido en un baño electrolítico (actúa como ánodo), mientras que el terminal negativo es conectado a una lámina o barra de platino (actúa como cátodo). Cuando se aplica la potencia los electrones son forzados a pasar del electrolito a los átomos de la superficie del ánodo, formándose sobre él una capa de óxido. Los electrones continúan su camino a través de la fuente de alimentación y llegan al cátodo donde pueden formar H_2 en presencia de un pH de electrolito apropiado [33]. Variando condiciones como el voltaje aplicado, el tiempo de anodizado y la composición del electrolito (que contiene iones fluoruro en medio neutro o ácido) es posible controlar la morfología de la capa de óxido formada y bajo ciertas condiciones lograr la formación de nanotubos [34,35].

Es importante resaltar que mediante este método, seguido de un tratamiento térmico apropiado, se pueden obtener nanotubos de TiO_2 autoorganizados. Su mecanismo de formación puede dividirse en tres regiones. Inicialmente, se forma una capa de óxido compacta sobre la interfase metal-electrolito, lo cual produce un decremento en la densidad de corriente debido a la baja conductividad del TiO_2 . En la segunda etapa el TiO_2 se empieza a romper en forma localizada debido al efecto de disolución que provoca el electrolito, y la densidad de corriente empieza a incrementarse. En la tercera etapa se alcanzan condiciones estables de crecimiento debido a un equilibrio entre el crecimiento de los TNTs y disolución del electrolito en los mismos [36–38].

La estructura cristalina del óxido formado depende de parámetros como el potencial aplicado, el tiempo de anodización (o la velocidad de barrido de la rampa de potencial) y el tratamiento térmico. Se ha reportado que aplicando bajos voltajes

(< 20 V), se obtienen películas amorfas y aplicando altos voltajes se obtienen películas cristalinas [14].

Adicionalmente, la morfología de los nanotubos (diámetro del nanotubo) depende también del potencial aplicado (guardando una relación lineal diámetro vs. potencial) y la composición del electrolito [39]. De acuerdo al electrolito empleado, los nanotubos de TiO₂ se han clasificado en tres generaciones [36]:

- Generación I: TNTs crecidos en electrolitos de HF o mezclas ácidas de HF.
- Generación II: TNTs crecidos en electrolitos acuosos neutros con adición de sales de fluoruro (NH₄F o NaF).
- Generación III: TNTs crecidos en electrolitos orgánicos "libres de agua" como el etilenglicol, glicerol y ácido acético.

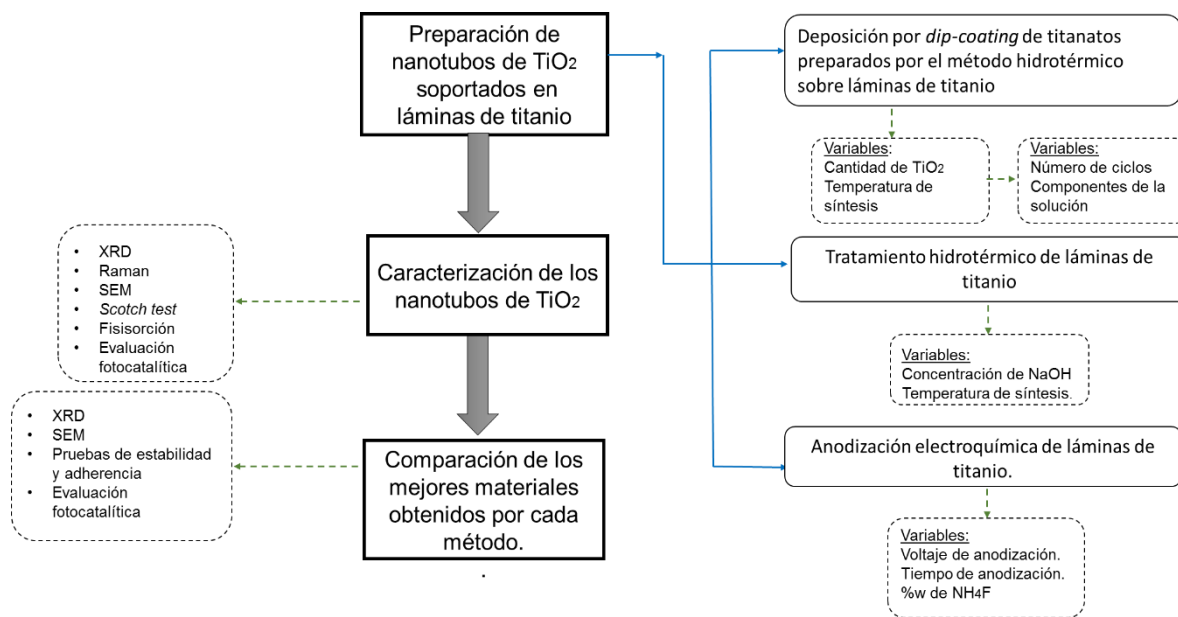
A la fecha se han realizado gran cantidad de estudios enfocados en la síntesis, caracterización y/o aplicación de los nanotubos obtenidos por los métodos anteriormente mencionados de manera separada. Sin embargo, no se encontraron reportes comparativos de estas nanoestructuras preparadas por diferentes métodos.

En el presente trabajo se realizó un estudio comparativo de las nanoestructuras preparadas por tres métodos diferentes: deposición por *dip-coating* de titanatos preparados por el método hidrotérmico sobre láminas de titanio, tratamiento hidrotérmico de láminas de titanio y anodización electroquímica de láminas de titanio, con posterior calcinación en todos los casos. Se realizó un diseño de experimentos para encontrar por cada método los TNTs con mejor estructura, morfología y actividad fotocatalítica. Las muestras fueron caracterizadas por las técnicas de difracción de rayos X, espectroscopia Raman, microscopía electrónica de barrido, ensayos de estabilidad y adherencia y pruebas de degradación fotocatalítica de naranja de metilo bajo luz UV-vis.

1 METODOLOGÍA

En la figura a continuación se muestra de manera esquemática el desarrollo experimental de este trabajo (ver Figura 1):

Figura 1. Esquema de la metodología.



1.1 PREPARACIÓN DE NANOTUBOS DE TiO₂ SOPORTADOS EN LÁMINAS DE TITANIO.

En el presente trabajo se emplearon tres métodos de síntesis para obtener nanotubos de TiO₂ soportados:

1. Deposición por *dip-coating* [23,40–45] de titanatos preparados por el método hidrotérmico [21,27,46,47] sobre láminas de titanio.
2. Tratamiento hidrotérmico de láminas de titanio [30,48]
3. Anodización electroquímica de láminas de titanio [36,49,50].

En todos los casos seguidos de un tratamiento térmico.

El soporte utilizado en los tres métodos fueron laminas de titanio (99,7% pureza) con dimensiones 30 x 25 x 0.89 mm. Inicialmente, las láminas se pulieron con papel de lija No. 240, 600,1200 y 1500 bajo chorro continuo de agua, con el propósito de

eliminar la capa pasiva de óxido y obtener una superficie rugosa que promueve la adherencia de los recubrimientos obtenidos por deposición *dip-coating* y tratamiento hidrotérmico. Posteriormente, las láminas se lavaron en un baño ultrasónico con acetona, etanol y agua desionizada por 15 min, con el fin de eliminar impurezas. Finalmente, las láminas se secaron a temperatura ambiente toda la noche.

1.1.1 Deposición por *dip-coating* de titanatos preparados por el método hidrotérmico sobre láminas de titanio.

1.1.1.1 Síntesis de nanotubos de TiO₂ por el método hidrotérmico.

a) **Síntesis de nanotubos de titanato (Na-TNTs).** Los nanotubos de titanato fueron preparados empleando TiO₂ comercial (Merck, 98% anatasa), siguiendo el método propuesto por Kasuga et al. [27]. Con el fin de examinar el efecto de la cantidad de TiO₂ y la temperatura de síntesis en la morfología y estructura de los nanotubos, se planteó un diseño experimental 2² como se muestra en la tabla a continuación (Tabla 1).

Tabla 1. Condiciones empleadas en la preparación de nanotubos de titanato por el método hidrotérmico.

Temperatura de síntesis [°C]	Cantidad de TiO ₂ [g]	
	1,6	2,9
130	Na-TNTs-1	Na-TNTs-2
180	Na-TNTs-3	Na-TNTs-4

Las cantidades de TiO₂ indicadas en la Tabla 1 se añadieron a 100 mL de una solución 10 M de NaOH y se dejó bajo agitación magnética por 15 min. Seguidamente, se agregó la suspensión a un autoclave de acero inoxidable con liner de teflón, el cual se llevó a las temperaturas de síntesis indicadas en la Tabla 1 en una estufa por 24 h. Terminada la síntesis, el autoclave se dejó enfriar hasta temperatura ambiente con un flujo de agua constante. El precipitado resultante fue lavado varias veces con agua desionizada hasta alcanzar un pH de 10 y

posteriormente separado por medio de centrifugación a 1000 rpm. Finalmente, la muestra se secó a 80°C por 18 h y se maceró.

b) Intercambio de iones Na⁺ por H⁺ en los nanotubos de titanato (H-TNTs).

Para aumentar el área superficial específica y mejorar la cristalinidad del material (control de la estructura nanotubular), se realizó un lavado con ácido que permite el intercambio los iones sodio (Na⁺) por iones hidrógeno (H⁺). Con este fin cada una de las muestras maceradas se agregó a 100 mL de una solución 0,1 M de HCl y se dejó bajo agitación magnética por 15 min. Al cabo de este tiempo el sólido se separó por centrifugación y se midió el pH del líquido sobrenadante. Este procedimiento se repitió hasta alcanzar un pH de 1. Posteriormente el ciclo se repitió con agua desionizada hasta alcanzar un pH de 7. Finalmente, los precipitados obtenidos (H-TNTs-1, H-TNTs-2, H-TNTs-3 y H-TNTs-4, respectivamente) se llevaron a una estufa a 80 °C por 18 h y terminado este proceso se maceró.

c) Transformación de nanotubos de titanato en nanotubos de TiO₂ (TNTs).

Para obtener los nanotubos de TiO₂, se calcinaron los nanotubos de titanato en una mufla a 400 °C por 2 h, empleando una rampa de calentamiento de 3,3 °C/min. Por último, las muestras obtenidas (TNTs-1, TNTs-2, TNTs-3 y TNTs-4, respectivamente) fueron retiradas y guardadas en tubos de plástico, con el fin de caracterizarlas y seleccionar la mejor, para luego depositar los correspondientes H-TNTs por *dip-coating* sobre una lámina de titanio y calcinarlos a la misma temperatura.

1.1.1.2 Deposición por *dip-coating* de H-TNTs sobre láminas de titanio.

El equipo de *dip-coating* (ver Anexo A) se ajustó a un voltaje de 8,9 V para lograr una velocidad de inmersión/extracción de 5 cm/min. Simultáneamente, 1 g de la muestra de H-TNTs seleccionada se suspendió en una solución con 10 mL de etanol, 20 mL de etilenglicol y 0,5 g de polietilenglicol, empleando agitación magnética a 600 rpm por 15 min.

Los recubrimientos sobre la lámina de titanio se realizaron empleando 10 ciclos, con un tiempo de inmersión de 30 s seguido de secado en la estufa a 120 °C durante 1 h por cada ciclo. Las condiciones de la suspensión y el número de ciclos se obtuvieron a partir de experimentos preliminares con TiO₂ en polvo (ver Anexo B). Se trabajó únicamente con los H-TNTs que presentaron mayor cristalinidad y área superficial específica (aquellos preparados con 2,9 g de TiO₂ a 130°C). La etapa posterior de calcinación, que promueve la eliminación de los solventes, el cambio de fase de los nanotubos y la adherencia del recubrimiento, se realizó a las mismas condiciones empleadas en la preparación de los TNTs sin soportar (400 °C, 2 h y 3,3 °C/min).

1.1.2 Tratamiento hidrotérmico de las láminas de titanio. Los nanotubos de TiO₂ sobre láminas de titanio se prepararon siguiendo el método hidrotérmico propuesto por Chu et al. [30]. Con el fin de evaluar el efecto de la concentración de NaOH y la temperatura de síntesis en la morfología y estructura de las nanoestructuras, se planteó un diseño experimental 2² como se muestra en la tabla a continuación (Tabla 2).

Tabla 2. Condiciones empleadas en el tratamiento hidrotérmico de láminas de titanio.

NaOH [mol/L]	0,25	1,00
Temperatura [°C]		
160	LAM-4	LAM-3
180	LAM-2	LAM-1

Cabe señalar que estos experimentos se llevaron a cabo con láminas de titanio 0,25 mm de espesor y permitieron determinar la concentración de NaOH y temperatura más adecuadas en este caso. Sin embargo, dichas condiciones no permitieron replicar los resultados cuando se usaron láminas de titanio de 0,89 mm de espesor (ver Anexo I). Por tal motivo se hizo necesario reevaluar la concentración de NaOH (1,00 M, 2,50 M y 5,00 M) a la mejor temperatura (180 °C).

En una preparación típica, la lámina de titanio se sumergió en 25 mL de una solución de NaOH de concentración específica contenida en el autoclave, la cual se llevó a la temperatura de síntesis correspondiente en una estufa por 24 h. Posteriormente la lámina obtenida fue lavada con agua desionizada hasta alcanzar un pH de 10 y se secó en la estufa a 60 °C por 18 h. Para intercambiar los iones Na⁺ por H⁺, la lámina seca se sumergió en 30 mL de una solución 0,6 M de HCl por 1 h. Finalmente, la lámina se lavó con agua desionizada y se calcinación a las condiciones anteriormente empleadas (400 °C, 2 h y 3,3 °C/min).

1.1.3 Anodización electroquímica de láminas de titanio. Los nanotubos de TiO₂ sobre láminas de titanio se prepararon siguiendo el método de anodizado propuesto por Acevedo et al. [49]. Con el fin de evaluar el efecto del voltaje de anodización y el porcentaje en peso del fluoruro de amonio sobre la cristalinidad y las propiedades morfológicas, se planteó un diseño experimental 2² como se muestra en la tabla a continuación (Tabla 3).

Tabla 3. Condiciones empleadas en la preparación de nanotubos de TiO₂ por anodización electroquímica.

	% w NH ₄ F	1	1,2
Voltaje [V]			
20		T ₃₋₁	T ₃₋₃
30		T ₃₋₂	T ₃₋₄

Las cantidades de NH_4F indicadas en la Tabla 3 se añadieron a 5,55 mL de agua desionizada y el volumen se llevó hasta 50 mL con etilenglicol en un balón aforado, el cual se mantuvo con agitación magnética por 10 min. Luego, la solución se vertió en un vaso de precipitado de 100 mL, donde se realizó la anodización (ver Anexo C). Seguidamente, se encendió la fuente de alimentación por 1 h a los voltajes indicados en la Tabla 3. Al terminar este proceso, la lámina se lavó con metanol y agua desionizada. Finalmente se calcinó a las mismas condiciones que se han empleado anteriormente (400 °C, 2 h y 3,3 °C/min).

1.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS NANOTUBOS DE TiO_2

Los materiales obtenidos fueron caracterizados mediante difracción de rayos X (XRD, *X-Ray Diffraction*), espectroscopia de Raman, microscopia electrónica de barrido (SEM, *Scanning Electronic Microscopy*), fisorción de nitrógeno, *Scotch Test* y pruebas de degradación fotocatalítica.

Perfiles XRD fueron registrados en un difractómetro BRUKER D8 ADVANCE con geometría DaVinci y radiación $\text{CuK}\alpha_1$, a valores de 2θ entre 3,5 y 70°, para determinar la fase cristalina de los nanotubos de TiO_2 .

Espectros Raman se registraron en un equipo Horiba XploRA Plus, equipado con un láser de 638 nm, para verificar las fases cristalinas de los TNTs soportados por *dip-coating*.

Micrografías SEM fueron tomadas en un microscopio FEI Quanta FEG 650 con detector de electrones retrodispersados operando a 10 kV en el vacío, para observar la microestructura de los nanotubos de TiO_2 .

Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a -196 °C fueron registradas en un equipo Micromeritics 3 FLEX, a partir de las cuales se determinó el área superficial específica por el método BET y el diámetro de poro por el método BJH. Antes de cada prueba, 100 mg de cada una de las muestras de TNTs fueron desgasificados al vacío durante 18 h a 300 °C.

El *Scotch Test* [51] permitió evaluar cualitativamente la adherencia del recubrimiento obtenido por deposición *dip-coating* (ver Anexo B). En esta prueba se usó una adhesiva (marca *Scotch*) que se aplicó bajo presión sobre los recubrimientos y la superficie obtenida después de retirar la cinta se observó en un microscopio óptico de transmisión Leica DM750, equipado con una linterna que permite capturar la imagen reflejada de la muestra, a una resolución de 4x y 10x.

Pruebas de degradación fotocatalítica se realizaron empleando 25 mL de una solución con 5 ppm de naranja de metilo en un reactor de cuarzo iluminado con luz UV-vis por una lámpara de Hg General Electric Kolorlux 125 W ubicada a 10 cm. La concentración de los TNTs en polvo fue de 1 g/L, mientras que los TNTs soportados se evaluaron empleando un área de 6,25 cm². El montaje incluía agitación magnética, burbujeo constante de aire y cuatro ventiladores para evitar el sobrecalentamiento y la evaporación de la solución (ver Anexo D). La concentración de NM se determinó cada 30 min empleando un espectrofotómetro UV-vis Genesys 10S a una longitud de onda de 464 nm (ver Anexo E)

Una vez agregado el catalizador, se toma otra muestra después de 30 min en oscuridad para asegurar un estado de equilibrio de adsorción/desorción entre el NM y el catalizador. Transcurrido el tiempo en la oscuridad, se encendió la lámpara de luz UV-vis y se tomaron muestras cada media hora por cuatro horas. Para tomar las muestras de las suspensiones con catalizador en polvo, se utilizó un filtro de jeringa de 0,2 µm para separar el catalizador de la solución y poder obtener un valor adecuado de absorbancia.

Los resultados se expresan en términos de la eficiencia de degradación por masa de fotocatalizador, dado por la siguiente ecuación (ver ecuación 1). [52]

$$\frac{\% \text{ eficiencia de degradación}}{\text{masa de fotocatalizador}} = \frac{\frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\%}{\text{masa de fotocatalizador}} \quad (1)$$

1.3 COMPARACIÓN DE LOS MEJORES MATERIALES OBTENIDOS POR CADA MÉTODO.

De manera complementaria a las técnicas anteriormente descritas, los mejores materiales obtenidos por cada método fueron caracterizados por pruebas de dureza y estabilidad.

El *Scratch Test* [53] empleando un equipo *Scratch Test* MTR2 equipado con un indentador de punta de diamante (modo carga creciente: 0-30 N, velocidad de indentación: 0.5 N/s, desplazamiento en el eje x: 5 mm, velocidad en el eje x: 5 mm/min) permitió evaluar cuantitativamente la adherencia de los recubrimientos.

Pruebas de flujo continuo de agua (4 gpm durante 3 h) en un reactor tubular permitieron determinar la estabilidad de los recubrimientos (ver Anexo F). Antes y después de la prueba se pesan las láminas secas.

2 DISCUSIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

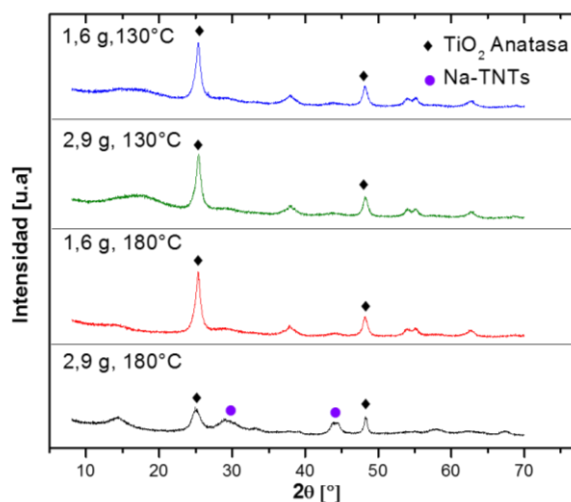
A continuación se presentan de manera comparativa los resultados de los mejores materiales obtenidos por cada método.

2.1 DEPOSICIÓN POR DIP-COATING DE TITANATOS PREPARADOS POR EL MÉTODO HIDROTÉRMICO SOBRE LÁMINAS DE TITANIO

2.1.1 Caracterización de los nanotubos de TiO₂ en polvo sintetizados por el método hidrotérmico. Con el fin de seleccionar los nanotubos a soportar en la lámina de titanio por la técnica de *dip-coating*, se caracterizaron inicialmente los polvos obtenidos por el método hidrotérmico una vez calcinados.

2.1.1.1 Difracción de rayos X. Los patrones XRD de los TNTs en polvo preparados por el método hidrotérmico se presentan en la Figura 2.

Figura 2. Difractogramas de los nanotubos de TiO₂ obtenidos por calcinación a 400°C de los correspondientes nanotubos de titanato: TNTs-1 (1.6 g TiO₂, 130°); TNTs-2 (2.9 g TiO₂, 130°C); TNTs-3 (1.6 g TiO₂, 180°C); TNTs-4 (2.9 g TiO₂, 180°C).



En la Figura 2 se pueden observar que en todos los difractogramas aparecen los picos característicos de la anatasa en $2\theta = 25,4^\circ$, $38,1^\circ$ y $48,1^\circ$ [53]. No obstante, estos picos en el difractograma de la muestra TNTs-4 aparecen con más baja

intensidad, indicando una baja cristalinidad. En esta muestra, aparecen adicionalmente otros picos en $2\theta \approx 28$ y 45 , atribuibles al titanato de sodio [15], por tanto se infiere que no hubo un intercambio completo de los iones Na^+ por H^+ y en consecuencia la baja cristalinidad.

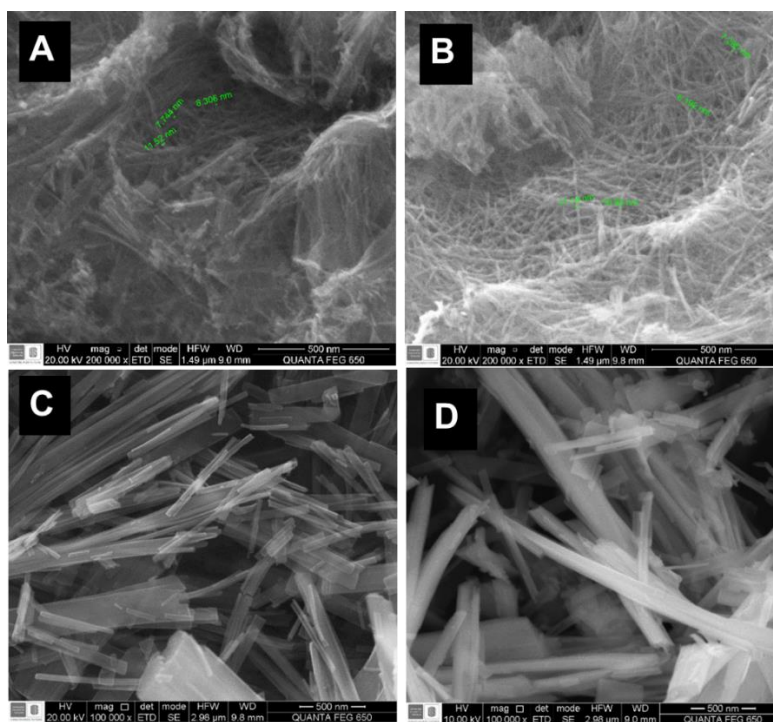
En todos los difractogramas se observa también un pico en $2\theta \approx 15^\circ$ indicando la presencia de la morfología nanotubular. Algunos trabajos reportan la aparición de este pico en $2\theta \approx 10^\circ$ pero el desplazamiento en este caso es atribuido a la deshidratación causada por el tratamiento térmico a 400°C [54].

Trabajos previos indican que la transformación a la fase anatasa empieza a presentarse cuando se calcina a una temperatura de 300°C y se completa entre los 500 y 600°C . Los autores sugieren que la calcinación se lleve a cabo entre 400 y 450°C , como se realizó en el presente trabajo (400°C) para lograr un balance entre una alta cristalinidad, una baja destrucción de la morfología nanotubular y una área superficial específica [47,55].

2.1.1.2 Microscopia electrónica de barrido. Las micrografías SEM de los TNTs en polvo preparados por el método hidrotérmico se presentan en la Figura 3.

En la Figura 3 se puede observar que la temperatura de síntesis afecta el tamaño de los TNTs. Al comparar la Figura 3A (TNTs-1, 130°C) con la Figura 3C (TNTs-3, 180°C) o la Figura 3B (TNTs-2, 130°C) con la Figura 3D (TNTs-4, 180°C) se puede evidenciar que el aumento en la temperatura de síntesis conduce a nanotubos de mayor diámetro, aunque en menor cantidad.

Figura 3. Micrografías (a 100000X) de los nanotubos de TiO₂ obtenidos por calcinación a 400°C de los correspondientes nanotubos de titanato: A) TNTs-1 (1.6 g TiO₂, 130°); B) TNTs-2 (2.9 g TiO₂, 130°C); C) TNTs-3 (1.6 g TiO₂, 180°C); D) TNTs-4 (2.9 g TiO₂, 180°C).



Por otra parte, se puede observar que la cantidad de TiO₂ no tiene un efecto significativo en el tamaño de los TNTs. Al comparar la Figura 3A (TNTs-1, 1,6 g TiO₂) con la Figura 3B (TNTs-2, 2,9 g TiO₂) o la Figura 3C (TNTs-3, 1,6 g TiO₂) con la Figura 3D (TNTs-4, 2,9 g TiO₂) no se evidencia un cambio en el diámetro. Este resultado concuerda con lo reportado por Sreekantan et al. [56], quienes indicaron que razones molares NaOH/TiO₂ entre 80 y 27 no conducen a una variación en el diámetro de los nanotubos y que relaciones molares NaOH/TiO₂ menores a 27 conducen a la formación de nanobarras. Las razones molares NaOH/TiO₂ utilizadas en el presente trabajo fueron 50 (para TNTs-1 y TNTs-3) y 27,6 (para TNTs-2 y TNTs-4). No obstante, la resolución de las micrografías obtenidas no permite distinguir si se obtuvieron nanotubos o nanobarras. Con este fin, se recomienda tomar micrografías electrónicas de transmisión (TEM, *Transmission Electron Microscopy*) [17,55].

2.1.1.3 Fisorción de nitrógeno. Las propiedades texturales de los TNTs obtenidas por fisorción de N₂ se presentan en la siguiente tabla (ver Tabla 4).

Tabla 4. Propiedades de los nanotubos de titanato calcinados (TNTs).

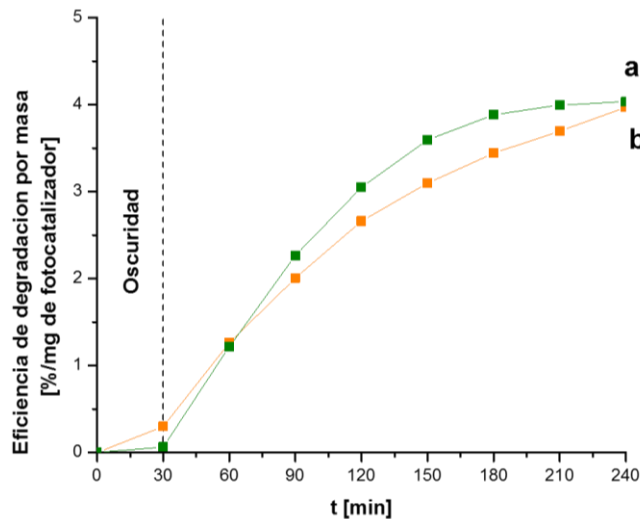
Muestra	Área superficial específica [m ² /g]	Tamaño de poro [nm]
TNTs-1	164,09 ± 0.10	14,00
TNTs-2	177,23 ± 0.44	11,25
TNTs-3	174,79 ± 0.41	10,00
TNTs-4	39,18 ± 0.03	1,58

Las muestras TNTs-1, TNTs-2 y TNTs-3 presentaron propiedades texturales similares que los clasifican como materiales mesoporosos (diámetro de poro entre 2-50 nm y área superficial específica mayor a 50 m²/g) [58]. En el Anexo G se presentan las isotermas de adsorción-desorción, las cuales revelan curvas tipo IV con histéresis H3, típicas de materiales mesoporosos como los nanotubos (nanoestructuras 1D) que se caracterizan por ser agregados no rígidos similares a placas [57]. La muestra TNTs-4 presenta propiedades texturales que la clasifican como un material microporoso (diámetro de poro menor a 2 nm y área superficial específica menor a 50 m²/g), indicando que probablemente se tratan de nanobarras.

La muestra TNTs-2 (2,9 g TiO₂, 130°C) fue la que presentó mayor área superficial específica (177,23 m²/g) y por tanto fue seleccionada para ser depositada sobre la lámina de titanio. Este resultado concuerda con el reportado por Cheng et al. [38], quienes sintetizaron nanotubos por el método hidrotérmico, variando la temperatura de síntesis en el rango entre 110 y 150°C, y encontraron que la mayor área superficial específica se obtuvo a 130°C.

2.1.1.4 Actividad fotocatalítica. En la Figura 4 se puede observar las curvas de degradación de los TNTs suspendidos (con condiciones de síntesis 2,9 g y 130°C), en la cual se comparan el TiO₂ comercial como blanco con los TNTs en polvo y se observó que los nanotubos tienen mayor porcentaje de eficiencia de degradación específica pero menor adsorción en la oscuridad, logrando degradar casi todo el NM de la solución. Al final de cada curva, se observa que dejan de crecer debido a que los fotocatalizadores degradaron prácticamente toda la solución de NM.

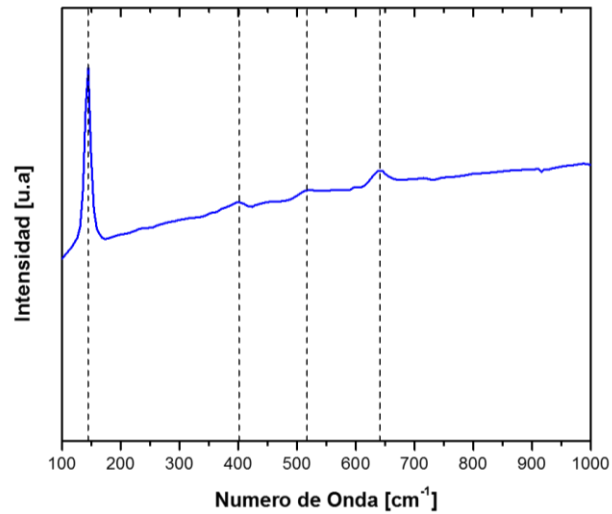
Figura 4. Pruebas de degradación fotocatalítica de naranja de metilo bajo luz UV-vis para a) TNTs-2 en suspensión y b) TiO₂ comercial en suspensión



2.1.2 Caracterización de los nanotubos de TiO₂ depositados por *dip-coating*.

2.1.2.1 Espectroscopia de Raman. Se recurrió a la espectroscopia Raman debido a que los resultados de XRD no permitieron identificar la fase presente de los materiales depositados. El espectro de Raman de los H-TNTs-2 soportados por *dip-coating* sobre una lámina de titanio y calcinados a 400°C (TNTs-2/S) se presenta en la Figura 5.

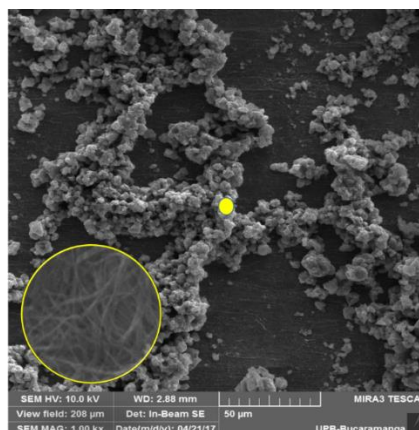
Figura 5. Espectro de Raman de los TNTs-2/S.



En la Figura 5 se pueden apreciar las bandas características de la anatasa, ubicadas en los números de onda 144, 401, 517 y 641 cm^{-1} [60,61], comprobando que la calcinación a 400°C condujo a la transformación de nanotubos de titanato en nanotubos de TiO_2 . La curvatura de la línea base del espectro se debe a la dispersión de la luz sobre la superficie de la lámina de titanio.

2.1.2.2 Microscopia electrónica de barrido. La micrografía SEM de los TNTs-2 soportados por *dip-coating* sobre una lámina de titanio se presenta en la Figura 6.

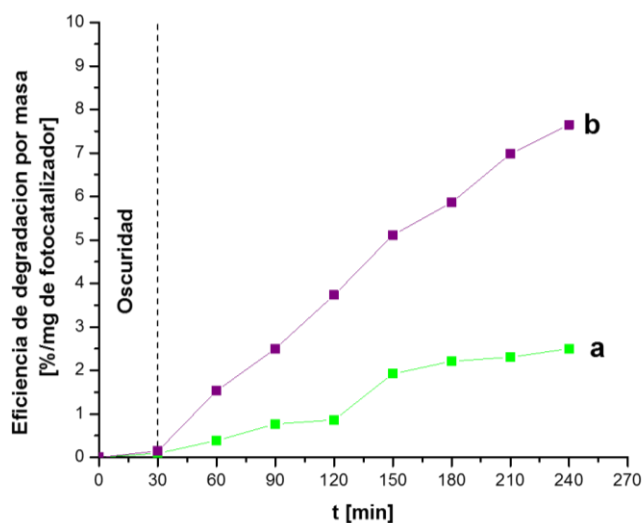
Figura 6. Micrografía SEM (1000x) de los TNTs-2/S.



En el inserto de la Figura 6 se puede observar que los TNTs-2/S (soportados) presentan una morfología similar a la de los TNTs-2 (en polvo), mostrados en la Figura 3B. Sin embargo, cabe señalar que el recubrimiento no es uniforme. Se presentan aglomerados como consecuencia de la heterogeneidad de la suspensión depositada por *dip-coating*.

2.1.2.3 Pruebas de degradación fotocatalítica. Los resultados de las pruebas de degradación fotocatalítica de NM con TNTs-2/S y TiO₂ comercial (Merck, 98% anatasa) soportado sobre una lámina de titanio (TiO₂/S) se muestran en la Figura 6. Pruebas preliminares mostraron que la contribución de la fotólisis (pruebas con iluminación sin presencia de catalizador) es despreciable bajo las condiciones experimentales empleadas en el presente trabajo (ver Anexo H).

Figura 7. Pruebas de degradación fotocatalítica de naranja de metilo bajo luz UV-vis para a) TNTs 2/S y b) TiO₂/S.



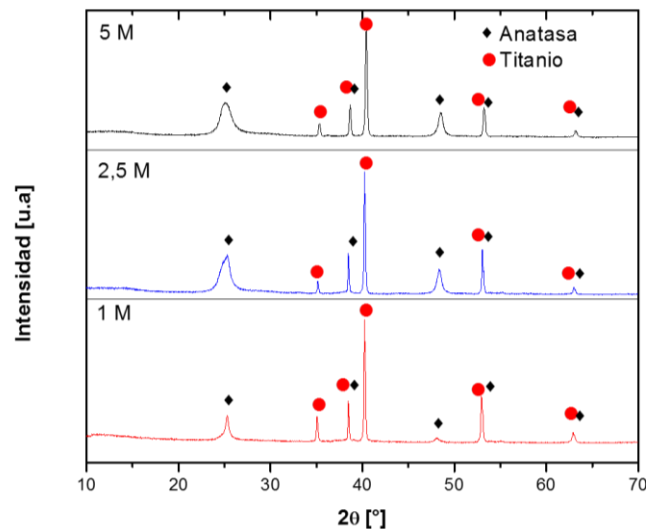
En la Figura 7 se puede observar que la muestra TNTs-2/S presentó una conversión específica considerablemente menor que la de TiO₂/S. A las cuatro horas la eficiencia de degradación específica con TNTs-2/S fue mucho menor comparado con el TiO₂/S. Cabe señalar que las conversiones específicas con los materiales soportados fueron menores a las obtenidas con los correspondientes materiales en polvo (ver Figura 4) y se invirtió el desempeño de ambos materiales. Este resultado puede atribuirse a la pérdida del área superficial específica al inmovilizar los fotocatalizadores, la cual es mucho más marcada para los TNTs-2.

2.2 TRATAMIENTO HIDROTÉRMICO DE LÁMINAS DE TITANIO

En este método se realizó una prueba preliminar y dos diseños experimentales, de los cuales a continuación se presentan las figuras del último experimento, mientras que las demás figuras se pueden observar en los anexos I y J.

2.2.1 Difracción de rayos X. Los patrones XRD de los TNTs obtenidos del tratamiento hidrotérmico de láminas de titanio se presenta en la Figura 8.

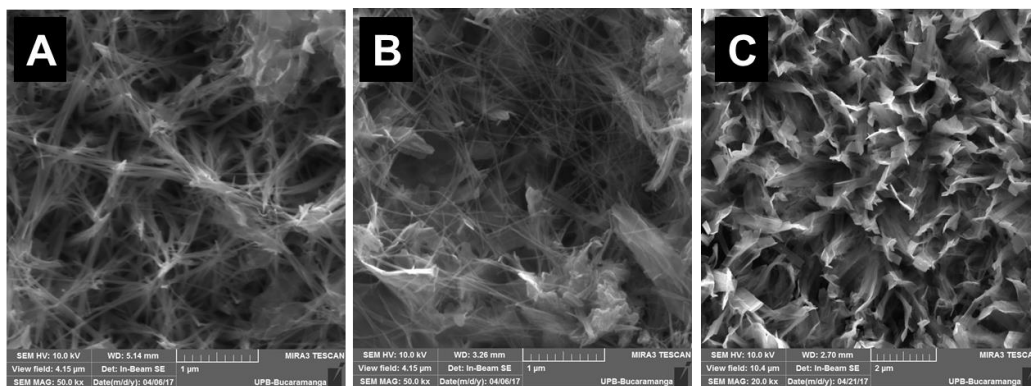
Figura 8. Difractogramas los TNTs preparados por tratamiento hidrotérmico de láminas de titanio con temperatura de síntesis de 180°C y diferentes concentraciones de NaOH: 1, 2.5 y 5 M.



En la figura 8 se puede identificar que en todos los difractogramas aparecen los picos característicos de la anatasa en $2\theta = 25,4^\circ$ y $48,1^\circ$ [54] y titanio en $2\theta = 35,2^\circ$, $38,5^\circ$, $40,2^\circ$, 53 y $63,1^\circ$ identificados mediante la base de datos PDF-2 empleada en el software Crystallographica Search Math. Sin embargo, los picos de anatasa en el difractograma de la muestra preparada a 1M de NaOH aparecen con menor intensidad indicando baja cristalinidad y en los difractogramas de las muestras preparadas a 2,5 y 5 M de NaOH son similares.

2.2.2 Microscopía electrónica de barrido. Las micrografías SEM de los TNTs preparados por tratamiento hidrotérmico de láminas de titanio se presenta en la Figura 9.

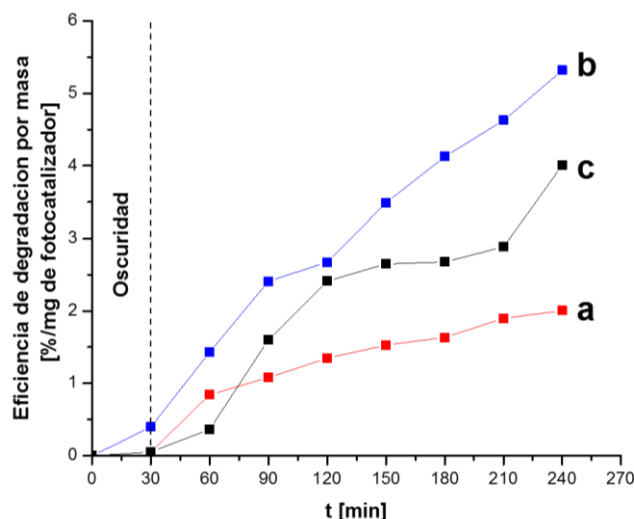
Figura 9. Micrografías (a 50000x) de los TNTs obtenidos por el tratamiento hidrotérmico de láminas con temperatura de síntesis de 180°C y diferentes concentraciones de NaOH: A) 1M; B) 2,5M y C) 5M.



En la Figura 9, se puede observar que la concentración de NaOH afecta en el tipo de nanoestructura que se va a formar. En el caso de las muestras obtenidas a 1 y 2,5 M de NaOH se evidencia la posible formación de nanotubos, mientras que la muestra obtenida a 5 M de NaOH forma nanohojas. En estudios previos [30], se evidencia que la formación de diferentes nanoestructuras se debe a la adición de sales o solventes orgánicos en la síntesis. No obstante, en este estudio no se agregaron más solventes a la solución de NaOH, por lo que se puede inferir que este cambio de nanoestructura ocurre a concentraciones mayores a 5M de NaOH.

2.2.3 Actividad fotocatalítica. Las pruebas de degradación fotocatalítica de naranja de metilo para los TNTs obtenidos por el tratamiento hidrotérmico de láminas de titanio se muestra en la Figura 10.

Figura 10. Pruebas de degradación fotocatalítica de naranja de metilo bajo luz UV-vis para los TNTs obtenidos por el tratamiento hidrotérmico de láminas a temperatura de síntesis de 180°C y diferentes concentraciones de NaOH: a) 1 M; b) 2,5 M y c) 5 M



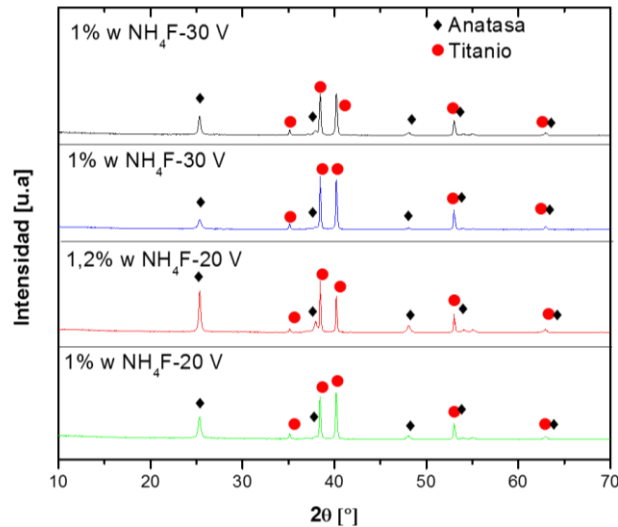
En la Figura 10 se puede ver que la degradación es más favorable cuando se realiza a 2,5 M, alcanzándose una eficiencia de degradación específica de 5,32%/mg de fotocatalizador. Por esta razón la lámina 2,5 M fue la seleccionada para ser comparada con los otros métodos de síntesis; lo que se confirma con los estudios previamente realizados (XRD y SEM)

2.3 ANODIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LAMINAS DE TITANIO

2.3.1 Difracción de rayos X. Los patrones XRD de los TNTs obtenidos por el método de anodización electroquímica se presentan en la Figura 11.

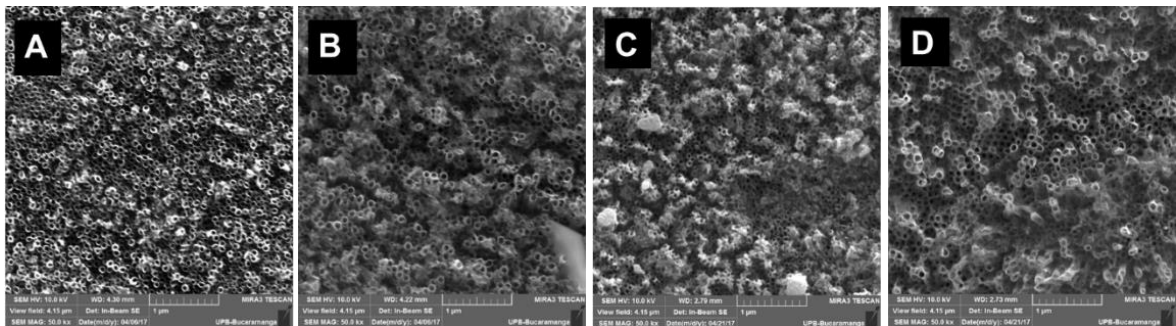
En la Figura 11 se puede observar que en todos los difractogramas aparecen los picos característicos de la anatasa en $2\theta = 25,38^\circ$ y $48,18^\circ$ [30]. No obstante, estos picos en el difractograma de la muestra T3-2 aparecen con mayor intensidad y son más estrechos, por tanto es más cristalino.

Figura 11. Difractograma de los TNTs obtenidos por el método de anodización electroquímica. T3-4 (1.2% NH₄F, 30V); T3-3 (1.2% NH₄F, 20V); T3-2 (1% NH₄F, 30V); T3-1 (1% NH₄F, 20V)



2.3.2 Microscopia electrónica de barrido. Las micrografías SEM de los TNTs obtenidos por el método de anodización electroquímica se presentan en la Figura 12.

Figura 12. Micrografías de los TNTs obtenidos por el método de anodizado. A) T3-1 (1% NH₄F, 20V); B) T3-2 (1% NH₄F, 30V); C) T3-3 (1,2% NH₄F, 20V); D) T3-4(1,2 NH₄F, 30V)



En la Figura 12 se puede observar que el voltaje afecta el tamaño de los TNTs. Al comparar la Figura 12A (T3-1, 20V) con la Figura 12B (T3-2, 30V) o la Figura 12C (T3-3, 20V) con la Figura 12D (T3-4, 30V) se evidencio que el aumento del voltaje

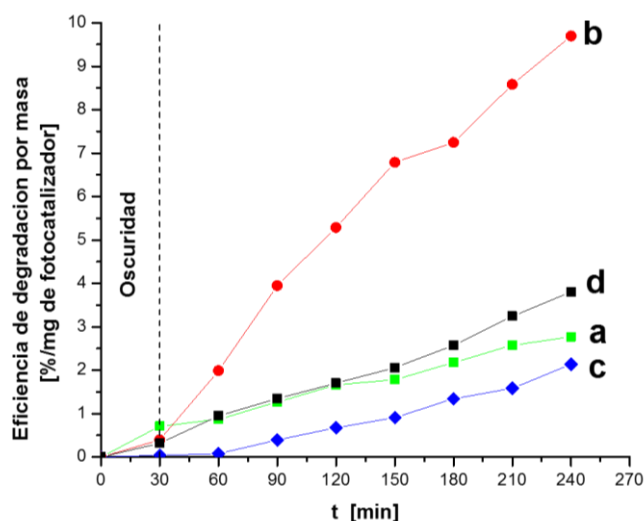
lleva a nanotubos más grandes y por lo tanto al aumento del diámetro de los mismos. Esto concuerda con lo observado por Acevedo et al.[49], quienes además de notar que el diámetro de los nanotubos aumenta con el incremento del voltaje de anodizado, también encontraron que la longitud de los nanotubos aumenta con el voltaje. Sin embargo esta última característica no se puede evidenciar en este trabajo, ya que se requiere un estudio en SEM de la sección transversal. Otra característica morfológica que se puede evidenciar en las micrografías es el espesor de los tubos, en este caso casi la variación del espesor no es muy notable, indicando que el voltaje no afecta esta variable.

Por otra parte, el porcentaje en peso del NH_4F también afecta los tamaños de los TNTs. Al comparar la Figura 12A (T3-1, 1% NH_4F) con la Figura 12C (T3-3, 1,2% NH_4F) o la Figura 12B (T3-2, 1% NH_4F) con la Figura 12D (T3-4, 1,2% NH_4F) se evidenció que el aumento del porcentaje del fluoruro de amonio conduce a nanotubos con menor diámetro. Esto coincide con Xie et al [50], quienes estudiaron la concentración del NH_4F entre $0,01 \text{ mol/dm}^3$ y $0,183 \text{ mol/dm}^3$ y encontraron que además de la variación del diámetro, la longitud del tubo también disminuye con el aumento de la concentración.

2.3.3 Actividad fotocatalítica. Las pruebas de degradación fotocatalítica de naranja de metilo para los TNTs obtenidos por el método de anodización se muestra en la Figura 13.

En la Figura 13 se puede observar los nanotubos obtenidos en la muestra T3-2 logró una eficiencia de degradación específica de $9,69\%/ \text{mg}$ de fotocatalizador y las demás alcanzaron porcentaje de degradación similar, pero menores que la muestra T3-2. Asimismo, la muestra T3-2 fue la seleccionada para la comparación con los otros métodos, confirmándose con los resultados de XRD (muestra con mejor cristalinidad) y SEM.

Figura 13. Pruebas de degradación fotocatalítica de naranja de metilo bajo luz UV-vis para los TNTs obtenidos por el método de anodización electroquímica: a) T3-1 (1% NH_4F , 20 V); b) T3-2 (1% NH_4F , 30 V); c) T3-3 (1,2% NH_4F , 20 V) y d) T3-4(1,2% NH_4F , 30 V)



2.4 COMPARACIÓN DE LOS MEJORES MATERIALES OBTENIDOS POR CADA MÉTODO.

El estudio individual de cada método fue muy importante para elegir los nanotubos con mejores características como los son la cristalinidad, morfología y rendimiento fotocatalítico. Las muestras escogidas por cada método fueron: TNTs-2 soportados por *dip-coating* (temperatura de síntesis 130°C-2,9 g de TiO_2); Lamina a 2,5M de NaOH por tratamiento hidrotérmico (temperatura de síntesis de 130°C-concentración 2,5M de NaOH) y T3-2 por anodizado (1% NH_4F – 30V).

De acuerdo al estudio realizado en la difracción de rayos X, las muestras seleccionadas de cada método presentan la fase anatasa en $2\theta = 25,4^\circ$ y $48,1^\circ$, unos con mayor intensidad que otros, como es el caso del método de anodizado. Por tanto se podría decir que respecto a la cristalinidad los más prometedores pueden ser los TNTs obtenidos de la anodización electroquímica de láminas de titanio.

De las micrografías mostradas se puede concluir que la morfología de los nanotubos es muy diferente de acuerdo al método de síntesis que se utilice y esto puede influenciar principalmente en el área superficial disponible para ser utilizada en la degradación fotocatalítica. Los nanotubos obtenidos por el tratamiento hidrotérmico, no tienen un ordenamiento y son de diámetro similar entre sí, pero de longitudes muy variadas. A diferencia de los nanotubos obtenidos por anodizado donde los nanotubos se encuentran ordenados sobre el soporte y se ve una morfología uniforme entre ellos, diámetro interno y longitud de tubo similar. Según las micrografías no podemos concluir cual morfología sería mejor, esto se verá reflejado y definido en la degradación del colorante naranja de metilo.

Adicionalmente se realizaron las pruebas de adherencia y estabilidad que son influyentes en las pruebas de degradación.

2.4.1 Prueba de flujo. Los resultados de los pesos de las láminas antes y después de la prueba de flujo se muestran en la siguiente tabla (ver Tabla 5).

Tabla 5. Pesos obtenidos en la prueba de flujo

Método de síntesis	Peso antes [g]	Peso después [g]
<i>Dip-coating</i>	3,13	3,13
Tratamiento hidrotérmico con lámina	3,14	3,14
Anodizado	3,01	3,01

Se puede observar que no hubo pérdida de peso, por lo que los recubrimientos, presentaron estabilidad a flujo de 4 gpm, es decir no hubo desprendimiento, ni abrasión en estos. Resultados similares obtuvo Cardozo [41], quien realizó el procedimiento para recubrimientos sobre mallas de acero inoxidable, encontrando que estos no sufrieron abrasión por el flujo o solo las partículas menos adheridas fueron arrastradas, lo cual fue una cantidad despreciable.

2.4.2 Prueba de adherencia *Scratch Test*. La prueba *Scotch Test* solo se puso a realizar para los nanotubos de titanato soportados por *dip-coating* (ver Anexo B), ya que la cinta no funcionó para las demás laminas. Por esta razón se utilizó la prueba de adherencia *Scratch Test*.

Esta prueba fue realizada con el fin de tener una medida cuantitativa de la adherencia de la película de óxido al sustrato. Los resultados que se presentan en dos partes, los primeros corresponden a curvas de fuerza contra coeficientes de rozamiento, de estas se pueden obtener las fuerzas críticas de fallas tanto por cohesión como por adhesión [62]; en segundo lugar, se presentan micrografías del rayado realizado con el fin de definir los tipos de falla que se presentan. Por último, se comparan las fuerzas críticas con el fin de determinar cuál de los métodos resulta en recubrimientos de óxido con más adherencia.

Las siguientes figuras (ver Figura 14, Figura 15) corresponden a las muestras obtenidas mediante deposición por *dip-coating* de titanatos preparados por el método hidrotérmico sobre láminas de titanio y el tratamiento hidrotérmico de láminas de titanio respectivamente. En ambas gráficas se observa solo un cambio de pendiente que corresponde a fallas adhesivas. Dada la baja dureza de estos recubrimientos no se presentaron fallas cohesivas y el indentador empezó a removerlos tan pronto se inició el rayado como se observa en las micrografías asociadas en cada gráfica.

Figura 14. Fuerzas críticas de adherencia para los TNTs preparados por deposición por *dip coating* de titanatos preparados por el método hidrotérmico sobre láminas de titanio

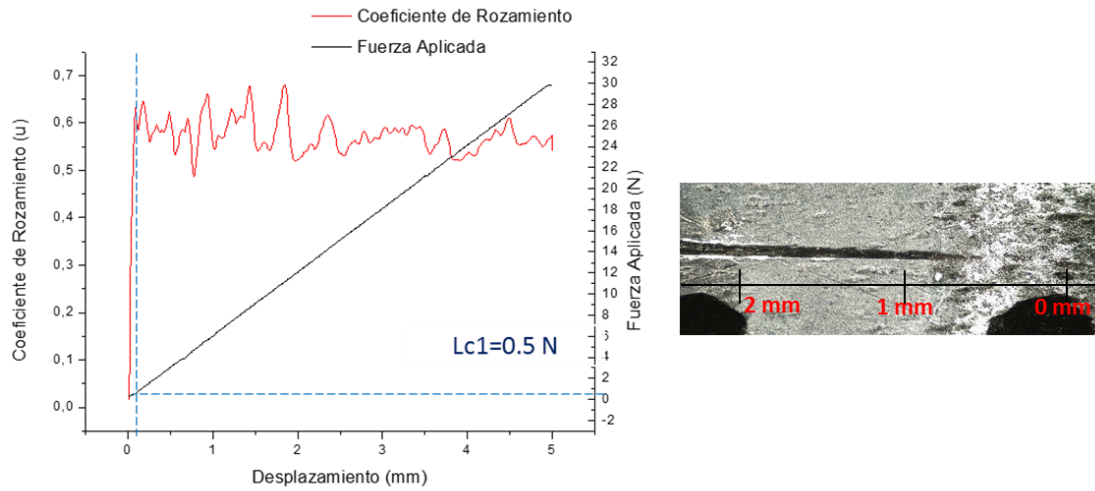
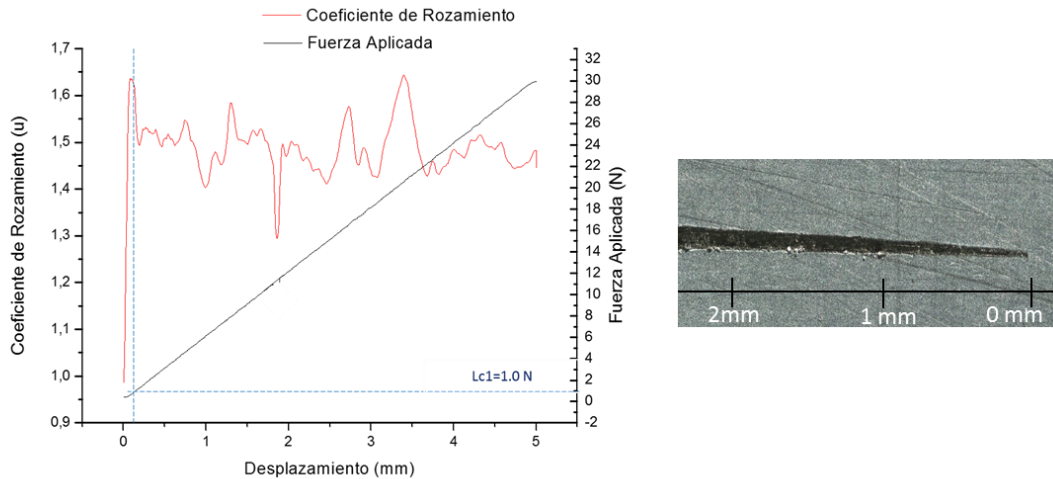


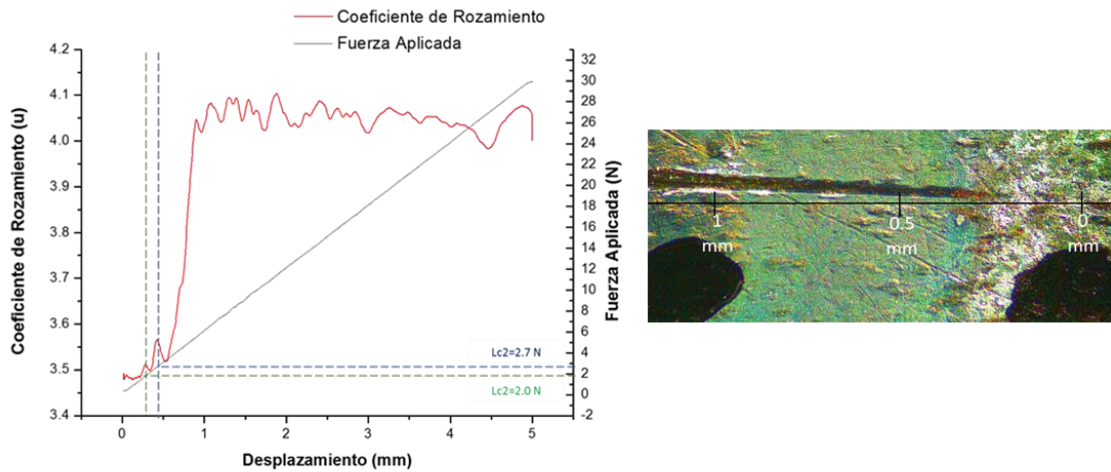
Figura 15. Fuerzas críticas de adherencia para los TNTs obtenidos por el tratamiento hidrotérmico de láminas de titanio.



En la gráfica correspondiente al método de anodización electroquímica (ver Figura 16) se observan dos cambios notables de pendiente que indica fallas en el recubrimiento. Aproximadamente a los 0.25 mm de desplazamiento ocurre una falla por cohesión dada la promoción de grietas sobre la capa de óxido como se ve en la micrografía asociada, en la que se observa que a pesar de que la película se ha

quebrado, aún se mantiene adherida a la lámina de titanio. Por otro lado, a aproximadamente 0.5 mm ocurre una falla por adhesión que causa la remoción de parte del recubrimiento de óxido de la lámina que se refleja en manchas blancas a los lados del rayado y la aparición de una coloración amarilla correspondiente como se muestra en la micrografía. De este modo, se pueden extraer las cargas críticas de falla que en este caso son 1.92 N para cohesión y 2.9 N para adhesión.

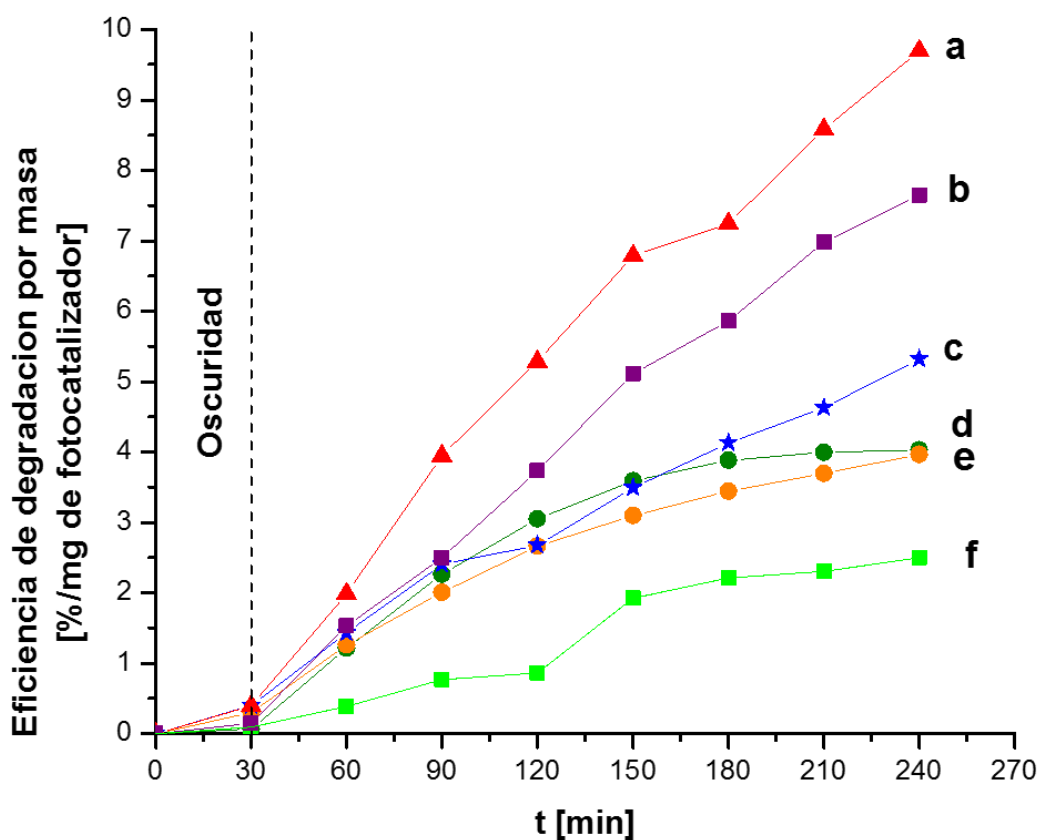
Figura 16. Fuerzas críticas de adherencia para los TNTs obtenidos por el método de anodización electroquímica



La lámina obtenida por anodizado presentó falla por cohesión y adhesión, indicando mayor adherencia, comparado con las demás que en la primera carga presentaron enseguida falla por adhesión. Por lo tanto, la lámina de anodizado podría ser utilizada en aplicaciones de mayor escala, en donde se enfrentará a condiciones críticas como velocidad de operación, temperatura y presencia de humedad relativa en el ambiente.

2.4.3 Actividad fotocatalítica. Cabe mencionar que la degradación solo se hizo por una cara de cada lámina, sin embargo todas las láminas excepto la de anodizado contaban con catalizador por la dos caras. Las tres láminas tenían aproximadamente la misma área de recubrimiento por una cara, equivalente a 6,25 cm².

Figura 17. Comparación y de la degradación fotocatalítica de naranja de metilo bajo luz UV-vis para los nanoestructuras de TiO₂ y su respectivo porcentaje de eficiencia de degradación por masa: a) Anodización electroquímica (9,69%/mg); b) a) Deposición por *dip-coating* de TiO₂ comercial (7,65 %/mg); c) Tratamiento hidrotérmico de láminas de titanio (5,32%/mg); d) TNTs-2 en suspensión(4,03%/mg); e) TiO₂ comercial en suspensión(3,97%/mg); f) Deposición por *dip-coating* de titanatos preparados por el método hidrotérmico sobre láminas de titanio(2,49%/mg).



El peso de cada fotocatalizador soportado en cada lámina se presenta en la siguiente tabla (ver Tabla 6).

Tabla 6. Cantidad de fotocatalizador soportado

Método de síntesis	<i>Dip-coating</i>	Hidrotérmico láminas	Anodizado
Catalizador soportado [mg]	2,8	8,2	6,8

Se puede observar en la Figura 17 que en los primeros 30 min en oscuridad, no hubo casi adsorción del colorante para los tres métodos y los nanotubos obtenidos por anodización electroquímica presentaron mayor actividad fotocatalítica que las demás láminas de estudio, con una eficiencia específica del 9,69%/mg de fotocatalizador.

Sin embargo, las láminas restantes no pueden ser del todo descartables, puesto que del método dos se obtienen recubrimientos del fotocatalizador por las dos caras de la lámina y respecto a la deposición por *dip-coating* permite soportar las suspensiones o películas sobre materiales más económicos.

3 CONCLUSIONES

- Las condiciones de temperatura de síntesis y la cantidad de TiO_2 (130°C -2,9 g) utilizadas en el método uno permitieron obtener nanotubos en polvo con mayor área superficial, los cuales fueron soportados por dip-coating (a 10 ciclos).
- La temperatura de síntesis y la concentración de NaOH (180°C -2,5 M) en el método dos son variables claves en la definición de la morfología de TiO_2 .
- El voltaje de anodización y porcentaje en peso del electrolito (30 V y 1% p/p NH_4F) en el método tres permitieron controlar el tamaño de los nanotubos.
- Los nanotubos de TiO_2 obtenidos por el método de anodización electroquímica, resultaron ser más eficientes fotocatalíticamente (9,69%/mg de fotocatalizador) que los obtenidos por los otros dos métodos, debido a su alta cristalinidad, ordenamiento en la morfología nanotubular y propiedades mecánicas.

4 RECOMENDACIONES

- Hacer estudios de microscopía electrónica de transmisión TEM (Transmission Electron Microscopy) para verificar las nanoestructuras que se obtienen en cada método.
- Estudiar las dos caras de las láminas obtenidas por el método de anodizado, ya que en este estudio y en estudios previos no se sabe que ocurre en la cara opuesta donde se hace el recubrimiento.
- Se recomienda en estudios posteriores variar la temperatura del tratamiento térmico para estudiar la relación entre la estructura cristalina con el rendimiento fotocatalítico.
- Variar la temperatura de síntesis para el tratamiento hidrotérmico con láminas para observar si mejora la morfología nanotubular de las láminas.
- En próximos estudios se debería evaluar los tres métodos en láminas o mallas utilizadas en reactores a escala piloto.
- Hacer un énfasis en la aplicación de estos materiales, como en la degradación de contaminantes emergentes.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ZANELLA, R. Aplicación de los nanomateriales en catálisis. *Mundo Nano*. 2014, vol. 7, No. 12, pp. 66–82.
- [2] CARBAJO, J. Aplicación de la fotocatalisis solar a la degradación de contaminantes orgánicos en fase acuosa con catalizadores nanoestructurados de TiO₂. Madrid, 2013.
- [3] KHATAEE, AR; MANSOORI, G. Nanostructured Titanium Dioxide Materials: Properties, Preparation And Applications. World Scie. Singapore; 2012. 8-11 p.
- [4] HASHIMOTO, K.; IRIE, H.; FUJISHIMA, A. A Historical Overview and Future Prospects. *AAPPS Bulletin*. 2007, vol. 17, No. 6, pp. 12–28.
- [5] ZHOU, X.; NGUYEN, N.T.; ÖZKAN, S.; SCHMUKI, P. Anodic TiO₂ nanotube layers: Why does self-organized growth occur - A mini review. *Electrochemistry Communications*. 2014, vol. 46, pp. 157–162.
- [6] XU, C.; SONG, Y.; LU, L.; CHENG, C.; LIU, D.; FANG, X.; CHEN, X.; ZHU, X.; LI, D. Electrochemically hydrogenated TiO₂ nanotubes with improved photoelectrochemical water splitting performance. *Nanoscale research letters*. 2013, vol. 8, No. 1, pp. 391.
- [7] PELAEZ, M.; NOLAN, N.T.; PILLAI, S.C.; SEERY, M.K.; FALARAS, P.; KONTOS, A.G.; DUNLOP, P.S.M.; HAMILTON, J.W.J.; BYRNE, J.A.; O'SHEA, K.; ENTEZARI, M.H.; DIONYSIOU, D.D. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2012, vol. 125, pp. 331–349.
- [8] SIERRA, J. Nanotubos de TiO₂ modificados con N y F mediante vapor térmico y con orientación de los cristales de anatasa para su aplicación en la oxidación fotoelectrocatalítica de cianuro. Trabajo de investigación

presentado como requisito para optar al título de Maestro en Ingeniería de Materiales. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, 2016. pp 19-33.

- [9] ZALESKA, A. Doped-TiO₂: A review. *Recent Patents on Engineering*. 2008, vol. 2, No. 3, pp. 157–164.
- [10] CASTELLANOS, E. Estudio electroquímico de las propiedades fotoelectrocatalíticas bajo luz visible de películas de óxido de titanio dopado con nitrógeno y flúor en la oxidación de cianuro. Trabajo de investigación presentado como requisito para optar al título de Magister en Ingeniería de Materiales. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, 2015.
- [11] NAKATA, K.; FUJISHIMA, A. TiO₂ photocatalysis: Design and applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 2012, vol. 13, No. 3, pp. 169–189.
- [12] MALEKSHAHI BYRANVAND, M.; KHARAT, A.N.; FATHOLAH, L.; BEIRANVAND, Z.M. A Review on Synthesis of Nano-TiO₂ via Different Methods. *Jns*. 2013, vol. 3, pp. 1–9.
- [13] GUPTA, S.M.; TRIPATHI, M. A review of TiO₂ nanoparticles. *Chinese Science Bulletin*. 2011, vol. 56, No. 16, pp. 1639–1657.
- [14] MACAK, J.M.; TSUCHIYA, H.; GHICOV, A.; YASUDA, K.; HAHN, R.; BAUER, S.; SCHMUKI, P. TiO₂ nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 2007, vol. 11, No. 1–2, pp. 3–18.
- [15] WANG, D.; ZHOU, F.; LIU, Y.; LIU, W. Synthesis and characterization of anatase TiO₂ nanotubes with uniform diameter from titanium powder. *Materials Letters*. 2008, vol. 62, No. 12–13, pp. 1819–1822.
- [16] ALVES, A.; BERUTTI, F.; CLEMENS, F.; GRAULE, T.; BERGMANN, C. Photocatalytic activity of titania fibers obtained by electrospinning. *Materials*

Research Bulletin. 2009, vol. 44, pp. 312–317.

- [17] RYUHEI YOSHIDA, YOSHIKAZU SUZUKI, S.Y. Syntheses of TiO₂(B) nanowires and TiO₂ anatase nanowires by hydrothermal and post-heat treatments. *Journal of Solid State Chemistry*. 2015, vol. 178, No. 7, pp. 2179–2185.
- [18] WEI, M.; KONISHI, Y.; ARAKAWA, H. Synthesis and characterization of nanosheet-shaped titanium dioxide. *Journal of Materials Chemistry*. 2013, vol. 42, pp. 529–533.
- [19] JOO, J.; KWON, S.; YU, T.; CHO, M.; LEE, L.; YOON, J.; HYEON, T. Large-Scale Synthesis of TiO₂ Nanorods via Nonhydrolytic Sol–Gel Ester Elimination Reaction and Their Application to Photocatalytic Inactivation of *E. coli*. *J Phys Chem B*. 2005, vol. 32, No. 109, pp. 15297–15302.
- [20] HERNÁNDEZ, J.; GARCÍA, L.; ZEIFERT, H. Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de N-TiO₂-Anatasa. *Superficies y Vacío*. 2008, vol. 4, No. 21, pp. 1–5.
- [21] LIU, N.; CHEN, X.; ZHANG, J.; SCHWANK, J.W. A review on TiO₂-based nanotubes synthesized via hydrothermal method: Formation mechanism, structure modification, and photocatalytic applications. *Catalysis Today*. 2014, vol. 225, pp. 34–51.
- [22] CAMPOSECO, R.; CASTILLO, S.; NAVARRETE, J.; GOMEZ, R. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of TiO₂ nanostructures: Nanotubes, nanofibers, nanowires and nanoparticles. *Catalysis Today*. 2016, vol. 266, pp. 90–101.
- [23] LLANO, B; MARIN, J; RESTREPO, G; RIOS, L. Desarrollo de sistemas fotoactivos TIO₂/fibra óptica. *Scientia Et Technica*. 2007, vol. 13, No. 36, pp. 325–329.
- [24] PAPAMIJA, M; SARRIA, V. Degradación fotocatalítica del ibuprofeno

- empleando dióxido de titanio. *Revista de Ingeniería*. 2010, vol. 31, pp. 47–53.
- [25] HALME, J.; SAARINEN, J.; LUND, P. Spray deposition and compression of TiO₂ nanoparticle films for dye-sensitized solar cells on plastic substrates. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2006, vol. 90, No. 7–8, pp. 887–899.
- [26] GUILLEN BACA, Y.B.; MONTOYA PORTUGAL, A.; PALO TEJADA, E.; PASTOR RODRÍGUEZ, R. Diseño Y Construcción De Un Equipo Para Deposición De Películas Delgadas Por La Técnica De Dip-Coating. *Universidad Nacional de San Agustín Arequipa*. 2009.
- [27] KASUGA, T.; HIRAMATSU, M.; HOSON, A.; SEKINO, T. Formation of Titanium Oxide Nanotube. 1998, vol. 7463, No. 5, pp. 3160–3163.
- [28] AUCOUTURIER, V.; ZWILLING, E.; DARQUE-CERETTI, A.; BOUTRY-FORVILLE, D.; DAVID, M.; PERRIN, M. Structure and physicochemistry of anodic oxide films on titanium and TA6V alloy. *Surface and Interface Analysis*. 1999, vol. 27, No. 7, pp. 629–637.
- [29] DAI, S.; WU, Y.; SAKAI, T.; DU, T.; SAKAI, H.; ABE, M. Preparation of Highly Crystalline TiO₂ Nanostructures by Acid-assisted Hydrothermal Treatment of Hexagonal-structured Nanocrystalline Titania/Cetyltrimethylammonium Bromide Nanoskeleton. *Nanoscale Research Letters*. 2010, vol. 5, No. 11, pp. 1829–1835.
- [30] CHU, M.; TANG, Y.; RONG, N.; CUI, X.; LIU, F.; LI, Y.; ZHANG, C.; XIAO, P.; ZHANG, Y. Hydrothermal synthesis, and tailoring the growth of Ti-supported TiO₂ nanotubes with thick tube walls. *Materials and Design*. 2016, vol. 97, pp. 257–267.
- [31] LIU, B.; BOERCKER, J.E.; AYDIL, E.S. Oriented single crystalline titanium dioxide nanowires. *Nanotechnology*. 2008, vol. 19, pp. 505604.
- [32] ZHANG, S.; PENG, L.; CHEN, Q.; DU, G.; DAWSON, G.; ZHOU, W. Formation Mechanism of H₂Ti₃O₇. *PHYSICAL REVIEW LETTERS*. 2003, vol. 91, No.

25, pp. 256103.

- [33] GRIMES, C; MOR, G. TiO₂ Nanotube Arrays. Synthesis, Properties and Applications. Springer. Pensilvania; 2009. 1-8 p.
- [34] PARAMASIVAM, I. Self-organized TiO₂ Nanotubular Arrays and their Modifications for Photocatalytic Applications. Erlangen; 2012. 4-48 p.
- [35] PELÁEZ-ABELLÁN, E.; FERNÁNDEZ-CONDE, D.; VALDÉS-PEDROSO, M. First Approach to the Synthesis and Applications of Titania Nanotube Primera Aproximación a la Síntesis y Aplicaciones de Nanotubos de Oxido de Titanio. *Revista CENIC Ciencias Químicas*. 2012, vol. 43.
- [36] BERGER, S.; HAHN, R.; ROY, P.; SCHMUKI, P. Self-organized TiO₂ nanotubes: Factors affecting their morphology and properties. *Phys Status Solidi B*. 2010, vol. 247, No. 10, pp. 2424–2435.
- [37] GUZMÁN, M.O.C.; MORALES, A.G.R.; ARTEAGA, C.C. Crecimiento de nanoestructuras de TiO₂ obtenidas a bajo potencial por reacción anódica en soluciones ácidas H₂SO₄ / HF . *Superficies y Vacío* 23(S). 2010, vol. 23, pp. 183–187.
- [38] L. TAVEIRA, J. MACÁK, H. TSUCHIYA, L. DICK, P.S. Initiation and Growth of Self-Organized TiO₂ Nanotubes Anodically Formed in NH₄F/(NH₄)₂SO₄ Electrolytes. *Journal of The Electrochemical Society*. 2005, vol. 152, No. 10, pp. 13405–13410.
- [39] ROY, P.; BERGER, S.; SCHMUKI, P. TiO₂ nanotubes: Synthesis and applications. *Angewandte Chemie - International Edition*. 2011, vol. 50, No. 13, pp. 2904–2939.
- [40] ZHANG, Q.; WANG, H.; FAN, X.; LV, F.; CHEN, S.; QUAN, X. Fabrication of TiO₂ nanofiber membranes by a simple dip-coating technique for water treatment. *Surface and Coatings Technology*. 2016, vol. 298, pp. 45–52.

- [41] CARDOZO, J. Evaluación de la estabilidad y fotoactividad de S-TiO₂ soportado sobre mallas metálicas para la degradación del surfactante shell enordet O242 presente en aguas de producción de petróleo utilizando un reactor tubular y luz visible. Trabajo de investigación presentado como requisito para optar por el título de Magister en Ingeniería Química. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, 2016.
- [42] MOHAPATRA, S.K.; JOHN, S.E.; BANERJEE, S.; MISRA, M. Water Photooxidation by Smooth and Ultrathin r -Fe₂O₃ Nanotube Arrays. 2009, No. 9, pp. 3048–55.
- [43] NEGISHI, N.; TAKEUCHI, K.; IBUSUKI, T. Preparation of the TiO₂ Thin Film Photocatalyst by the Dip-Coating Process. 1998, vol. 694, pp. 691–694.
- [44] FARROKHI-RAD, M.; GHORBANI, M. Stability of titania nano-particles in different alcohols. 2012, vol. 38, pp. 3893–3900.
- [45] KAMINSKI, R.C.; PULCINELLI, S.H.; CRAIEVICH, A.F.; SANTILLI, C. V. Nanocrystalline anatase thin films prepared from redispersible sol – gel powders. 2005, vol. 25, pp. 2175–2180.
- [46] TSAI, C.C.; TENG, H. Regulation of the physical characteristics of titania nanotube aggregates synthesized from hydrothermal treatment. *Chemistry of Materials*. 2004, vol. 16, No. 22, pp. 4352–4358.
- [47] GRANDAS, R. Síntesis, caracterización y actividad fotocatalítica de nanotubos de TiO₂ en fase anatasa obtenidos mediante el tratamiento térmico de nanotubos de titanato. Trabajo de investigación presentado como requisito para optar por el título de Ingeniero Químico. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, 2013.
- [48] WANG, C.; ZHANG, X.; ZHANG, Y.; JIA, Y.; YANG, J.; SUN, P.; LIU, Y. Hydrothermal growth of layered titanate nanosheet arrays on titanium foil and their topotactic transformation to heterostructured TiO₂ photocatalysts.

Journal of Physical Chemistry C. 2011, vol. 115, No. 45, pp. 22276–22285.

- [49] ACEVEDO-PEÑA, P.; GONZÁLEZ, I. Relation between Morphology and Photoelectrochemical Performance of TiO₂ Nanotubes Arrays Grown in Ethylene Glycol/Water. *Procedia Chemistry*. 2014, vol. 12, pp. 34–40.
- [50] XIE, Z.B.; BLACKWOOD, D.J. Effects of anodization parameters on the formation of titania nanotubes in ethylene glycol. *Electrochimica Acta*. 2010, vol. 56, No. 2, pp. 905–912.
- [51] INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN. Método de ensayo para determinar la adhesión mediante el ensayo de cinta adhesiva. NTC 811. Bogotá D.C.: El Instituto, 2016.
- [52] LIAO, J.; LIN, S.; ZHANG, L.; PAN, N.; CAO, X.; LI, J. Photocatalytic degradation of metyhl orange using a TiO₂/Ti mesh electrode with 3D nanotube arrays. *Applied Materials & Interfaces*. 2011, vol 4, pp 171-177.
- [53] CERAMICS, A. Standard Test Method for Adhesion Strength and Mechanical Failure Modes of. *ASTM international*. 2012, vol. C1624-5, No. Reapproved 2010, pp. 1–29.
- [54] TURKI, A.; KOCHKAR, H.; GUILLARD, C.; BERHAULT, G.; GHORBEL, A. Effect of Na content and thermal treatment of titanate nanotubes on the photocatalytic degradation of formic acid. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2013, vol. 138–139, pp. 401–415.
- [55] XIAO, N.; LI, Z.; LIU, J.; GAO, Y. Effects of calcination temperature on the morphology, structure and photocatalytic activity of titanate nanotube thin films. *Thin Solid Films*. 2010, vol. 519, No. 1, pp. 541–8.
- [56] SREEKANTAN, S.; WEI, L.C. Study on the formation and photocatalytic activity of titanate nanotubes synthesized via hydrothermal method. *Journal of Alloys and Compounds*. 2010, vol. 490, No. 1–2, pp. 436–42.

- [57] THOMMES, M; KANEKO, K; NEIMARK, A; OLIVIER, J; RODRÍGUEZ, F; ROUQUEROL, J y SING, K. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution. *Pure Appl Chem*. 2015, vol. 87, No. 10, pp. 1051–1069.
- [58] LEOFANTI, G.; PADOVAN, M.; TOZZOLA, G.; VENTURELLI, B. Surface area and pore texture of catalysts. *Catalysis today*. 1998, vol. 41, pp. 207-219.
- [59] CHEN, Y; DIONYSIOU, D. TiO₂ photocatalytic films on stainless steel: The role of Degussa P-25 in modified sol–gel methods. *Applied Catalysis*. 2006, vol. 62, pp. 255–264.
- [60] LUBAS, M.; JASINSKI, J.J.; SITARZ, M.; KURPASKA, L.; PODSIAD, P.; JASINSKI, J. Raman spectroscopy of TiO₂ thin films formed by hybrid treatment for biomedical applications. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2014, vol. 133, pp. 867–871.
- [61] ZHANG, J.; LI, M.; FENG, Z.; CHEN, J.; LI, C. UV Raman Spectroscopic Study on TiO₂. I. Phase Transformation at the Surface and in the Bulk. *J Phys Chem B*. 2006, vol. 110, No. 2, pp. 927–935.
- [62] HOLGUÍN, G.A.; CANO, M.F.; RUDEN, A.; GONZÁLEZ, J.M.; JURADO, P.A.; SEQUEDA, F. Estudio de las propiedades mecánicas, tribológicas y superficiales de recubrimientos duros basados en titanio. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*. 2013, vol. 33, No. 2, pp. 1–10.

BIBLIOGRAFÍA

ACEVEDO-PEÑA, P.; GONZÁLEZ, I. Relation between Morphology and Photoelectrochemical Performance of TiO₂ Nanotubes Arrays Grown in Ethylene Glycol/Water. *Procedia Chemistry*. 2014, vol. 12, pp. 34–40.

ALVES, A.; BERUTTI, F.; CLEMENS, F.; GRAULE, T.; BERGMANN, C. Photocatalytic activity of titania fibers obtained by electrospinning. *Materials Research Bulletin*. 2009, vol. 44, pp. 312–317.

AUCOUTURIER, V.; ZWILLING, E.; DARQUE-CERETTI, A.; BOUTRY-FORVEILLE, D.; DAVID, M.; PERRIN, M. Structure and physicochemistry of anodic oxide films on titanium and TA6V alloy. *Surface and Interface Analysis*. 1999, vol. 27, No. 7, pp. 629–637.

BERGER, S.; HAHN, R.; ROY, P.; SCHMUKI, P. Self-organized TiO₂ nanotubes: Factors affecting their morphology and properties. *Phys Status Solidi B*. 2010, vol. 247, No. 10, pp. 2424–2435.

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

CARBAJO, J. Aplicación de la fotocatalisis solar a la degradación de contaminantes orgánicos en fase acuosa con catalizadores nanoestructurados de TiO₂. Madrid, 2013.

CARDOZO, J. Evaluación de la estabilidad y fotoactividad de S-TiO₂ soportado sobre mallas metálicas para la degradación del surfactante shell enordet O242 presente en aguas de producción de petróleo utilizando un reactor tubular y luz visible. Trabajo de investigación presentado como requisito para optar por el título de Magister en Ingeniería Química. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, 2016.

CASTELLANOS, E. Estudio electroquímico de las propiedades fotoelectrocatalíticas bajo luz visible de películas de óxido de titanio dopado con nitrógeno y flúor en la oxidación de cianuro. Trabajo de investigación presentado como requisito para optar al título de Magister en Ingeniería de Materiales. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, 2015.

CERAMICS, A. Standard Test Method for Adhesion Strength and Mechanical Failure Modes of. ASTM international. 2012, vol. C1624-5, No. Reapproved 2010, pp. 1–29.

CHEN, Y.; DIONYSIOU, D. TiO₂ photocatalytic films on stainless steel: The role of Degussa P-25 in modified sol–gel methods. Applied Catalysis. 2006, vol. 62, pp. 255–264.

CHU, M.; TANG, Y.; RONG, N.; CUI, X.; LIU, F.; LI, Y.; ZHANG, C.; XIAO, P.; ZHANG, Y. Hydrothermal synthesis, and tailoring the growth of Ti-supported TiO₂ nanotubes with thick tube walls. Materials and Design. 2016, vol. 97, pp. 257–267.

DAI, S.; WU, Y.; SAKAI, T.; DU, T.; SAKAI, H.; ABE, M. Preparation of Highly Crystalline TiO₂ Nanostructures by Acid-assisted Hydrothermal Treatment of Hexagonal-structured Nanocrystalline Titania/Cetyltrimethylammonium Bromide Nanoskeleton. Nanoscale Research Letters. 2010, vol. 5, No. 11, pp. 1829–1835.

FARROKHI-RAD, M.; GHORBANI, M. Stability of titania nano-particles in different alcohols. 2012, vol. 38, pp. 3893–3900.

GRANDAS, R. Síntesis, caracterización y actividad fotocatalítica de nanotubos de TiO₂ en fase anatasa obtenidos mediante el tratamiento térmico de nanotubos de titanato. Trabajo de investigación presentado como requisito para optar por el título de Ingeniero Químico. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, 2013.

GRIMES, C.; MOR, G. TiO₂ Nanotube Arrays. Synthesis, Properties and Applications. Springer. Pensilvania; 2009. 1-8 p.

GUILLEN BACA, Y.B.; MONTOYA PORTUGAL, A.; PALO TEJADA, E.; PASTOR RODRÍGUEZ, R. Diseño Y Construcción De Un Equipo Para Deposición De

Películas Delgadas Por La Técnica De Dip-Coating. Universidad Nacional de San Agustín Arequipa. 2009.

GUPTA, S.M.; TRIPATHI, M. A review of TiO₂ nanoparticles. Chinese Science Bulletin. 2011, vol. 56, No. 16, pp. 1639–1657.

GUZMÁN, M.O.C.; MORALES, A.G.R.; ARTEAGA, C.C. Crecimiento de nanoestructuras de TiO₂ obtenidas a bajo potencial por reacción anódica en soluciones ácidas H₂SO₄ / HF. Superficies y Vacío 23(S). 2010, vol. 23, pp. 183–187.

HALME, J.; SAARINEN, J.; LUND, P. Spray deposition and compression of TiO₂ nanoparticle films for dye-sensitized solar cells on plastic substrates. Solar Energy Materials and Solar Cells. 2006, vol. 90, No. 7–8, pp. 887–899.

HASHIMOTO, K.; IRIE, H.; FUJISHIMA, A. A Historical Overview and Future Prospects. AAPPS Bulletin. 2007, vol. 17, No. 6, pp. 12–28.

HERNÁNDEZ, J.; GARCÍA, L.; ZEIFERT, H. Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de N-TiO₂-Anatasa. Superficies y Vacío. 2008, vol. 4, No. 21, pp. 1–5.

HOLGUÍN, G.A.; CANO, M.F.; RUDEN, A.; GONZÁLEZ, J.M.; JURADO, P.A.; SEQUEDA, F. Estudio de las propiedades mecánicas, tribológicas y superficiales de recubrimientos duros basados en titanio. Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales. 2013, vol. 33, No. 2, pp. 1–10.

INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN. Método de ensayo para determinar la adhesión mediante el ensayo de cinta adhesiva. NTC 811. Bogotá D.C.: El Instituto, 2016.

JOO, J.; KWON, S.; YU, T.; CHO, M.; LEE, L.; YOON, J.; HYEON, T. Large-Scale Synthesis of TiO₂ Nanorods via Nonhydrolytic Sol–Gel Ester Elimination Reaction and Their Application to Photocatalytic Inactivation of E. coli. J Phys Chem B. 2005, vol. 32, No. 109, pp. 15297–15302.

- KAMINSKI, R.C.; PULCINELLI, S.H.; CRAIEVICH, A.F.; SANTILLI, C. V. Nanocrystalline anatase thin films prepared from redispersible sol – gel powders. 2005, vol. 25, pp. 2175–2180.
- KASUGA, T.; HIRAMATSU, M.; HOSON, A.; SEKINO, T. Formation of Titanium Oxide Nanotube. 1998, vol. 7463, No. 5, pp. 3160–3163.
- KHATAEE, AR; MANSOORI, G. Nanostructured Titanium Dioxide Materials: Properties, Preparation And Applications. World Scie. Singapore; 2012. 8-11 p.
- L. TAVEIRA, J. MACÁK, H. TSUCHIYA, L. DICK, P.S. Initiation and Growth of Self-Organized TiO₂ Nanotubes Anodically Formed in NH₄F/(NH₄)₂SO₄ Electrolytes. Journal of The Electrochemical Society. 2005, vol. 152, No. 10, pp. 13405–13410.
- LEOFANTI, G.; PADOVAN, M.; TOZZOLA, G.; VENTURELLI, B. Surface area and pore texture of catalyts. Catalysis today.1998, vol. 41, pp. 207-219.
- LIAO, J.; LIN, S.; ZHANG, L.; PAN, N; CAO, X.; LI, J. Photocatalytic degradation of metyhyl orange using a TiO₂/Ti mesh electrode with 3D nanotube arrays. Applied Materials & Interfaces. 2011, vol 4, pp 171-177.
- LIU, B.; BOERCKER, J.E.; AYDIL, E.S. Oriented single crystalline titanium dioxide nanowires. Nanotechnology. 2008, vol. 19, pp. 505604.
- LIU, N.; CHEN, X.; ZHANG, J.; SCHWANK, J.W. A review on TiO₂-based nanotubes synthesized via hydrothermal method: Formation mechanism, structure modification, and photocatalytic applications. Catalysis Today. 2014, vol. 225, pp. 34–51.
- LLANO, B; MARIN, J; RESTREPO, G; RIOS, L. Desarrollo de sistemas fotoactivos TIO₂/fibra óptica. Scientia Et Technica. 2007, vol. 13, No. 36, pp. 325–329.
- LUBAS, M.; JASINSKI, J.J.; SITARZ, M.; KURPASKA, L.; PODSIAD, P.; JASINSKI, J. Raman spectroscopy of TiO₂ thin films formed by hybrid treatment for biomedical

applications. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2014, vol. 133, pp. 867–871.

MACAK, J.M.; TSUCHIYA, H.; GHICOV, A.; YASUDA, K.; HAHN, R.; BAUER, S.; SCHMUKI, P. TiO₂ nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 2007, vol. 11, No. 1–2, pp. 3–18.

MALEKSHAHI BYRANVAND, M.; KHARAT, A.N.; FATHOLAH, L.; BEIRANVAND, Z.M. A Review on Synthesis of Nano-TiO₂ via Different Methods. *Jns*. 2013, vol. 3, pp. 1–9.

MOHAPATRA, S.K.; JOHN, S.E.; BANERJEE, S.; MISRA, M. Water Photooxidation by Smooth and Ultrathin γ -Fe₂O₃ Nanotube Arrays. 2009, No. 9, pp. 3048–55.

NAKATA, K.; FUJISHIMA, A. TiO₂ photocatalysis: Design and applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 2012, vol. 13, No. 3, pp. 169–189.

NEGISHI, N.; TAKEUCHI, K.; IBUSUKI, T. Preparation of the TiO₂ Thin Film Photocatalyst by the Dip-Coating Process. 1998, vol. 694, pp. 691–694.

PAPAMIJA, M.; SARRIA, V. Degradación fotocatalítica del ibuprofeno empleando dióxido de titanio. *Revista de Ingeniería*. 2010, vol. 31, pp. 47–53.

PARAMASIVAM, I. Self-organized TiO₂ Nanotubular Arrays and their Modifications for Photocatalytic Applications. Erlangen; 2012. 4-48 p.

PELAEZ, M.; NOLAN, N.T.; PILLAI, S.C.; SEERY, M.K.; FALARAS, P.; KONTOS, A.G.; DUNLOP, P.S.M.; HAMILTON, J.W.J.; BYRNE, J.A.; O'SHEA, K.; ENTEZARI, M.H.; DIONYSIOU, D.D. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2012, vol. 125, pp. 331–349.

PELÁEZ-ABELLÁN, E.; FERNÁNDEZ-CONDE, D.; VALDÉS-PEDROSO, M. First Approach to the Synthesis and Applications of Titania Nanotube Primera Aproximación a la Síntesis y Aplicaciones de Nanotubos de Oxido de Titanio. Revista CENIC Ciencias Químicas. 2012, vol. 43.

ROY, P.; BERGER, S.; SCHMUKI, P. TiO₂ nanotubes: Synthesis and applications. Angewandte Chemie - International Edition. 2011, vol. 50, No. 13, pp. 2904–2939.

RYUHEI YOSHIDA, YOSHIKAZU SUZUKI, S.Y. Syntheses of TiO₂(B) nanowires and TiO₂ anatase nanowires by hydrothermal and post-heat treatments. Journal of Solid State Chemistry. 2015, vol. 178, No. 7, pp. 2179–2185.

SIERRA, J. Nanotubos de TiO₂ modificados con N y F mediante vapor térmico y con orientación de los cristales de anatasa para su aplicación en la oxidación fotoelectrocatalítica de cianuro. Trabajo de investigación presentado como requisito para optar al título de Maestro en Ingeniería de Materiales. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, 2016. pp 19-33.

SREEKANTAN, S.; WEI, L.C. Study on the formation and photocatalytic activity of titanate nanotubes synthesized via hydrothermal method. Journal of Alloys and Compounds. 2010, vol. 490, No. 1–2, pp. 436–42.

THOMMES, M; KANEKO, K; NEIMARK, A; OLIVIER, J; RODRÍGUEZ, F; ROUQUEROL, J y SING, K. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution. Pure Appl Chem. 2015, vol. 87, No. 10, pp. 1051–1069.

TSAI, C.C.; TENG, H. Regulation of the physical characteristics of titania nanotube aggregates synthesized from hydrothermal treatment. Chemistry of Materials. 2004, vol. 16, No. 22, pp. 4352–4358.

TURKI, A.; KOCHKAR, H.; GUILLARD, C.; BERHAULT, G.; GHORBEL, A. Effect of Na content and thermal treatment of titanate nanotubes on the photocatalytic

degradation of formic acid. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2013, vol. 138–139, pp. 401–415.

WANG, C.; ZHANG, X.; ZHANG, Y.; JIA, Y.; YANG, J.; SUN, P.; LIU, Y. Hydrothermal growth of layered titanate nanosheet arrays on titanium foil and their topotactic transformation to heterostructured TiO₂ photocatalysts. *Journal of Physical Chemistry C*. 2011, vol. 115, No. 45, pp. 22276–22285.

WANG, D.; ZHOU, F.; LIU, Y.; LIU, W. Synthesis and characterization of anatase TiO₂ nanotubes with uniform diameter from titanium powder. *Materials Letters*. 2008, vol. 62, No. 12–13, pp. 1819–1822.

WEI, M.; KONISHI, Y.; ARAKAWA, H. Synthesis and characterization of nanosheet-shaped titanium dioxide. *Journal of Materials Chemistry*. 2013, vol. 42, pp. 529–533.

XIAO, N.; LI, Z.; LIU, J.; GAO, Y. Effects of calcination temperature on the morphology, structure and photocatalytic activity of titanate nanotube thin films. *Thin Solid Films*. 2010, vol. 519, No. 1, pp. 541–8.

XIE, Z.B.; BLACKWOOD, D.J. Effects of anodization parameters on the formation of titania nanotubes in ethylene glycol. *Electrochimica Acta*. 2010, vol. 56, No. 2, pp. 905–912.

XU, C.; SONG, Y.; LU, L.; CHENG, C.; LIU, D.; FANG, X.; CHEN, X.; ZHU, X.; LI, D. Electrochemically hydrogenated TiO₂ nanotubes with improved photoelectrochemical water splitting performance. *Nanoscale research letters*. 2013, vol. 8, No. 1, pp. 391.

ZALESKA, A. Doped-TiO₂: A review. *Recent Patents on Engineering*. 2008, vol. 2, No. 3, pp. 157–164.

ZANELLA, R. Aplicación de los nanomateriales en catálisis. *Mundo Nano*. 2014, vol. 7, No. 12, pp. 66–82.

ZHANG, J.; LI, M.; FENG, Z.; CHEN, J.; LI, C. UV Raman Spectroscopic Study on TiO₂. I. Phase Transformation at the Surface and in the Bulk. *J Phys Chem B*. 2006, vol. 110, No. 2, pp. 927–935.

ZHANG, Q.; WANG, H.; FAN, X.; LV, F.; CHEN, S.; QUAN, X. Fabrication of TiO₂ nanofiber membranes by a simple dip-coating technique for water treatment. *Surface and Coatings Technology*. 2016, vol. 298, pp. 45–52.

ZHANG, S.; PENG, L.; CHEN, Q.; DU, G.; DAWSON, G.; ZHOU, W. Formation Mechanism of H₂Ti₃O₇. *PHYSICAL REVIEW LETTERS*. 2003, vol. 91, No. 25, pp. 256103.

ZHOU, X.; NGUYEN, N.T.; ÖZKAN, S.; SCHMUKI, P. Anodic TiO₂ nanotube layers: Why does self-organized growth occur - A mini review. *Electrochemistry Communications*. 2014, vol. 46, pp. 157–162.

ANEXOS

Anexo A

MONTAJE UTILIZADO PARA LA TÉCNICA DE DIP-COATING.

La siguiente imagen describe el montaje utilizado para la técnica de dip-coating.



Anexo B

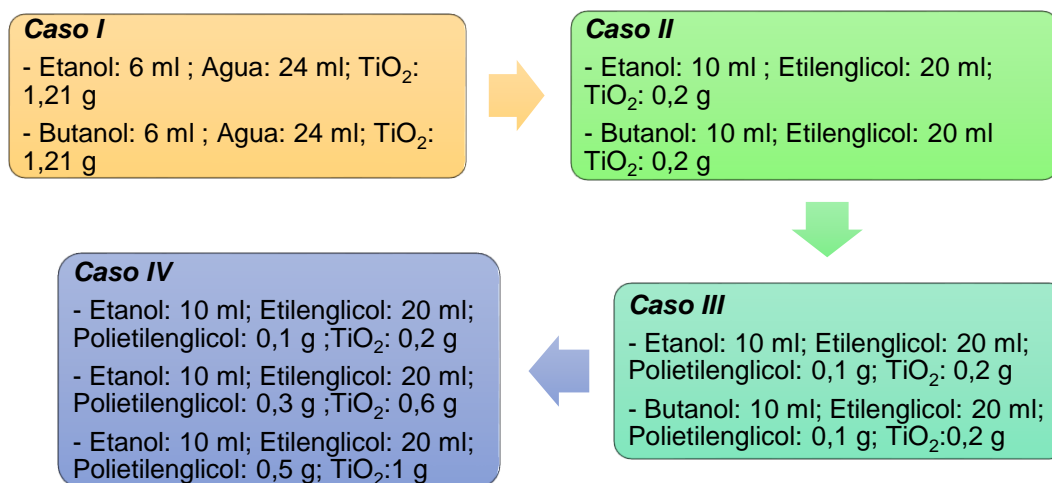
PRUEBAS PRELIMINARES PARA LA SUSPENSIÓN DE DIP-COATING

1. PRUEBAS PRELIMINARES CON TiO_2 COMERCIAL

Dado que se desea recubrir la lámina de titanio con un polvo ya sintetizado, la solución empleada debe contener solventes que puedan eliminarse mediante tratamientos térmico además de no interactuar químicamente con el TiO_2 . Por esta razón se estudiaron 4 casos, donde 11 suspensiones en total fueron evaluadas y utilizadas por su naturaleza química similar. Para estas pruebas se usó TiO_2 comercial (Merck, 98% anatasa) por su mayor disponibilidad comparado con los TNTs sintetizados.

En la siguiente figura (Figura AB1) se presenta el procedimiento utilizado para la selección de la lámina por el método dip-coating, en el cual se van descartando algunas pruebas a partir de técnicas cualitativas como la microscopía óptica y prueba de Scotch test.

Figura AB1. Esquema de casos para pruebas preliminares de dip coating



Caso I

Inicialmente se hizo una comparación de la suspensión con etanol y butanol, debido a que se encontró en la literatura que generalmente se emplea el etanol en solución [1]. No obstante, según Farrokhi et al., [2] en su estudio de la estabilidad de nanopartículas de titanio en diferentes alcoholes, dicen que la estabilidad de las suspensiones incrementa con el aumento del peso molecular de los alcoholes, siendo el butanol el más efectivo.

Caso II

Otra característica importante que debe tener la solución es que sea viscosa, para que se pueda mantener la muestra suspendida por mayor tiempo. Por consiguiente, a esta segunda prueba se agregó etilenglicol a las soluciones y así lograr un buen control sobre la composición de la película y la microestructura [3].

Caso III

En este caso se adicionó polietilenglicol a la suspensión, pues este polímero aumenta la viscosidad de la solución debido a los efectos de longitud de cadena y por lo tanto el espesor de la película aumenta, además éste posee una alta absorbancia óptica [3].

Caso IV

A partir de este caso se utilizó solamente etanol en la suspensión, ya que con el butanol no se observaba afinidad con los demás componentes de la suspensión. Luego de encontrar los componentes adecuados de la suspensión, se buscó la cantidad necesaria de TiO_2 y polietilenglicol que permitiera inmovilizar la mayor cantidad de TiO_2 sobre la lámina de Titanio. La relación que se utilizó de concentración TiO_2 : polímero fue 2:1 a las cantidades de: 0,2, 0,6 y 1 en gramos de TiO_2 y 0,1, 0,3 y 0,5 en gramos del polímero respectivamente.

a. Evaluación del número de ciclos

Después de escoger la mejor lámina del caso IV, se evaluó el número de ciclos a emplear. Los ciclos estudiados fueron 5, 7 y 10.

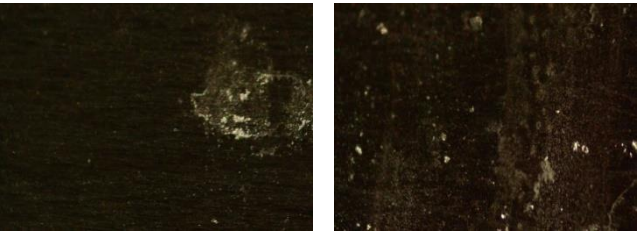
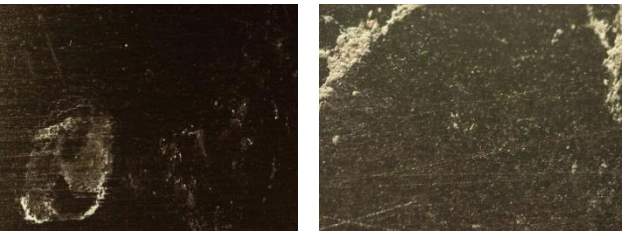
b. Inmovilización del TiO₂ sobre láminas de Titanio


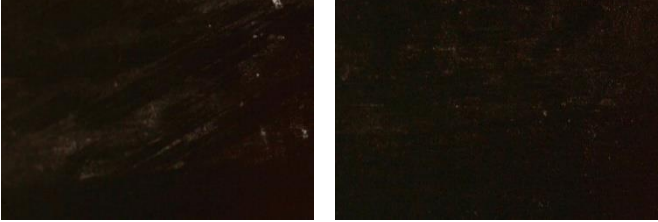
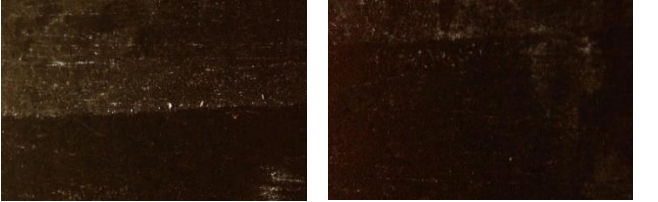

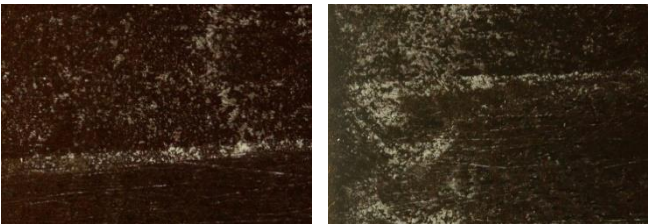
Se realiza el procedimiento reportado en la metodología. Luego, las muestras fueron calcinadas por 2 h a 400 °C, utilizando una rampa de calentamiento de 3,3 °C/min. Esto se realiza para eliminar impurezas y presencia de los solventes.

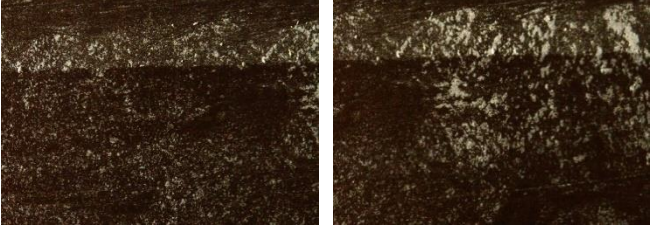

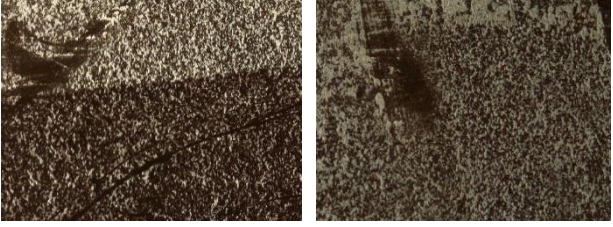
2. Resultados de las pruebas preliminares

En la siguiente tabla se muestran las imágenes de microscopía óptica de cada una de las suspensiones de los casos propuestos, antes y después de aplicar *Scotch test*.

Tabla 1. Prueba de *Scotch test* para pruebas preliminares de dip coating

Suspensión	Microscopía óptica
Butanol: 6 ml ; Agua: 24 ml; TiO ₂ : 1,21 g Caso I	
Etanol: 6 ml ; Agua: 24 ml; TiO ₂ : 1,21 g Caso I	

<p>Etanol: 10 ml ; Etilenglicol: 20 ml; TiO₂: 0,2 g</p> <p>Caso II</p>	
<p>Butanol: 10 ml ; Etilenglicol: 20 ml; TiO₂: 0,2 g</p> <p>Caso II</p>	
<p>Butanol: 10 ml; Etilenglicol: 20ml; Polietilenglicol: 0,1 g; TiO₂: 0,2 g</p> <p>Caso III</p>	
<p>Etanol: 10 ml; Etilenglicol: 20ml; Polietilenglicol: 0,1 g; TiO₂: 0,2 g</p> <p>Caso III y IV</p>	
<p>Etanol: 10 ml; Etilenglicol: 20ml; Polietilenglicol: 0,3 g ;TiO₂: 0,6 g</p> <p>Caso IV</p>	

<p>Etanol: 10 ml; Etilenglicol: 20ml; Polietilenglicol: 0,5 g ;TiO₂: 1 g</p> <p style="text-align: center;">Caso IV</p> <p style="text-align: center;"><u>5 ciclos</u></p>	
<p>Etanol: 10 ml; Etilenglicol: 20ml; Polietilenglicol: 0,5 g ;TiO₂: 1 g</p> <p style="text-align: center;"><u>7 ciclos</u></p>	
<p>Etanol: 10 ml; Etilenglicol: 20ml; Polietilenglicol: 0,5 g ;TiO₂: 1 g</p> <p style="text-align: center;"><u>10 ciclos</u></p>	

Para el caso I, se observa que la adherencia del TiO₂ comercial es casi nula para los dos alcoholes, por lo que se descartaron estas suspensiones y se procedió a probar con las del caso II. Los alcoholes utilizados se escogieron según un estudio realizado por Farrokhi et al. [2], quien observó que la estabilidad de las suspensiones incrementan con el incremento del tamaño molecular de los alcoholes, siendo el butanol el más estable y más viscoso. Sin embargo las nanopartículas de dióxido de titanio pueden difundirse más rápido y chocar con mayor frecuencia entre sí en las suspensiones con el orden de: metanol, etanol, isopropanol y butanol.

Respecto al caso II, se reemplazó el agua por etilenglicol, ya que se ha encontrado que el etilenglicol es un disolvente adecuado para formar nanotubos de hierro (NTs) finos y ordenados. Estos NTs están libres de ondulaciones, lo que también se ha observado en los nanotubos de TiO_2 preparados en condiciones de síntesis similares [4]. En este caso se observa, que a pesar de que hay mejor adherencia que en el caso I, la cantidad de nanotubos que quedan soportados no es suficiente para la aplicación que se necesitaba en este trabajo. Por esta razón se pasó al caso III, donde se utilizó polietilenglicol para ayudar a aumentar la viscosidad de la suspensión, pero a la vez actué en forma inerte y se pueda retirar en la calcinación (lo cual si se realiza ya que la temperatura de autoignición es 360°C). Además de tener en cuenta estas propiedades, en los polímeros es importante mirar el peso molecular, ya que a mayor peso molecular, los polímeros aumentan su hidrofobicidad [5]. Por lo que en este trabajo se utilizó polietilenglicol de 1450 g/mol, notándose que si ayudó en la adhesión del TiO_2 .

Además, al observar las imágenes del caso III, ya se puede notar una diferencia entre la suspensión preparada con etanol y con butanol. Descartándose la de butanol, porque en la lámina se depositó menor cantidad de fotocatalizador, lo que comprueba lo dicho por Farrokhi et al [2]. Esto también se debe a que el etanol, tiene mayor afinidad química con los demás componentes de la suspensión.

Una vez escogida la suspensión con etanol del caso III, se procedió a aumentar la cantidad de polímero, conservando la misma proporción polietilenglicol: TiO_2 en 1:2 para el caso IV. De lo cual se pudo observar que a mayor cantidad de polímero se puede obtener mejor adherencia, escogiéndose las siguientes condiciones: polietilenglicol: 0,5 g; TiO_2 : 1 g, con las que se definió la suspensión, para continuar con el estudio del número de ciclos.

En todos los casos anteriores se había trabajado un número constante de ciclos que eran 5. Encontrando los mejores componentes y composiciones de la solución, se aumentó el número de ciclos en 7 y 10, encontrándose que la lámina que retuvo

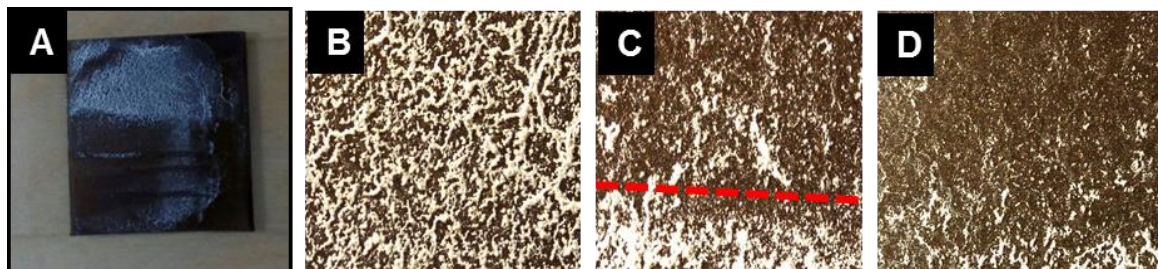
mayor cantidad de fotocatalizador después del scotch test fue la sometida a diez ciclos, como ya lo habían propuesto otros autores [6].

Finalmente la suspensión seleccionada para el estudio final con los nanotubos de titanato escogidos (TNTs-2) fue: Etanol: 10 ml; Etilenglicol: 20ml; Polietilenglicol: 0,5 g; TiO₂: 1 g y 10 ciclos.

Scotch Test

En la Figura AB2 se tiene la lamina con los nanotubos de titanatos soportados, una vez calcinados, en la cual se observa que a pesar del estudio realizado para encontrar la suspensión que mejoraba la adherencia, en el *scotch test* se retira gran parte del recubrimiento, por lo que la adherencia de los nanotubos de TiO₂ no es muy alta. Sin embargo como se realizaron bastantes ciclos (10 ciclos), en las imágenes C y D se ve que todavía queda presencia de polvo inmovilizado. Chen et al [7], inmovilizaron TiO₂ en acero inoxidable, para lo que encontraron que con más ciclos aumenta la degradación, ya que el espesor de la capa soportada es mayor y al tener más cantidad de fotocatalizador mejora la degradación.

Figura AB2. Nanotubos de titanio obtenidos por tratamiento hidrotérmico (TNTs-1) inmovilizados por *dip-coating*. A) Fotografía a escala real; B) Lámina antes de scotch test; C) División en la lámina hacia arriba después del scotch test y hacia abajo antes del scotch test; D) Sección donde se aplicó el scotch test



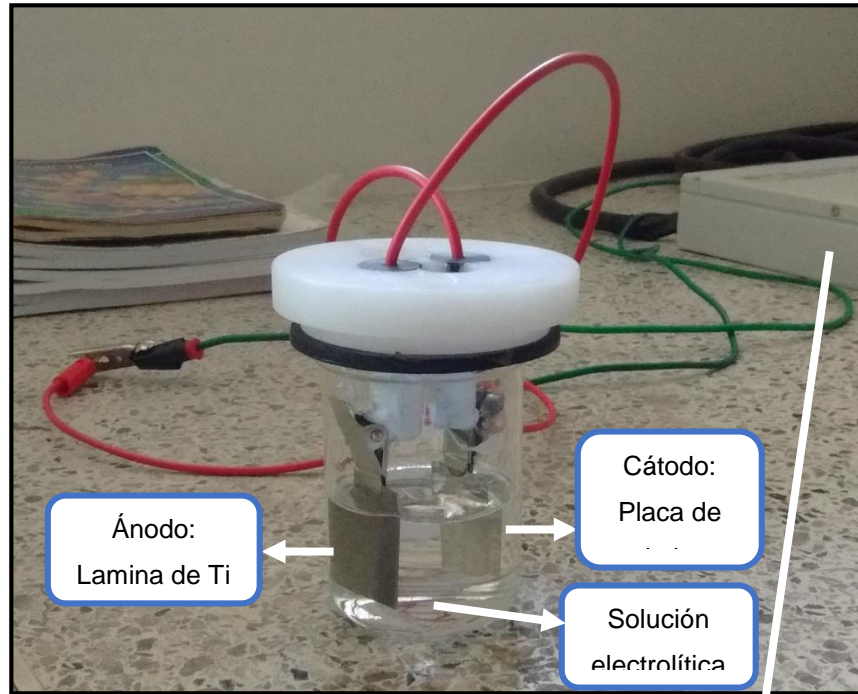
3. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] KAMINSKI, R.C.; PULCINELLI, S.H.; CRAIEVICH, A.F.; SANTILLI, C. V. Nanocrystalline anatase thin films prepared from redispersible sol – gel powders. 2005, vol. 25, pp. 2175–2180.
- [2] FARROKHI-RAD, M.; GHORBANI, M. Stability of titania nano-particles in different alcohols. 2012, vol. 38, pp. 3893–3900.
- [3] HALIN, D. Characterizations of Cuprous Oxide Thin Films Prepared by Sol-Gel Spin coating Technique with Different Additives for Photoelectrochemical Solar Cell. International Journal of Photoenergy. 2014, pp 6.
- [4] MOHAPATRA, S.K.; JOHN, S.E.; BANERJEE, S.; MISRA, M. Water Photooxidation by Smooth and Ultrathin γ -Fe₂O₃ Nanotube Arrays. 2009, No. 9, pp. 3048–3055.
- [5] NEGISHI, N.; TAKEUCHI, K.; IBUSUKI, T. Preparation of the TiO₂ Thin Film Photocatalyst by the Dip-Coating Process. 1998, vol. 694, pp. 691–694.
- [6] CARDOZO, J. Evaluación de la estabilidad y fotoactividad de S-TiO₂ soportado sobre mallas metálicas para la degradación del surfactante shell enordet O242 presente en aguas de producción de petróleo utilizando un reactor tubular y luz visible. Trabajo de investigación presentado como requisito para optar al título de Maestro en Ingeniería de Química. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, 2016. pp. 60-65.
- [7] CHEN, Y; DIONYSIOU, D. TiO₂ photocatalytic films on stainless steel: The role of Degussa P-25 in modified sol–gel methods. Applied Catalysis. 2006, vol. 62, pp. 255–264.

Anexo C

MONTAJE UTILIZADO PARA EL MÉTODO DE ANODIZADO.

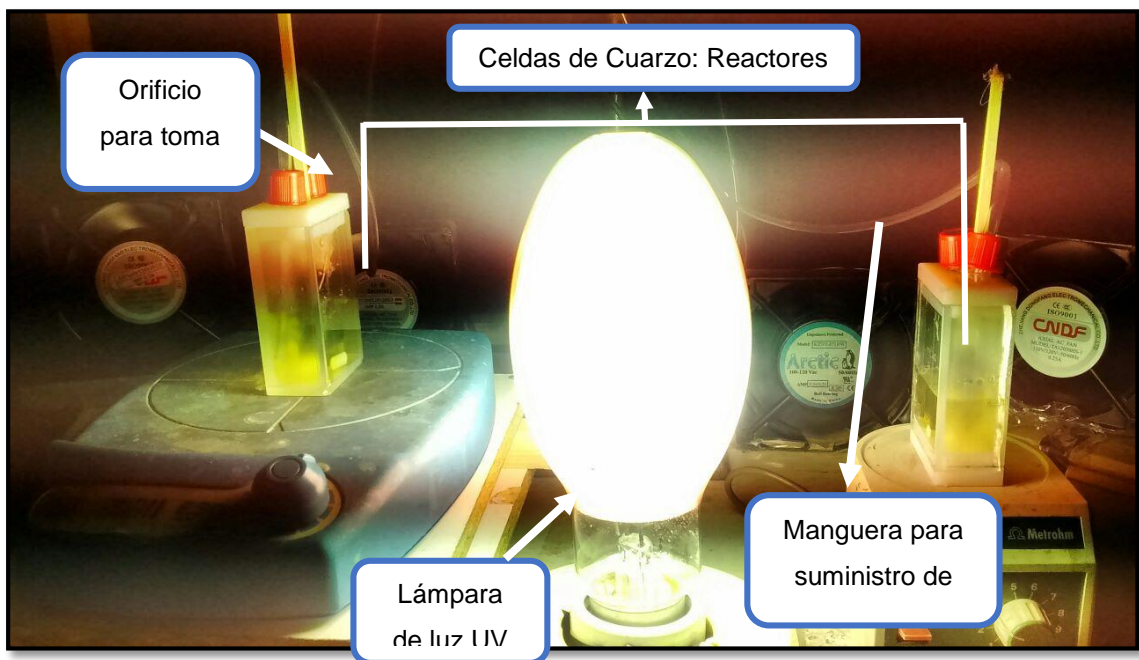
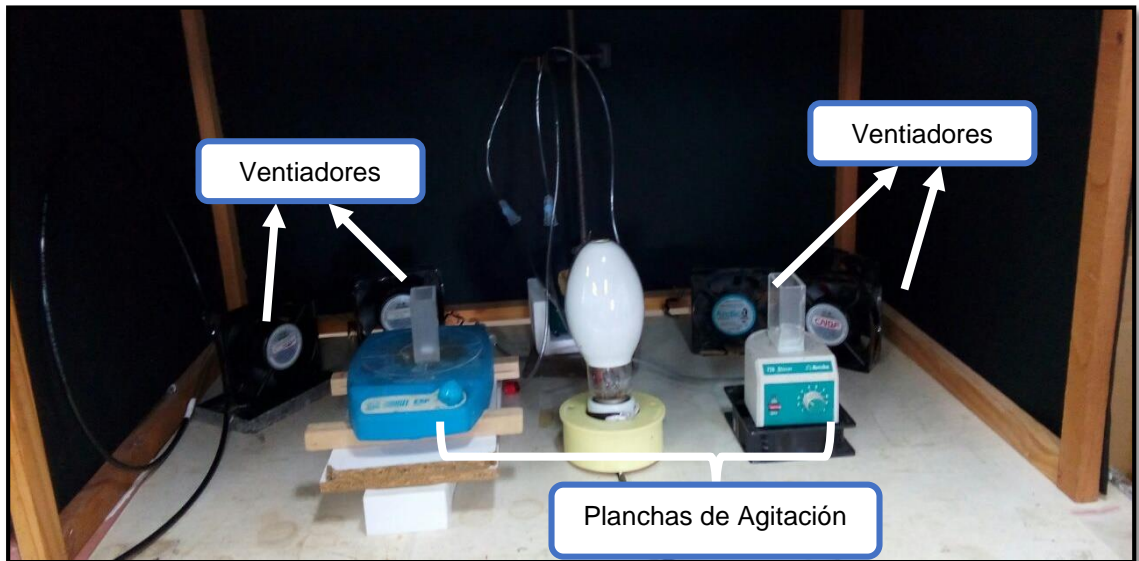
La siguiente imagen describe el montaje utilizado para el método de anodizado.



Anexo D

MONTAJE UTILIZADO PARA LA REACCIÓN FOTOCATALÍTICA.

La siguiente imagen describe el montaje utilizado para la reacción fotocatalítica.



Anexo E

CURVA DE CALIBRACIÓN DEL NARANJA DE METILO

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

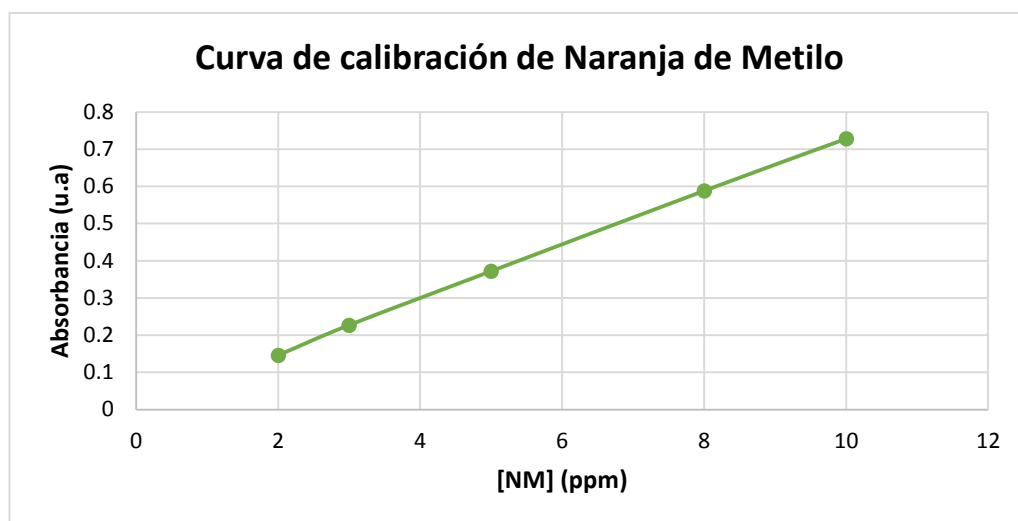
1. Se prepara una solución madre con 2,5 mg de NM y se afora con agua desionizada en un balón aforado de 100 ml. De esta forma se obtiene una solución de 25 ppm de NM, y se toma 3ml de esta solución para medir la absorción en el espectrofotómetro Genesys 10S UV-vis.
2. En el espectrofotómetro, antes de medir la absorbancia, se ingresa la longitud de onda máxima de absorción, la cual se tomó como 464nm según el trabajo realizado por Cañas [1] con el mismo colorante.
3. Luego la solución madre se empieza a diluir para obtener concentraciones de 10, 8, 5, 3, 2 ppm de NM y para cada una se toma una muestra que va a ser analizada en el espectrofotómetro. Los datos obtenidos fueron los siguientes:

Concentración de NM [ppm]	Absorbancia [u.a.]
2	0,146
3	0,227
5	0,372
8	0,588
10	0,728

4. Finalmente se construye la curva de calibración y se linealizó para hallar la ecuación que la representa.

$$[NM] = 0,0725 Abs + 0,0064$$

$$R^2 = 0,9997$$



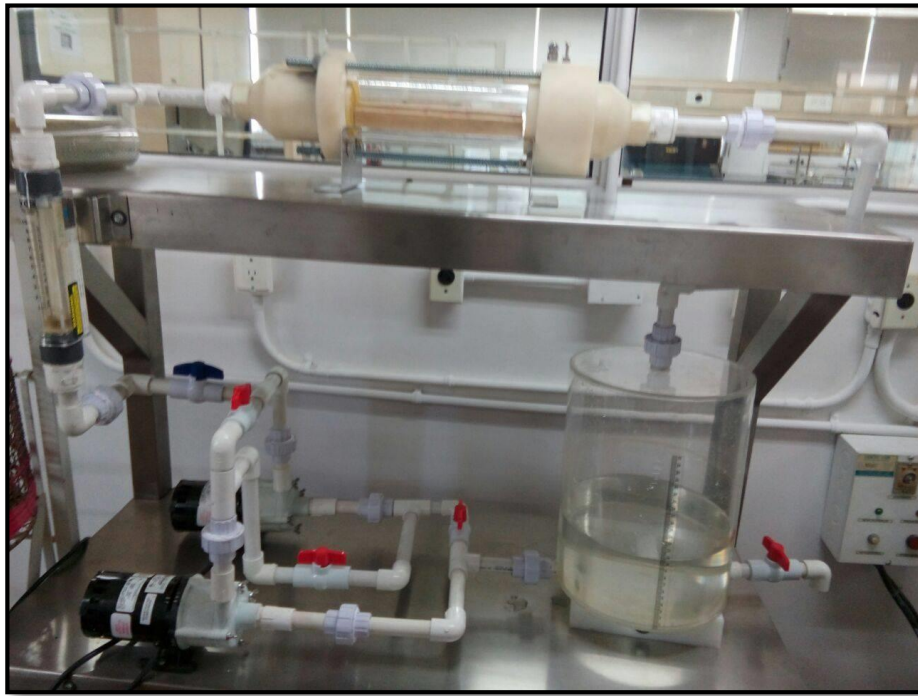
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICA

[1] D. CAÑAS, Evaluación de las capacidades fotocatalíticas de oxidación y reducción de concentrados de ilmenita obtenidos de arenas negras de barbacoas (Nariño). Trabajo de investigación presentado como requisito para optar al título de de Ingeniero Química. Bucaramanga. UIS, 2015. pp. 61

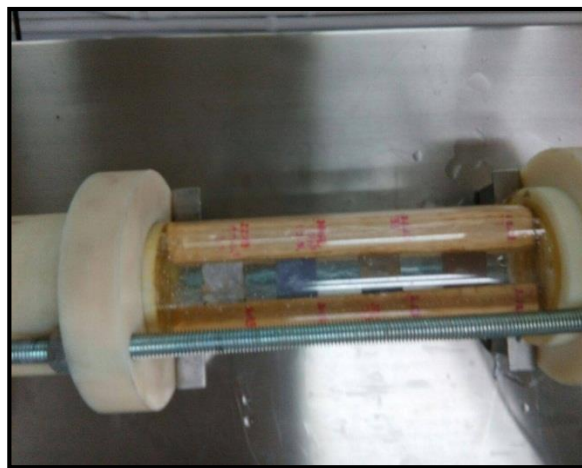
Anexo F

Montaje para la prueba de flujo continuo.

La siguiente imagen describe el montaje utilizado para la prueba de flujo continuo.



Disposición de las láminas en el montaje para la prueba de flujo



Anexo G

Gráficas de área superficial BET y Distribución de tamaño de poro.

Figura AG1. Isothermas de adsorción y desorción: TNTs-1 (1,6 g TiO₂ - 130°C); TNTs-2 (2,9 g TiO₂ - 130°C); TNTs-3 (1,6 g TiO₂ - 180°C); TNTs-4 (2,9 g TiO₂ - 180°C)

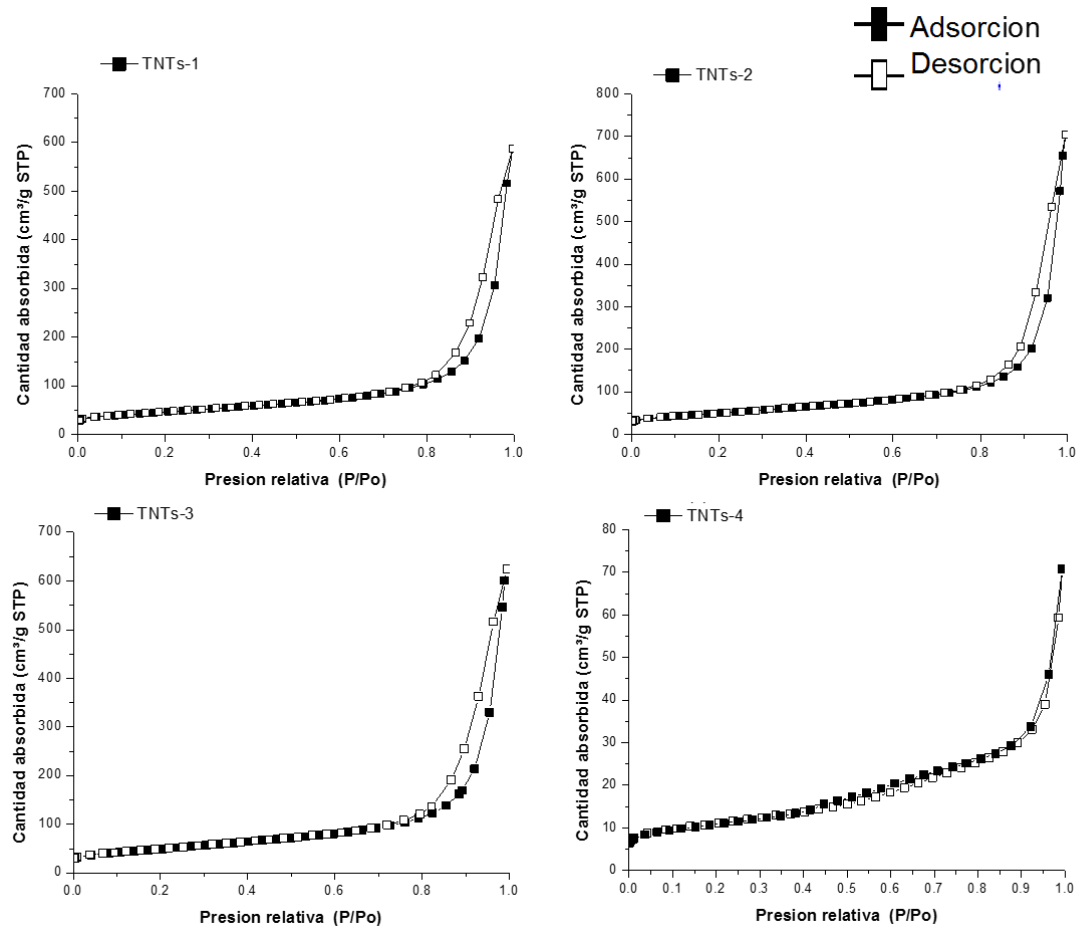
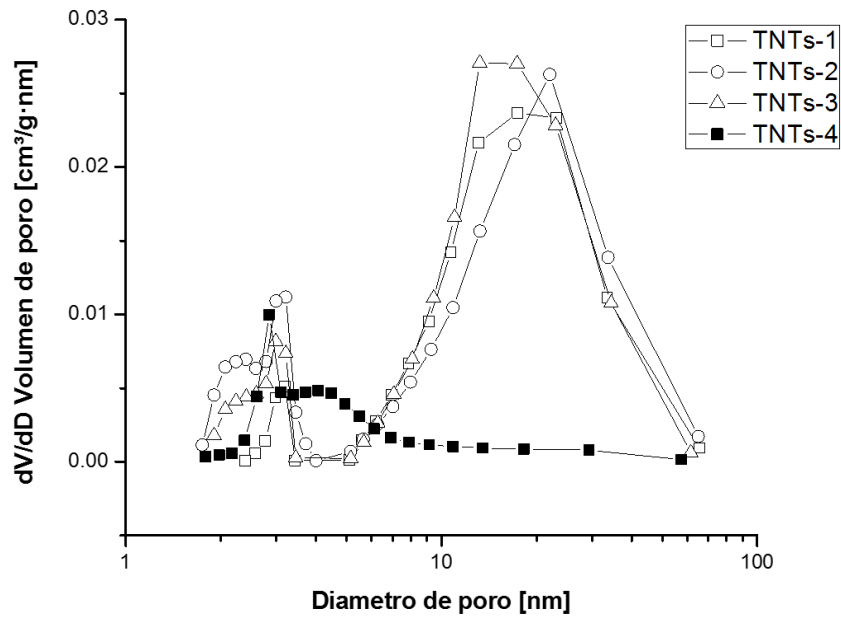


Figura AG2. Distribución de tamaño de poro de nanotubos de TiO₂



En la figura (AG.2) se muestra las curvas de distribución de tamaño de poros para las muestras obtenidas del diseño de experimentos de los nanotubos de titanio sintetizados por el tratamiento hidrotérmico. Se puede ver que los poros correspondientes para los TNTs 1,2 y 3 tienen valores máximos aproximados en 3, 15 y 22 nm, respectivamente, indicando que se encuentran dentro del rango de nanoestructuras mesoporosas [1] [2]. Mientras que para TNTs-4 el máximo se encuentra en 1,58 nm, ubicándose fuera del límite de los materiales mesoporosos. La mesoporosidad es importante en los materiales fotocatalíticos, porque permite la adsorción de las sustancias a degradar.

Algunos autores sugieren que los poros más pequeños corresponderían a los diámetros internos de los nanotubos mientras que los poros más grandes podrían atribuirse a los espacios que resultan en la agregación de las nanoestructuras 1D [3].

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] LÓPEZ, R. Caracterización de Medios Porosos y Procesos Percolativos y de Transporte. Argentina; 2004. pp. 33.

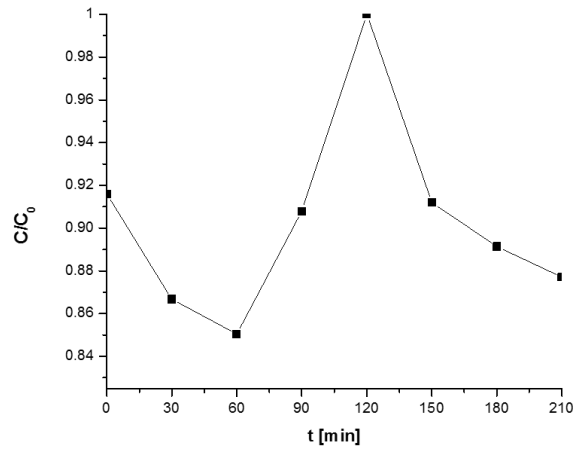
[2] THOMMES, M; KANEKO, K; NEIMARK, A; OLIVIER, J; RODRÍGUEZ, F; ROUQUEROL, J Y SING, K. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution. *Pure Appl Chem*. 2015, vol. 87, No. 10, pp. 1051–69.

[3] CABRERA, J. Nanoestructuras mesoporosas 1D de TiO₂ obtenidas por el método hidrotermal. *Revista de la sociedad química del Perú*. 2014, vol. 4, nº 80, pp. 262-268.

ANEXO H

PRUEBA DE FOTÓLISIS

Figura AH1. Prueba de Fotólisis.



En la prueba de fotólisis se puede observar (Figura H1) que en la primera hora se ve una reducción de la concentración del colorante, pero su comportamiento no es constante en las siguientes dos horas. Finalmente la concentración llegó aproximadamente a su punto inicial.

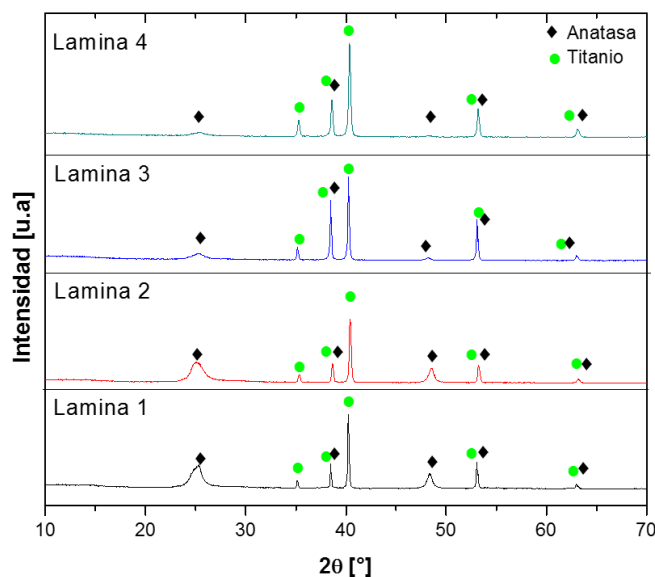
ANEXO I

PRUEBAS DE XRD Y SEM PARA EL MÉTODO HIDROTÉRMICO CON LÁMINAS DE TITANIO CON DIFERENTE ESPESOR.

A) PRUEBAS PRELIMINARES PARA EL MÉTODO HIDROTÉRMICO CON LÁMINAS DE TITANIO DE ESPESOR 0,25 MM COMO PRECURSOR

DRX

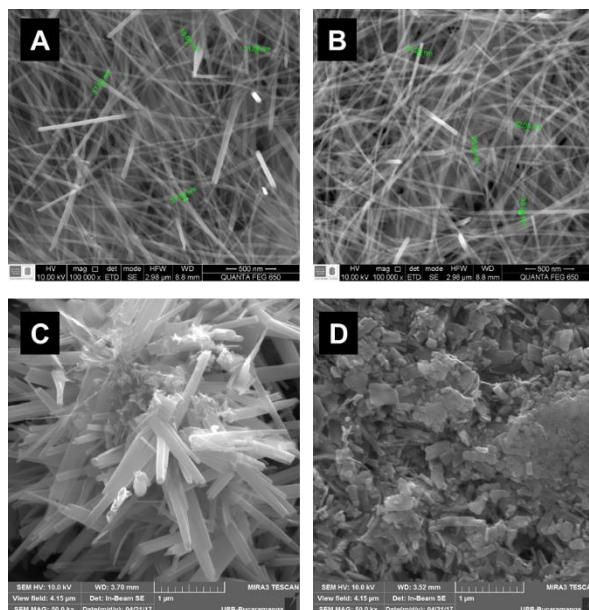
Figura AI1. Difractograma para TNTs con laminas de 2,5 mm de espesor. Lámina 1 (160 °C- 1 M NaOH); Lámina 2 (160 °C- 0.25 M NaOH); Lámina 3 (180 °C- 1M NaOH) y Lámina 4 (180°C – 0.25 M NaOH).



En los difractogramas (Figura AI1) se pueden observar que en las láminas 1 y 2, los picos característicos de la anatasa ($2\theta \sim 25,4^\circ$ y $48,1^\circ$) tienen mayor intensidad, deduciendo que al aumentar la temperatura, estos pueden ser más cristalinos. Además se puede ver que la concentración de NaOH no influye en la cristalinidad del material. En todas las muestras también se observa la reflexión de la superficie del soporte, mostrándose la fase titanio en los picos $2\theta \sim 35,2^\circ$, $38,5^\circ$, $40,2^\circ$, 53 y $63,1$.

SEM

Figura AI2. Micrografías para TNTs con laminas de 2,5 mm de espesor. A) Lámina 1 (160 °C- 1 M NaOH); B) Lámina 2 (160 °C- 0.25 M NaOH); C) Lámina 3 (180 °C- 1M NaOH) y D) Lámina 4 (180°C – 0.25 M NaOH).



Respecto a las micrografías también se observó (ver Figura AI2) que los TNTs sintetizadas a diferente temperatura cambian su morfología y para diferentes concentraciones no hay mayor variación en el tamaño de los tubos. En estas imágenes se evidencia que el aumento de la temperatura de síntesis, no permite la formación completa de los nanotubos, lo que ubica a las dos primeras láminas como las mejores según la morfología.

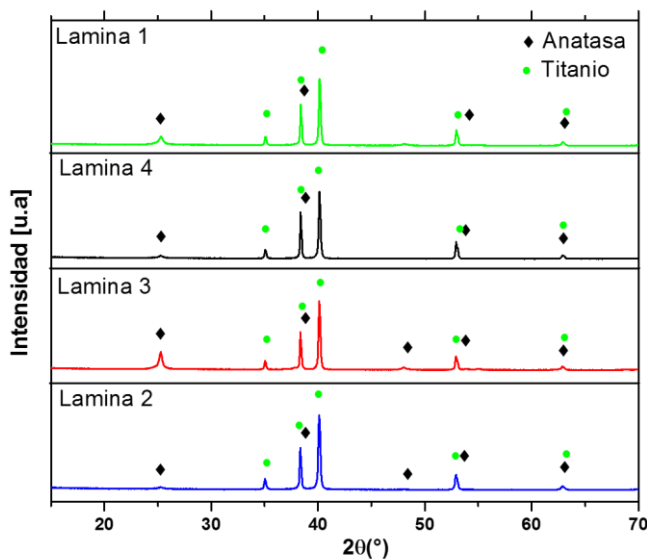
B) DISEÑO EXPERIMENTAL 2² CON LÁMINAS DE 0,89 MM DE ESPESOR.

XRD

En la figura (AI3) se presenta los difractogramas de los experimentos realizados para este método de síntesis, donde las variables correspondientes son la

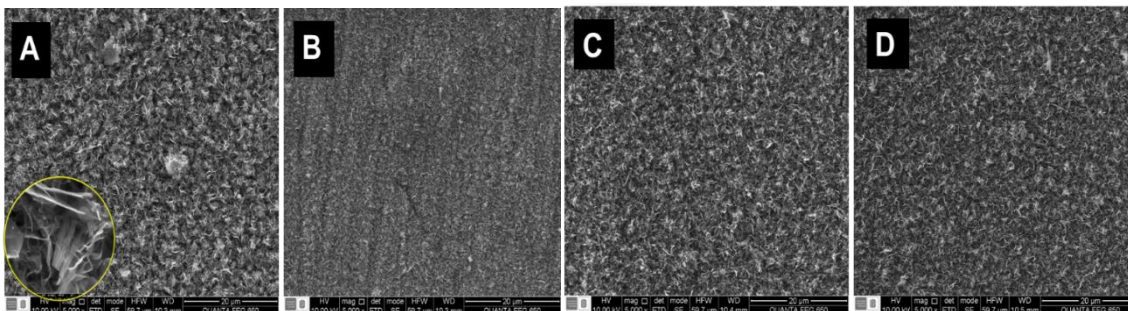
concentración de NaOH y temperatura de síntesis. En estos difractogramas se pueden identificar dos fases: anatasa y titanio. Esta última se asocia a la lámina de titanio sobre la cual se realizó la síntesis de los TNTs, en donde los picos representativos se encuentran en los valores $2\theta \sim 35,2^\circ, 38,5^\circ, 40,2^\circ, 53$ y $63,1^\circ$ identificados mediante la base de datos PDF-2 empleada en el software Crystallographica Search Math. Respecto a la fase anatasa los picos característicos están en las posiciones $2\theta \sim 25,4^\circ, 38,1^\circ, 48,1^\circ, 54^\circ, 55,1^\circ$ y $62,8$. En este caso en las láminas 2 y 4, la cristalinidad es escasa, por lo que se puede señalar que la concentración de NaOH influye en la transformación estructural [11]. De las cuatro láminas, la lámina 3 es la más apropiada respecto a cristalinidad debido a que presenta los picos con más intensidad en los valores de $2\theta \sim 25,4^\circ$ y $48,1^\circ$. Por lo tanto, este experimento contribuye en que es mejor sintetizar a 180°C .

Figura A13. Difractogramas de los TNTs obtenidos por el tratamiento hidrotérmico de láminas calcinadas a 400°C . Lámina 1 (160°C - 1 M NaOH); Lámina 2 (160°C - 0.25 M NaOH); Lámina 3 (180°C - 1M NaOH) y Lámina 4 (180°C – 0.25 M NaOH).



SEM

Figura AI4. Micrografías de los TNTs obtenidos por el tratamiento hidrotérmico de láminas calcinadas a 400°C. A) Lámina 1 (160 °C- 1 M NaOH); B) Lámina 2 (160 °C- 0.25 M NaOH); C) Lámina 3 (180 °C- 1M NaOH) y D) Lámina 4 (180°C – 0.25 M NaOH).



Respecto al primer diseño experimental se observó (ver Figura AI4) que las nanoestructuras resultantes fueron nanohojas y no nanotubos. Sin embargo esto no era lo esperado, puesto que en pruebas preliminares sí se había logrado formar nanotubos sobre láminas con espesor de 0.25 mm, mientras que las láminas utilizadas para el punto de comparación fueron de 0.89 mm (ver Figura AI2). Lo que indica que el espesor del material es una variable influyente, debido a que esta era la única diferencia entre las dos láminas, teniendo estas una composición 99,7% de titanio.