

**SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE
NANOTUBOS DE TIO₂ EN FASE ANATASA OBTENIDOS MEDIANTE EL
TRATAMIENTO TÉRMICO DE NANOTUBOS DE TITANATO**

RICARDO GRANDAS VARGAS

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2013

**SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE
NANOTUBOS DE TIO₂ ANATASA OBTENIDOS MEDIANTE EL TRATAMIENTO
TÉRMICO DE NANOTUBOS DE TITANATO**

RICARDO GRANDAS VARGAS

**TRABAJO DE INVESTIGACIÓN PRESENTADO COMO REQUISITO PARA
OPTAR POR EL TÍTULO DE INGENIERO QUÍMICO**

DIRECTORES:

PHD. GILLES HENRI GAUTHIER

PHD. KLAUS KRAMBROCK

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2013

Dedicado a:

Primeramente a Dios, quien es mi guía y compañero, el que está en las buenas y en las malas y el que me da fuerzas para cumplir mis sueños.

A mi papaseñor que desde el cielo cuida de mí y de toda mi ejemplar familia que junto con mi nona formaron y sacaron adelante.

A mi mamá Salvadora, quien siempre está y estará conmigo en mis aventuras apoyándome y velando porque no me falte nunca nada. Una mamá que fue padre a la vez y cuya tarea ha sido impecable.

AGRADECIMIENTOS

A mi mamá y a todos los miembros de mi familia que siempre estuvieron para apoyarme cuando lo necesité. Por la confianza depositada en mí y por todos los momentos.

Al profesor Gilles por la confianza depositada, permitiéndome realizar la pasantía de investigación y por siempre estar dispuesto a ayudar.

Al Profesor Klaus y a todo el equipo del Laboratorio de Resonancia Paramagnética Electrónica de la Universidad Federal de Minas Gerais UFMG, por haberme recibido con los brazos abiertos, por ayudarme en todo lo que necesité en mi pasantía y ante todo, por todo lo que aprendí de ustedes. A Daniele y Fábio por toda la ayuda brindada en las medidas y en el entrenamiento, a los demás técnicos y personal que colaboró en la realización de este proyecto, especialmente al Laboratorio de Cristalografía por las medidas de DRX.

Agradecimiento especial a la dirección de relaciones exteriores de la Universidad Industrial de Santander y a la de la UFMG por colaborarme en todos los trámites relacionados con mi intercambio.

A todos mis amigos, compañeros con los que sé que siempre podré contar. A Pao y a Samy por vivir conmigo una de las mejores experiencias, a Carlos, Maleja, Alexis, Johana, Mabel y Nidia por ser los mejores compañeros de trabajo, de diversión y ante todo, amigos.

A Guilherme y Cynthia por todos los momentos de diversión vividos durante mis estadía en Brasil.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	11
1. PARTE EXPERIMENTAL	17
1.1 SÍNTESIS DE PRECURSORES.	17
1.2 CAMBIO PROTÓNICO DE LOS NANOTUBOS DE TITANATO.	18
1.3 TRANSFORMACIÓN DE FASE	18
1.3.1 Efecto del contenido de sodio	19
1.4 CARACTERIZACIÓN	19
1.5 IDENTIFICACIÓN DE RADICALES	20
1.6 ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA	21
2. RESULTADOS	22
2.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X	22
2.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN.	26
2.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)	28
2.4 ÁREA SUPERFICIAL	30
2.5 TERMOGRAVIMETRIA.	33
2.6 RESONANCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA	35
2.7 PRUEBAS FOTO CATALÍTICAS	37
3. CONCLUSIONES	40
4. RECOMENDACIONES	41
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	42
BIBLIOGRAFIA	51

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Metodología empleada	17
Figura 2. Difractogramas de RX de la muestra de titanato H-TNT sin tratamiento térmico	22
Figura 3. Difractogramas de RX las muestras de H-TNT calcinadas entre 150 y 600°C	24
Figura 4. Difractogramas de RX de las muestras de Na-TNT calcinadas entre 150 y 500°C.	25
Figura 5. Espectros Raman de las muestras de titanato de hidrógeno tratadas térmicamente entre 200 y 500°C.	26
Figura 6. Espectros Raman de los nanotubos de titanato de sodio calcinados entre 200 y 500°C.	27
Figura 7. Imágenes obtenidas por MEB de los titanatos de hidrógeno sin tratar (A y B) y calcinados a 400°C (C y D).	29
Figura 8. Isotermas de adsorción y desorción de nitrógeno de las muestras titanato de hidrogeno calcinadas a (a) 200 y (b) 400°C.	31
Figura 9. Distribución de tamaño de poro BJH (dv/dD) de las muestras de titanato de hidrógeno calcinadas a (a) 200°C y (b) 40°C.	33
Figura 10. TGA de las muestra de H-TNT sin tratar.	34
Figura 11. Espectros de EPR en la oscuridad y luego de 30 minutos de radiación UV para las muestras de titanatos de hidrógeno calcinadas a 400 y 500°C, en comparación al material P25.	36
Figura 12. Generación de radicales en el material TiO ₂ [2].	37
Figura 13 Degradación fotocatalítica del colorante R6G bajo luz UV (a) adsorción en ausencia de luz UV, (b) fotodegradación.	38

RESUMEN

TÍTULO: SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE NANOTUBOS DE TiO₂ ANATASA OBTENIDOS MEDIANTE EL TRATAMIENTO TÉRMICO DE NANOTUBOS DE TITANATO

AUTOR: RICARDO GRANDAS VARGAS**

PALABRAS CLAVE: Fotocatálisis, Dióxido de Titanio, Nanotubos de Titanato, Síntesis hidrotermal.

DESCRIPCIÓN: muestras de nanotubos de titanato, obtenidos por el método hidrotermal, fueron sometidas a calcinación durante dos horas a varias temperaturas con el fin de obtener dióxido de titanio en la fase Anatasa con alta área superficial. El efecto del tratamiento térmico en la morfología, microestructura y fase cristalina del material fue estudiado usando las técnicas de microscopía electrónica de barrido, difracción de rayos X, espectroscopia Raman y adsorción de Nitrógeno. La influencia del cambio protónico del material precursor en la formación de la fase Anatasa fue estudiada realizando el mismo tratamiento térmico a muestras de nanotubos lavados con una solución acuosa de Ácido Clorhídrico. Por otra parte, la actividad fotocatalítica del material obtenido fue estudiada mediante la degradación del colorante rodamina 6G bajo luz UV y las especies radicales presentes en la muestras fueron identificadas mediante resonancia paramagnética electrónica. Aunque se observó la formación de Anatasa a temperaturas encima de 400°C, pérdidas de la morfología tubular también fueron observadas; sin embargo, el área superficial del material obtenido fue mayor que la del material de referencia P25. La actividad fotocatalítica de los nanotubos obtenidos luego del tratamiento térmico fue inferior a la mostrada por el material comercial P25 de referencia. Lo anterior se debe a la baja cristalinidad alcanzada en el tratamiento térmico que minimiza el rendimiento del material en la fotocatalisis. La presencia de sodio en el nanotubo retarda la formación de Anatasa ya que evita la deshidratación.

* Proyecto de grado.

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Directores: PhD. Gilles Henri Gauthier, PhD. Klaus Krambrock.

ABSTRACT

TITLE: SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF TiO₂ ANATASE NANOTUBES OBTAINED BY THERMAL TREATMENT OF TITANATE NANOTUBES*

AUTHOR: RICARDO GRANDAS VARGAS**

KAY WORDS: Photocatalysis, Titanium Dioxide, Titanate Nanotubes, Hydrothermal Method.

DESCRIPTION: several samples of titanate nanotubes obtained by hydrothermal method were calcined for two hours at different temperatures looking to get titanium dioxide in the Anatase phase with high surface area. The effect of the thermal treatment on the morphology, microstructure and crystalline phase of the material was studied using- Scanning Electron Microscopy (SEM), Xray diffraction, Raman Spectroscopy and Nitrogen Adsorption. The Influence of proton replacement within the precursor material on the Anatase formation was studied applying the same thermal treatment to samples of titanate nanotubes washed with an aqueous Hydrochloric Acid solution. On the other hand, the photocatalytic activity was studied by degradation of 6G Rodamine under UV light and the radical species were identified by Electron Paramagnetic Resonance (EPR). Although Anatase formation was observed above 400 °C, the loss of tubular morphology was also observed. Nevertheless, the surface area was higher than P25 material. The photocatalytic activity of Anatase nanotubes obtained after thermal treatment was lower than commercial P25 used as reference; this could be result of the low cristallinity reached by the samples. The presence of sodium delays anatase formation as it prevents the nanotube dehydration. The photocatalytic activity of Anatase nanotubes obtained after thermal treatment was lower than commercial P25 used as reference; this could be result of the low cristallinity reached by the samples. The presence of sodium delays anatase formation as it prevents the nanotube dehydration.

* Thesis

** Faculty of Engineering Physic-chemical. School of Chemical Engineering. Directores: PhD. Gilles Henri Gauthier, PhD. Klaus Krambrock.

INTRODUCCIÓN

Dentro de los materiales semiconductores, el dióxido de titanio ha sido uno de los materiales fotocatalíticos más investigados. Sus increíbles propiedades lo han hecho protagonista de cientos de artículos y publicaciones científicas en un corto periodo de tiempo [1]. Desde el descubrimiento de esas propiedades, el óxido TiO_2 se ha usado en diversas aplicaciones derivadas de las reacciones fotocatalíticas que ocurren en su superficie, especialmente en la remediación ambiental y en la fabricación de superficies autolimpiantes [2].

Además de usarse en la eliminación de contaminantes del aire y del agua [3, 4, 5], sensores para gases [6], el óxido de titanio se aplica en la producción de energía mediante la descomposición fotoinducida del agua, produciendo hidrógeno y oxígeno. Este fenómeno fue descubierto y publicado por *Fujishima et al.* en 1972 [7] marcando el inicio de las investigaciones del poder oxidativo del óxido TiO_2 excitado. Otras aplicaciones de este material son la fabricación de pigmentos, debido a su alto índice de refracción [8] y su uso como material base en la fabricación de protectores solares.

La fotocatalisis en semiconductores abarca una amplia gama de materiales como ZrO_2 , Si, CeO_2 pero sin duda alguna el óxido TiO_2 es uno de los más apropiados para este proceso debido a su bajo costo, poco impacto ambiental, su no toxicidad y, lo más importante, su baja energía de brecha de 3,2 eV que lo hacen sensible a la luz UV [9]. La fotocatalisis es un proceso que involucra varias etapas, la primera de ellas consiste en la absorción de energía proveniente de los fotones de energía igual o superior a la energía de brecha del material, causando la generación de un

par electrón hueco su superficie; el electrón es promovido a la banda de conducción y el hueco a la banda de valencia [10].

Después de generar el electrón y el hueco, estos pueden recombinarse o ser atrapados y reaccionar con especies adsorbidas produciendo radicales libres. Los huecos se difunden a la superficie donde reaccionan con moléculas de agua generando radicales hidroxilo. Los electrones, por su parte, reaccionan con el oxígeno presente en el aire, produciendo aniones O_2^-

Además de las reacciones de óxido-reducción del par generado, algunos electrones quedan atrapados reaccionando con el mismo TiO_2 y debilitando su red cristalina [11].

El dióxido de titanio se encuentra presente en tres fases cristalinas diferentes: el rutilo, que es la más estable a temperaturas elevadas; la brookita, estable a altas presiones y la Anatasa, que ha sido la más estudiada, y que se puede obtener a temperaturas más bajas. La estructura anatasa de TiO_2 , que posee simetría tetragonal, está formado por un átomo de Ti^{4+} rodeado por 6 iones de O^{2-} , siendo que cada átomo de O pertenece a 3 octaedros resultando en una celda unitaria que contiene 4 TiO_2 [12].

Sin embargo, el material puede presentar diferentes tipos de defectos que producen cambios en sus propiedades, aumentado por ejemplo su sensibilidad a la luz visible. Defectos intrínsecos como las vacancias de oxígeno y titanio intersticial son producidos cuando el material es sometido a tratamientos térmicos reductores a altas temperaturas, a 1000 K se observa la formación de las vacancias de oxígeno en su superficie donde poseen mayor estabilidad y crean un “*gap*” con energía alrededor de 1 eV debajo de la banda de conducción [13,14].

En lo que respecta a los defectos extrínsecos, estos son agregados mediante el dopaje del TiO_2 con metales y no metales con el objetivo principal de reducir la energía de brecha, buscando aumentar la actividad del TiO_2 bajo la luz visible. Llevar a cabo procesos fotocatalíticos a gran escala involucra un gasto de energía muy grande derivado del uso de luz UV artificial ya que de la luz proveniente del sol, solo 4 a 5% corresponden a longitudes de onda de este tipo, convirtiéndose este hecho en la principal desventaja del material.

Diversos elementos han sido usados como dopantes de TiO_2 : metales de transición como el hierro, el vanadio y no metales como el nitrógeno y el carbono han sido reportados en la literatura. Wu et al. [15] reportaron el dopaje de TiO_2 con vanadio usando algunas modificaciones del método sol-gel produciendo una ampliación del espectro de absorción del material para longitudes de onda del espectro visible. De esta forma, los autores lograron una mayor actividad fotocatalítica en la degradación de colorantes bajo luz visible.

Por su parte, Zhu et al. produjeron un fotocatalizador que consistía en TiO_2 dopado con hierro usando FeCl_3 como fuente del metal; el material producido por los autores presentó una mayor actividad fotocatalítica que el óxido de titanio puro en la degradación de colorantes orgánicos en medio acuoso bajo luz visible y luz UV [16]. Respecto a los no metales, el material TiO_2 fue dopado con N por Sato et al. [17] permitiendo obtener una actividad fotocatalítica en la oxidación del monóxido de carbono mayor que el material sin dopar.

Además de los elementos mencionados anteriormente el material TiO_2 ha sido dopado con otros elementos como el azufre [18, 19] o el carbono [20, 21, 22], obteniendo resultados similares a cuando este fue dopado con N. En el caso de los metales, la respuesta en el espectro visible puede ser explicada mediante la creación de un nuevo nivel de energía en la banda del TiO_2 causada por la dispersión de nanopartículas del metal en la estructura de este mientras que, en el

caso de los no metales, esta se puede explicar por el estrechamiento de la banda producto de la formación de híbridos entre el nivel 2p del oxígeno del TiO_2 con el nivel 2p por ejemplo del nitrógeno [23].

El dopaje ha permitido resolver hasta cierto punto la desventaja de usar luz UV, sin embargo este no es el único factor que puede afectar el rendimiento de un semiconductor como el dióxido de titanio en los procesos fotocatalíticos. Factores como el área superficial, el volumen de poro, la cristalinidad, la intensidad y distribución de la luz y el control de la recombinación de cargas deben manipularse con el fin de buscar mejoras [24]. Aunque dopar resulta atractivo, el hecho de introducir no metales y metales

dentro del TiO_2 contribuye con la recombinación de cargas; Fan et al. [25] propusieron un híbrido del tipo $\text{Pt/C-TiO}_2/\text{PtCl}_4$ en el que el carbono contribuía con la respuesta a la luz visible y el platino con el impedimento de recombinación. Después de generados los electrones, estos pasan a la superficie donde son capturados por el metal.

La cantidad de luz recibida y la distribución de esta fueron abordadas por Fabiano et al.[26], quienes propusieron un fotocatalizador con capacidad para flotar resultado de la mezcla de TiO_2 con polímeros de baja densidad. Este material maximiza la relación iluminación/luz utilizada, sin alterar la estructura original del material soportado. Otro trabajo similar realizado por Xiwang et al. [27] consistía en una membrana de espesor uniforme y con una actividad similar al material P25 comercial, pero que podía adquirir diferentes formas gracias a su flexibilidad.

El interés por nano estructuras con mayor área superficial ha permitido que en la actualidad existan monocristales, cintas, tubos TiO_2 [28]. Desde que Kasuga et al. [29] propusieron la síntesis de nanotubos de titanato por el método hidrotermal,

estos han llamado la atención de diversos autores. Características como su área superficial, que está en el orden de los cientos de metros cuadrados por gramo, su mesoporosidad y capacidad de adsorción han hecho que este material sea usado como soporte para catalizadores [30], adsorción de colorantes [31], oxidación de compuestos [32], entre otras. La síntesis de estos nanotubos comprende un método químico en el que un polvo de TiO_2 en la fase Anatasa mezclado con una solución de hidróxido de sodio es sometido a 130°C en una autoclave por 24 horas [29]. Durante esta síntesis, parámetros como la temperatura afectan el material resultante. Chung-Kung et al. [33] realizaron la síntesis de nanotubos por el método hidrotermal, encontrando que hasta los 160°C no se presentaba ninguna modificación de la estructura de los nanotubos, pero encima de esta temperatura los difractogramas de rayos X mostraron la existencia de una estructura Anatasa. Además, encontraron que el área superficial disminuye con un aumento en la temperatura de síntesis debido a la reducción en el espaciamiento interlaminar causado por la temperatura.

El material obtenido durante esta síntesis consiste en estructuras laminares hidratadas del tipo $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, donde n es el grado de hidratación, que permiten ser convertidas fácilmente en un tri-titanato de hidrógeno $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ o en un mixto de fórmula $\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_3\text{O}_7$. Lo anterior se logra mediante la dispersión del polvo de titanato de sodio en una solución acuosa de ácido clorhídrico con posteriores lavados con agua deionizada. El cambio protónico provoca cambios en la morfología, en la estructura y en la actividad fotocatalítica [34,35].

La principal desventaja de estas nanoestructuras es la ausencia de actividad fotocatalítica debido a la energía de banda prohibida del material [36]. Con el objetivo de agregar actividad fotocatalítica a los nanotubos de titanato, se han estudiado diversos métodos entre los que se destacan el dopaje, modificaciones en la superficie y tratamientos térmicos.

Xiaoxia et al. [37] doparon nanotubos de titanato con nitrógeno y los recubrieron con nanopartículas de plata mediante la fotoreducción de este metal. Además de un aumento de la cristalinidad del material, el dopaje produjo una modificación en el espectro de absorción, permitiendo que la muestra absorbiera en la región visible; las partículas de plata, cargadas en la superficie, aumentaron la actividad fotocatalítica gracias al efecto de resonancia plasmónica.

Un trabajo con la misma finalidad fue presentando por Soonhyun et al. [38] quienes realizaron tratamiento de fosforación y fluorización a nanotubos de titanato producidos por el método hidrotermal. Con el tratamiento, la fase cristalina cambió, aparecieron nanopartículas esféricas y la actividad fotocatalítica aumento drásticamente, producto de la aparición de la fase Anatasa con alta área superficial.

Mediante la oxidación de propileno con muestras de titanato calcinadas a diferentes temperaturas, Zhang et al. [39] encontraron que la muestra calcinada a 500°C presentaba la mayor actividad fotocatalítica y que, al aumentar la temperatura, se perdía la morfología tubular.

Teniendo en cuenta lo anterior, el objetivo del presente trabajo fue la producción de nanotubos de Anatasa mediante el tratamiento térmico de nanotubos de Titanato, estudiando los factores que afectan la transformación de fase y los cambios que esta produce en el material precursor, resultando en un material fotocatalítico de alta área superficial. Este tema, al contrario del problema de como reducir la brecha del TiO_2 o de limitar la recombinación de cargas, ha sido poco abordado en la literatura. Lo anterior permitiría obtener un fotocatalizador con mejores propiedades que el material TiO_2 convencional.

1. PARTE EXPERIMENTAL

En la Figura 1 se muestra el esquema de la metodología empleada

Figura 1. Metodología empleada



Fuente: autor

1.1 SÍNTESIS DE PRECURSORES.

Como punto de partida para la preparación de nanotubos de Anatasa, fueron producidos nanotubos de titanato. Para tal fin, fue seguido el método hidrotermal propuesto por Kasuga et al. [29]: 0,8 g de dióxido de titanio en la fase Anatasa (Sigma-Aldrich, pureza mínima de 99,5%) fueron mezclados con 150 mL de una solución acuosa de hidróxido de sodio (Cromoline, pureza mínima de 98,5%) de concentración 10 M. La mezcla fue sometida a agitación magnética durante 10 minutos y, posteriormente, llevada a un recipiente de teflón que fue introducido en una autoclave de acero inoxidable que permaneció a 130°C durante 24 horas.

Después de completadas las 24 horas, la autoclave fue retirada de la estufa y enfriada hasta la temperatura ambiente mediante un flujo externo de agua. El precipitado resultante, que hasta el momento presenta formula general $\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, fue dividido en tubos plásticos, centrifugado y lavado repetidamente con agua deionizada descartando el sobrenadante en cada lavado hasta alcanzar

un pH de aproximadamente 10. Alcanzado dicho pH, la muestra fue llevada a una estufa donde se mantuvo a 80°C durante aproximadamente 18 horas. Al término del secado la muestra fue levemente macerada.

1.2 CAMBIO PROTÓNICO DE LOS NANOTUBOS DE TITANATO.

Con el fin de aumentar el área superficial del material se realizó un cambio protónico de iones de sodio (Na^+) por iones de hidrógeno (H^+). Este cambio fue realizado mediante la dispersión del material obtenido en la etapa anterior de secado en una solución de ácido clorhídrico (Vetec Química, 32%) con una concentración 0,1 M bajo agitación magnética hasta alcanzar un pH de aproximadamente 1 que garantizó un cambio de cerca del 100% de los iones de sodio por los de hidrógeno. Después de 15 minutos bajo agitación, la mezcla resultante fue nuevamente centrifugada y lavada con agua deionizada hasta que el pH alcanzara un valor de 7. Para terminar, la muestra fue secada a 80°C por 1 día y levemente macerada.

1.3 TRANSFORMACIÓN DE FASE

Para observar la transformación de fase de los nanotubos de titanato hacia la estructura Anatasa, estos fueron sometidos a un tratamiento térmico en atmósfera oxidante durante 2 horas. Muestras de 50 mg fueron colocadas en recipientes de cerámica y seguidamente introducidas en un tubo de cuarzo rodeado por resistencias eléctricas donde se calcinaron a temperaturas entre 150 y 550°C con un aumento de muestra a muestra de 50°C. La rampa de temperatura utilizada fue de 2°C/min. Después de terminadas las 2 horas de calcinación, las muestras fueron enfriadas a temperatura ambiente, guardadas y etiquetadas.

1.3.1 Efecto del contenido de sodio Algunas muestras de titanato sin cambio de protones fueron sometidas a un tratamiento térmico. La calcinación fue realizada del mismo modo que se hizo para los titanatos de hidrógeno, es decir en un rango de temperatura de calcinación entre 150 y 500°C.

1.4 CARACTERIZACIÓN

Las muestras calcinadas fueron caracterizadas usando diferentes técnicas. Para observar la transición de fase de los nanotubos, se usaron las técnicas de Difracción de rayos X y Espectroscopia Raman. En la primera de ellas se usó un difractómetro Rigaku Geigerflex con una barrido de ángulo 2θ de 5 a 90° y fueron usadas las líneas $K\alpha_{1, 2}$ (1,5406 y 1,5443 Å) de un ánodo de cobre; para la segunda técnica, las muestras fueron dispersadas sobre placas de Petri y medidas en el rango de 100 a 950 nm empleando un espectrómetro Horiba Jobin-Yvon T64000 con un microscopio óptico acoplado.

Las características morfológicas y estructurales como el área superficial, la distribución y el volumen de poros de las muestras calcinadas a una temperatura antes y después de la aparición de la Anatasa, fueron obtenidas mediante las isotermas de absorción-desorción de Nitrógeno a una temperatura de 77,40 K, empleando un equipo NOVA-2200 versión 6.11. También se utilizó la Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) usando un microscopio Tecnai G2-20 SuperTwin FEI-200kV con el fin de observar la microestructura de las muestras antes y después de la formación de la Anatasa; para ello, las muestras fueron dispersadas en alcohol etílico y posteriormente goteadas sobre una cinta de carbono adherida a una lámina de silicio.

La deshidratación del material fue medida por termogravimetría, en la que 12 mg de muestra fueron calentados hasta 400°C monitoreando la pérdida de masa con una balanza electrónica.

1.5 IDENTIFICACIÓN DE RADICALES

La identificación de las especies radicales presentes en el material se consiguió usando el método de *Spin Trapping* y la técnica de Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR). Radicales como O_2^- no pueden ser detectados en la resonancia paramagnética así se encuentren en concentraciones elevadas debido a que los tiempos de relajación son muy rápidos. Con el método del “*Spin Trapping*” (captura de cargas) se consigue observar los radicales por EPR debido a que mediante su reacción con compuestos diamagnéticos, generalmente compuestos nitrosos, producen compuestos con radicales libres que presentan tiempos de vida más prolongados [40]. Mediante el espectro de EPR se consigue identificar el radical original.

Para las medidas, 5 mg de las muestras calcinadas a 400 y 500°C junto al material P25 (Degussa) como referencia fueron mezcladas con una solución de N-ter-butil- α -fenilnitrona (PBN Sigma-Aldrich 98% pureza) en Miristato de Isopropila (Vetec Química 99% pureza) con concentración 106,34 mg de PBN por cada 2 mL de Miristato. La mezcla fue dejada en el ultrasonido por 20 minutos. 200 μ L de la mezcla retirada del ultrasonido fueron colocados en un tubo de cuarzo con capacidad de 1 mL, el cual fue introducido en una cavidad enfriada con Nitrógeno y agua donde fue expuesto a un campo magnético variable entre 332 y 341 mT. Cada muestra contó con su propio tubo para evitar contaminación y la medida fue realizada con 3 barridos de 60 segundos cada uno. Las muestras fueron analizadas en la oscuridad y bajo diferentes tiempos de radiación UV.

1.6 ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA

Para confirmar si verdaderamente la fase Anatasa producida mediante el tratamiento térmico de los nanotubos de titanato presenta actividad fotocatalítica fueron realizadas pruebas de degradación bajo luz UV del colorante Rodamina 6G. 50 mL de una solución de este colorante en agua de concentración 10 mg/L fueron colocados en un vaso de precipitado y mantenidos en agitación magnética junto con 25 mg de catalizador durante dos 2 horas, tomando durante cada 10 minutos 3 mL de muestra para observar la adsorción del colorante en el material.

Posterior a las 2 horas de adsorción, la mezcla fue sometida a agitación magnética a 400 rpm en una caja de madera con el fin de eliminar cualquier fuente externa de luz e irradiado con luz ultravioleta proporcionada por una lámpara de luz UV con una potencia de 20 W/cm^2 que se situaba a aproximadamente 6 centímetros del fondo del vaso. De la misma forma que en la adsorción, muestras de 3 mL fueron retiradas durante cada 10 minutos, dejando 1 minuto para decantación, y medidas usando un espectrómetro de absorción UV-Vis modelo UV-3600 de la Shimadzu Scientific Instruments. Las medidas de absorción fueron realizadas en el rango de longitud de onda de 650 a 370 nm.

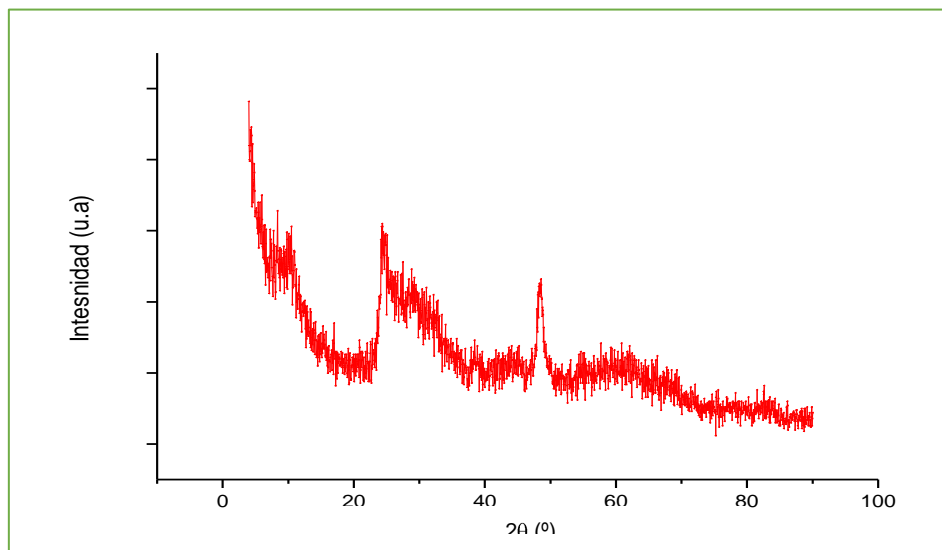
2. RESULTADOS

A continuación se presentan los resultados de las diferentes medidas realizadas sobre los materiales preparados así como de las pruebas de degradación bajo luz UV.

2.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La finalidad de las medidas de rayos X fue encontrar la temperatura a la cual empieza la formación de la fase Anatasa y observar los cambios en la cristalinidad del material con un aumento de la temperatura. Los difractogramas de las muestras de H-TNT sin tratar y calcinadas son mostrados en las Figuras 2 y 3.

Figura 2. Difractogramas de RX de la muestra de titanato H-TNT sin tratamiento térmico

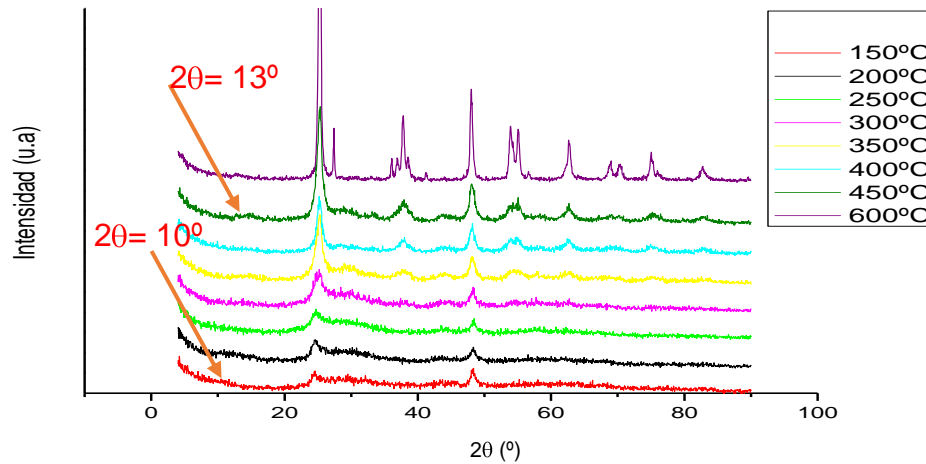


Fuente: autor

La Figura 2 muestra el difractograma del titanato sin calcinar. Se pueden notar los picos localizados en los valores 2θ de 10, 28 y 48° , los cuales corresponden a la fase ortorrómbica de los nanotubos [28]. El pico situado en $2\theta=10^\circ$ que corresponde al plano (200) provenientes del espaciamiento interplanar de los nanotubos, y los demás picos presentes forman el patrón típico de los nanotubos y concuerdan con el modelo propuesto por Chen et al. [41].

En la Figura 3, donde se presentan los diagramas de DRX de las muestras tratadas térmicamente, se puede observar que para la muestra calcinada a 150°C se conservan los picos característicos de los nanotubos mostrados en la Figura 2, es decir que a esta temperatura no se presenta ningún cambio respecto a la muestra no tratada. Los picos se mantienen iguales hasta 300°C ; a partir de esta temperatura sufren algunas modificaciones notadas con mayor claridad a los 350°C donde claramente se inicia la transformación de fase marcada por la aparición de los picos $2\theta= 25, 38, 48, 55$ y 63 propios de la fase Anatasa [42]. Esos se definen completamente encima de 400°C . Los picos no son desplazados; aparecen en la misma posición, resultado esperado ya que no fue adicionada ninguna clase de dopante y se esperaba que el tratamiento térmico solo produjera la transición de fase. Se observa además que la intensidad de los picos, un reflejo de la cristalinidad del material, es débil; a temperaturas superiores a 450°C se observa un aumento de la intensidad, especialmente del pico localizado en $2\theta= 25^\circ$ además de un estrechamiento de estos. Lo anterior muestra que la transformación de fase ocurre a 450°C pero solo hasta 600°C , aproximadamente, el material adquiere una cristalinidad apreciable.

Figura 3. Difractogramas de RX las muestras de H-TNT calcinadas entre 150 y 600°C

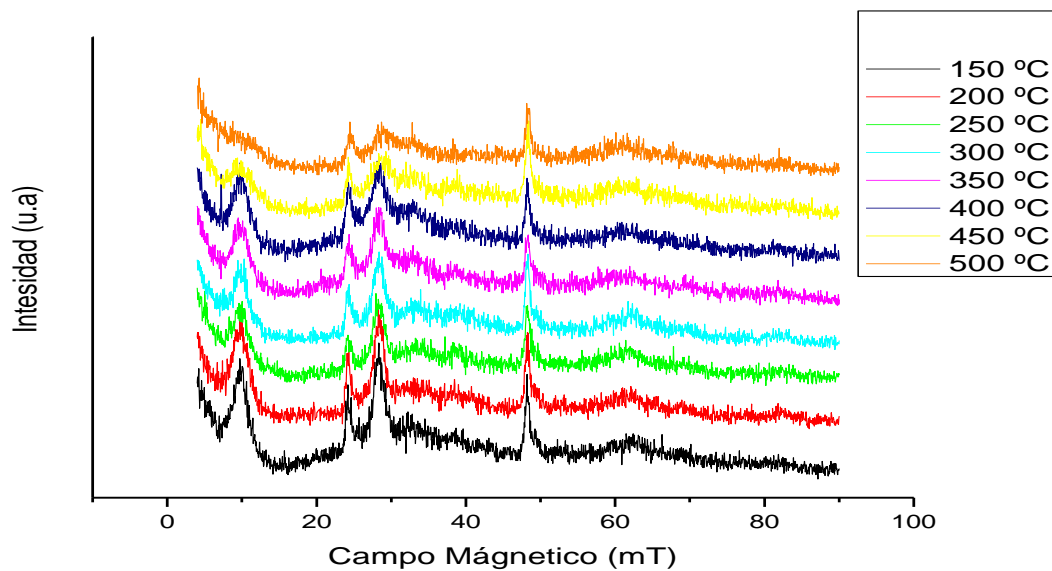


Fuente: autor

Otra cosa de notar es que hasta 600°C no se observa la presencia de la fase Rutilo, resultado que concuerda con el trabajo presentado por *Yiaguo Yu et al.* [43] quienes encontraron que los picos de esta fase cristalina solo aparecen encima de 700°C, temperatura que esta fuera del rango de calcinación utilizado en este trabajo. Sin embargo, estos autores reportaron el inicio de la transición de fase hacia la 300°C que pudo ser producto del uso de un nanotubo con características diferentes, resultado de la variación de parámetros como la temperatura y las cantidades de reactivos usados en la síntesis hidrotérmica. El pico situado en el valor de $2\theta = 13^\circ$ no corresponde a la Anatasa, es el que era ubicado a $2\theta = 10^\circ$ para los nanotubos; este desplazamiento indica un cambio en la distancia entre las paredes de los nanotubos, la cual disminuye como producto de la deshidratación y que, además, confirma que, aunque sea de estructura cristalina diferente (Anatasa), aún se conserva la morfología tubular, la cual desaparece con el aumento de la temperatura.

La influencia de la presencia de sodio en el nanotubo sobre el resultado del tratamiento térmico también ha sido estudiada y los resultados son mostrados en los difractogramas de RX de la Figura 4. Claramente, se observa que los picos no se ven afectados durante el tratamiento térmico realizado, indicando que no se presentó cambio de fase hasta 500°C.

Figura 4. Difractogramas de RX de las muestras de Na-TNT calcinadas entre 150 y 500°C.



Fuente: autor

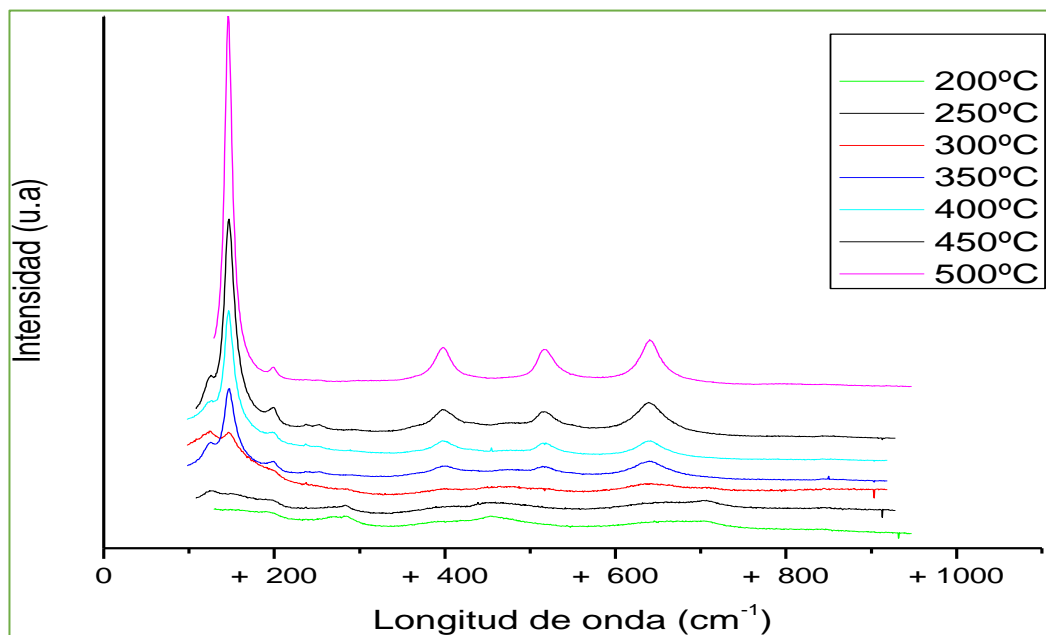
En los difractogramas aparecen los picos correspondientes al nanotubo sin intercambio protónico, en las mismas posiciones que los nanotubos de hidrógeno. No sufren ninguna modificación excepto el pico de $2\theta=10^\circ$ que desaparece encima de 400°C concordando con lo reportado por C-K Lee et al. [44] quienes prepararon muestras con contenidos alto, medio y bajo de sodio y las sometieron a tratamiento térmico a diferentes temperaturas concluyendo que ni los picos de la Anatasa ni del Rutilo aparecen hasta 600°C para la muestra con alto contenido de sodio. También se puede observar que la estructura tubular se conserva a una

temperatura mayor que en los nanotubos a los que les fue realizado el intercambio protónico, reflejando que el sodio ayuda a preservar este tipo de morfología.

2.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN.

Con el propósito de confirmar la temperatura a la cual ocurre la formación de la fase Anatas en el caso de los H-TNT, se realizaron estudios por Espectroscopia Raman. En la Figura 5 se muestran los espectros Raman de las muestras de nanotubos de hidrógeno calcinadas a diferentes temperaturas.

Figura 5. Espectros Raman de las muestras de titanato de hidrógeno tratadas térmicamente entre 200 y 500°C.



Fuente: autor

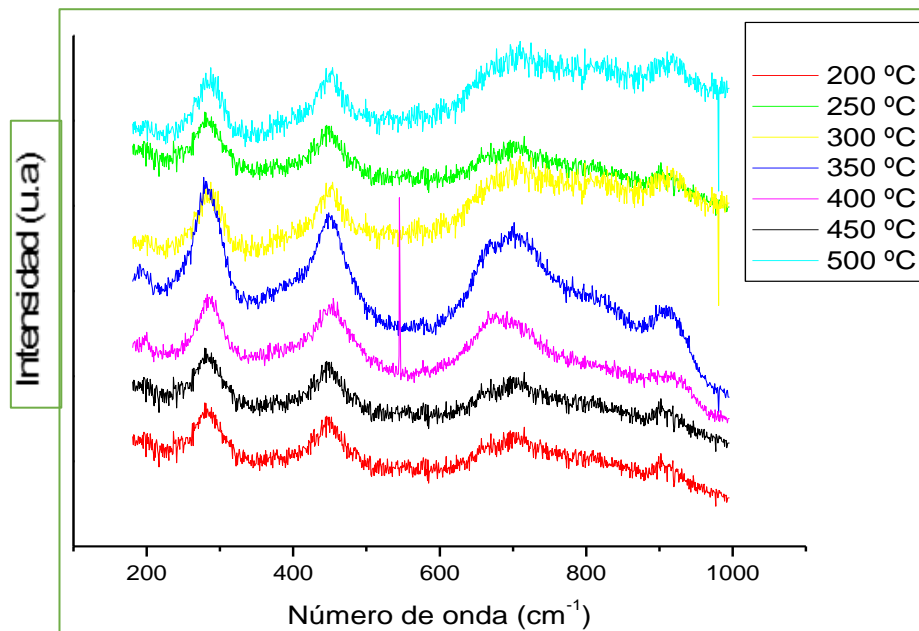
La muestra calcinada a 200°C presenta las bandas características de los nanotubos, aquellas situadas en las posiciones 276,455 y 654 cm⁻¹. El primero de ellos corresponde a los enlaces H-O-Ti y los restantes a los modos vibracionales

del enlace Ti-O-Ti[45,46]. Inicialmente, no se observan trazas de Anatasa residual de la síntesis hidrotermal cuyas bandas aparecerían en 399 y 519 cm^{-1} [47], lo que lleva a pensar que todo el precursor se convirtió a nanotubo.

Al igual que en los difractogramas de rayos X, los espectros Raman muestran, con mayor claridad, el inicio de la transformación de fase a 350°C . Se observa el mismo comportamiento en las bandas de Raman que en DRX, es decir que después que aparezcan, la temperatura produce que se estrechen y aumenten su intensidad, es decir hay un aumento en la cristalinidad. Cerca de los 300°C , el espectro cambia radicalmente: aparecen las bandas a 147 , 195 , 395 , 515 y 640 cm^{-1} correspondientes a los modos de vibraciones de la Anatasa [48].

De la misma forma que se hizo por DRX, medidas de Raman fueron realizadas para las muestras de titanato de sodio y son presentadas en la Figura 6.

Figura 6. Espectros Raman de los nanotubos de titanato de sodio calcinados entre 200 y 500°C .



Fuente: autor

De acuerdo con lo obtenido por A. Turki et al.[49], los espectros Raman no presentaron ningún cambio con el aumento de la temperatura, siguiendo presentes las bandas correspondientes a las vibraciones del enlace Na-O-Ti localizadas en la posición $\omega = 285 \text{ cm}^{-1}$ y del enlace Ti-O-Ti en 455 y 706 cm^{-1} . La distorsión en las señales para $T=300$ y 500°C junto con la línea intensa mostrada en la muestra de 400°C corresponden al ruido del espectrómetro. No hay señal de Anatasa.

De los resultados de DRX y Espectroscopia Raman se decidió seguir las demás medidas con las muestras de titanato de hidrógeno debido a que en ellas se notó la presencia de Anatasa (fase deseada).

2.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)

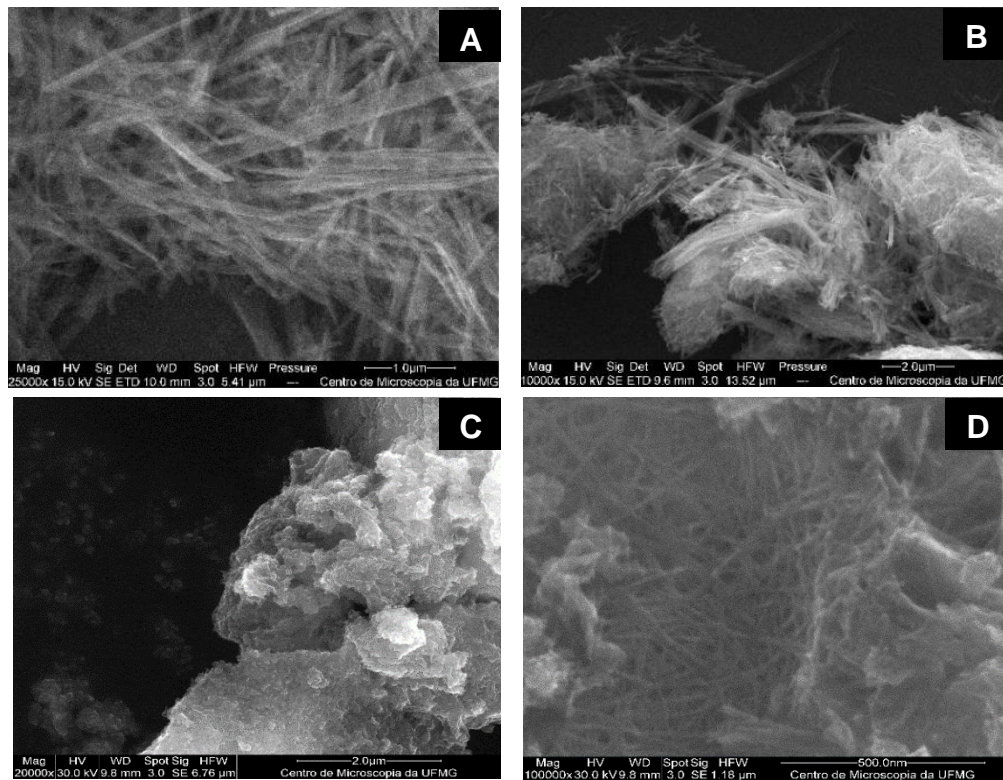
Las observaciones por Microscopia MEB fueron realizadas para determinar los cambios en la morfología de las muestras después de la formación de la fase Anatasa. La Figura 7 muestra las imágenes de Microscopia Electrónica de Barrido de las muestras sin tratar y tratada a 400°C .

Las imágenes muestran claramente un cambio en la morfología de los nanotubos después del tratamiento térmico. En las Figuras 7A y 7B se puede observar un aglomerado con morfología de fibras tubulares y con una distribución homogénea para las muestras sin tratar; en la Figura 7C observamos, después de 2 horas de tratamiento térmico a 400°C , una pérdida apreciable de la morfología tubular reflejada en la formación de un aglomerado de partículas de forma redonda junto con una baja cristalinidad. Sin embargo, observando a una escala menor (Figura 7D), se logra observar que la morfología de tubos es aún conservada con la diferencia que algunos de ellos han sido quebrados formando el aglomerado mencionado con anterioridad.

Los resultados de la microscopia coinciden con los resultados de difracción de rayos X en los que a 400°C se encontraba el pico correspondiente a dicha morfología desplazado en la posición $2\theta=13^\circ$, resultado de la reducción de la distancia inter-paredes de los nanotubos, relacionada con el diámetro de estos. En la literatura se reporta que la presencia de sodio en los nanotubos contribuye con su estabilidad térmica permitiendo que la morfología de tubo sea conservada a temperaturas de 400°C [50].

Además de la porosidad propia del tubo se suma una porosidad intragranular formada por los agujeros producidos en el aglomerado y provenientes de la pérdida parcial de la morfología tubular.

Figura 7. Imágenes obtenidas por MEB de los titanatos de hidrógeno sin tratar (A y B) y calcinados a 400°C (C y D).



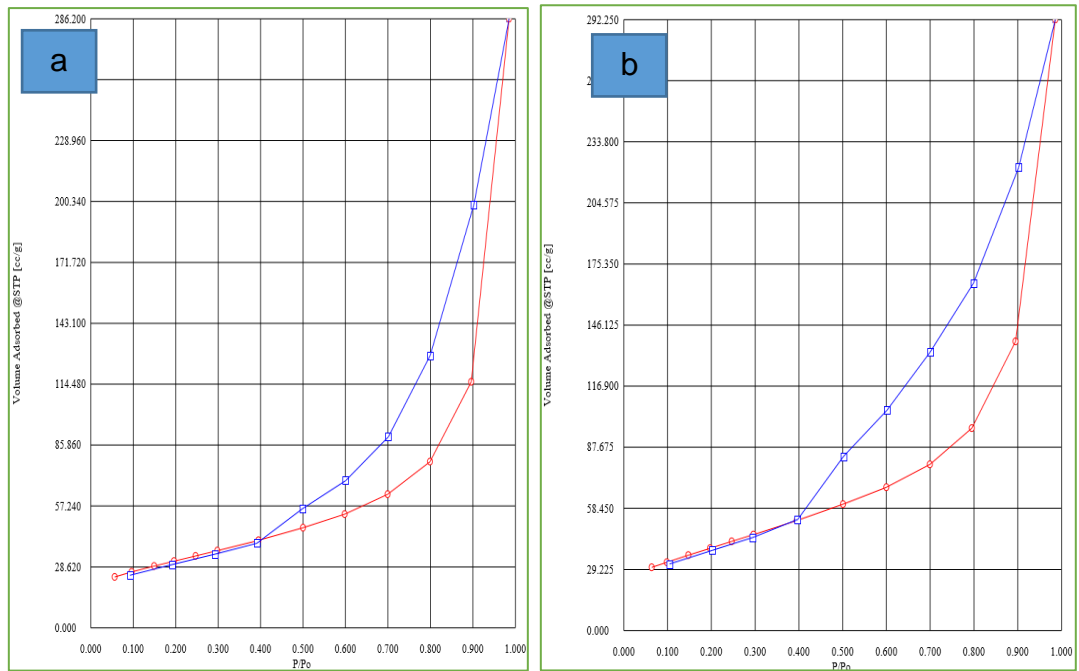
Fuente: autor

2.4 ÁREA SUPERFICIAL

Las medidas del área superficial de los diferentes materiales fueron realizadas utilizando el método BET de punto múltiple. El área superficial es una de las propiedades más importantes en catálisis junto al volumen y distribución de poro. A continuación se presentan los resultados de dichas medidas para las muestras de titanato de hidrógeno tratadas a 200 y 400°C, es decir para las muestras antes y después de la transición de fase.

Las isothermas presentadas en la Figura 8 corresponden a isothermas tipo IV, que son características de sólidos mesoporosos, es decir con un diámetro de poro entre 25 y 200 Å [51]. Las isothermas de la muestra calcinada a 200°C como la de 400°C son similares; en la muestra de 400°C se observa con mayor claridad una histéresis tipo H3, caracterizada por la no uniformidad del tamaño y la forma de los poros siendo en su mayoría placas. Los resultados concuerdan con las imágenes de microscopia en la que se observó que, a 400°C, parte de los tubos pierden su morfología formando aglomerados causando la aparición de una nueva porosidad intragranular.

Figura 8. Isotermas de adsorción y desorción de nitrógeno de las muestras titanato de hidrogeno calcinadas a (a) 200 y (b) 400°C.



Fuente: autor

En la Tabla 1 se resume los valores de área superficial calculada por el método BET “multipoint” para las diferentes muestras. Claramente, se observa una pérdida considerable de propiedad pasando de 145 m²/g para la muestra calcinada a 200°C a 114 m²/g para la muestra calcinada a 400°C, un área superficial relativamente similar a los 170 m²/g obtenidos por otros autores[49]. Las discrepancias nuevamente pueden deberse a modificaciones en el método de síntesis hidrotermal usado para fabricar los nanotubos de titanato.

Lo anterior representa una pérdida del 22 % con un aumento de 200°C en la temperatura de calcinación. Respecto a los cerca de 300 m²/g reportados en la literatura [52, 33, 38] para los titanatos sin tratamiento térmico, eso representa una pérdida del 62 % después de la transición de fase a 400°C. Aunque la pérdida fue considerable, los 114 m²/g de los nanotubos de Anatasa corresponden a un poco

más del doble del área superficial del material P25 comercial, que está alrededor de los 50 m²/g [1], lo cual hace el material preparado muy prometedor para la propiedad de fotocatalisis.

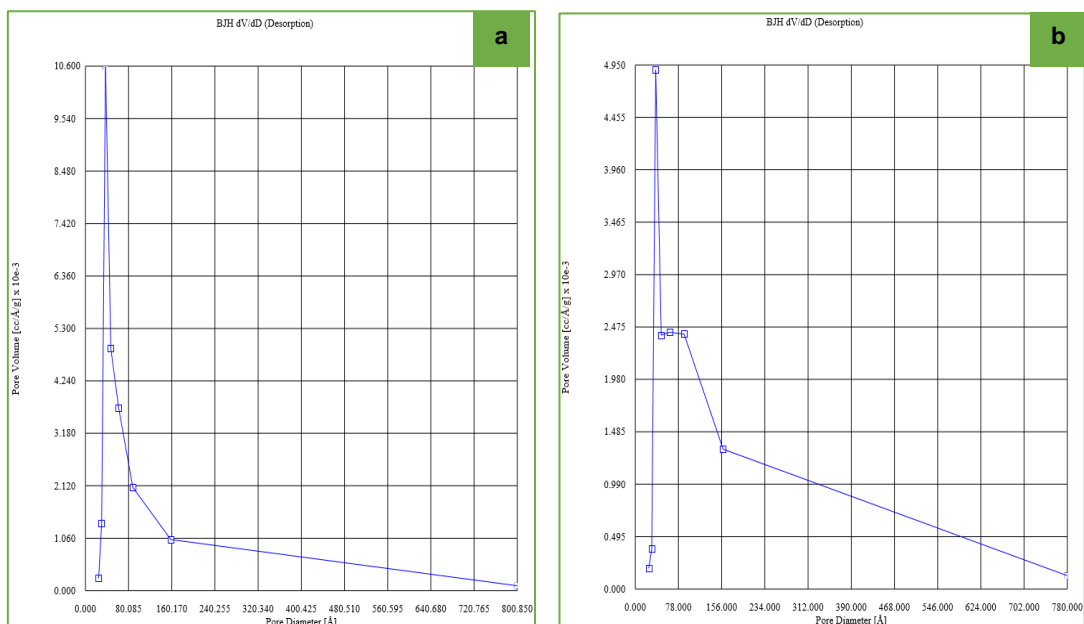
Tabla 1. Determinación de la área superficial calculada por el método BET multipoint de las muestras de titanato de hidrógeno calcinadas a (a) 400 y (b) 200 °C.

Multi Point BET (Adsorption)		Multi Point BET (Adsorption)	
P/Po	BET Transform [1/{W[Po/P - 1]}]	P/Po	BET Transform [1/{W[Po/P - 1]}]
0.056443	2.003910	0.063898	1.808353
0.096396	3.252714	0.098342	2.674185
0.149415	4.844816	0.147498	3.843164
0.196268	6.236253	0.197147	4.990696
0.246954	7.771563	0.246523	6.137665
0.298239	9.379600	0.296217	7.331971
Slope	= 30.350920	Slope	= 23.636385
Intercept	= 0.301854	Intercept	= 0.329448
Correlation Coefficient	= 0.999965	Correlation Coefficient	= 0.999943
BET C	= 101.548382	BET C	= 72.745317
Total Surface Area in Cell	= 21.4385 m ²	Total Surface Area in Cell	= 36.7057 m ²
Specific Surface Area	= 113.6118 m ² /g	Specific Surface Area	= 145.3117 m ² /g

Fuente: autor

El tamaño y distribución de tamaño de poros de las mismas muestras son presentados en la Figura 9. Se observa que el volumen máximo de los poros de la muestra calcinada a 400°C (Figura 9 (b)) es menor que el presentado por la muestra calcinada a 200°C (Figura 9 (a)); esto coincide con el desplazamiento del pico localizado a $2\theta = 13^\circ$ en el difractograma de rayos X resultado de la disminución de la distancia entre las paredes de los nanotubos.

Figura 9. Distribución de tamaño de poro BJH (dv/dD) de las muestras de titanato de hidrógeno calcinadas a (a) 200°C y (b) 40°C.



Fuente: autor

Los tamaños promedio de los diámetros son 124 y 155 Å para la muestra calcinada a 200 y 400°C, respectivamente. Este resultado contradice lo mencionado anteriormente respecto a la disminución del tamaño. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que es un diámetro promedio que incluye los diámetros de los poros formados en el aglomerado, lo que pudo influenciar en el cálculo.

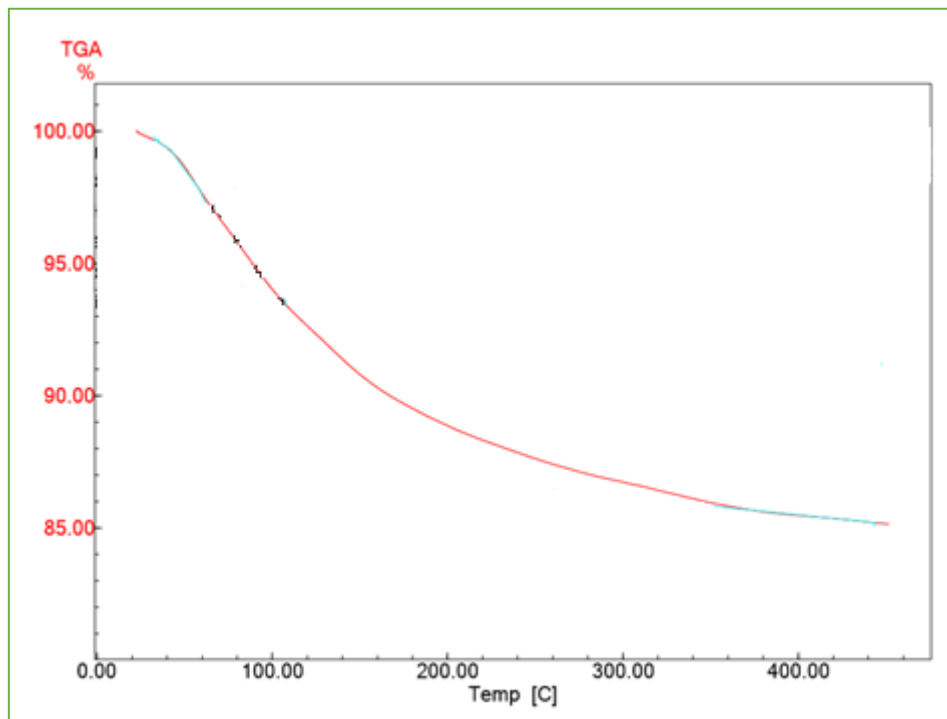
2.5 TERMOGRAVIMETRIA.

Los resultados de TGA hasta 500°C de la muestra de H-TNT son mostrados en la Figura 10.

Se observa un alto contenido inicial de agua en la muestra, el cual es el único compuesto que se espera sea perdido durante el proceso de calentamiento. La

pérdida de masa total fue de 14,453 % y, aunque no estabilizada, esta comienza a disminuir a partir de 350°C, temperatura que coincide con aquella a la cual se inicia la transformación de fase hacia la Anatasa. Algunos autores reportaron el mecanismo de formación de la Anatasa a partir de los nanotubos, llegando a la conclusión de que esta se debe a su deshidratación con eliminación de los grupos OH intra e interlaminares presentes en los nanotubos de hidrogeno; la primera de ellas, la deshidratación interlaminar, es responsable de la transición de fase; por su parte, la deshidratación intralaminar es responsable de la destrucción de la morfología del tubo [53].

Figura 10. TGA de las muestra de H-TNT sin tratar.



Fuente: autor

Encima de 40°C, una cantidad considerable de agua aún queda presente, la cual mantiene la morfología encontrada en las imágenes de microscopía electrónica de barrido. La pérdida de masa antes de 100°C es resultado de la eliminación del agua físisorbida.

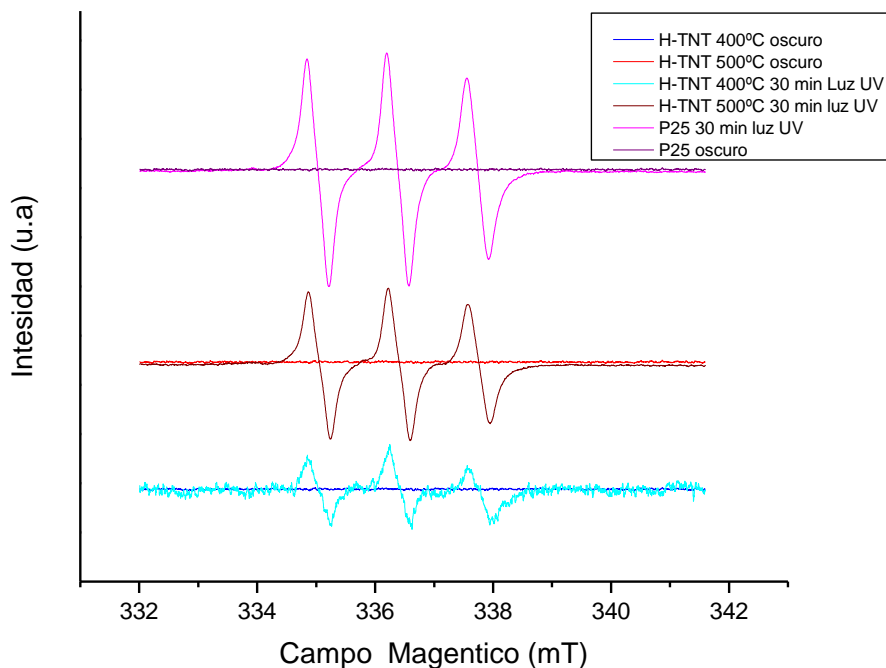
2.6 RESONANCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA

En los procesos de fotocatalisis la presencia de radicales libres es uno de los factores más importantes ya que estos son los responsables de producir reacciones de óxido-reducción de las sustancias orgánicas [24]. Por tanto, antes de realizar pruebas catalíticas debe identificarse la presencia de ellos en el material. En la Figura 11 se presentan los espectros de Resonancia Paramagnética Electrónica de las muestras de titanato de hidrógeno calcinadas a 400 y 500°C en la oscuridad y después de ser irradiadas durante 30 minutos con luz UV.

Como se usó el método de “*Spin Trapping*” (captura de cargas), los espectros que aparecen en la Figura 11 corresponden a la señal hiperfina ^{14}N debido al grupo Nitrona de los “spin adducts” fotogenerados del PBN [54].

En ausencia de luz no se presenta ninguna señal, por tanto los espectros de las muestras irradiadas, que indican la presencia del radical $\text{O}_2^{\cdot-}$, son causados propiamente por la exposición a la radiación UV. La intensidad para el material P25 es la mayor de todas, seguida por la muestra calcinada 500°C y por último la muestra calcinada a 400°C; el radical encontrado concuerda con lo reportado en la literatura [55].

Figura 11. Espectros de EPR en la oscuridad y luego de 30 minutos de radiación UV para las muestras de titanatos de hidrógeno calcinadas a 400 y 500°C, en comparación al material P25.

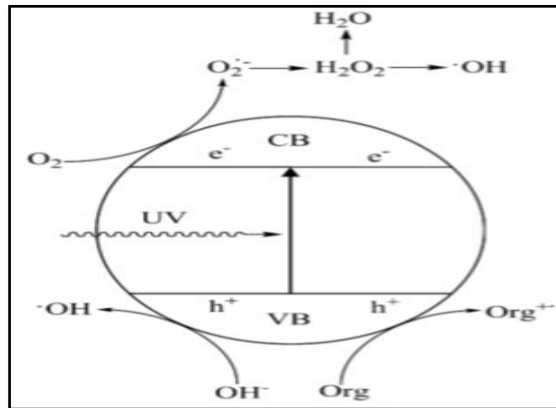


Fuente: autor

El mecanismo de generación de radicales superóxido mediante la irradiación de TiO_2 con luz UV se muestra en la Figura 12; se inicia por la generación del par electrón-hueco resultado de la incidencia de un fotón con energía igual o superior a la energía de brecha, los cuales, posteriormente, reaccionan con el oxígeno adsorbido en la superficie, y en medio acuoso reacciona también con el agua.

Con el tratamiento térmico se generan radicales libres, es decir hay actividad fotocatalítica, lo que concuerda con la literatura [39] y, con un aumento de la temperatura, la concentración (reflejada en la intensidad de las hiperfinas) de dichos radicales aumenta en la muestra.

Figura 12. Generación de radicales en el material TiO_2 [2].



A través de las imágenes de microscopía y de los difractogramas de RX y espectros Raman se pudo observar que la cristalinidad del material es baja. En la literatura se ha reportado que la cristalinidad es uno de los factores claves en los procesos de fotocatalisis; probablemente el material con baja cristalinidad pierda la capacidad de generar el par electrón-hueco.

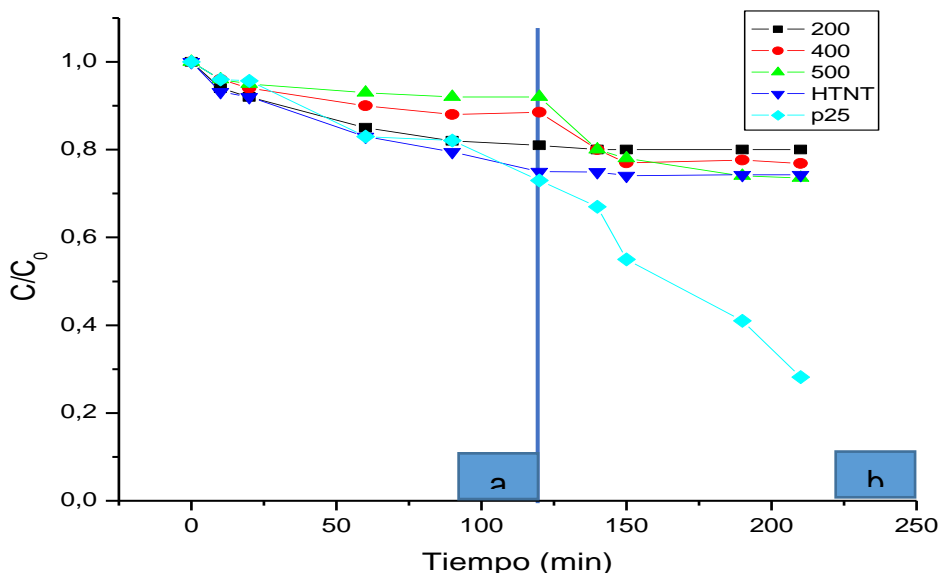
2.7 PRUEBAS FOTO CATALÍTICAS

Los resultados mostrados en la Figura 13 corresponden a la adsorción (parte a) y degradación (parte b) del colorante R6G con las muestras de titanato de hidrógeno calcinadas a dos temperaturas diferentes en comparación al material P25 de referencia. En la Figura 13(a) se observa como las muestras tratadas térmicamente pierden la capacidad de adsorción respecto al titanato sin tratar. La muestra tratada a 200°C aún presenta un comportamiento similar al de la muestra de titanato sin tratamiento térmico debido a a que a esta temperatura aún no se ha iniciado la transformación de fase, solo se ha perdido un poco de área superficial como se observó en las medidas obtenidas por el método BET.

Por otra parte, en cuanto a la degradación fotocatalítica (Figura 13(b)), se observa un comportamiento inverso entre la adsorción y la fotodegradación; la muestra calcinada a 500°C presenta la menor adsorción, pero al mismo tiempo presenta la mayor actividad fotocatalítica. La concentración final alcanzada por las muestras de titanato de hidrógeno calcinadas a 400 y 500°C es casi la misma que la concentración alcanzada por la muestra de titanato sin tratamiento durante la adsorción.

El aumento en la temperatura de calcinación produce un aumento en la cristalinidad del material pero al mismo tiempo reduce el área superficial de este como se reveló en los resultados anteriores. La muestra calcinada a 400°C degradó una cantidad casi despreciable respecto al material P25. Este resultado era poco esperado debido a que en la literatura se ha reportado que las muestras producidas a partir del tratamiento térmico de nanotubos de titanato presentan una actividad catalítica mayor que el material P25.

Figura 13 Degradación fotocatalítica del colorante R6G bajo luz UV (a) adsorción en ausencia de luz UV, (b) fotodegradación.



Fuente: autor

Aunque el tratamiento térmico fue realizado de la misma forma que en el presente trabajo, la síntesis hidrotermal de los precursores (nanotubos) presenta modificaciones respecto a los parámetros usados por los autores que resultan en nanotubos con contenidos de sodio diferentes, áreas superficiales diferentes, lo cual, como se explicó anteriormente, pueden resultar en una fase Anatasa con poca cristalinidad. M.S. Wong et al. [56] reportaron que la cristalinidad de la Anatasa está fuertemente ligada con el rendimiento de los procesos catalíticos.

3. CONCLUSIONES

El tratamiento térmico de nanotubos de titanato de hidrógeno ha sido estudiado, resultando en materiales con morfología tubular y estructura Anatasa. Aunque el material sintetizado es fotocatalítico, los resultados de las pruebas de degradación del colorante Rodamina 6G bajo luz UV, evidenciaron la baja actividad catalítica de este. El principal factor al que se atribuye dicho resultado fue la baja cristalinidad adquirida durante la calcinación.

Muestras de nanotubos de titanato calcinadas entre los 400 y 500°C podrían ser usadas como materiales fotocatalíticos bajo la condición que sean realizados cambios durante el tratamiento térmico, como el tiempo y la temperatura de calcinación, permitiendo materiales con mayor cristalinidad.

La modificación de parámetros en la síntesis hidrotérmal es la clave en la obtención de Anatasa con mejor actividad fotocatalítica y alta área superficial. Debe encontrarse una buena relación entre el contenido de sodio que debe retirarse de la muestra buscando conservar la morfología tubular sin causar el retraso de la transformación de fase, desplazándola a temperaturas más elevadas. Una buena relación área superficial/ cristalinidad puede ser lograda modificando el grado de intercambio protónico.

4. RECOMENDACIONES

Materiales con mejores propiedades pueden ser obtenidos mediante este método de síntesis de nanotubos de Anatasa. Por ejemplo, podrían tratarse térmicamente nanotubos dopados o impregnados con metales o no metales con el fin de obtener una fase Anatasa de alta área superficial y dopada al mismo tiempo. Este material posteriormente podría ser recubierto con un metal evitando la recombinación de cargas.

El estudio de los parámetros de la síntesis hidrotermal, especialmente el intercambio protónico y su influencia sobre las propiedades de los nanotubos de Anatasa deben ser estudiados. Podrían ser calcinadas muestras con diferentes grados de intercambio protónico en los rangos de temperatura del presente trabajo, e incluso más amplios para ver sus efectos en la morfología y fase cristalina.

Aunque con menor importancia, factores como la temperatura a la que se lleva a cabo la reacción deben controlarse, manteniéndose cerca de los 20°C. La temperatura afecta la solubilidad del oxígeno en el agua, la presencia de este elemento siendo clave en la generación de las especies radicales. Podrían realizasen pruebas con soluciones de colorantes burbujeadas con oxígeno molecular.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] HASHIMOTO, K., IRIE, H., FUJISHIMA, A. TiO₂ Photocatalysis: A historical overview and futures prospects. En: Japanese Journal of Applied Physics. Diciembre, 2005. Vol. 10. no.2,. p. 8269-8285.
- [2] HOFFMANN, M. R., MARTIN, S. T., WONYOING, C., BAHNEMAN, D.W. Environmental applications of semiconductors photocatalysis. En: Chemical Reviews. Octubre, 1995. Vol. 95.p.69-96.
- [3] CHOI, S. K., YANG, H. S., KIM, J. H., PARK, H. Organic dye-sensitized TiO₂ as a versatile photocatalyst for solar hydrogen and environmental remediation. En: Applied Catalysis B: Environmental. Junio, 2012. Vol. 121-122. p. 206-213.
- [4] DI AGATINO, P., GARCÍA, E., GIUSEPPE, M., PALMISANO, L. A survey of photocatalytic materials for environmental remediation. En: Journal of Hazardous Materials. Abril, 2012. Vol. 111-112.p. 3-29.
- [5] CHUANYONG, J., XIAO GUANG, M., CALVACHE, E., GUIBIN, J. Remediation of organic and inorganic arsenic contaminated groundwater using a nanocrystalline TiO₂-based adsorbent. En: Environmental Pollution. Agosto-Septiembre, 2009. Vol. 157.p. 2514-2519.
- [6] YAEHYUN, M., JIN-AH, P., SU-JAE, P., TAEHYOUNG, Z., LL-DOO, K. Pd-doped TiO₂ nanofiber networks for gas sensor applications. En: Sensors and Actuators B: Chemical. Agosto, 2010. Vol. 149.p. 301-305.

- [7] FUJISHIMA, A., HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. En: Nature. 1972. Vol. 283.p.37-38.
- [8] QIANG, G., XIAOMEI, W., YUEMING, F., XIYA, Z. Low temperature synthesis and characterization of rutile TiO₂-coated mica-titania pigments. En: Dyes and Pigments. Diciembre, 2012. Vol. 95.p.534-539.
- [9] SCHIAVELLO, M. Some working principles of heterogeneous photocatalysis by semiconductors. En: Electrochimica Acta. Enero, 1993.Vol. 38. no.2,. p.11-14.
- [10] PANAGIOTOULOU, P., KARAMEROU, E., KONNDARIDES, D. Kinetics and mechanism of glycerol photo-oxidation and photoreforming reactions in aqueous TiO₂ and Pt/TiO₂ suspensions. En: Catalysis Today. Junio, 2013. Vol. 209.p. 91-98.
- [11] FUJISHIMA, A., RAO, T., TRYK, D. Titanium dioxide photocatalysis. En: Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Review. Marzo, 200. Vol.1.p. 1-21.
- [12] DIAZ, Federico. Identificação, quantificação e controle de defeitos em monocristais e nanopartículas de TiO₂.Disertação de mestrado em Física. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais. Instituto de Ciências exatas. Departamento de Física. Agosto 2008. 46 p.
- [13] WENDT, S., SPRUNGER, P.T., LIRA, E., MADSON, G.K.H., LI, Z., HANSEN, J.O., MATTHIESEN,J., BLEKINGE-RASMUSSEN,A., LAEGSGAARD,E., HAMMER, B., BESENBACHER, F. The role of interstitial sites in the Ti3d defect state in the band gap of titania. En: Science. 2008, Vol. 320.p.1755.

- [14] DULUB, O., BATZILLN, M., SOLOVEV, S., LOGINOVA, E., ALCHAGIROV, A., MADEY, T., DIEBOLD, U. Electron-induced oxygen desorption from the TiO₂ (011)-2x1 surface leads to self-organized vacancies. En: Science. Agosto, 2007. Vol.317. p.1052-6.
- [15] WU JC-S, Chen CH. A visible-light response vanadium-doped titania nanocatalyst by sol-gel method.En: Journal o Photochemical and Photobiology A. 2004. Vol.163.p. 509-515.
- [16] ZHU, J., ZHENG, W., HE, B., ZHANG, J., ANPO, M. Characterization of Fe-TiO₂ photocatalysts synthesized by hydrothermal method and their photocatalytic reactivity for degradation of XRG dye diluted in water. En: Journal of Molecular Catalysis A. 2004. Vol. 216.p.35-43.
- [17] SATO, S. Photocatalytic activity of NO_x-doped TiO₂ in the visible light region. En: Chemical-Physics Letters.1986. Vol.123.p.126-128.
- [18] YANMIN, L., JINGZE, L., YULONG, L., YANFENG Z., YU, W. Simple fabrication and photocatalytic activity os S-doped TiO₂ under low power LED visible light irradiation. En: Ceramics International. Diciembre, 2009. Vol. 35.p. 3061-3065.
- [19] HUA, T., JUNFENG, M., KANG, L., JINIUN, L. Hydrothermal synthesis of S-doped TiO₂ nanoparticles and their photocatalytic ability for degradation of methyl orange. En: Ceramics International. Abril, 2009. Vol. 35.p. 1289-1292.
- [20] HAMAL, D., KLABUNDE, K. Synthesis, characterization and visible light activity of new nanoparticle photocatalysts based on silver, carbon and sulfur-

doped TiO₂. En: Journal of Colloid and Interface Science. Julio, 2007. Vol. 311.p.514-522.

[21] CHUANWEI, C., YAN, S. Carbon doped TiO₂ nanowire arrays with improved photoelectrochemical water splitting performance. En: Applied Surface Science. Diciembre, 2012. Vol. 263.p. 273-276.

[22] YAO-TUNG, L., CHIH-HUANG, W., YU-HAO, L., CHING-CHANG, S., FANG-YING, C. Effect of C content and calcination temperature on the photocatalytic activity of C-doped TiO₂ catalyst. En: Journal of Separation and Purification Technology. Mayo, 2013. Vol. 116.p. 114-123.

[23] ZALESKA, A. Doped TiO₂: A review. En: Recent Patents on Engineering. Junio, 2008. Vol. 2.p. 157-164.

[24] AHMED, S., RASUL, M.G., BROWN, R., HASHIB, M.A. Influence of parameters on the heterogeneous photocatalysis degradation of pesticides and phenolic contaminants: A short review. En: Journal of Environmental Management. Octubre, 2010. Vol. 92.p.311-330.

[25] DONG, F., WANG, H., SEN, G., WU, Z., LEE, S.C. Enhanced visible light photocatalytic activity of novel Pt/C-doped TiO₂/PtCl₄ three-component nanojunction system for degradation of toluene in air. En: Journal of Hazardous Materials. Enero, 2011. Vol. 187.p.509-516.

[26] Magalhães, F., MOURA, F.C., LAGO, R.M. TiO₂/LDPE composites: A new floating photocatalyst for solar degradation of organic contaminants. En: Journal of Desalination. Abril, 2008. Vol. 276.p.266-271.

- [27] ZHANG, X., DU, A., LEE, P., SUN D., LECKIE, J.O. TiO₂ nanowire membrane for concurrent filtration and photocatalytic oxidation of humic acid in water. En: Journal of Membrane Science. Enero, 2008.Vol. 313.p.44-51.
- [28] NAKATA, K., FUJISHIMA, A. TiO₂ photocatalysis: Desing and applications. En: Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry reviews. Junio, 2012.Vol. 13.p.169-189.
- [29] KASUGA, T., HIRAMATSU, M., Hoson, A., Sekino, T., NIIHARA, K. Formation of titanium oxide nanotubes. En: Langmuir. 1998, Vol.14.p.3160
- [30] SANTOS, I., HANDY, B., GARCÍA, R. Titanate nanotubes as support of solid based catalyst. En: Thermochemica Acta. Septibre, 2013. Vol. 567.p. 85-92.
- [31] XIONG, L., YANG, Y., JIAXING, M., SUN, W., ZHANG, C., WEI, D., CHEN, Q., NI, J. Adsorption behavior of methylene blue onto titanate nanotubes. Enero, 2010. Vol. 156. no.2,. p. 313-320.
- [32] CHEN, S., CAO, G. Study on the photocatalityc oxidation of NO₂⁻ ions using TiO₂ beads as a photocatalyst. En: Desalination. Enero, 2006.Vol. 194.p. 127-134.
- [33] LEE, Chung-Kung., LIN, Kuen-Song., WU, Chian-Fu., Lyu, Meng-Du., LO, Chao-Chum. Effect of synthesis temperature on the microestructure and basic dyes adsorption of titanate nanotubes. En: Journal of Hazardous Materials. Mayo, 2008. Vol. 150.p.494-503.
- [34] BEM,V., NEVES,M.C., NUNES, M.R., SILVESTRE, A.J., MONTEIRO, O.C. Influence of the sodium/proton replacement on the structural morphological and

photocatalytic properties of titanate nanotubes. En: Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. Febrero, 2012. Vol. 232.p. 50-65.

[35] TP Feist, PK Davies. The soft chemical synthesis of TiO₂ from layered titanates. En: Journal of Solid Estate Chemistry. 1992. Vol. 101.p.275.

[36] AN, H., LI, J., ZHOU, L., KAIRONG, L., ZHU, B., HUANG, W. Iron -coated TiO₂ nanotubes and their photocatalytic performance. En: Journal of Materials Chemistry. 2010. Vol. 20.p. 603-610.

[37] LIN, X., RONG, F., JI, X., FU, D., YUAN, C. Preparation and enhanced visible light photocatalytic activity of N-doped titanate nanotubes by loaded with Ag for the degradation of X-3B. En: Solid Satete Science. Mayo, 2011. Vol. 13.p. 1424-1428.

[38] SOONHYUN KIM, MINSUN KIM, SUNG-HO HWANG, SANG KYOO LIM. Enhancement of photocatalytic activity of titania- titanate nanotubes by surface modification. En: Journal of Applied Catalysis B: Environmental. 2012. Vol. 123-124.p.391-397.

[39] Zhang, M., JIN, Z., ZHANG, J., GUO, X., YANG, J., LI, W., WANG, X., ZHANG, Z. Effect of annealing temperature on morphology, structure and photocatalytic behavior of nanotubed H₂Ti₂O₄ (OH)₂. En: Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2004. Vol. 217.p.203-210.

[40] BUETTNER, G. Spin Trappin: ESR papameters of spin adducts 1474 1528V. En Free Radical Biology and Medicine. 1987. Vol. 3.p. 259-303.

[41] HU,S., WANG, A., LI, X., LOWE. Hydrothemaal synthesis of well-dispersed ultrafine N-doped TiO₂ nanoparticles with enhanced photocatalytic activity under

visible light. En: Journal of Physics and Chemistry of solids. Mayo, 2008. Vol.71. no. 2,.p.p 156-162.

[42] SABATAITYTE, J., OJA, I., LENZANN, F., VOLOBUJEVA, O., KRUNKS, M. Characterization of nanoporous TiO₂ films prepared by sol-gel method. En: Comptes Rendus Chimie. 2006.Vol. 9.p.708-712.

[43] YU, J., YU, H., CHENG, B., TRAPALIS, C. Effects of calcination temperature on the microstructure and photocatalytic activity of titanate nanotubes. En: Journal of Molecular Catalysis A. Chemical.2006. Vol. 249.p. 135-142.

[44] LEE, C.K., WANG, C.C., LYU, M.D., JUANG, L.C. Effects of sodium content and calcination temperature on the morphology, structure and photocatalytic activity of nanotubular titanates. En: Journal of Colloid and Interface Science. 2007. Vol. 316.p. 562-569.

[45] CHEN, Q., DU, G.H.,ZHANG, S.,PENG, L. -M.The structure of trititanate nanotubes. En: Acta Cristalografia de la union cristalografica Internacional.. 2002. Vol.587.p.587-593.

[46] MORGADO, E.Jr., DE ABREU, M.A.S., Moure, G.T., MARINKOVIC, B.A., JARDIM, P.M., ARAUJO, A.S. Characterization of nanostructured titanates obtained by alkali treatment of TiO₂- anatase with distinct crystal size. En: Chemical Mater. 2007.Vol.19.p. 665-676.

[47] OTAKAR, F., MARKETA, Z., BARBOSA, L., JENO, K., JÁNOS, K., LADISLAV, K. Raman spectra of titanium dioxide (anatase, rutile) with identified oxygen isotopes (16, 17, 18). En: Journal of Physical Chemistry Chemical Physics. Agosto, 2012. Vol. 14.p. 14567-14572.

[48] ZHANG, W.F., HE, Y.L., ZHANG, M.S., YIN, Z., CHEN, Q. Raman scattering study on anatase TiO₂ nanocrystals. En: Journal of Physics D: Applied Physics. 2002. Vol.33. no.8.,p. 912-920.

[49] 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. En: Applied Catalysis B: Environmental. Marzo, 2013. Vol. 138-139.p. 401-415.

[50] MORGADO, E. Jr., DE ABREU, M.A.S., PRAVIA, O.R.C., MARINKOVIC, B.A., JARDIM, P.M., RIZZO, F.C., ARAÚJO, A.S. A study on the structure and thermal stability of titanate nanotubes as a function of sodium content. En: Solid State Science. Mayo, 2006. Vol. 8.p. 88-900.

[51] CHORKENDORFF, I., NIEMANTSVERDIET, J.W. Concepts of Modern Catalysis and Kinetics. Weinheim Alemania: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003.p 183. ISBN 3-527-30574-2.

[52] Yu, H., YU, J., CHENG, B., LIN, J. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of mesoporous titania nanorod/titanate nanotube composites. En: Journal of Hazardous Materials. Agosto, 2007. Vol. 147.no.1-2.,p.581-587.

[53]ZHANG, L., LIN, H., WANG, N., LIN, C., LI, J. The evolution of morphology and crystal form of titanate nanotubes under calcination and its mechanism. En: Journal of Alloys and Compounds. 2007. Vol. 431.p.230-235.

[54] DOS SANTOS, L.J., ALVES, R.B., DE FREITAS, R.P., NIERENGARTEN, J.-F., MAGALHÃES, L.E.F., KRAMBROCK, K., PINHEIRO, M.V.B. Production of

reactive oxygen species induced by new [60] fullerene derivated bearing a tetrazole unit and its possible biological applications. En: Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2008. Vol.200.p. 277-281.

[55] WANG, Z., MA, W., CHEN, C., JI, H., ZHAO, J. Probing paramagnetic species in titania-based heterogeneous photocatalysis by electron spin resonance (ESR) spectroscopy- A mini review. En: Chemical Engineering Journal. 2011. Vol.170.p.353-362.

[56] WHONG, M.-S., HSU, S.-W., RAO, K., KUMAR, C.P. Influence of crystallinity and carbon content on visible light photocatalysis of carbon doped titania thin films. En: Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2008. Vol. 279.p. 20-26.

BIBLIOGRAFIA

AHMED, S., RASUL, M.G., BROWN, R., HASHIB, M.A. Influence of parameters on the heterogeneous photocatalysis degradation of pesticides and phenolic contaminants: A short review. En: Journal of Environmental Management. Octubre, 2010. Vol. 92.p.311-330.

AN, H., LI, J., ZHOU, L., KAIRONG, L., ZHU, B., HUANG, W. Iron -coated TiO₂ nanotubes and their photocatalytic performance. En: Journal of Materials Chemistry. 2010. Vol. 20.p. 603-610.

BEM,V., NEVES,M.C., NUNES, M.R., SILVESTRE, A.J., MONTEIRO, O.C. Influence of the sodium/proton replacement on the structural morphological and photocatalytic properties of titanate nanotubes. En: Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. Febrero, 2012. Vol. 232.p. 50-65.

BUETTNER, G. Spin Trapping: ESR parameters of spin adducts 1474 1528V. En Free Radical Biology and Medicine. 1987. Vol. 3.p. 259-303.

CHEN, Q., DU, G.H.,ZHANG, S.,PENG, L. -M.The structure of trititanate nanotubes. En: Acta Crystallographica de la union cristalografica Internacional.. 2002. Vol.587.p.587-593.

CHEN, S., CAO, G. Study on the photocatalytic oxidation of NO₂⁻ ions using TiO₂ beads as a photocatalyst. En: Desalination. Enero, 2006.Vol. 194.p. 127-134.

CHOI, S. K., YANG, H. S., KIM, J. H., PARK, H. Organic dye-sensitized TiO₂ as a versatile photocatalyst for solar hydrogen and environmental remediation. En: Applied Catalysis B: Environmental. Junio, 2012. Vol. 121-122. p. 206-213.

CHORKENDORFF, I., NIEMANTSVERDIET, J.W. Concepts of Modern Catalysis and Kinetics. Weinheim Alemania: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003.p 183. ISBN 3-527-30574-2.

CHUANWEI, C., YAN, S. Carbon doped TiO₂ nanowire arrays with improved photoelectrochemical water splitting performance. En: Applied Surface Science. Diciembre, 2012. Vol. 263.p. 273-276.

CHUANYONG, J., XIAOGUANG, M., CALVACHE, E., GUIBIN, J. Remediation of organic and inorganic arsenic contaminated groundwater using a nanocrystalline TiO₂-based adsorbent. En: Environmental Pollution. Agosto-Septiembre, 2009. Vol. 157.p. 2514-2519.

DI AGATINO, P., GARCÍA, E., GIUSEPPE, M., PALMISANO, L. A survey of photocatalytic materials for environmental remediation. En: Journal of Hazardous Materials. Abril, 2012. Vol. 111-112.p. 3-29.

DIAZ, Federico. Identificação, quantificação e controle de defeitos em monocristais e nanopartículas de TiO₂. Disertação de mestrado em Física. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais. Instituto de Ciências exatas. Departamento de Física. Agosto 2008. 46 p.

DONG, F., WANG, H., SEN, G., WU, Z., LEE, S.C. Enhanced visible light photocatalytic activity of novel Pt/C-doped TiO₂/PtCl₄ tree-component nanojunction system for degradation of toluene in air. En: Journal of Hazardous Materials. Enero, 2011. Vol. 187.p.509-516.

DOS SANTOS, L.J., ALVES, R.B., DE FREITAS, R.P., NIERENGARTEN, J.-F., MAGALHÃES, L.E.F., KRAMBROCK, K., PINHEIRO, M.V.B. Production of reactive oxygen species induced by new [60] fullerene derivated bearing a tetrazole unit and its possible biological applications. En: Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2008. Vol.200.p. 277-281.

DULUB, O., BATZILLN, M., SOLOVEV, S., LOGINOVA, E., ALCHAGIROV, A., MADEY, T., DIEBOLD, U. Electron-induced oxygen desorption from the TiO₂ (011)-2x1 surface leads to self-organized vacancies. En: Science. Agosto, 2007. Vol.317. p.1052-6.

FUJISHIMA, A., HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. En: Nature. 1972. Vol. 283.p.37-38.

FUJISHIMA, A., RAO, T., TRYK, D. Titanium dioxide photocatalysis. En: Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Review. Marzo, 200. Vol.1.p. 1-21.

HAMAL, D., KLABUNDE, K. Synthesis, characterization and visible light activity of new nanoparticle photocatalysts based on silver, carbon and sulfur-doped TiO₂. En: Journal of Colloid and Interface Science. Julio, 2007. Vol. 311.p.514-522.

HASHIMOTO, K., IRIE, H., FUJISHIMA, A. TiO₂ Photocatalysis: A historical overview and futures prospects. En: Japanese Journal of Applied Physics. Diciembre, 2005. Vol. 10. no.2,. p. 8269-8285.

HOFFMANN, M. R., MARTIN, S. T., WONYOING, C., BAHNEMAN, D.W. Environmental applications of semiconductors photocatalysis. En: Chemical Reviews. Octubre, 1995. Vol. 95.p.69-96.

HU, S., WANG, A., LI, X., LOWE. Hydrothermal synthesis of well-dispersed ultrafine N-doped TiO₂ nanoparticles with enhanced photocatalytic activity under visible light. En: Journal of Physics and Chemistry of Solids. Mayo, 2008. Vol. 71. no. 2, p.p 156-162.

HUA, T., JUNFENG, M., KANG, L., JINIUN, L. Hydrothermal synthesis of S-doped TiO₂ nanoparticles and their photocatalytic ability for degradation of methyl orange. En: Ceramics International. Abril, 2009. Vol. 35.p. 1289-1292.

KASUGA, T., HIRAMATSU, M., Hoson, A., Sekino, T., NIIHARA, K. Formation of titanium oxide nanotubes. En: Langmuir. 1998, Vol. 14.p. 3160

LEE, C.K., WANG, C.C., LYU, M.D., JUANG, L.C. Effects of sodium content and calcination temperature on the morphology, structure and photocatalytic activity of nanotubular titanates. En: Journal of Colloid and Interface Science. 2007. Vol. 316.p. 562-569.

LEE, Chung-Kung., LIN, Kuen-Song., WU, Chian-Fu., Lyu, Meng-Du., LO, Chao-Chum. Effect of synthesis temperature on the microstructure and basic dyes adsorption of titanate nanotubes. En: Journal of Hazardous Materials. Mayo, 2008. Vol. 150.p. 494-503.

LIN, X., RONG, F., JI, X., FU, D., YUAN, C. Preparation and enhanced visible light photocatalytic activity of N-doped titanate nanotubes by loaded with Ag for the degradation of X-3B. En: Solid State Science. Mayo, 2011. Vol. 13.p. 1424-1428.

Magalhães, F., MOURA, F.C., LAGO, R.M. TiO₂/LDPE composites: A new floating photocatalyst for solar degradation of organic contaminants. En: Journal of Desalination. Abril, 2008. Vol. 276.p. 266-271.

MORGADO, E. Jr., DE ABREU, M.A.S., PRAVIA, O.R.C., MARINKOVIC, B.A., JARDIM, P.M., RIZZO, F.C., ARAÚJO, A.S. A study on the structure and thermal stability of titanate nanotubes as a function of sodium content. En: Solid State Science. Mayo, 2006. Vol. 8.p. 88-900.

MORGADO, E.Jr., DE ABREU, M.A.S., Moure, G.T., MARINKOVIC, B.A., JARDIM, P.M., ARAUJO, A.S. Characterization of nanostructured titanates obtained by alkali treatment of TiO_2 - anatase with distinct crystal size. En: Chemical Mater. 2007.Vol.19.p. 665-676.

NAKATA, K., FUJISHIMA, A. TiO_2 photocatalysis: Desing and applications. En: Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry reviews. Junio, 2012.Vol. 13.p.169-189.

OTAKAR, F., MARKETA, Z., BARBOSA, L., JENO, K., JÁNOS, K., LADISLAV, K. Raman spectra of titanium dioxide (anatase, rutile) with identified oxygen isotopes (16, 17, 18). En: Journal of Physical Chemistry Chemical Physics. Agosto, 2012. Vol. 14.p. 14567-14572.

PANAGIOTOULOU, P., KARAMEROU, E., KONDARIDES, D. Kinectics and mechanism of glycerol photo-oxidation and photoreforming reactions ina aqueous TiO_2 and Pt/TiO_2 suspensions. En: Catalysis Today. Junio, 2013. Vol. 209.p. 91-98.

QIANG, G., XIAOMEI, W., YUEMING, F., XIYA, Z. Low temperature synthesis and characterization of rutile TiO_2 -coated mica-titania pigments. En: Dyes and Pigments. Diciembre, 2012. Vol. 95.p.534-539.

SABATAITYTE, J., OJA, I., LENZANN, F., VOLOBUJEVA, O., KRUNKS, M. Characterization of nanoporous TiO₂ films prepared by sol-gel method. En: Comptes Rendus Chimie. 2006.Vol. 9.p.708-712.

SANTOS, I., HANDY, B., GARCÍA, R. Titanate nanotubes as support of solid based catalyst. En: Thermochemica Acta. Septiembre, 2013. Vol. 567.p. 85-92.

SATO, S. Photocatalytic activity of NO_x-doped TiO₂ in the visible light region. En: Chemical-Physic Letters.1986. Vol.123.p.126-128.

SCHIAVELLO, M. Some working principles of heterogeneous photocatalysis by semiconductors. En: Electrochimica Acta. Enero, 1993.Vol. 38. no.2,. p.11-14.

SOONHYUN KIM, MINSUN KIM, SUNG-HO HWANG, SANG KYOO LIM. Enhancement of photocatalytic activity of titania- titanate nanotubes by surface modification. En: Journal of Applied Catalysis B: Environmental. 2012. Vol. 123-124.p.391-397.

TP Feist, PK Davies. The soft chemical synthesis of TiO₂ from layered titanates. En: Journal of Solid Estate Chemistry. 1992. Vol. 101.p.275.

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. En: Applied Catalysis B: Environmental. Marzo, 2013. Vol. 138-139.p. 401-415.

WANG, Z., MA, W., CHEN, C., JI, H., ZHAO, J. Probing paramagnetic species in titania-based heterogeneous photocatalysis by electron spin resonance (ESR) spectroscopy- A mini review. En: Chemical Engineering Journal. 2011. Vol.170.p.353-362.

WENDT, S., SPRUNGER, P.T., LIRA, E., MADSON, G.K.H., LI, Z., HANSEN, J.O., MATTHIESEN, J., BLEKINGE-RASMUSSEN, A., LAEGSGAARD, E., HAMMER, B., BESENBACHER, F. The role of interstitial sites in the Ti3d defect state in the band gap of titania. En: Science. 2008, Vol. 320.p.1755.

WHONG, M.-S., HSU, S.-W., RAO, K., KUMAR, C.P. Influence of crystallinity and carbon content on visible light photocatalysis of carbon doped titania thin films. En: Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2008. Vol. 279.p. 20-26.

WU JC-S, Chen CH. A visible-light response vanadium-doped titania nanocatalyst by sol-gel method. En: Journal of Photochemical and Photobiology A. 2004. Vol.163.p. 509-515.

XIONG, L., YANG, Y., JIAXING, M., SUN, W., ZHANG, C., WEI, D., CHEN, Q., NI, J. Adsorption behavior of methylene blue onto titanate nanotubes. Enero, 2010. Vol. 156. no.2,. p. 313-320.

YAEHYUN, M., JIN-AH, P., SU-JAE, P., TAEHYOUNG, Z., LL-DOO, K. Pd-doped TiO₂ nanofiber networks for gas sensor applications. En: Sensors and Actuators B: Chemical. Agosto, 2010. Vol. 149.p. 301-305.

YANMIN, L., JINGZE, L., YULONG, L., YANFENG Z., YU, W. Simple fabrication and photocatalytic activity of S-doped TiO₂ under low power LED visible light irradiation. En: Ceramics International. Diciembre, 2009. Vol. 35.p. 3061-3065.

YAO-TUNG, L., CHIH-HUANG, W., YU-HAO, L., CHING-CHANG, S., FANG-YING, C. Effect of C content and calcination temperature on the photocatalytic activity of C-doped TiO₂ catalyst. En: Journal of Separation and Purification Technology. Mayo, 2013. Vol. 116.p. 114-123.

Yu, H., YU, J., CHENG, B., LIN, J. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of mesoporous titania nanorod/titanate nanotube composites. En: Journal of Hazardous Materials. Agosto, 2007. Vol. 147.no.1-2, p.581-587.

YU, J., YU, H., CHENG, B., TRAPALIS, C. Effects of calcination temperature on the microstructure and photocatalytic activity of titanate nanotubes. En: Journal of Molecular Catalysis A. Chemical.2006. Vol. 249.p. 135-142.

ZALESKA, A. Doped TiO₂: A review. En: Recent Patents on Engineering. Junio, 2008. Vol. 2.p. 157-164.

ZHANG, L., LIN, H., WANG, N., LIN, C., LI, J. The evolution of morphology and crystal form of titanate nanotubes under calcination and its mechanism. En: Journal of Alloys and Compounds. 2007. Vol. 431.p.230-235.

Zhang, M., JIN, Z., ZHANG, J., GUO, X., YANG, J., LI, W., WANG, X., ZHANG, Z. Effect of annealing temperature on morphology, structure and photocatalytic behavior of nanotubed H₂Ti₂O₄ (OH)₂. En: Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2004. Vol. 217.p.203-210.

ZHANG, W.F., HE, Y.L., ZHANG, M.S., YIN, Z., CHEN, Q. Raman scattering study on anatase TiO₂ nanocrystals. En: Journal of Physics D: Applied Physics. 2002. Vol.33. no.8, p. 912-920.

ZHANG, X., DU, A., LEE, P., SUN D., LECKIE, J.O. TiO₂ nanowire membrane for concurrent filtration and photocatalytic oxidation of humic acid in water. En: Journal of Membrane Science. Enero, 2008. Vol. 313.p.44-51.

ZHU, J., ZHENG, W., HE, B., ZHANG, J., ANPO, M. Characterization of Fe- TiO₂ photocatalysts synthesized by hydrothermal method and their photocatalytic

reactivity for degradation of XRG dye diluted in water. En: Journal of Molecular Catalysis A. 2004. Vol. 216.p.35-43.