

**Efecto del Material Base (Ti y Ti6Al4V) Sobre la Actividad Fotocatalítica de Arreglos de
Nanotubos Basados en TiO₂ Preparados por Anodización**

Ricardo Grandas Vargas

**Trabajo de Investigación presentado para optar por el título de Magíster en Ingeniería
Química**

Director

Julio Andrés Pedraza Avella

Dr. en Química

Co-Director

Kevin Rosas Barrera

Mg. en Ingeniería Química

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas

Escuela de Ingeniería Química

Maestría en Ingeniería Química

Bucaramanga

2018

Dedicatoria

A mi abuelo Rafael Vargas Cadena quien, desde la Gloria de Dios, a quien todo lo debemos, cuida de la familia que arduamente forjó junto a mi abuela Bárbara Mejía. Gracias a ellos, hoy cuento con mi madre Salvadora quien es cariñosa, especial, incondicional y me ha permitido llegar a donde estoy ahora. Cuento también con una familia que, a través del apoyo mutuo y el cuidado del otro, inculca en cada uno de nosotros la importancia de la integridad, la humildad y el servicio a la comunidad y por eso soy el producto del esfuerzo de todos.

“El éxito sin integridad no significa nada. Tus pertenencias no te hacen un mejor hombre, tu comportamiento sí. La integridad es cómo te comportas cuando no hay nada que ganar. Nos ganamos la vida con lo que obtenemos, pero hacemos una vida con lo que damos. Elige esforzarse por más, para mejor”

Chris Hemsworth

Agradecimientos

A todos mis compañeros del programa, especialmente a Julieth Suesca, Magda Lorena Serrano y Mónica Gómez por todo el apoyo académico y emocional brindado. Por forjar una amistad en medio de las condiciones adversas comunes y por su disponibilidad para colaborar siempre. A Juan Carlos Cardozo, María Inés Jaramillo, María Isabel Carreño, Harrison Sierra y Andrés Gualdrón por todo el apoyo en la elaboración del diseño experimental, realización de las pruebas de laboratorio y elaboración del manuscrito final.

A Gloria Díaz, Sandra Paola Sánchez, Silvia Rueda, Stephanie Espinosa, Silvia Roja y Tania García por su amistad incondicional, por sus consejos, paciencia, empatía y fortaleza brindada en estos años.

Al Instituto del Petróleo de *Khalifa University of Science and Technology* de los Emiratos Árabes Unidos, por la oportunidad de realizar la pasantía de investigación y el apoyo financiero y logístico brindado durante esta. Al Dr. Ali Almansoori, los profesores Alberto Betancourt y Jennifer Charry y mi compañero de proyecto Mohammed Alkhateri, por brindarme un espacio creativo, de inmersión cultural y de crecimiento profesional. También, por permitirme disfrutar de su integridad, humildad, profesionalismo, ética y pasión por la ingeniería y los negocios. A Anish Mathai, Juliana Beltrán, Tom Postans, Charles Tripolone, Pepe, Doña Gilma y Don Daniel por los gratos momentos pasados en Abu Dhabi.

Al Grupo de Investigaciones en Minerales, Biohidrometalurgia y Ambiente-GIMBA de la Universidad Industrial de Santander que, a través de los recursos brindados por la Vicerrectoría de

Investigación y Extensión UIS, me permitió realizar mi trabajo de investigación bajo la dirección del profesor Julio Andrés Pedraza y codirección de Kevin Rosas, a quienes agradezco su apoyo. Agradezco también a todos los laboratorios del Parque Tecnológico de Guatiguará que brindaron amablemente su personal y equipos para el desarrollo del trabajo: SurfLab, Rayos X, Microscopía, Polímeros, CICAT.

A Dixón Orlando Moya y Patricia Mogollón, por todo el apoyo, el cariño y los consejos brindados desde el momento en que los conocí. A ellos, por su humildad y su pasión por servir a los demás a través de las misiones diplomáticas, ¡infinitas gracias!

A Claudia Valderrama, Liseth Duarte, Angélica Coconubo, María Mercedes Duarte, Jhonatan Rodríguez, Sergio Morales y Jorge Ramírez por darle el Toque divertido y único al programa de maestría.

A Ayleen Acuña, Yury López, Diana Camargo y Alba Luz por todo el cariño, consejos y su ayuda en trámites administrativos y académicos. A Julián Cobos, Flor Villamizar, Carolina Serrano y Óscar Uribe por permitirme participar en sus proyectos de investigación como codirector.

A Diana Ibarra y miembros del CIDES por su empatía, apoyo, por el café y las galletas. A Carolina Ardila, Leidy Solano, Belkys Polo del grupo de Investigaciones en Polímeros UIS por su apoyo y ayuda en el desarrollo del proyecto.

A Sebastián Acosta, Paola Pérez, Erika, y todo el personal de seguridad y mantenimiento del Parque Tecnológico de Guatiguará por brindarnos sonrisas de bienvenida y espacios de trabajo amenos y seguros.

Finalmente, a mis profesores de lenguas extranjeras, especialmente Patrick Tapiero y al #TeamOPUSII, las profesoras Liliana Castro y Débora Nabarlatz, y el Ing. Manuel Corredor.

Contenido

	Pág.
Introducción	15
1. Estado del arte.....	18
1.1 Contaminantes emergentes.	18
1.2 Síntesis de nanotubos de TiO ₂ mediante la anodización de Ti y Ti6Al4V.....	21
2. Objetivos.....	28
2.1 Objetivo General.....	28
2.2 Objetivos Específicos.....	28
3. Marco teórico.....	29
3.1 Preparación de nanotubos de TiO ₂ mediante la anodización de láminas de Ti.	29
3.1.1 Nanoestructuras de TiO ₂	31
3.1.2 Obtención de nanotubos de TiO ₂ mediante anodización electroquímica	33
3.1.3 Anodización de aleaciones de titanio.....	36
4. Desarrollo experimental.....	38
4.1 Anodización de láminas de Ti y Ti6Al4V.....	38
4.2 Caracterización de los nanotubos.....	39
4.3 Determinación de contaminantes emergentes en aguas residuales del área metropolitana de Bucaramanga (AMB).....	42
4.4 Degradación de diclofenaco en soluciones modelo.....	43

5. Resultados	44
5.1 Morfología.	44
5.2 Identificación de fases cristalinas.	54
5.3 Determinación del ambiente químico en superficie.....	60
5.4 Caracterización óptica.....	64
5.5 Medidas de Potencial de Circuito Abierto (OCP).....	66
5.6 Resultados de la identificación de fármacos.	68
5.7 Pruebas de degradación de soluciones modelo de diclofenaco.	70
5.8 Degradación de soluciones modelo de diclofenaco utilizando las películas de óxido preparadas sobre la aleación Ti6Al4V.....	71
5.9 Discusión de resultados.....	73
6. Conclusiones	77
7. Recomendaciones	78
Referencias bibliográficas.....	80
Apéndices.....	103

Lista de Tablas

	Pág.
Tabla 1. Diseño experimental propuesto.	39
Tabla 2. Diámetros promedio (tres puntos) de los nanotubos crecidos sobre TiAl4V.	47
Tabla 3. Composición elemental atómica en superficie de las muestras NT-30-60 y NT-30-90.	64
Tabla 4. Concentraciones contaminantes emergentes en agua residual tratada del Área Metropolitana de Bucaramanga determinados por el laboratorio CROM-MASS UIS.	69

Lista de Figuras

	Pág.
Figura 1. Camino de los electrones a través de (a) nanopartículas, (b) nanoestructuras aleatorias y (c) nanotubos orientados de TiO ₂ . Nota. Adaptado de (Pang et al., 2014).....	33
Figura 2. Montaje convencional de una celda de dos electrodos empleada para el anodizado. ...	33
Figura 3. Reacciones de formación (oxidación) y disolución del TiO ₂ en la interface óxido/electrolito bajo la presencia de iones de flúor. Nota. Adaptado de (Berger et al., 2010)..	35
Figura 4. Micrografías SEM-500 nm de los nanotubos crecidos sobre Ti6Al4V.	45
Figura 5. Micrografías SEM-4μ de nanotubos crecidos sobre Ti6Al4V.....	48
Figura 6. Composición EDS de las fases (a) fase β y (b) fase α de la aleación Ti6Al4V lijada sin anodizar.....	50
<i>Figura 7.</i> Micrografías SEM de nanotubos crecidos sobre láminas de Ti.....	52
Figura 8 Comparación longitud de los nanotubos crecidos sobre los dos sustratos (Ti y Ti6Al4V) a las mismas condiciones de anodizado.....	54
Figura 9. Perfiles de difracción de los nanotubos crecidos sobre láminas TiAl4V y Ti tratados térmicamente según las rampas estipuladas.....	55
Figura 10. Perfiles de difracción de las muestras NT-30-60 calcinadas a diferentes temperaturas.....	57
Figura 11. Espectro Raman de los nanotubos crecidos sobre Ti6Al4V y Ti-30-60 luego de calcinación a 400°C.....	59

Figura 12. Espectro de alta resolución en la región O1s para las muestras (a) NT-30-60 y (b) NT-30-90 analizadas luego de tratamiento térmico. 61

Figura 13. Espectro de alta resolución del V2p para las muestras (a) NT-30-60 y (b) NT-30-90 tratadas térmicamente. 62

Figura 14. Espectros de alta resolución de la región Ti2p (a-b) y Al 2p (c-d) para las muestras NT-30-60 (a-c) y NT-30-90 (b-d). 63

Figura 15. Espectro de absorbancia de las muestras de nanotubos sobre Ti6Al4V luego del tratamiento térmico. 65

Figura 16. Potencial de Circuito Abierto con radiación visible de las muestras NT-20-60, NT-20-90 y NT-30-60, NT-30-90, NT-20 67

Figura 17. Potencial de Circuito Abierto bajo luz UV de los nanotubos crecidos sobre Ti6Al4V (NT-20-60, NT-20-90 y NT-30-60, NT-30-90, NT-20) y sobre Ti (Ti-20-60, Ti-30-60, Ti-30-90) 68

Figura 18. (a) Curva de calibración (b) Degradación fotocatalítica de diclofenaco bajo luz UV empleando nanotubos de TiO₂ (muestra Ti-30-60). 71

Figura 19 Remoción fotocatalítica de diclofenaco usando (a, b) luz visible y (c, d) luz UV. 72

Figura 20. Degradación de naranja de metilo utilizando luz UV y las muestras de nanotubos crecidas sobre Ti6Al4V. 73

Figura 21. Micrografías SEM longitudinales de los nanotubos crecidos sobre Ti6Al4V, muestra de referencias NT-30-60. (a) fondo, (b) centro y (c) tope. El porcentaje restante corresponde a N, F y Fe. 76

Lista de Apéndices

	Pág.
Apéndice A. Micrografía SEM picado químico fase β de la aleación Ti6Al4V anodizada.	103
Apéndice B Comparación gráfica y en paralelo de las láminas de Ti con las de TiAl4V	104
Apéndice C. Identificación de fases cristalinas mediante el PDF-2 del International Centre for Diffraction Data.	106
Apéndice D. Espectros generales de XPS.....	110

Resumen

TÍTULO: Efecto del Material Base (Ti y Ti6Al4V) Sobre la Actividad Fotocatalítica de Arreglos de Nanotubos Basados en TiO₂ Preparados por Anodización *

AUTOR: Ricardo Grandas Vargas**

PALABRAS CLAVES: Fotocatálisis, nanotubos de TiO₂, anodización, Ti6Al4V, contaminantes emergentes.

DESCRIPCIÓN:

En el presente trabajo de investigación se estudió el efecto del vanadio y aluminio contenidos en láminas de Ti6Al4V en las propiedades fotocatalíticas de nanotubos de TiO₂ crecidos mediante la anodización de dicha aleación.

A 20 V y 30V y tiempos de 60 min y 90 min fue posible obtener estructuras con morfología nanotubular sobre la fase propia de la aleación mientras que en la fase rica en vanadio (β), el óxido formado es inestable y se solubiliza en el electrolito causando que la capa de óxido formada no sea uniforme. Para tiempos de 120 min y 150 min, los nanotubos colapsan y se forma una capa de aglomerados de óxido. En comparación con el anodizado de láminas de Ti, sobre Ti6Al4V se obtuvieron nanotubos de menor longitud, pero de mayor diámetro.

En cuanto a la estructura, se confirmó que los nanotubos son un óxido mixto TiO₂/VO₂-V₂O₅ y Al₂O₃ en proporciones similares a las del metal en la aleación (Ti>Al>V). A pesar de que las muestras preparadas a 30V mostraron un desplazamiento hacia la región visible en el espectro de absorción, no fue posible remover bajo radiación UV o Visible el diclofenaco usado como molécula modelo luego de que se determinara su presencia en aguas residuales del Área Metropolitana de Bucaramanga.

La baja cristalinidad de la anatasa formada y el exceso de óxidos de vanadio y aluminio proporcionan una posible explicación al comportamiento del material. A pesar de que el TiO₂-anatasa se haya formado, la presencia de la alúmina, que actúa como aislante, evita que los electrones se desplacen a la superficie y se puedan formar especies oxidantes necesarias para la remoción del fármaco. Por otra parte, el V₂O₅ formado actúa como centro de recombinación de cargas limitando también la formación de radicales.

* Trabajo de Investigación

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas: Escuela de Ingeniería Química. Director: Pedraza Avella, Julio Andrés, Codirector: Kevin Leandro Rosas Barrera±

Abstract

TITLE: Effect of Substrate (Ti and Ti6Al4V) on the Photocatalytic Properties of TiO₂-Based Nanotubes Arrays Prepared by Anodization*.

AUTHOR: Ricardo Grandas Vargas**

KEY WORDS: Photocatalysis, TiO₂ nanotubes, anodization, Ti6Al4V alloy, emerging contaminants.

DESCRIPTION:

This work evaluates the effect of vanadium and aluminum present in Ti6Al4V foils on the photocatalytic properties of TiO₂ nanotubes growth by anodization of this alloy.

On untreated foils, a biphasic nature was observed and two main phases were identified. The first one is enriched in aluminum (α) while the other showed higher content of vanadium (β)

At 20 V and 30 V and 60 min and 90 min nanotubular structures were obtained on α phase while the oxide formed on β phase is unstable and dissolved easily on the electrolyte. Consequently, a no homogenous layer of oxide was growth. For 120 min and 150 min of anodization, nanotubes started to break forming oxide agglomerates on as formed nanotubular oxide layer. Compared with nanotubes growth on Ti substrates at the same conditions, higher diameters but shorter nanotubes were obtained when anodizing Ti6Al4V.

Regarding the structure, a mixed oxide consisting in TiO₂/VO₂-V₂O₅ and Al₂O₃ was determined along the nanotubes. Despite samples prepared at 30 V showed a shift in the absorbance to visible region, no photocatalytic degradation of diclofenac was observed under UV or visible radiation. The poorly crystalline anatase phase obtained and the excess of vanadium and aluminum oxides affected the photocatalytic performance of as prepared samples on Ti6Al4V. Even though a vanadium doping of TiO₂ occurred, the Al₂O₃ acts as a dielectric avoiding electrons to reach the surface and form radicals necessary for the molecule degradation. Additionally, the excess of V₂O₅ on the surface acts as a recombination center limiting the formation of radicals as well. For this reason, TiO₂ nanotubes obtained by anodizing Ti6Al4V can not be used as photocatalyst.

* Trabajo de Investigación

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas: Escuela de Ingeniería Química. Director: Pedraza Avella, Julio Andrés, Codirector: Rosas Barrera, Kevin Leandro±

Introducción

Dada su estratégica posición geográfica, Colombia se ha destacado a nivel mundial por su amplio recurso hídrico al contar con diferentes páramos y nevados que surten de agua sus cuencas hídricas. A pesar de que el agua disponible en país parece inagotable, el más reciente Estudio Nacional del Agua realizado por el Instituto Nacional de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales (IDEAM, 2014) ha alertado de las consecuencias de esta percepción errada que se tiene al respecto ya que la oferta de agua en realidad se ha ido reduciendo. El estudio revela que la agricultura y el sector pecuario utilizan cerca del 55% del agua total que se consume en el país, mientras que la generación de energía y el uso doméstico ocupan solo el 21.5% y 8.3% respectivamente.

Estas cifras concuerdan con estadísticas mundiales que han evidenciado como la agricultura acapara grandes cantidades de agua, al tiempo que afecta ecosistemas generadores de esta cuando se compite por el uso de tierras para cultivo. De acuerdo al Informe de las Naciones Unidas sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos en el Mundo 2012 (UNESCO, 2012), la actividad agrícola utiliza el 70% del agua mundial extraída en conjunto para agricultura, servicios e industria, energía y uso doméstico y alerta sobre un decrecimiento en las reservas de agua debido al cambio climático y la creciente degradación de sistemas relacionados con el agua y la contaminación de cursos y cuerpos de esta.

Dado que la población mundial crece aceleradamente y se espera que para el 2050 esta alcance los 9,8 billones de personas (ONU, 2017) , se requerirá de más cultivos para proveer de alimentos a más personas y consecuentemente más agua. La Organización de las Naciones Unidas (ONU)

para la Alimentación y Agricultura- FAO (2011) hace un llamado a que se tomen medidas urgentes para una agricultura sostenible y responsable en el uso del agua dado el rol tan importante que esta actividad juega en retos globales como la seguridad alimentaria y la reducción de pobreza.

En el caso colombiano, además del efecto negativo causado por la fuerte actividad agrícola en diversos ecosistemas, la minería ilegal y los cultivos ilícitos también contribuye a la contaminación del agua y a la deforestación de bosques en zonas como el nororiente de Antioquia y el departamento del Chocó donde se genera gran parte del agua del país (Defensoría del Pueblo, 2016). Adicionalmente, según datos del Banco Mundial, solo un 40% de los municipios de Colombia cuentan con plantas de tratamiento de aguas residuales causando, en conjunto con otros factores, que al menos 10 diez ríos colombianos estén en estado crítico reduciendo la futura disponibilidad de agua fresca (World Bank, 2012).

Ante esta problemática, el reúso de agua residual se considera como una potencial alternativa para reducir la dependencia de agua fresca y para la reducción de la carga contaminante que llega a los ríos y lagos (Fatta-Kassinos & Michael, 2013). Luego de tratamientos específicos, el agua residual puede usarse para fines como riego de cultivos y áreas forestales, procesos industriales, relleno de cuerpos de agua, entre otros. De hecho, la ONU considera el agua residual como un recurso sin explorar y del cual pueden derivarse diferentes oportunidades de negocio al ser una fuente sostenible de agua, energía, materia orgánica y otros subproductos de valor agregado (WWAP, 2017). En la actualidad muchos países, principalmente en la región del Medio Oriente y el Norte de África, han venido implementado el reúso de agua residual para el riego de cultivos pues resulta una alternativa viable y complementaria a la desalinización de agua de mar (Barnes, 2014; Rothenberger, 2010).

Dado que el agua residual comprende desde las aguas negras domésticas e industriales hasta los residuos de hospitales y el drenaje urbano y agrícola contiene una amplia gama de compuestos, los impactos que el uso de esta agua pueda causar sobre la salud pública, animales y el ambiente ha sido motivo de discusión y una de las principales barreras para su implementación.

Por ejemplo, a pesar de que algunos países miembros cuentan con su propia regulación sobre el tema, la Unión Europea aún trabaja en un enfoque común para que el reúso de agua sea una práctica segura y efectiva (EU, 2016). Dentro de los principales temas que se discuten se encuentran los costos que tendría alcanzar los estándares establecidos y los parámetros a controlar, dentro de los que se destacan los contaminantes emergentes. Este nuevo tipo de contaminantes corresponde principalmente a residuos de fármacos, productos de limpieza, productos de aseo personal, surfactantes, disruptores endocrinos, pesticidas y otros productos de uso agrícola

Aunque estas sustancias se han encontrado en bajas concentraciones, la exposición a trazas de estos contaminantes es considerado un riesgo potencial para la salud pública y una amenaza para acuáticos. Se ha encontrado que los peces pueden llegar a ser hermafroditas dada la presencia de hormonas en el agua y que la mayoría de los efectos causado por contaminantes se dan en largo plazo.

Del mismo modo, tanto la Resolución 1207 de 2014 emitida por el Ministerio de Medio Ambiente y Desarrollo Territorial para el caso Colombiano (MINAMBIENTE, 2014) y los lineamientos establecidos por la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos EPA (2004) sobre el reúso de agua residual, advierten sobre la posible presencia de dichos fármacos y la necesidad de continuar los estudios sobre su ocurrencia y posibles efectos para la salud.

La compleja estructura molecular de este tipo de contaminantes dificulta su eliminación mediante los procesos convencionales de tratamiento de aguas residuales y por ende resulta

importante encontrar métodos eficaces para su remoción. Por esta razón, en la actualidad existen diferentes iniciativas para hacer frente a esta problemática, destacándose proyectos como el UNESCO por el Agua cuyo objetivo principal es el fortalecimiento de la capacidad científica, técnica y política, especialmente de países en vía de desarrollo, en lo que concierne al manejo de los riesgos en la salud humana y el ambiente causados por los contaminantes emergentes en agua y agua residual reusada.

1. Estado del arte

1.1 Contaminantes emergentes.

El tratamiento de aguas residuales ha sido clave para disminuir la carga de contaminantes que poseen aguas provenientes de actividades industriales y domésticas antes de ser arrojadas a ríos o quebradas (Ramalho, 2003). Aunque las tecnologías usadas en la actualidad, que principalmente involucran la utilización de procesos físicos y químicos y biológicos, han sido efectivas para el tratamiento primario y secundario de aguas, el avance de las técnicas de espectroscopía ha permitido identificar una nueva clase de contaminantes de difícil remoción con potencial de causar efectos negativos en la salud pública, la fauna y la flora (Chambers y Leiker, 2006; Richardson y Kimura, 2017).

Los contaminantes emergentes o “*contaminants of emerging concern*” como se conocen en inglés, han cobrado gran importancia durante los últimos diez años, motivando a investigadores y

gobiernos a tomar medidas para su identificación, evaluación tóxica y remoción, debido al riesgo que supone su presencia en el agua (Pal *et al.*, 2010; Rodríguez-Narvaez *et al.*, 2017).

Este nuevo grupo de contaminantes, que proviene de actividades diarias como el cuidado y aseo personal, el consumo de medicamentos, el uso de agroquímicos, entre otros llegan a las plantas de tratamiento de aguas directamente de compañías farmacéuticas e indirectamente y de forma más compleja, de los seres humano (Jiménez, 2011; Kostianoy, 2008).

Peces, algas y otros organismos acuáticos se ven afectados por la presencia de compuestos en concentraciones fisiológicamente activas de estrógenos, andrógenos, antibióticos, medicamentos para el control de la tensión, aspirina, ibuprofeno, acetaminofén que por una exposición prolongada pueden causar la muerte. S. W. Li y Lin (2015) estudiaron el efecto de alrededor de 19 contaminantes emergentes procedentes de hospitales, encontraron que dichos fármacos causaron comportamientos extraños en ciertas especies de peces estudiadas, y que al mismo tiempo afectaban sus probabilidades de sobrevivir. Otra conclusión importante es el hecho de que la mezcla de fármacos es más tóxica que un fármaco por si solo y que, la fotólisis de estas sustancias resulta en subproductos que pueden llegar a ser más tóxicos (Grassi *et al.*, 2013).

En una revisión hecha por Vandermeersch *et al.*(2015) en la que bases de datos europeas fueron consultadas con el fin de encontrar contaminantes emergentes en la comida de mar, se encontraron más de 33 compuestos químicos clasificados en cuatro categorías: metales, fármacos y productos de aseo personal, disruptores endocrinos, retardantes de flama bromados e hidrocarburos policíclicos aromáticos. Lo anterior demuestra como el ser humano se ve afectado de distintas formas por esta nueva clase de contaminantes: por el consumo de productos agrícolas, el reciclo de aguas tratadas y el consumo de comida de mares y ríos.

En los ríos los contaminantes pueden ser atenuados mediante la absorción en materia orgánica suspendida y sedimentos o sufrir biodegradación o fototransformación directa y/o indirecta. La biodegradación realizada por los microorganismos puede ser contraproducente ya que transforma los subproductos excretados (productos conjugados) por humanos y animales a los fármacos originales (el microorganismo de-conjuga la molécula excretada por humanos y animales). Por otra parte la fototransformación es limitada y los productos de degradación (compuestos resultantes de la exposición del fármaco a la radiación) pueden ser tóxicos, como la 4-isobutilacetofenona que afecta el sistema nervioso central y se genera por la fototransformación del ibuprofeno (Wilkinson *et al.*, 2017).

Diversos autores han propuesto alternativas para su remoción. Los lodos activados en los que se utilizan microorganismos para la biodegradación de contaminantes, han sido estudiados por (Kostianoy, 2008), encontrando bajas tasas de degradación en sustancias polares (como la mayoría de fármacos) y una dependencia de diversos parámetros que tornan este proceso poco efectivo. Por su parte, (Branko Kunst *et al.*, 2016) revisaron la retención y nano filtración de dichos contaminantes, encontrando que debido a las diferentes propiedades de los diversos compuestos encontrados en aguas residuales ésta técnica se aleja de convertirse en una técnica prometedora para tal fin. Quiñones *et al.* (2015), propusieron el uso de la ozonización y la oxidación fotocatalítica usando TiO₂ de seis contaminantes emergentes, incluyendo el acetaminofén. Encontraron que, luego de 20 minutos de irradiación con luz UV, los contaminantes fueron removidos completamente y resultaron en compuestos de baja toxicidad, llevando a que la fotocatalisis heterogénea sea una opción prometedora para la remoción de fármacos. Ramandi *et al.* (2017) sintetizaron mediante el método sonoquímico nanopartículas de TiO₂ dopadas con S-N-C para la fotodegradación y mineralización de diclofenaco (25 ppm iniciales de solución modelo).

Estos autores lograron, en un tiempo de 90 min, la mineralización completa del fármaco bajo luz solar natural y atribuyeron dicha observación al rol desempeñado por las especies O²⁻ y •OH. En un trabajo similar, Buda y Czech (2013) prepararon fotocatalizadores tipo C,N-TiO₂ y C-TiO₂ para la remoción de diclofenaco de agua residual, encontrando que el mecanismo de foto-oxidación fue similar en los dos tipos de fotocatalizadores y evidenciando la participación de las especies mencionadas anteriormente. Sin embargo, en el estudio realizado por M. R. Espino-Estévez *et al.* (2016) en el que los autores prepararon catalizadores TiO₂-Pd and TiO₂-Ag y los evaluaron en la degradación de diclofenaco, fenol e isoproturón, se reportó que el estado de oxidación de metal dopante cambiaba significativamente el mecanismo de reacción, que al mismo tiempo se ve afectado por la estructura molecular del fármaco en estudio. Para el caso puntual del diclofenaco, los autores concuerdan en que su remoción depende en la disponibilidad de las especies O²⁻ y •OH. En la revisión bibliográfica realizada no se encontraron reportes de TiO₂ dopados con otros elementos usados en la remoción de diclofenaco.

Por esta razón, la siguiente sección presenta una revisión de la síntesis, propiedades, ventajas y desventajas de los nanotubos de dióxido de titanio (TiO₂) preparados por la técnica de anodización electroquímica de titanio, los cuales se han convertido en uno de los fotocatalizadores más estudiados. También se aborda la anodización de Ti6Al4V y la oportunidad que ofrece para crecer TiO₂ con fotoactivo a la radiación visible.

1.2 Síntesis de nanotubos de TiO₂ mediante la anodización de Ti y Ti6Al4V.

La mineralización de diferentes tipos de contaminantes a través de Procesos de Oxidación Avanzados (POAs) es un tema que hoy cobra gran atención dada la presencia de nuevos

compuestos de difícil remoción que han promovido normativas ambientales más rígidas dado el potencial de actuar negativamente sobre el medio ambiente y la salud de los seres humanos (Boczkaj y Fernandes, 2017; Dewil *et al.*, 2017). Lo anterior ha resultado en investigaciones en torno a diversos POAs con potencial de remover dichos contaminantes, entre los que se destacan el Fenton (Mirzaei *et al.*, 2017; Wang *et al.*, 2016) y Foto-Fenton (Clarizia *et al.* 2017), UV/H₂O₂ (Asaithambi *et al.*, 2017), la fotocatálisis heterogénea y los procesos fotoelectroquímicos (Moreira *et al.*, 2017).

La fotocatálisis heterogénea (FH) es uno de los POAs más estudiados para la remoción de contaminantes orgánicos del aire y del agua (Boyjoo *et al.*, 2017; Byrne *et al.*, 2017). Dentro de los materiales semiconductores empleados para tal fin, el TiO₂ se ha convertido en uno de los materiales fotocatalíticos más investigados durante las últimas tres décadas por su bajo costo, estabilidad y su *band-gap* (3.2 eV para la fase anatasa) (Bethi-*et al.*, 2016; Shayegan *et al.*, 2018; Haider *et al.*, 2017)). A pesar de esto, en la actualidad aún se mantienen algunos aspectos por mejorar en dicho fotocatalizador, lo cual ha dificultado la aplicación a gran escala de esta tecnología (Shaham-Waldmann y Paz, 2016). Entre las principales desventajas se encuentra la fotoactivación del material en la región UV del espectro electromagnético, lo cual implica el uso de luz ultravioleta que aumenta los costos operativos al tiempo que impide el aprovechamiento de la abundante y natural energía del sol (Bora y Mewada, 2017).

En este sentido, el dopaje o incorporación de forma intersticial o sustitucional de elementos metálicos como aluminio (Al), vanadio (V), niobio (Nb) y no metales como nitrógeno (N) y carbono (C), ha sido una alternativa que busca mejorar las propiedades de este material al desplazar su absorbancia a la región visible, convirtiendo así la fotocatálisis con TiO₂ en una tecnología verde al evitar el uso de luz artificial (Khaki *et al.*, 2017).

Aunque hay pocos estudios al respecto, se ha reportado que el aluminio mejora las propiedades fotocatalíticas del TiO₂ al introducir vacancias de oxígeno ya que por la sustitución de Ti⁴⁺ por Al³⁺ se produce un exceso de carga negativa que se compensa con la formación de defectos intrínsecos como las vacancias aniónicas (De Los Santos *et al.*, 2014, 2015). Murashkina *et al.* (2015) reportaron que, aunque el *band-gap* del TiO₂ no se ve afectado por el dopaje con Al, la actividad fotocatalítica, mejorada por los fenómenos mencionados anteriormente, está determinada por la concentración de aluminio en la muestra, encontrándose un pico máximo de remoción de la molécula de fenol en la muestra con 0,5 % de aluminio.

Sin embargo, dentro de los metales mencionados anteriormente, el dopaje con V ha sido ampliamente explorado pues al pertenecer al grupo V de la tabla periódica y presentar valencias diferentes (³⁺ y ⁵⁺) al Ti⁴⁺ de la red cristalina del TiO₂, aporta *charge carriers* que mejoran la separación del par electrón-hueco fotogenerado y su migración a la superficie del semiconductor, mantienen su transparencia a la luz visible y reducen el *band-gap* del material (Stanciu *et al.*, 2017). En recientes investigaciones se ha comprobado que la mejora de la fotoactividad bajo radiación visible del TiO₂ dopado con vanadio (V-TiO₂) se debe a una sinergia entre el vanadio y las vacancias de oxígeno V_o^{*} que permite la reducción de la especie V⁵⁺ a V⁴⁺ que posteriormente introduce estados energéticos cerca de la banda de valencia del material al combinarse con los orbitales O 2p y V 3d y cerca de la banda de conducción gracias a los orbitales Ti 3d, O 2p y V 3d reduciendo el valor del *band-gap* del material (Ren *et al.*, 2015; Elen *et al.*, 2014;).

Para la síntesis de V-TiO₂ se han utilizado métodos químicos como el sol-gel, en el cual este elemento se incorpora a través de precursores como el metavanadato de amonio (NH₄VO₃) (Y. W. Chen, Chang, & Moongraksathum, 2015) o vanadil acetilacetonato (C₁₀H₁₄O₅V) (Li *et al.*, 2010). Sin embargo, las nanopartículas obtenidas por este método poseen baja área superficial,

una propiedad importante para cualquier proceso catalítico, y presentan problemas técnicos como la aglomeración al ser usados en suspensión y la necesidad de procesos adicionales de recuperación del fotocatalizador (Srikanth *et al.*, 2017).

Para resolver esta problemática, diversas investigaciones se han enfocado en la preparación de fotocatalizadores basados en TiO₂ soportados en sustratos como acero inoxidable, materiales cerámicos, carbón activado, fibras textiles, vidrio y polímeros. El soporte debe ofrecer propiedades como alta estabilidad ante las especies altamente oxidantes, ser estable y durable en operaciones continuas o que se realizan durante periodos prolongados y, ante todo, no afectar las propiedades fotocatalíticas del material soportado (Cardozo-Gualdrón, 2016; Singh *et al.* 2013; Y. M. Wang *et al.*, 2006) . La inmovilización del TiO₂ facilita el diseño de reactores fotocatalíticos permitiendo operación en continuo (Khataee y Mansoori, 2012)

En cuanto al área superficial, se han propuesto métodos (Moon *et al.*, 2013) para obtener una variedad nanoestructuras tales como nanohojas (Wei, Konishi, & Arakawa, 2007), nanobastones (Joo *et al.*, 2005), nanofibras (Alves *et al.*, 2009) y nanotubos de TiO₂ que ofrecen mayor área superficial que las nanopartículas previamente mencionadas. Al mismo tiempo se han investigado diversas técnicas como el *spray-coating* (Firdaus *et al.*, 2012; Uzunova-Bujnova *et al.*, 2009), *paint-coating* (Xu *et al.*, 2017) y, el más ampliamente usado *dip-coating* (Espino-Estévez *et al.*, 2015; Negishi *et al.*, 1998), para la obtención de películas nanoparticuladas o nanoestructuradas de fotocatalizador.

Utilizando una combinación del método sol-gel y de la técnica *dip-coating*, I. Cimeri *et al.* (2013) prepararon películas de V-TiO₂ sobre vidrio libre de sodio mediante el precursor NH₄VO₃ y dietialmina como agente gelante, logrando un material con iones de vanadio muy bien distribuidos y con respuesta a la luz visible.

No obstante, dentro de las nanoestructuras reportadas hasta la fecha, los nanotubos de TiO₂ han demostrado un mejor rendimiento fotocatalítico respecto a las nanohojas y nanobastones (Camposeco *et al.*, 2016) , principalmente aquellos sintetizados por el método de anodización electroquímica tal y como se mostró en recientes trabajos realizados en el GIMBA (Villamizar y Cobos, 2017).

La anodización de láminas de titanio en electrolitos orgánicos en presencia de iones de flúor es una técnica ideal para la síntesis de películas nanoestructuradas de TiO₂ (Zhou *et al.*, 2014). Este método de síntesis ha permitido la obtención de nanotubos de TiO₂ con características especiales como la morfología nanotubular ordenada y perpendicular que reducen la recombinación de cargas y ofrece una mayor eficiencia fotocatalítica (Berger *et al.*, 2010; Y. Q. Wang *et al.*, 2002). Al mismo tiempo, el óxido resultante queda soportado sobre el sustrato, evitando el uso de suspensiones de polvos y los costos implicados en su separación. Los nanotubos resultantes son principalmente amorfos y luego de un tratamiento térmico en el que se obtiene anatasa, solo son fotoactivos bajo luz UV y por ende un dopaje adicional es requerido.

Para dopar los nanotubos preparados por anodización, se puede incorporar precursores de los elementos de interés en el electrolito, tal y como ha sido reportado por J. Georgieva *et al.* (2017) que utilizando ácido bórico como precursor lograron obtener B-TiO₂. También, estos mismos autores prepararon nanotubos dopados con nitrógeno (N-TiO₂) mediante el nitrógeno presente en el fluoruro de amonio NH₄F agregado para obtener una morfología nanotubular.

En un trabajo similar, I. Ali *et al.* (2017) prepararon Bi-TiO₂ nanotubos mediante la anodización de láminas de Ti en electrolitos con nitrato de bismuto Bi (NO₃)₃ logrando una tasa de degradación fotoelectroquímica de fenol de 5,2 veces más que cuando emplearon nanotubos sin dopar. Otros elementos han sido incorporados de manera análoga (Hua *et al.*, 2015).

Su *et al.*(2017) prepararon nanotubos de TiO₂ dopados con aluminio empleando la técnica de deposición atómica, obteniendo nanotubos de TiO₂ con Al metálico homogéneamente distribuido en su superficie. Además de esto, los autores encontraron que la concentración de Al metálico aumenta gradualmente en dirección a la superficie creciente. Lo anterior indica que los iones de Al dada la favorabilidad energética de esta posición, se sitúan en la superficie del TiO₂ formado. La presencia de los iones de aluminio retrasa la quimisorción de los precursores de Ti utilizados por los autores lo que produce una reducción en la tasa de crecimiento de la capa de óxido de TiO₂.

Una alternativa novedosa que se ha propuesto específicamente para el dopaje con metales, es la anodización de aleaciones de titanio en electrolitos con sales de flúor, siguiendo un procedimiento similar a la anodización de titanio puro. Dong *et al.*(2018) reportaron la síntesis de Si-TiO₂ nanotubos obtenidos mediante la anodización de aleaciones Ti-5% Si y Ti-8.5% Si, logrando valores de band-gap de 2,92 y 2.82 eV con desplazamiento de la absorbancia a 425 y 439 nm respectivamente.

A pesar de que el anodizado de aleaciones de titanio ha sido estudiado (Luo *et al.*, 2008; Thommes *et al.*, 2015), pocos reportan dicha técnica como un método de dopaje (Matykina *et al.*, 2011). La aleación Ti6Al4V también ha sido anodizada con el fin de obtener una capa de óxido que mejora la biocompatibilidad (Z. J. Liu *et al.*, 2015), una propiedad importante a la hora de utilizar esta aleación en implantes médicos, o para mejorar sus propiedades tribológicas (Bortolan *et al.*, 2016; Rodrigues *et al.*, 2018).

Existen pocos reportes en búsqueda de la fotoactividad del óxido obtenido sobre Ti6Al4V mediante técnicas como *microarc oxidation* (Shin *et al.*, 2006), el tratamiento con H₂O₂, la oxidación a baja temperatura (Unosson *et al.*, 2012) y la anodización electroquímica en

electrolitos acuosos de ácido fosfórico-fluoruro de amonio (H₃PO₄/NH₄F) (Luo *et al.*, 2008). En la mayoría de estos trabajos se reporta absorbancia del material obtenido en el espectro visible.

Es importante mencionar que la mayoría de los trabajos mencionados anteriormente reportan óxidos porosos (sin morfología nanotubular) debido a un electrolito agresivo. Una alternativa puede ser la anodización en electrolitos suaves como etilenglicol/NH₄F/agua para obtener nanotubos auto-dopados con vanadio, con mejores propiedades fotocatalíticas que los óxidos compactos reportados mediante la anodización de esta aleación debido a la morfología nanotubular auto-organizada que ofrece mayores sitios de reacción. Por esta razón, en el presente trabajo de investigación se evalúa el efecto de la presencia de aluminio y vanadio en las láminas de Ti6Al4V sobre las propiedades morfológicas y estructurales del óxido formado mediante anodización electroquímica de esta aleación en soluciones de etilenglicol/agua/NH₄F y su impacto en la actividad fotocatalítica del material. Los cambios morfológicos, estructurales y en las propiedades ópticas del material son comparados teniendo como referencia el TiO₂ obtenido al anodizar láminas de titanio en el mismo medio de anodización. Como molécula modelo para las pruebas de degradación fotocatalítica se utilizó diclofenaco, uno de los fármacos encontrados en un análisis preliminar de contaminantes emergentes en agua residual tratada de una planta de tratamiento del Área Metropolitana de Bucaramanga y que también se incluye en el presente trabajo.

2. Objetivos

2.1 Objetivo General

Evaluar el efecto de la presencia de vanadio y aluminio en el material Ti6Al4V sobre las propiedades fotocatalíticas de arreglos nanotubulares de TiO₂ crecidos mediante anodización.

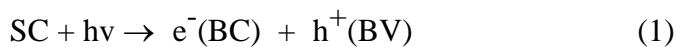
2.2 Objetivos Específicos

- Desarrollar un protocolo para la síntesis de nanotubos de TiO₂ dopados con aluminio y vanadio para su utilización en procesos fotocatalíticos a partir de la aleación Ti6Al4V.
- Caracterizar los nanotubos de TiO₂ en cuanto a morfología y estructura; así como el posible mecanismo de dopaje que pueda ocurrir dada la presencia de aluminio y vanadio en la aleación.
- Evaluar la actividad fotocatalítica de los nanotubos sintetizados en la remoción de activos farmacéuticos en soluciones modelo de diclofenaco.

3. Marco teórico

3.1 Preparación de nanotubos de TiO₂ mediante la anodización de láminas de Ti.

Las tecnologías basadas en el uso de la fotocatalisis heterogénea (FH) han despertado especial interés por la posibilidad que ofrecen de utilizar luz solar como principal insumo energético para distintos procesos químicos (Hoffmann *et al.*, 1995; Nakata y Fujishima, 2012; Zhang *et al.*, 2018). La FH se basa en la absorción de fotones de luz ($h\nu$) por parte de un material semiconductor (SC) para promover el paso de electrones de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC). De esta forma, cada fotón absorbido da lugar a un electrón en la banda de conducción ($e^-(BC)$) y un hueco en la banda de valencia ($h^+(BV)$) (Lan *et al.*, 2013; Ohtani, 2011):



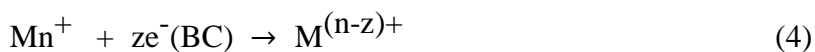
Los pares electrón-hueco que son generados pueden ser transferidos a sustancias adsorbidas en la superficie del semiconductor promoviendo reacciones directamente. Para reacciones en medio acuoso es común que el agua o los iones oxhidrilo (OH^-) generen radicales oxhidrilos (OH^*) por transferencia de sus electrones a los huecos fotogenerados en la banda de valencia ($h^+(BV)$):



y que el oxígeno disuelto actúe como aceptor final de los electrones:



Los radicales OH* y O₂*⁻ tienen una gran reactividad química y pueden promover la transformación de otras sustancias que estén presentes en la solución acuosa. Si las aguas contienen iones positivos, los electrones de la banda de conducción pueden reducirlos a un estado de oxidación más bajo. En el caso de iones metálicos, pueden formarse compuestos insolubles que precipitan sobre el semiconductor (Canterino *et al.*, 2008; Malato *et al.*, 2002).



Entre las aplicaciones de la FH se encuentran las de interés ambiental en las que compuestos orgánicos de alto grado de toxicidad pueden ser transformados en productos inocuos o fácilmente separables de los sistemas tratados tales como aguas (industriales, municipales, de uso agropecuario), aire y residuos sólidos (Maldonado *et al.*, 2009). También es posible transformar compuestos inorgánicos llevándolos a formas menos tóxicas o más fácil de remover del medio tratado mediante precipitación o volatilización (Pawar y Lee, 2015).

La fotocatalisis heterogénea en semiconductores abarca una amplia gama de materiales, pero sin duda alguna el óxido TiO₂ 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 banda prohibida (*band-gap*) de 3,2 eV que lo hacen sensible a la luz UV (Nakata y Fujishima, 2012). Hasta la fecha, a pesar de que se han explorado diferentes materiales y sistemas como semiconductor-Grafeno, perovskitas, MoS₂, WO₃ y el Fe₂O₃, la facilidad del TiO₂ para ser soportado en diferentes sustratos, las promisorias eficiencias de remoción y su potencial para escalamiento, mantienen al TiO₂ como el fotocatalizador más popular (Byrne *et al.*, 2017).

Aunque el TiO₂ existe en tres formas cristalinas denominadas anatasa, rutilo y brookita, la anatasa la más efectiva en procesos fotocatalíticos gracias al buen transporte de los excitones a la superficie del semiconductor (Luttrell *et al.*, 2015).

Sin embargo, su baja área superficial se convierte en una desventaja que ha motivado la búsqueda de materiales basados en TiO₂ de gran área superficial, lo cual ha permitido que en la actualidad existan monocristales, cintas y tubos de TiO₂.

3.1.1 Nanoestructuras de TiO₂. Las nanopartículas son la forma más básica en que puede ser sintetizado el TiO₂ y se consigue a través de métodos como el sol-gel (Imran *et al.*, 2015). Además de las nanopartículas se pueden sintetizar estructuras con buen transporte de cargas y relación superficie/volumen como fibras y tubos. De ellos, los nanotubos se destacan por su alta área superficial que se traduce en una mejor eficiencia fotocatalítica (Seck *et al.*, 2013).

Desde que Kasuga *et al.* (1998) propusieron la síntesis de nanotubos de titanato por el método hidrotermal, estos han llamado la atención de diversos autores. Sus principales características son 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 (Santos-Lopez *et al.*, 2013) , adsorción de colorantes (Xiong *et al.*, 2010) , oxidación de compuestos (Sreekantan y Wei, 2010), entre otras. La síntesis de estos nanotubos comprende un método químico en el que polvo de TiO₂ en la fase anatasa mezclado con una solución de hidróxido de sodio, generalmente 10 M, es sometido a temperatura en el rango de 130°C a 180°C en una autoclave por 24 horas.

El material obtenido durante esta síntesis consiste en estructuras laminares hidratadas del tipo Na₂Ti₃O₇·nH₂O, donde n es el grado de hidratación, que permiten ser convertidas fácilmente en un tri-titanato de hidrógeno H₂Ti₃O₇ o en un mixto de fórmula Na_xH_{2-x}Ti₃O₇ mediante un lavado con una solución de ácido clorhídrico (Lee *et al.*, 2007). El cambio protónico provoca cambios en la morfología, en la estructura (Feist y Davies, 1992; Turki *et al.* 2013). Las principales variables

manipulables de este método son la cantidad de TiO₂ y la temperatura de síntesis que afecta principalmente el diámetro de los nanotubos resultantes (Nakahira *et al.*, 2010; C. Wang *et al.*, 2011).

La principal desventaja de estas nanoestructuras es la ausencia de actividad fotocatalítica y, aunque se ha comprobado que un tratamiento térmico a temperaturas entre 400°C y 500°C permite la deshidratación de los titanatos y la consecuente formación de la fase Anatasa, la actividad fotocatalítica continúa siendo baja en estas nanoestructuras (Y. Chen y Dionysiou, 2006). Adicionalmente, la aleatoriedad de los nanotubos obtenidos favorece la recombinación de cargas y se requiere la suspensión adicional en sustratos para evitar aglomeración.

Las estructuras nanotubulares de TiO₂ también pueden ser sintetizadas por procesos de anodización electroquímica (Zwilling *et al.*, 1999). Estos arreglos nanoestructurados permiten la obtención de nanotubos de TiO₂ auto-organizados y perpendiculares al material base, lo cual reduce la recombinación de cargas al permitir un transporte eficiente de éstas (Regonini *et al.*, 2013).

La Figura 1 muestra como los canales perpendiculares resultantes en el anodizado permiten un transporte más eficiente de los electrones fotogenerados, lo cual se traduce en una mayor eficiencia en la generación de especies oxidantes y remoción del contaminante. Por el contrario, al tener caminos más largos y fronteras de grano disponibles, las nanopartículas facilitan la recombinación de cargas. Los nanotubos aleatorios presentan una menor probabilidad de recombinación que las nanopartículas pero aún presentan dicho fenómeno.

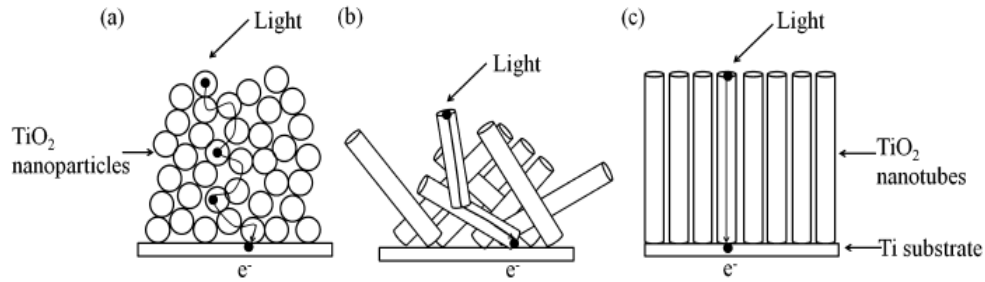


Figura 1. Camino de los electrones a través de (a) nanopartículas, (b) nanoestructuras aleatorias y (c) nanotubos orientados de TiO₂. Nota. Adaptado de (Pang *et al.*, 2014).

3.1.2 Obtención de nanotubos de TiO₂ mediante anodización electroquímica La anodización electroquímica ha sido ampliamente utilizada para la formación de una capa de óxido protectora o para mejorar las propiedades tribológicas del metal que se anodiza (Kim *et al.*, 2010; X. Li *et al.*, 2005). En esta técnica, el óxido metálico es formado cuando una corriente anódica es aplicada (Yasuda *et al.*, 2007), proceso para el cual se emplea una celda de dos electrodos sumergidos en un electrolito tal como se muestra en la Figura 2.

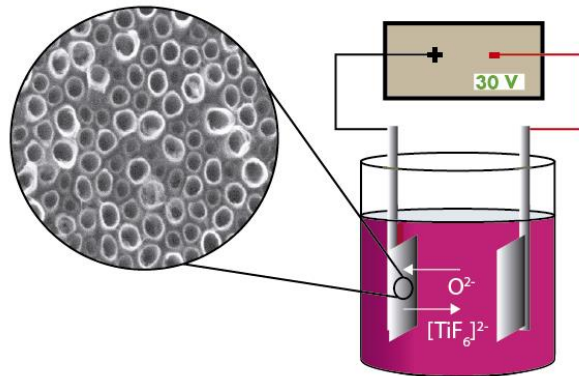
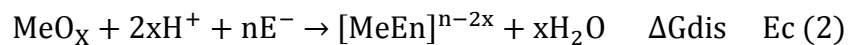
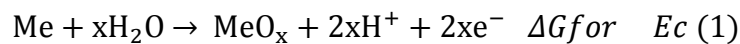


Figura 2. Montaje convencional de una celda de dos electrodos empleada para el anodizado.

El metal a anodizar se conecta al terminal positivo de la celda (ánodo) y la terminal negativa al cátodo (generalmente una lámina de platino para el anodizado de titanio).

El proceso de anodización es gobernado por la termodinámica y los principios electroquímicos, que establecen que el óxido resultante dependerá del equilibrio que exista entre la formación electroquímica del óxido y la disolución química de este en el electrolito (Bhargava *et al.*, 2009). De lo anterior se derivan tres posibles casos dependiendo de la Energía Libre de Gibbs de las dos reacciones simultáneas que ocurren en el mismo sistema de anodización y que para cualquier metal se describen mediante las ecuaciones (1-2) (Butail *et al.*, 2011; M. Wang *et al.*, 2012; H. Zhang, 2015).



Me representa el metal y E al electrolito empleado. Por su parte, la Ec. (1) describe la formación del óxido, mientras que la Ec. (2) describe la disolución del óxido en el electrolito. El óxido resultante será poroso o compacto según el caso que se presente

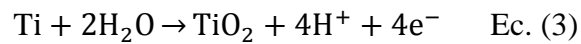
Caso 1: cuando $\Delta G_{disolución} > 0$, la reacción (2) no procede y por tanto el óxido resultante será compacto.

Caso 2: cuando $\Delta G_{disolución}$ está por debajo de $\Delta G_{formación}$, el óxido metálico es inestable y rápidamente disuelto en el electrolito.

Caso 3: $\Delta G_{disolución}$ y $\Delta G_{formación}$ se cruzan en un punto y las reacciones (1) y (2) logran un equilibrio que permite la formación de un óxido poroso, siempre y cuando el voltaje aplicado sea tal que permita que la reacción (1) ocurra.

Para el caso particular del titanio, diversos electrolitos han sido probados entre los que se encuentran el HF o mezclas ácidas de HF, H₂SO₄ (Beranek *et al.*, 2003), electrolitos acuosos con

sales de fluoruro (NH₄F o NaF) (Taveira *et al.*, 2005) y, finalmente electrolitos orgánicos como el etilenglicol, glicerol y ácido acético con adición de agua (comúnmente 10%) (Valota *et al.*, 2009; Xie y Blackwood, 2010; Yasuda y Schmuki, 2007; Zhou *et al.*, 2014). Se ha encontrado que estos últimos permiten un mejor control de la morfología ya que, gracias a la viscosidad de la solución el transporte de especies ocurre lentamente (Macak y Schmuki, 2006; Raja *et al.*, 2007). Las reacciones de formación de nanotubos de TiO₂ en electrolitos etilenglicol/fluoruro de amonio (NH₄F)/agua, se describen en las ecuaciones Ec (3) y Ec (4) .



Gráficamente las reacciones pueden representarse tal y como aparece en la Figura 3.

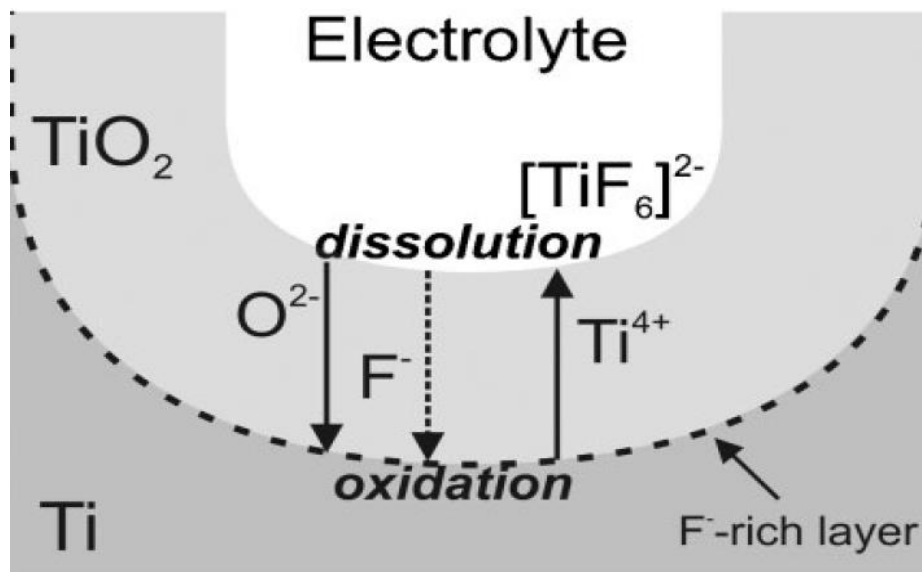


Figura 3. Reacciones de formación (oxidación) y disolución del TiO₂ en la interfase óxido/electrolito bajo la presencia de iones de flúor. Nota. Adaptado de (Berger *et al.*, 2010).

Regonini *et al.* (2013) han reportado como la morfología y las propiedades de los nanotubos de TiO₂ se ven afectadas al modificar otras variables durante el proceso de síntesis como son la tensión aplicada y el tiempo de anodización. Otros autores como Acevedo-Peña y González (2014) muestran la relación entre la morfología, las propiedades electroquímicas y fotoelectroquímicas al emplear electrolitos acuosos y orgánicos durante el proceso de síntesis y sugieren anodizar con voltajes de alrededor de 20/30 V y tiempos de anodizado entre 90 min y 150 min (Gualdrón, 2014).

Independientemente de la morfología obtenida, las nanoestructuras obtenidas por este método son en su mayoría amorfas y deben someterse a tratamientos térmicos adicionales para la obtención de anatasa (Acevedo-Peña *et al.*, 2014). Además, el TiO₂ obtenido mediante la anodización continúa siendo fotoactivo primariamente bajo radiación UV y deben doparse con el fin de mejorar su fotorespuesta bajo longitudes de onda correspondientes a la región visible del espectro electromagnético.

3.1.3 Anodización de aleaciones de titanio. Además de ser empleado en forma pura o como óxido, las aleaciones de titanio también son ampliamente usadas en diversas aplicaciones (Veiga *et al.*, 2012). Gracias a la biocompatibilidad, resistencia a la corrosión, maleabilidad, entre otras propiedades que otorgan los metales como el vanadio, aluminio y niobio, las aleaciones de titanio comercialmente disponibles están presentes desde implantes dentales hasta equipos de la industria aeroespacial (Jeong *et al.*, 2014). Con el propósito de mejorar dichas propiedades, la síntesis de nanotubos de titanio mediante la anodización de aleaciones también ha sido estudiada. Utilizando esta técnica y realizando una posterior calcinación, A.R. Rafieerad *et al* (2015) sintetizaron nanotubos de TiO₂ sobre la aleación Ti-6Al-7Nb obteniendo un material con buena

humectabilidad, que mejora la integración ósea, lo que combinado con sus buenas propiedades mecánicas y bajo precio, lo convierten en un material prometedor para implantes. Los mismos autores estudiaron la morfología y resistencia a la corrosión de láminas de la misma aleación modificada por la formación de nanotubos de TiO₂ sobre su superficie, usando etilenglicol y glicerol como electrolitos (Rafieerad *et al.*, 2015). En cuanto a la morfología, encontraron que ésta se ve afectada por el tipo de aleación y electrolito empleados. Usando glicerol, obtuvieron nanotubos con un diámetro interno y espesor de la pared mayores que con etilenglicol. El Nb ayudó a incrementar la transición de anatasa a rutilo, permitiendo conservar una morfología tubular e incrementar la cristalinidad con una calcinación a 600 °C. La resistencia a la corrosión también fue mejorada por la presencia del óxido en la superficie.

La aleación Ti6Al4V, o titanio grado V, es una de las más empleadas dada su alta resistencia mecánica y su resistencia a la corrosión. Sobre ella también pueden ser crecidas estructuras nanotubulares mediante anodización tal y como ha sido reportado en la literatura, mejorando propiedades tribológicas (Rodrigues *et al.*, 2018; Roman *et al.*, 2014). A la fecha hay pocos reportes del uso de nanotubos crecidos sobre esta aleación en aplicaciones fotocatalíticas. Teniendo en cuenta lo anterior, resulta interesante evaluar la estructura del óxido crecido sobre la aleación Ti6Al4V mediante la anodización electroquímica para evaluar el efecto que los metales aleantes tienen sobre esta y sus repercusiones en la generación de especies oxidantes bajo luz visible que puedan ser empleadas para la remoción de activos farmacéuticos.

4. Desarrollo experimental

A continuación, se detalla la metodología experimental llevada a cabo para la obtención de nanotubos de TiO₂ mediante anodización electroquímica usando dos materiales base, el primero de ellos como referencia Ti y el segundo Ti6Al4V con el fin de obtener materiales dopados.

El desarrollo experimental se llevó a cabo en el laboratorio del Grupo de Investigaciones en Minerales Biohidrometalurgia y Ambiente- GIMBA de la Universidad Industrial de Santander.

4.1 Anodización de láminas de Ti y Ti6Al4V.

La preparación de nanotubos de TiO₂ se llevó a cabo en una celda electroquímica. Como cátodo se utilizó una lámina de platino (Alfa Aesar, 99,99% pureza) de dimensiones 25 x 25 mm. Como ánodo se utilizaron láminas de Ti6Al4V (Goodfellow, Al 6%, V 4%; ppm- Fe 300, C 220, H 100, N 100, O 650) de dimensiones (30 x 20 x 1 mm) previamente lijadas con SiC N° 200, 600, 1200, 1500 bajo flujo continuo de agua para eliminar la capa pasiva de óxido. Posterior al lijado, las láminas fueron lavadas en ultrasonido con acetona y etanol. La separación de cátodo y ánodo fue de 2 cm.

Como electrolito se empleó 50 mL una solución de etilenglicol, 10 p/p % H₂O, 0,8p/p % de fluoruro de amonio (NH₄F). Por otra parte, los tiempos (60-150 min) y voltajes de anodización (20 y 30 V) fueron tomados de trabajos realizados previamente en el grupo de investigación GIMBA (Carmago & Jaimes, 2017; Villamizar & Cobos, 2017) y se establecieron de acuerdo al diseño

experimental de la Figura 2. El potencial fue suministrado por una fuente de poder Keysight N5769A.

Tabla 1

Diseño experimental propuesto.

Parámetros fijos: [NH ₄ F]= 0,8 wt %, [H ₂ O]= 10wt %, etilenglicol				
Potencial Aplicado	Tiempo de anodización (min)			
(V)	60	90	120	150
20	NT-20-60	NT-20-90	NT-20-120	NT-20-150
30	NT-30-60	NT-30-90	NT-30-120	NT-30-150

Luego del anodizado, las muestras fueron lavadas con agua Tipo 1 para retirar el exceso de electrolito y seguidamente tratadas térmicamente en una mufla usando dos rampas de calentamiento, la primera de 1°/min durante 1 hora a 100°C y la segunda de 2°C/min a 400°C por 2 horas.

Para efectos de comparación, se siguió el mismo procedimiento y condiciones descritas anteriormente, con la excepción de que se emplearon láminas de titanio (Alfa Aesar, 99,7% pureza) de 30 x 25 x 0.89 mm en lugar de láminas de Ti6Al4V. En este caso las muestras fueron etiquetadas como Ti-X-Y, donde X es el voltaje de anodizado y Y el tiempo que duro dicho proceso.

4.2 Caracterización de los nanotubos

Para la determinación de las propiedades morfológicas y estructurales de los nanotubos se emplearon las técnicas que se describen a continuación. La Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) permitió establecer la morfología de los nanotubos. Para ello se empleó un microscopio

Quanta (JOEL Quanta 650 FEG), operado a 20eV. Además, el análisis elemental del óxido formado fue realizado por espectroscopia de energía dispersiva, utilizando un detector EDAX APOLO X. La concentración (bulk) del óxido formado sobre la aleación Ti6Al4V, así como la composición de las dos fases de dicha aleación fueron determinados mediante Espectroscopía de Dispersión de Energía (EDS) usando el mismo microscopio equipado con detector de electrones secundarios. Para identificación de fases cristalinas se recurrió a la técnica de Difracción de Rayos X (DRX). Un difractor BRUKER D8 ADVANCE con geometría DaVinci y radiación CuK α 1, a valores de 2θ entre 3,5 y 70° registró los perfiles de difracción de las muestras por llenado frontal. Estos análisis fueron realizados en el Laboratorio de Difracción de Rayos X UIS. Es importante aclarar que la lámina adquirida de 20x20 cm fue cortada utilizando chorro de agua y tijeras de titanio para obtener las láminas de las dimensiones deseadas para realizar el anodizado. Al realizar estos cortes, las láminas (tanto de Ti como de TiAl4V) adquirieron cierta curvatura que repercutió en los análisis de difracción. Por esta razón, para el análisis cualitativo se identificó la muestra con mayor planaridad (Ti-30-60), se superpusieron los perfiles de difracción y se observaron corrimientos en valores 2θ respecto al perfil de la muestra más plana. Posteriormente se ajustaron los perfiles de difracción de las muestras considerando los corrimientos de las mismas respecto a la reflexión ubicada a $2\theta=38,43^\circ$ de la muestra de referencia (Ti-30-60) correspondiente a una reflexión del sustrato de titanio. Un procedimiento similar se llevó a cabo para las láminas de aleación.

Adicional a la DRX se realizaron medidas de espectroscopia Raman con un espectrofotómetro Horiba Lab Ram HR operado con un haz de 638nm y empleando tiempos de adquisición de 5 s.

Para estimar la absorción en el rango UV y visible de los materiales preparados, se tomaron espectros de Reflectancia Difusa UV-vis que se midieron en un espectrofotómetro UV-Vis SHIMADZU PC 2401, entre 200 y 900 nm empleando sulfato de bario (BaSO₄) como referencia.

Para la determinación del ambiente químico en superficie mediante Espectroscopía de Fotoelectrones emitidos por Rayos X (XPS) se utilizó la plataforma XPS/ISS/UPS-ACenteno construida por SPECS GmbH (Alemania) y ubicada en el Laboratorio Central de Ciencia de Superficies (SurfLab-UIS). Se empleó una fuente de rayos-X Al-K α (1486,6 eV) monocromática (FOCUS 500) operada a 200 W y 12 kV; un analizador de energía hemisférico PHOIBOS 150 acoplado a un detector dual 2D-DLD y ajustado con una energía de paso de 100 eV para los espectros generales y 60 eV para los espectros de alta resolución. La presión en la cámara de carga fue de 1×10^{-7} Pa en el momento de comenzar los análisis.

Finalmente se realizaron pruebas de Potencial de Circuito Abierto (OCP, *Open Circuit Potential*), una técnica electroquímica que permite conocer los procesos de generación y separación de cargas (par electrón-hueco) en partículas bajo iluminación. Estas medidas se realizaron empleando una celda de 3 electrodos con una solución de 0.1 M de Na₂SO₄¹ como electrolito soporte en presencia y ausencia de luz (UV y visible), suministrada por la fuente de luz visible referenciada y al emplear como electrodo de trabajo los nanotubos de TiO₂ soportados con un área expuesta de 2 cm². El contraelectrodo usado fue una barra de grafito (99.999% Alfa Aesar) y el electrodo de referencia fue un ALS RE-1B Ag/AgCl (3.0 M NaCl). El equipo empleado fue un potenciostato-galvanostato Autolab PGSTAT302N equipado con el software Nova 1.2.

¹ El compuesto Na₂SO₄ se seleccionó gracias a que no genera condiciones agresivas que afectan la superficie del electrodo, no se adsorbe en el TiO₂, promueve la neutralidad del medio y facilita el transporte electrónico.

4.3 Determinación de contaminantes emergentes en aguas residuales del área metropolitana de Bucaramanga (AMB)

En primer lugar, 1 L de muestra fue tomado de forma puntual fue tomada el día 27 de septiembre de 2017 de la laguna de oxidación de una planta de tratamiento de aguas residuales convencional del Área Metropolitana de Bucaramanga².

El análisis de la muestra se desarrolló con base en la metodología implementada en el Laboratorio CROM-MASS de la UIS, usando la *Solid Phase Extraction* (SPE) con cartuchos de fase polimérica. Para la determinación de los residuos de productos farmacéuticos y de cuidado personal en matrices líquidas, se emplearon como estándares de referencia certificados los compuestos, a saber: aspirina y acetaminofén, USP; metil dihidrojasmonato (*cis*-MDJM), tonalida, galaxolida y cafeína (*Sigma- Aldrich*); ibuprofeno, naproxeno, diclofenaco sódico, ketoprofeno y trifenilamina (*Dr Ehrenstorfer GmbH, Bürgermeister-Schlosser-Straße 6A, 86199 Augsburg, Alemania*). El análisis cromatográfico se realizó en un cromatógrafo de gases *AT 6890 Series Plus* (*Agilent Technologies*), acoplado a un detector selectivo de masas (*AT, MSD 5975 Inert XL*), operado en modo SIM [monitoreo de iones seleccionados] La columna empleada en el análisis fue DB-5MS [5%-fenil-poli(metilsiloxano), 60 m x 0.25 mm x 0.25 µm]. La inyección se realizó en modo *splitless* ($V_{iny} = 2 \mu\text{L}$).

² A pesar de que no se contempló en los objetivos del trabajo, se decidió realizar esta prueba para determinar la presencia de diez activos farmacéuticos y contextualizar esta problemática en el AMB.

4.4 Degradación de diclofenaco en soluciones modelo.

La concentración inicial de la solución de la molécula modelo (diclofenaco sódico, Sigma-Aldrich) a degradar fue de 25 ppm y volumen de 25 mL. El área de la película nanotubos sumergida fue de 4 cm². Al inicio de cada prueba de degradación, se permitió alcanzar un equilibrio de adsorción/desorción entre el diclofenaco y el fotocatalizador bajo oscuridad durante 30 minutos, transcurrido este periodo de estabilización se procedió a iluminar las películas de nanotubos de TiO₂ sumergidas durante un total de 120 min, tomando una alícuota de aproximadamente 1 mL cada 30 minutos para determinar la concentración.

La etapa de evaluación fotocatalítica fue llevada a cabo mediante la degradación de la molécula modelo bajo iluminación con una lámpara ultravioleta de marca Phillips HPL-N250W de una lámpara visible Philips MHD TP (150 W) en una caja oscura, la cual está compuesta por dos celdas fotocatalíticas con paredes de cuarzo, la lámpara ubicada a 10 cm de distancia de cada celda, una bomba de aire que permitía airear de manera constante la solución de naranja de metilo a degradar, dos planchas de agitación magnética (con sus respectivos agitadores magnéticos) y 5 ventiladores para evitar el sobrecalentamiento de la solución por la iluminación de la lámpara.

El seguimiento de la reacción se realizó por Cromatografía Líquida de alta eficiencia (HPLC), en un Cromatógrafo Líquido JASCO acoplado a un detector de fotodiodos JASCO MD-4010 monitoreando la longitud de onda ubicada a 278 nm, atribuida diclofenaco y empleando una columna UltraAQ C18 5 μm, con una temperatura constante de 40°C. La fase móvil consistió de 60:40 (V/V) Metanol:agua Tipo I acidulada al 5% con ácido acético, con una velocidad de flujo de 1,5 mL/min. Se usó 10 μL de la muestra, para el volumen de inyección. Para la cuantificación del diclofenaco se empleó la curva de calibración construida con soluciones patrón de 0, 5, 10, 15,

20 y 25 mg/L y se tuvo en cuenta el pico de retención a proxímadamente a 17 min, correspondiente al mismo y para el procesamiento de los datos se usó el Software ChromNAV 2.

5. Resultados

A continuación, se presentan los resultados obtenidos mediante las técnicas de caracterización descritas anteriormente.

5.1 Morfología.

En la Figura 4 se observa que con las condiciones de síntesis establecidas en la Tabla 1 es posible el crecimiento de una morfología nanotubular ordenada sobre Ti6Al4V usando la técnica de anodización. NT indica que el sustrato es Ti6Al4V, el primer número el voltaje aplicado y el segundo el tiempo de anodización. Igualmente, se evidencia la influencia del potencial aplicado sobre el diámetro de los nanotubos obtenidos (ver Tabla 2). Al aumentar el voltaje, el diámetro externo de los nanotubos aumenta cuando se mantienen fijos el tiempo de anodizado y concentración de NH₄F. También se observa en las micrografías como el tiempo de anodización no causa mayores efectos sobre el diámetro externo de las nanoestructuras ya que la variación es de pocos nanómetros.

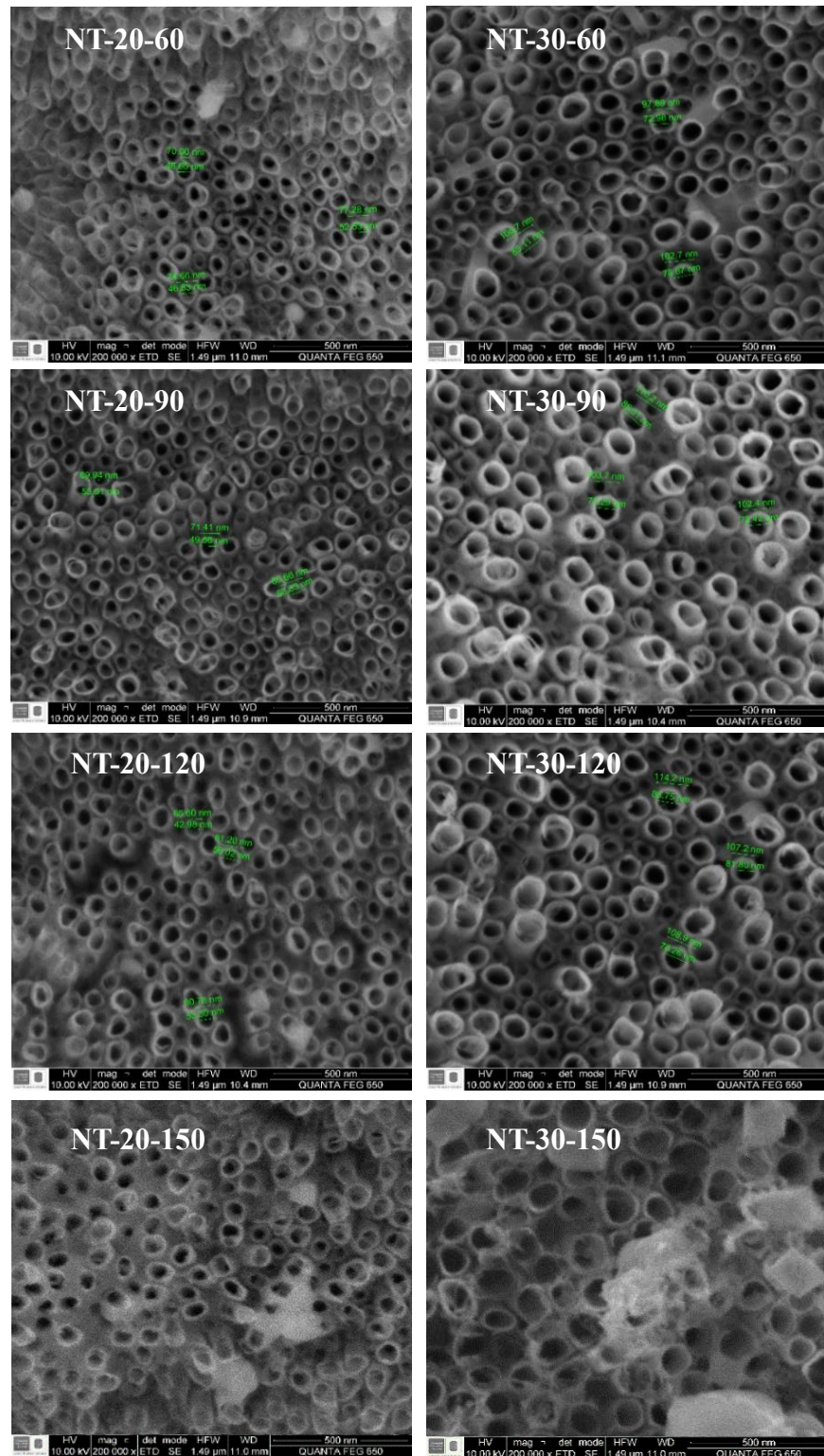


Figura 4. Micrografías SEM-500 nm de los nanotubos crecidos sobre Ti6Al4V.

El tiempo de anodización afecta principalmente el espesor de la capa de nanotubos obtenida.

Respecto a la variación del diámetro, la principal causa de este fenómeno es un cambio en la cinética de la reacción de formación anódica de óxido (Ec. 1), que se ve afectada por cambios en el voltaje y es independiente de la concentración de NH₄F, y que además ocurre en paralelo a la reacción de disolución química (Ec. 2) la cual es independiente del voltaje, pero depende de la concentración de flúor.

De esta forma, para una concentración de NH₄F constante y el mismo tiempo de anodizado, una reacción de formación de óxido favorecida por un aumento de voltaje frente a una disolución con pocas variaciones ante el voltaje resulta en diámetros diferentes (mayores) ante un aumento del voltaje de anodización. Los resultados obtenidos concuerdan con trabajo reportados anteriormente donde la relación de proporcionalidad entre voltaje y diámetro externo se ha corroborado independientemente del electrolito que se utilice (Atyaoui, Cachet, Sutter, & Bousselmi, 2013; Carmago & Jaimes, 2017). La relación entre el diámetro de los nanotubos, el voltaje y tiempo de anodización aquí descrita también se ha reportado para la anodización de Ti6Al4V en electrolitos (NH₄)₂SO₄ + NH₄F (Filova *et al.*, 2015) y en soluciones acuosas de H₃PO₄/NH₄F como electrolito (Atyaoui *et al.*, 2013; Liu *et al.*, 2015; Luo *et al.*, 2008). La tabla dos resume los diámetros promedio (tomando medidas tres tubos de la micrografía) de los nanotubos obtenidos a las condiciones propuestas en el diseño experimental de la Tabla 1.

Tabla 2.

Diámetros promedio (tres puntos) de los nanotubos crecidos sobre TiAl4V.

Tiempo de anodización (min)	Potencial Aplicado (V)	Diámetro Interno (nm)	Diámetro Externo (nm)	Espesor de pared (nm)
60	20	48,7	74,0	25,3
	30	79,0	103,0	24,0
90	20	55,6	74,0	18,4
	30	77,0	105,4	28,3
120	20	50,8	75,9	22,0
	30	88,9	110,0	28,2

Por otra parte, aunque a 500 nm (Figura 4) se observa una capa homogénea de nanotubos de diámetros similares, un fenómeno diferente se evidencia al cambiar la magnificación de las micrografías. Por esta razón, se presenta la Figura 5 para evidenciar algunas particularidades del óxido formado sobre la superficie de las láminas de Ti6Al4V.

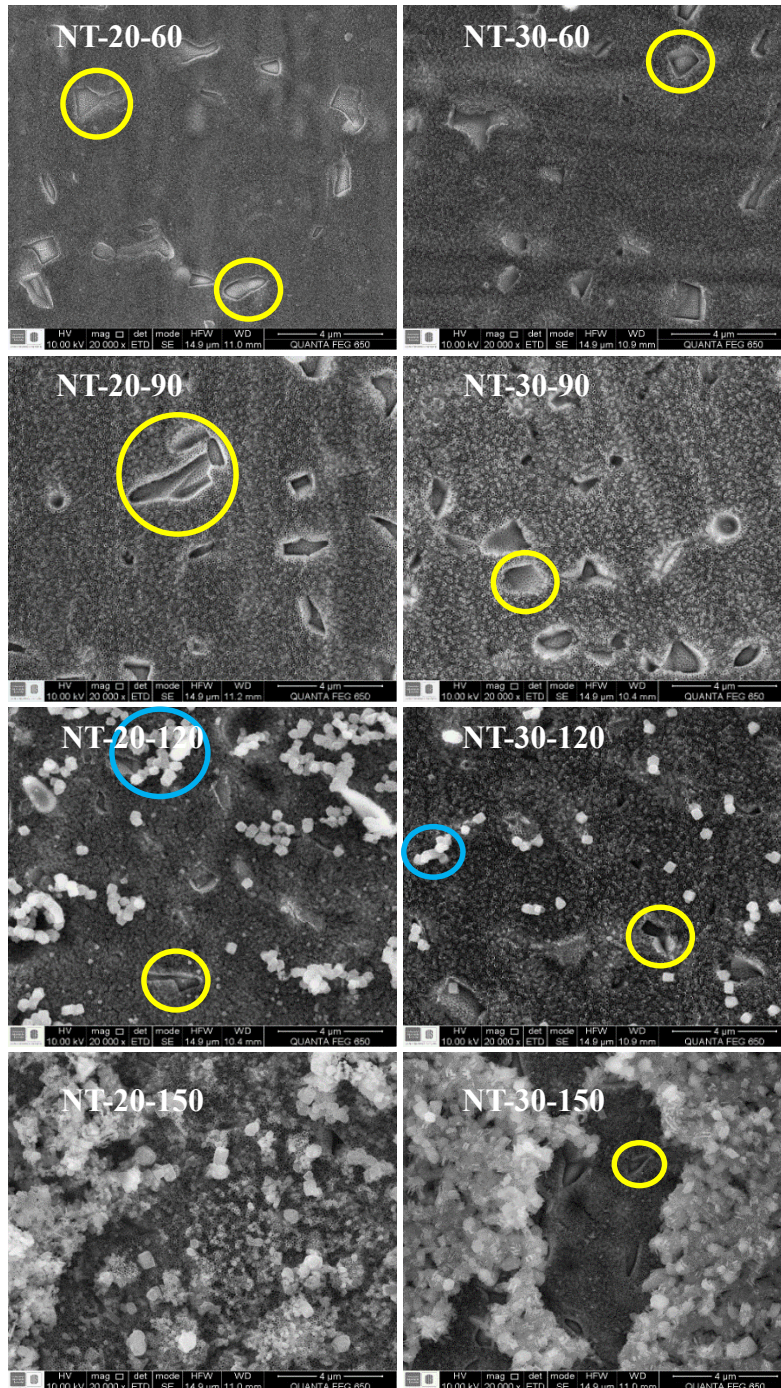


Figura 5. Micrográficas SEM-4 μ m de nanotubos crecidos sobre Ti6Al4V.

A 20.000 X se observa que la capa de nanotubos no es del todo homogénea y se resaltan (con color amarillo) algunas zonas donde no se distinguen estructuras nanotubulares. Lo anterior se

debe a la naturaleza de esta aleación que se compone de una fase α rica en aluminio (Al) y una fase β rica en vanadio (V), con estructuras hexagonal (HCP) y cúbica centrada en el cuerpo (BBC) respectivamente (Hernández-López *et al.*, 2014; Lewandowska *et al.*, 2007; Zwillling *et al.*, 1999) lo cual fue corroborado mediante los resultados obtenidos mediante EDS en los que se identificó la presencia de dos fases en la aleación sin anodizar que luego repercuten en la morfología observada.

La composición “*bulk*” aproximada obtenida mediante EDS se presenta, junto con la micrografía del sustrato Ti6Al4V luego del lijado, en la Figura 6 en la que se muestra como algunas zonas contienen más vanadio (Figura 6 (a)) mientras que otras contienen más aluminio (Figura 6 (b)). Durante el proceso de anodización, la fase β es “picada” por el electrolito mientras que en la fase α el proceso de anodización ocurre de forma análoga a la anodización del titanio (Luo *et al.*, 2008; Macak *et al.*, 2005; Soares *et al.*, 2015). En el Anexo A se muestra micrografía adicional que permite ver con más claridad el fenómeno de “picado químico” observado. Por lo anterior, solo es posible crecer nanotubos sobre la fase α y la formación/disolución, en la fase β será inevitable (Masahashi *et al.*, 2012; Sobieszczyk, 2009). El fenómeno de crecimiento en la fase β está relacionado con las reacciones termodinámicas citadas anteriormente (Ec1 y Ec 2, Pág 28). En presencia de electrolitos acuosos ricos en flúor, la reacción de disolución del óxido es más rápida que la reacción de formación (Schreckenbach y Strauch, 1999). Lo anterior limita la formación de una película de igual espesor que en la fase α en la que la reacción de formación predomina la reacción de disolución (Rodrigues *et al.*, 2018).

En lo que respecta a la formación de aglomerados de óxido sobre la capa de nanotubos evidenciados en la Figura 5, este fenómeno se ha observado en la anodización de otras aleaciones de titanio y del titano puro y se debe a diversos factores. En primer lugar, tiempos largos de

anodización resultan en el rompimiento de paredes internas debido a las fuerzas capilares. También se atribuye al exceso de picado químico, tal como el que se evidenció en la fase β de la aleación en estudio Ti6Al4V). También, estos aglomerados son producto del hidróxido de titanio sin reaccionar precipitado y restos del óxido disuelto de la fase β de la aleación (Danookdharree *et al.*, 2015; Matykina *et al.*, 2011).

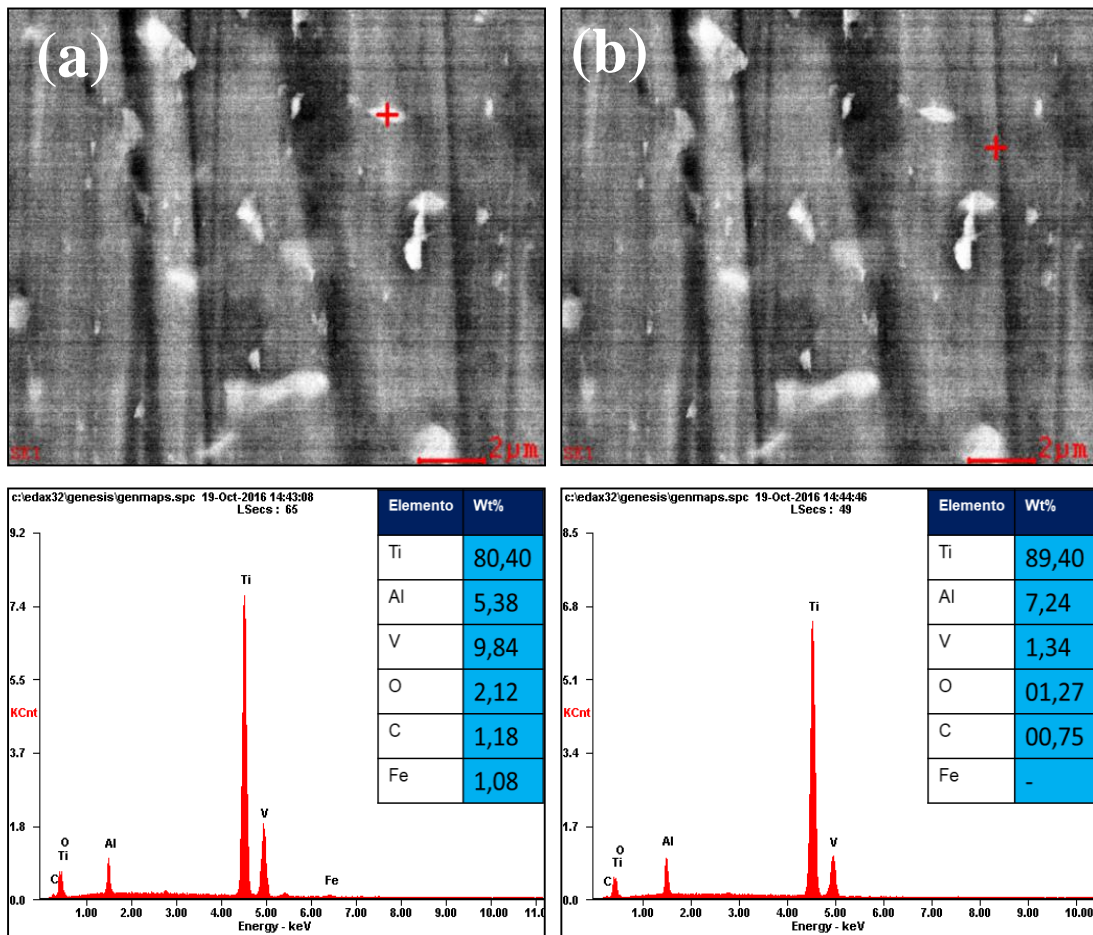


Figura 6. Composición EDS de las fases (a) fase β y (b) fase α de la aleación Ti6Al4V lijada sin anodizar.

Debido a los aglomerados de óxido observados en algunas láminas, que suprimen la principal ventaja de esta técnica de obtención de óxidos: la morfología tubular y su consecuente área

superficial, se decidió continuar solo con las muestras sintetizadas a 60 y 90 min (NT-20-60, NT-20-90; NT-30-60, NT-30-90) para los demás análisis y comparaciones con el sustrato de referencia (Ti).

A pesar de que el mecanismo de crecimiento (Ec1 y Ec2) de los nanotubos sobre la aleación es el mismo que se presenta en las láminas de titanio (Ha *et al.*, 2012), comparando los dos sustratos en estudio, es evidente que los diámetros externos de los nanotubos crecidos sobre Ti son menores que los que presentan los nanotubos crecidos sobre Ti6Al4V, tal y como se muestra en la Figura 7.

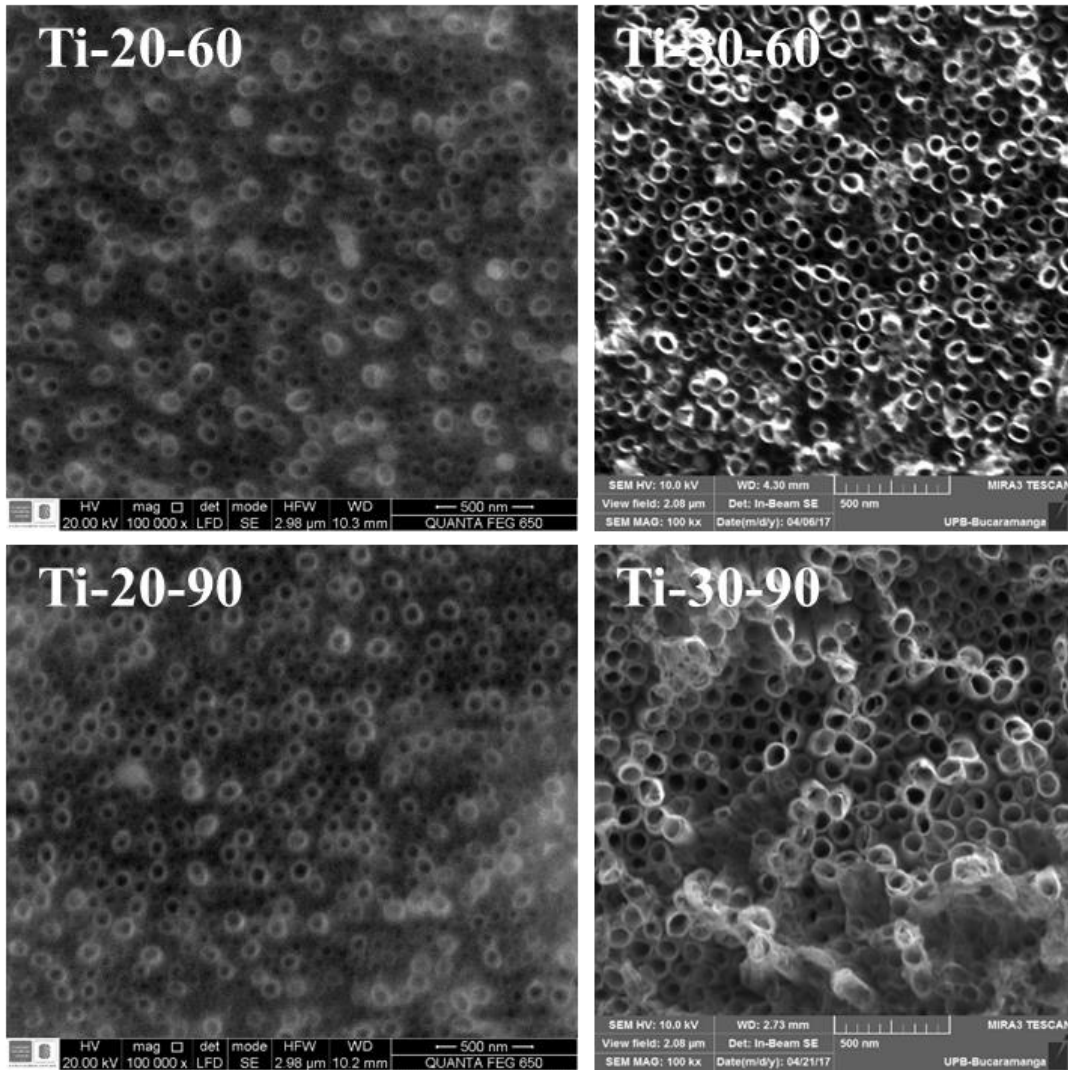


Figura 7. Micrografías SEM de nanotubos crecidos sobre láminas de Ti.

La figura 7 muestra las micrografías de los nanotubos crecidos sobre Ti de referencia a las mismas condiciones de las 4 láminas seleccionadas luego de limitar el ensayo a las muestras que no presentaron aglomerados de óxido. En dicha figura también se muestra un diámetro mayor al aumentar el voltaje tal y como se describió anteriormente.

Este hecho, el de los diámetros menores de los nanotubos crecidos sobre Ti, se atribuye en principio a que el ambiente químico durante la anodización de la aleación bifásica es diferente al del Ti, ya que adicional al proceso de formación del óxido de los metales de la aleación en la fase

α , ocurre en simultaneo una rápida formación y disolución del óxido formado en la fase rica en vanadio (β) alterando la homogeneidad de la corriente en el área expuesta de la lámina y por tanto las condiciones de crecimiento. También se altera la composición del electrolito al agregarse especies químicas resultantes de la disolución del óxido formado. Para corroborar esta hipótesis se sugiere complementar con técnicas electroquímicas y registrar las curvas I vs (t) y E vs I al tiempo que se determina el pH y composición del electrolito en diferentes fases del anodizado.

Finalmente, en Anexo B se encuentra una comparación gráfica (Figura 4 y Figura 7) en paralelo de los nanotubos crecidos sobre los dos sustratos Ti y TiAl4V.

En cuanto a la longitud de los nanotubos, para condiciones idénticas de síntesis (NT-30-60 y Ti-30-60), la anodización de láminas de Ti resultó en nanotubos de mayor longitud (2,21 μm) que aquellos crecidos sobre Ti6Al4V (952,9 nm) tal como se observa en la Figura 8.

Una de las posibles explicaciones a esta observación es que durante la anodización de la lámina de Ti6Al4V el ion O^{2-} no sólo ataca al titanio, sino también al vanadio y al aluminio presentes en la aleación. Por el contrario, al anodizar el sustrato de referencia, un solo metal (Ti) dispondrá de todos los iones O^{2-} generados y por ende el rendimiento a TiO_2 será mayor que en la aleación propiciando el crecimiento de una capa de mayor espesor. Otra explicación es la baja conductividad eléctrica, respecto al titanio, de óxidos de vanadio que se forman durante la anodización de dicho metal presente en la aleación. Este hecho repercute en el crecimiento del óxido y en su morfología (J. Wang y Lin, 2009).

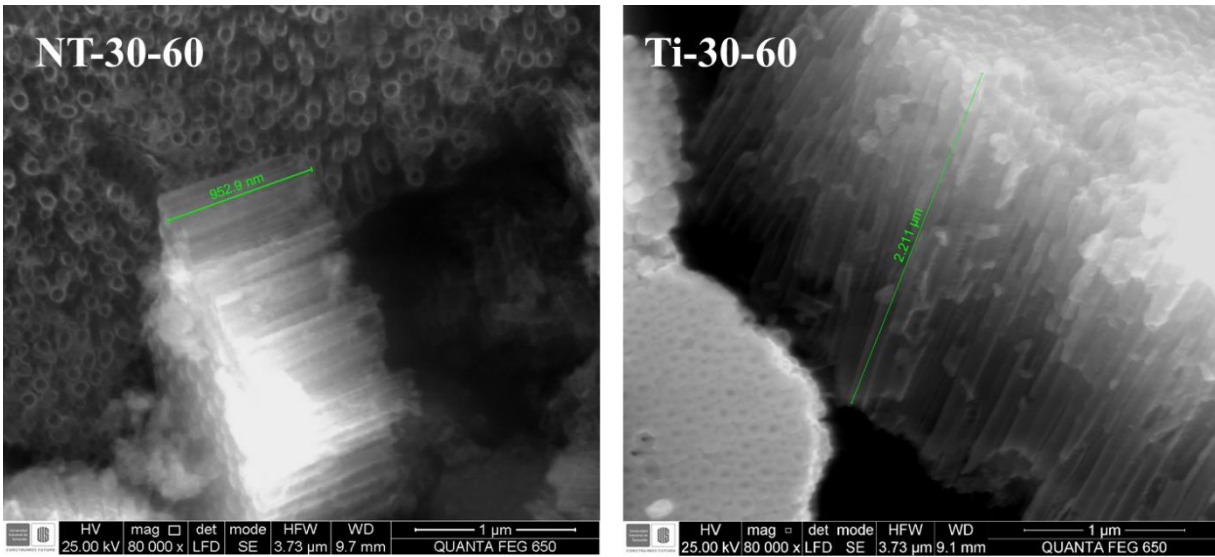


Figura 8 Comparación longitud de los nanotubos crecidos sobre los dos sustratos (Ti y Ti6Al4V) a las mismas condiciones de anodizado.

5.2 Identificación de fases cristalinas.

Los perfiles de difracción se muestran en la Figura 9. Mediante la técnica de llenado frontal se obtuvieron reflexiones débiles que en algunos casos se solapan con los picos intensos del sustrato, lo cual dificultó la identificación de fases quizá debido al bajo espesor de la película de óxido.

A partir del difractograma de la Figura 9, y lo presentado en el Anexo C en el que se muestran las fases cristalinas identificadas mediante la base de datos PDF-2 del International Centre for Diffraction Data, para las muestras preparadas sobre Ti6Al4V a 20 V no se observan reflexiones que evidencien la formación de la fase anatasa, mientras que para las muestras de Ti6Al4V obtenidas a 30V se observan reflexiones débiles para la fase anatasa.

Resultados similares han sido reportados para la cristalinidad de la anatasa obtenida al anodizar la aleación en estudio en electrolitos con flúor debido a la baja cristalinidad de la muestra

(Tang *et al.*, 2014). Se descarta la presencia de rutilo (dada la temperatura de calcinación menor a 750°C), cuyos picos estarían en las posiciones $2\theta = 27,5, 36, 39,$ y 42° .

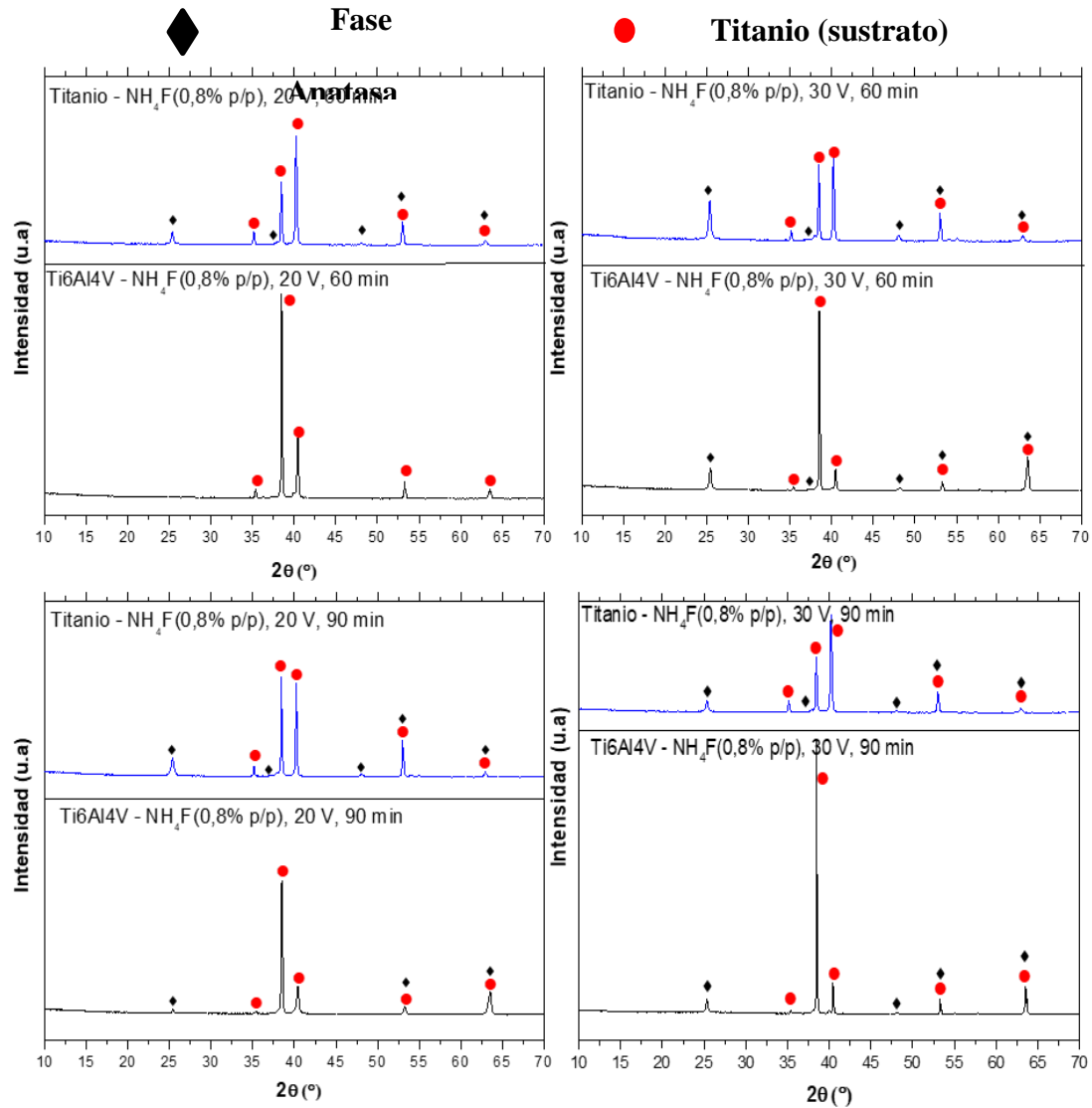


Figura 9. Perfiles de difracción de los nanotubos crecidos sobre láminas TiAl4V y Ti tratados térmicamente según las rampas estipuladas.

No se identificaron óxidos de vanadio con estequiometrías VO₂ y/o V₂O₅, cuyos picos de difracción aparecen en $2\theta = 15,2, 26,4, 30,35,6^\circ$ para el VO₂ y $2\theta = 9, 11,42,22,80, 40,80,57,50$ y

63.51°, sugiriendo que la cantidad de óxido cristalino no es la suficiente para resultar en picos de difracción, que son amorfos o que su detección se encuentra fuera del alcance de la técnica (Aawani *et al.*, 2018; Margoni *et al.*, 2018; L. Zhang *et al.*, 2018). En la literatura también se han reportado picos para nanocompuestos TiO₂-V₂O₅ en las posiciones $2\theta=21,5$ (110), 22,9 (210), 30,7 (400), 32,7 (011), 34,1 (301), 3,7 (211), 4,8 (411), 58,3 (212) y 77,9 (721) (Ray *et al.*, 2018). Dichos picos tampoco se observan en el difractograma de la Figura 9, soportando la hipótesis anterior. En este punto es importante mencionar nuevamente la influencia en el ajuste de los picos dada la curvatura de las láminas y la naturaleza bifásica de la aleación ya que se pueden obtener compuestos diferentes, principalmente aquellos formados a partir del vanadio presente en el sustrato, dada la diferencia la cinética y termodinámica que gobiernan el crecimiento del óxido en cada una de las fases.

Teniendo en cuenta lo anterior, se requieren análisis complementarios que podrían realizarse en muestras crecidas no en láminas sino en discos de la aleación para eliminar efectos de curvatura o recurrir a técnicas más avanzadas para una clara identificación de las fases presentes en las muestras. Inicialmente se identificaron óxido de titanio (TiO₂), óxido de aluminio (Al₂O₃) y óxido de vanadio con una estequiometría V₇O₃. Finalmente, para las muestras crecidas sobre Ti la fase identificada para todas las muestras fue la anatasa.

Seguidamente, y teniendo en cuenta que la presencia de impurezas³ puede afectar la temperatura a la cual ocurre la formación de la fase anatasa (Hanaor y Sorrell, 2011), una de las muestras de la aleación (NT-30-60) fue reproducida cuatro veces y cada una de ellas sometida a un tratamiento

³ En el caso particular se entiende por impureza todo elemento ajeno al TiO₂, incluyendo los elementos aleantes V y Al, así como el Fe, C, H y otros elementos contenidos en bajas concentraciones (ppm) en la aleación base.

térmico a diferentes temperaturas (TA) conservando las rampas de calentamiento (la primera de 1°/min durante 1 hora a 100°C y la segunda de 2°C/min a TA °C por 2 horas) para determinar si esa es la razón detrás de la débil fase anatasa obtenida para las muestras de Ti6Al4V.

Luego de repetido el anodizado de una lámina de Ti6Al4V a 30V, usando el mismo electrolito (fresco) durante 60 min, las nuevas muestras fueron sometidas a temperaturas de 450, 500, 550 y 600 °C y los resultados se presentan en la Figura 10.

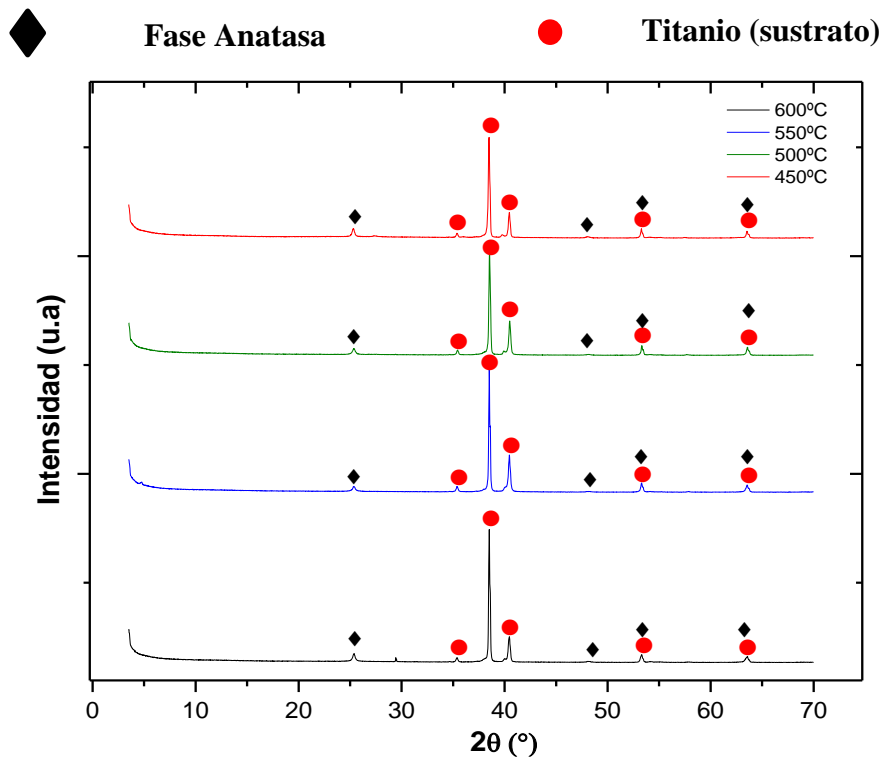


Figura 10. Perfiles de difracción de las muestras NT-30-60 calcinadas a diferentes temperaturas.

Aunque el dopaje del TiO₂ puede verificarse mediante corrimientos de los picos de la anatasa en el difractograma, dada la similitud entre los radios atómicos de esta especie el Ti⁴⁺ con el (V⁴⁺), la estructura no se ve modificada significativamente para observar este fenómeno. Lo anterior no permite una conclusión verídica respecto al dopaje mediante la observación del difractograma por

lo que se recurre a modificaciones como el cambio de temperatura de transición de fase de anatasa a rutilo a causa del dopaje, el cual si puede evidenciarse mediante difracción de rayos X.

Como se puede observar en la Figura 10, no se evidencian cambios en la intensidad de los picos de anatasa con un aumento de la temperatura, en especial el localizado en $2\theta=25^\circ$. A partir de los resultados de del difractograma de la Figura 10, la muestra tratada a 600 °C no presentó reflexiones de rutilo por lo que un dopaje con vanadio puede descartarse ya que de ser así, la temperatura de transición de anatasa a rutilo decrece de 730°C a 600°C dada la presencia de vanadio en la red del TiO₂ (Khatun *et al.*, 2017).

En la Figura 11, en la que se muestra el espectro Raman. Se observa como la muestra Ti-30-60 muestra las señales características de la fase anatasa en 145,5, 199,6, 396, 516 y 636 cm⁻¹ atribuidas a los modos vibracionales Eg(1), Eg(2), B_{1g} y Eg respectivamente (Lubas *et al.*, 2014; J. Zhang *et al.*, 2006). En lo que respecta a óxidos de aluminio, en la literatura se ha reportado que debido a la baja polarizabilidad y carácter iónico de los enlaces Al-O, las películas de Al₂O₃ exhiben bandas muy débiles en esta técnica (Raman) y por tanto su identificación se dificulta (Radi *et al.* , 2018).

Las otras muestras de nanotubos crecidos sobre láminas de Ti presentaron similar estructura pues las condiciones de anodización cambian principalmente la morfología del material y la muestra Ti-30-60 se incluye con fines comparativos únicamente. La atención se centra en las muestras de nanotubos crecidos sobre Ti6Al4V.

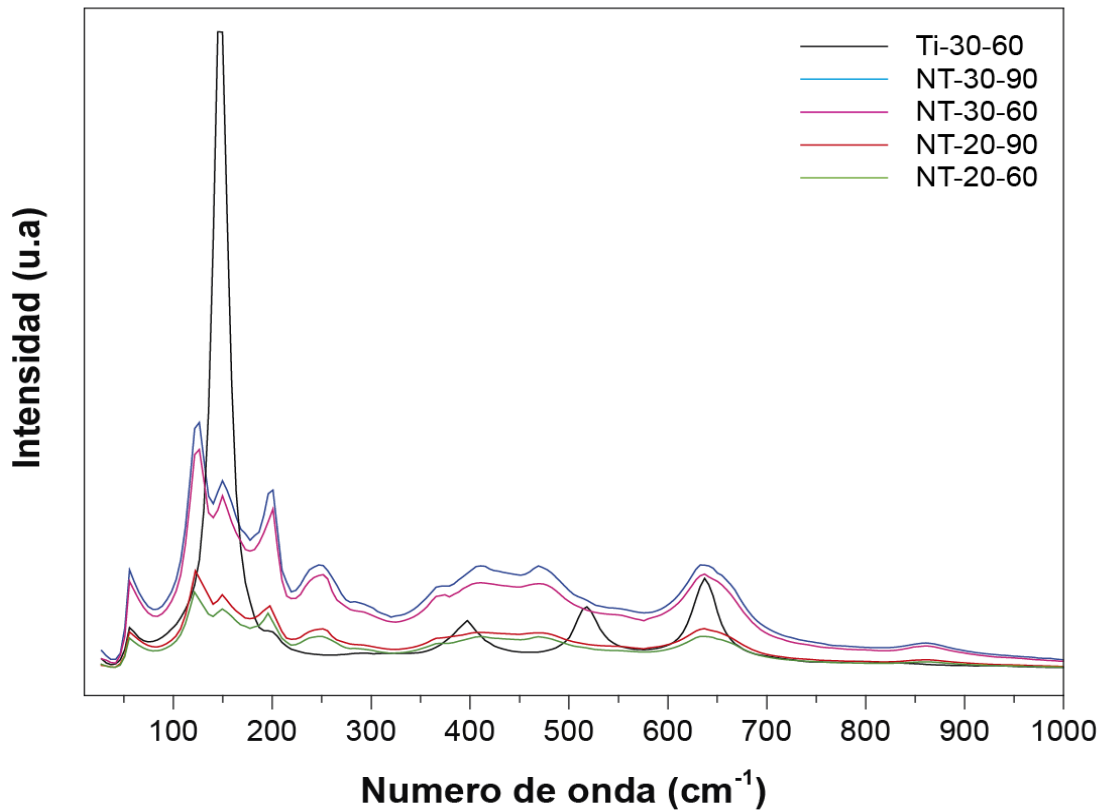


Figura 11. Espectro Raman de los nanotubos crecidos sobre Ti6Al4V y Ti-30-60 luego de calcinación a 400°C.

Para todas las muestras (de Ti6Al4V) se observa un espectro en el que ciertos picos corresponden a la anatasa (145,5 y 636 cm⁻¹) pero predominan las señales de óxidos de vanadio, principalmente las correspondientes a VO₂ = 198, 233, 390, 497, 614 cm⁻¹ y V₂O₅ ubicadas en 144, 280, 405, 526, 701, 497 cm⁻¹, compuestos que no fueron encontrados mediante difracción de rayos X. Adicionalmente, el espectro Raman permite verificar el dopaje del TiO₂, ya que de acuerdo a lo reportado por Matykina *et al.*(2011) la banda entre 850-890 cm⁻¹ aparece debido a enlaces V-O-R (R=Ti, Al) presentes, por ejemplo, en TiO₂ dopado con vanadio. La literatura también reporta que las bandas en posiciones 101, 143, 284, 305, 406, 478, 531 son características del TiO₂ dopado con vanadio (Kryukova *et al.*, 2003; Ureña-Begara *et al.*, 2017; C. Zhang *et al.*,

2016). A partir de esto se puede concluir que el vanadio tiende a estabilizarse en forma de V⁵⁺ (que forma V₂O₅), pero también que cierta cantidad de dicho metal (V) ingresa a la red del TiO₂ (Aškračić; *et al.*, 2010). Finalmente, se reporta que la especie V⁵⁺ puede reducirse produciendo V⁴⁺ y consecuentemente formar VO₂ (B. Wang *et al.*, 2015).

Por otra parte, si se compara la intensidad de la banda de baja frecuencia (Eg1) de las muestras (NT-30-60, NT-30-90 y NT-20-60, NT-20-90) con aquella exhibida por la muestra Ti-30-60, se notará que el TiO₂ formado en estas muestras tienen una baja cristalinidad como se encontró en los difractogramas. A partir de los resultados obtenidos mediante las técnicas de rayos X y Raman, se concluye que el óxido en formado sobre la lámina de Ti6Al4V luego del anodizado y el tratamiento térmico consiste en TiO₂ • V₂O₅ • VO₂.

5.3 Determinación del ambiente químico en superficie

La identificación mediante Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por Rayos X (XPS, por sus iniciales en Inglés) permitió corroborar la presencia de los siguientes elementos de interés: oxígeno (O), vanadio (V), titanio (Ti) y aluminio (Al). Las energías de enlace de los elementos mencionados anteriormente se calibraron usando como referencia el carbono adventicio cuya energía corresponde a 284,8 eV. Los espectros generales se muestran en el anexo D.

La Figura 12 muestra el espectro de la región O 1s de las muestras preparadas a 30V (NT-30-60 y NT-30-90). El espectro XPS de alta resolución del O1s de las muestras de Ti6Al4V anodizadas a 30 V y 60 min y 90 min (NT-30-60 y NT-30-90) presenta la contribución en 529,88 eV que se atribuye al enlace Ti-O o al enlace V-O, por tanto, se confirma la presencia de óxido de titanio (TiO₂) en las muestras y óxidos de vanadio. Por otra parte, la energía de enlace ubicada en 531,97

corresponde al enlace O-Al atribuido al óxido ya identificado Al₂O₃. Las contribuciones en 533, 57 eV corresponde al enlace (C=O)-O-C y es resultado de reacciones del oxígeno quimisorbido con el carbono.

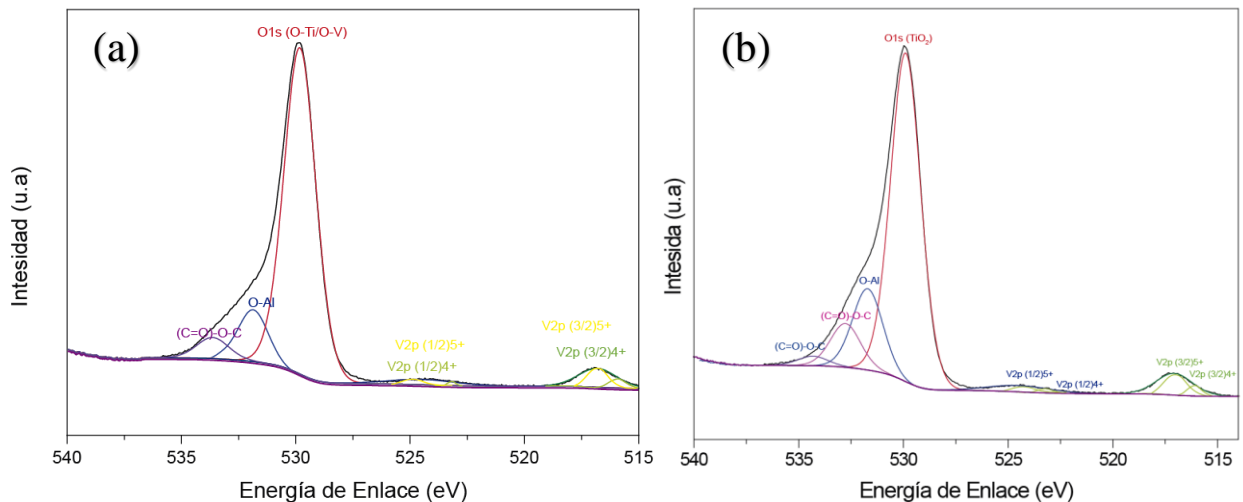


Figura 12. Espectro de alta resolución en la región O1s para las muestras (a) NT-30-60 y (b) NT-30-90 analizadas luego de tratamiento térmico.

Por otra parte, el espectro de alta resolución del V2p de la Figura 13 permitió identificar las contribuciones en 515,92 eV y 523,22 eV correspondientes a los orbitales V2p (3/2) y V2p (1/2) de estado de oxidación V⁴⁺. También aparecen energías de enlace para los orbitales V2p (3/2) y V2p (1/2) en 517,08 eV y 524,70 eV, respectivamente, asignadas al estado de oxidación V⁵⁺ especies que termodinámicamente permiten la formación de VO₂ y V₂O₅ respectivamente soportando lo encontrado en los espectros Raman (Abyazisani *et al.*, 2015; Mendialdua *et al.*, 1995; Nogier *et al.*, 1991; T. Wang y Xu, 2017).

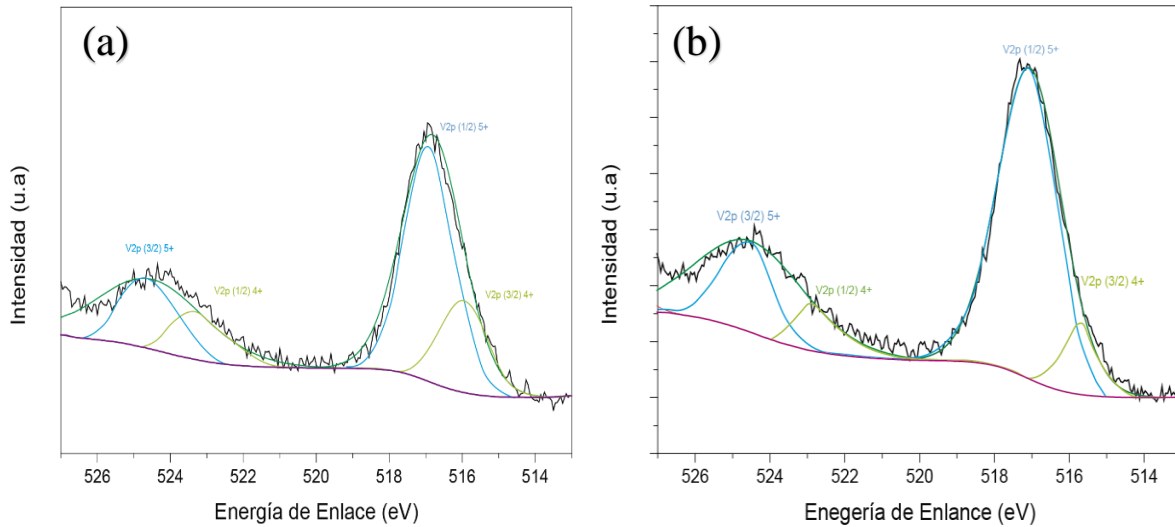


Figura 13. Espectro de alta resolución del V2p para las muestras (a) NT-30-60 y (b) NT-30-90 tratadas térmicamente.

En cuanto al titanio, la Figura 14 (a-b) muestra los espectros de alta resolución para la región Ti2p. La componente Ti⁴⁺ se identifican las contribuciones en 458,59 eV y 464,26 eV que corresponden, respectivamente, al Ti 2p (3/2) y al Ti 2p(1/2) (Thermo Scientific, 2017). Asimismo, la región del Al 2p en la que se observa la contribución en 74 eV (Figura 16 (c-d).) verifica la presencia de óxidos de este metal con estequiometría Al₂O₃ (Iatsunskyi *et al.*, 2015). Masahashi *et al.* (2012) también reportaron la formación de Al³⁺, V⁴⁺ y V⁵⁺ en las capas más superficiales del óxido crecido sobre Ti6Al4V mediante anodización en ácido acético.

Respecto a las muestras sintetizadas a 20 V (NT-20-60 y NT-20-90), se obtuvieron los mismos óxidos, con la particularidad de que se obtuvo una mayor cantidad de V⁴⁺ que de V⁵⁺, esto pudo deberse al cambio en los potenciales de anodización (Yang *et al.*, 2012; Yang *et al.*, 2011).

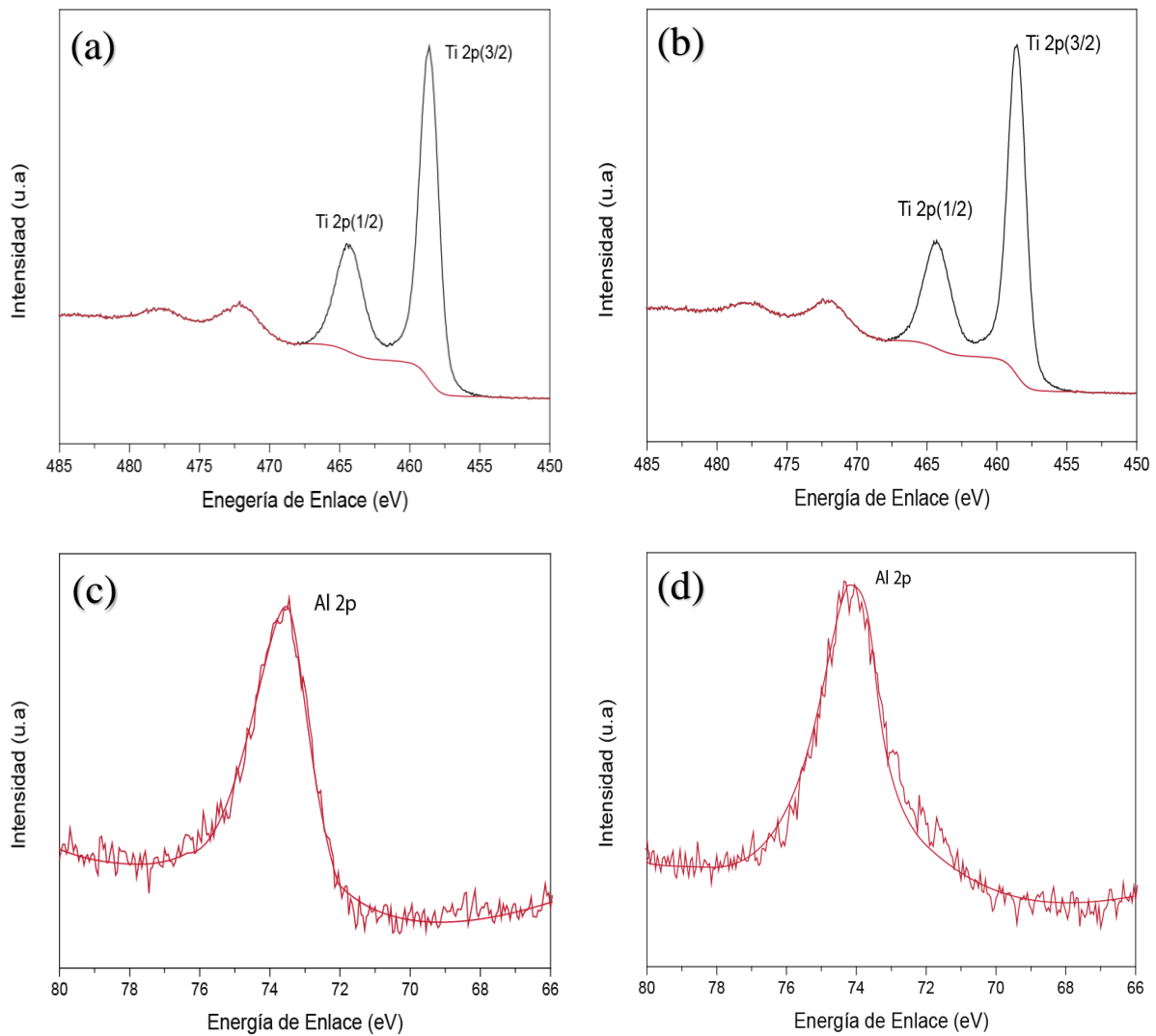


Figura 14. Espectros de alta resolución de la región Ti2p (a-b) y Al 2p (c-d) para las muestras NT-30-60 (a-c) y NT-30-90 (b-d).

Los porcentajes atómicos de las especies encontradas para las muestras a NT-30-60 y NT-30-90 se muestran en la Tabla 3

Tabla 3.

Composición elemental atómica en superficie de las muestras NT-30-60 y NT-30-90.

Elemento	Muestra (% atómico)*	
	NT-30-60	NT-30-90
Ti (2p)	15,27	14,45
O (1s)	49,40	43,25
Al (2p)	3,71	3,53
V ⁴⁺	0,33	0,27
V ⁵⁺	0,72	0,62

*El porcentaje restante corresponde en orden de magnitud al contenido de C, N y F y sus respectivos enlaces.

5.4 Caracterización óptica.

Además de la morfología nanotubular obtenida anteriormente, la estructura cristalina y composición de los materiales preparados juega un papel importante en aplicaciones fotocatalíticas, especialmente lo que concierne a la formación de óxidos de vanadio y aluminio sobre la aleación y sus posibles repercusiones en la formación de la fase anatasa durante el tratamiento térmico.

Para las muestras preparadas a 20 V NT-20-60 y NT-20-90, no se obtuvo ninguna respuesta significativa en la región del espectro visible, mientras que aquellas preparadas a 30 V NT-30-60 y NT-30-90 presentan un pequeño pico de absorción en torno a 400 nm tal como se observa en la Figura 15. Este pico puede atribuirse a que, al haber presencia de vanadio en el sustrato, un óxido de dicho metal, particularmente V₂O₅ pudo formarse durante el anodizado. Este óxido por bajo *band-gap* (2.3 eV) absorbe en la región visible (Asgharinezhad *et al.*, 2016; Masahashi *et al.*, 2012; Motola *et al.*, 2018; Ren *et al.*, 2015; Y. Wang *et al.*, 2012)

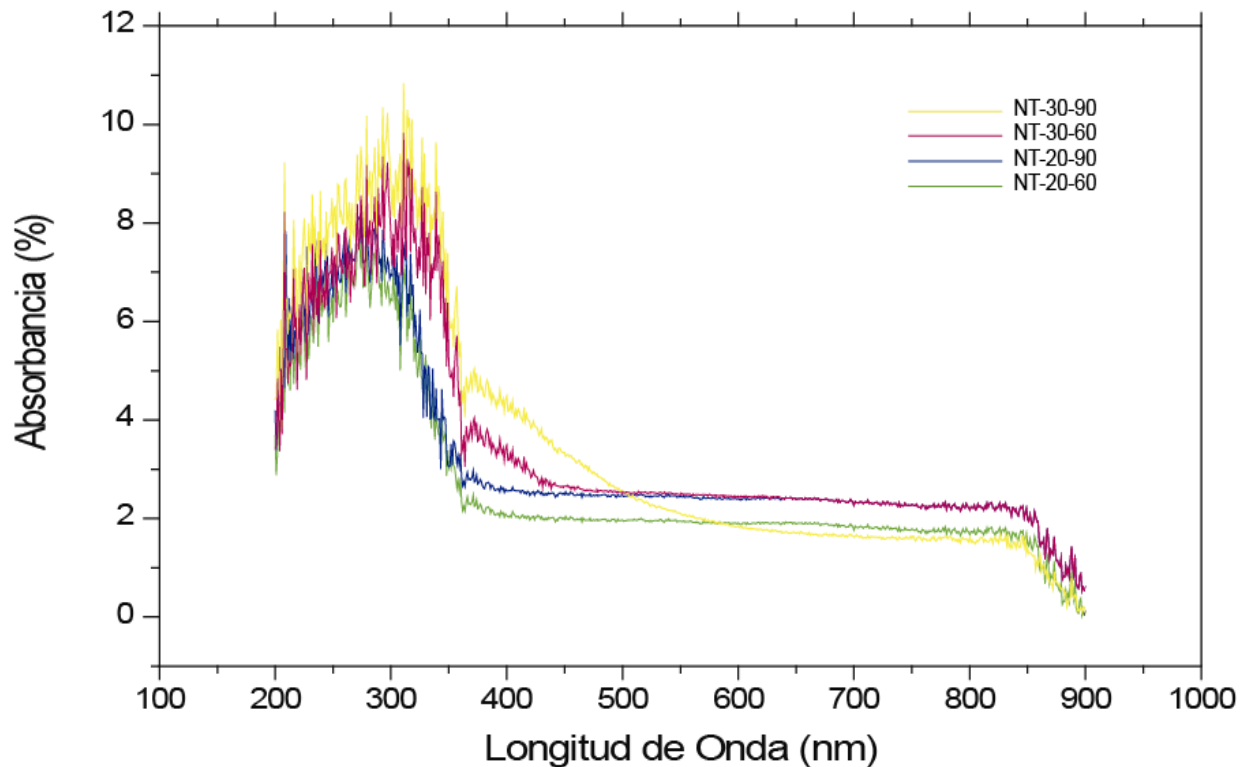


Figura 15. Espectro de absorción de las muestras de nanotubos sobre Ti6Al4V luego del tratamiento térmico.

La razón detrás del comportamiento óptico de las muestras anodizadas a 30V radica en que el espesor de la capa de óxido formada y por ende las cantidades de óxido de vanadio formado son mayores que en aquellas muestras preparadas a 20 V. Se ha reportado que cuando se mantiene el mismo electrolito y tiempo de anodización pero se varía el potencial aplicado, mayores voltajes resultan en tubos no sólo de mayor diámetro sino de mayor longitud (Atyaoui *et al.*, 2013; J. Wang y Lin, 2009). Para las muestras preparadas a 30 V, el leve corrimiento del eje de absorción podría atribuirse a un dopaje sustitucional en el material atribuido al cambio del Ti⁴⁺ por V⁴⁺ (Hajjaji *et al.*, 2014; Peng *et al.*, 2012; Y Wang *et al.*, 2011).

5.5 Medidas de Potencial de Circuito Abierto (OCP).

La Figura 16 muestra las medidas de OCP de las muestras NT-20-60, NT-20-90 y NT-30-60, NT-30-90, NT-20 usando luz visible. En principio, la capa de óxido formada sobre la aleación que contiene, entre otros óxidos TiO₂-anatasa y que presentó picos de absorción en la región visible (puntualmente las láminas de TiAl4V anodizadas a 30V), debería presentar el comportamiento de semiconductor reflejado en perturbaciones al ser iluminado. No obstante, no se observan perturbaciones significativas al ser iluminados por lo que se concluye que el material no es fotoactivo bajo radiación visible. Este hecho sustenta la idea de la inexistencia de un dopaje sustitucional o intersticial del TiO₂ principalmente con vanadio⁴ (Hernández-López *et al.*, 2016). Posteriormente se cambió la radiación visible por radiación UV y los resultados se muestran en la Figura 17. En esta figura se observa que bajo la radiación UV los nanotubos crecidos sobre Ti6Al4V (muestras NT-20-60, NT-20-90 y NT-30-60, NT-30-90, NT-20) tampoco generan cambios en el potencial al ser iluminado (Figura 17 (a d)) y esto podría deberse a varias causas. En primer lugar, aunque se forme el par electrón-hueco durante la iluminación, los óxidos de vanadio (en especial el V₂O₅) presentes en la muestra actúan como centros de recombinación y atrapan los electrones generados por el TiO₂. Otra posible limitación para la detección de cambios en el potencial durante la iluminación es que el espesor de la capa de óxido sea lo suficientemente grande para evitar un rápido desplazamiento de los electrones al sustrato (lámina aleación).

⁴ Al dopaje que se hace referencia es al cambio de átomos de Ti o de O por átomos de V dentro de la red cristalina del TiO₂ o la incorporación intersticial de estos últimos. A pesar de que el TiO₂ con óxidos de vanadio sobre su superficie puede ser considerado un tipo de dopaje, en este punto se evoca la primera definición ya que la fotorespuesta bajo radiación visible se atribuye a un dopaje intersticial o sustitucional principalmente un cambio de T⁴⁺ por V⁴⁺

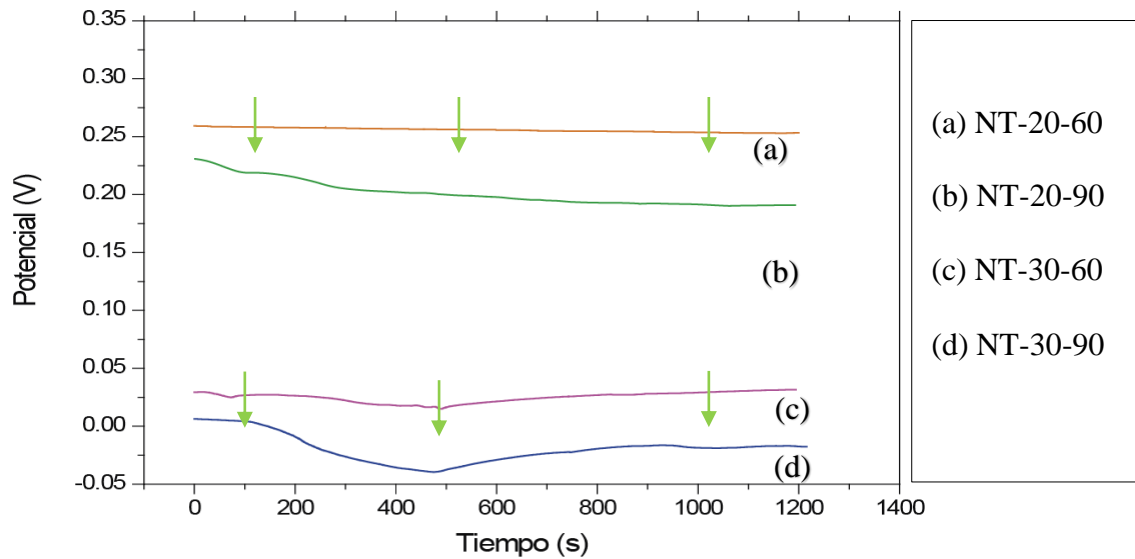


Figura 16. Potencial de Circuito Abierto con radiación visible de las muestras NT-20-60, NT-20-90 y NT-30-60, NT-30-90, NT-20

Sin embargo, esto no ocurrió para los nanotubos crecidos sobre Ti, que de acuerdo con la microscopía de la Figura 8 son de mayor espesor. Por tanto, los espesores de las muestras preparadas en este trabajo no son limitantes en la medición. Finalmente, una baja cantidad de fotocatalizador (óxido sobre la aleación) con bajo contenido de TiO₂-anatasa conduce a la inactividad del material bajo radiación visible o UV.

En contraste, los nanotubos crecidos sobre titanio, muestras Ti-20-60, Ti-30-60, Ti-30-90, exhiben el comportamiento normal de un semiconductor al ser irradiados bajo luz UV (Figura 17 (e-g)). Al inicio de la prueba y bajo oscuridad, el potencial redox de la solución se equilibra con el nivel de Fermi del material en estudio. Al ser iluminado el OCP se desplaza a valores más negativos como consecuencia de la acumulación de los electrones fotogenerados en la banda de conducción del material, mientras que los huecos migran a la interfase óxido/electrolito donde reaccionan con especies reducidas del medio. Al detener la iluminación ocurre una recombinación

del par electrón-hueco y el valor del OCP incrementa. En las dos figuras (Fig. 16 y Fig. 17) las flechas indican el momento de encendido de la luz.

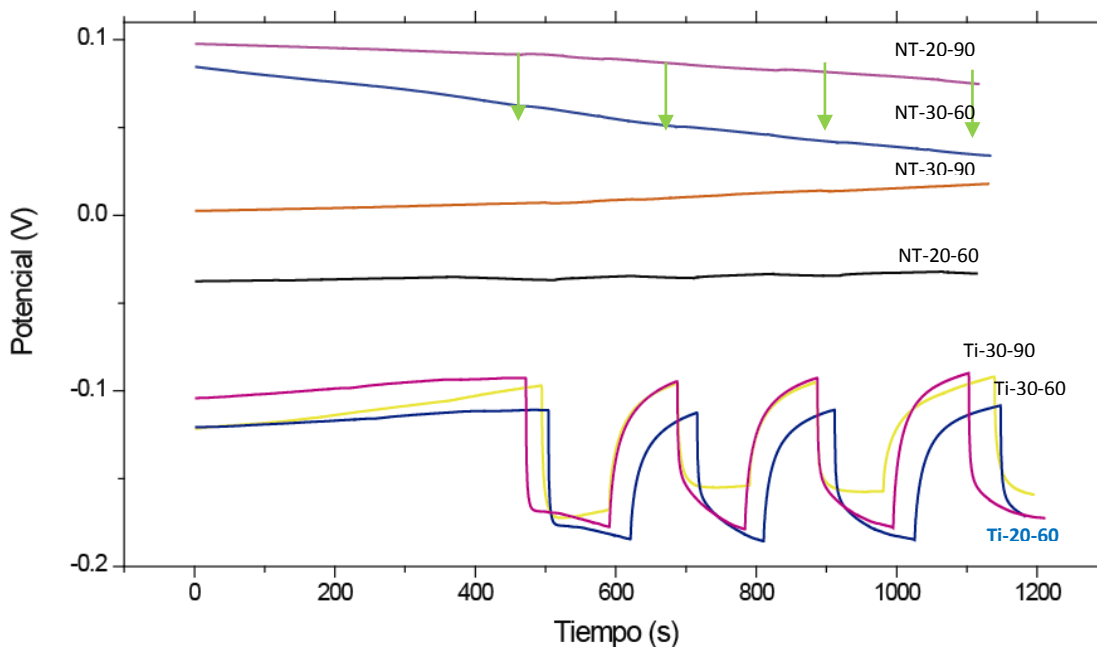


Figura 17. Potencial de Circuito Abierto bajo luz UV de los nanotubos crecidos sobre Ti6Al4V (NT-20-60, NT-20-90 y NT-30-60, NT-30-90, NT-20) y sobre Ti (Ti-20-60, Ti-30-60, Ti-30-90)

5.6 Resultados de la identificación de fármacos.

En la Tabla 4 se registran los niveles mínimos de cuantificación (NMC), tiempos de retención (t_R) por GC-MS/SIM y la de los contaminantes emergentes seleccionados en la muestra de agua residual.

Comparando los resultados de la Tabla 4 con reportes en la literatura, los valores de diclofenaco locales son menores que los que se han reportado para países como Pakistán, Canadá o Turquía donde las concentraciones de este fármaco oscilan entre 49, 16 y 1,37 $\mu\text{g/L}$ respectivamente

(Lonappan *et al.*, 2016; Sari *et al.*, 2014; Scheurell *et al.*, 2009) Para otros fármacos como el ibuprofeno, acetaminofén y naproxeno también se reportan valores mayores que los encontrados en la muestra analizada (83,30, 292, 611 µg/L respectivamente), (Durán-Álvarez *et al.*, 2015; Tran, Reinhard, y Yew-Hoong Gin, 2017). La cafeína reporta valores mayores a algunos reportes encontrados en la literatura, en los que dicho compuesto se encuentra en valores de entre 15 ng/L y 44,70 ng/L (Cantwell *et al.*, 2016; Rodriguez del Rey *et al.*, 2012). La diferencia entre los valores encontrados para los diferentes fármacos y los reportados en la literatura se relacionan con los hábitos de consumo de medicamentos en las diferentes regiones donde han sido reportados y a la población de estos lugares. Dado que la muestra tomada fue puntual (tomada en un día específico), se recomienda un muestreo más completo (en diferentes días, meses, horas) con el fin de determinar la influencia de parámetros como la variabilidad climática en la región.

Tabla 4.

Concentraciones contaminantes emergentes en agua residual tratada del Área Metropolitana de Bucaramanga determinados por el laboratorio CROM-MASS UIS.

Compuesto	tR, min	NMC(µg L ⁻¹)	Muestra Agua Residual (µg L ⁻¹)
Aspirina, metil éster	11,97	0,03	4,04
Ibuprofeno, metil éster	20,73	0,01	6,08
Acetaminofén, metil éster	22,84	1,3	< 1,3
cis-MDJM	23,44	0,03	0,14
Cafeína	29,18	0,03	3,79
Galaxolida	29,18	0,01	0,69
Tonalida	29,51	0,04	0,09
Naproxeno, metil éster	35,88	0,01	2,97

Compuesto min	t _R ,	NMC(μg L ⁻¹)	Muestra Agua Residual
Ketoprofeno, metil éster	38,64	0,01	0,23
Diclofenaco, metil éster	40,00	0,01	0,79

NMC* - Nivel mínimo de cuantificación

5.7 Pruebas de degradación de soluciones modelo de diclofenaco.

La Figura 18 muestra los resultados obtenidos para la degradación fotocatalítica de la solución modelo de diclofenaco usando la muestra Ti-30-60. La variación en la degradación de estas láminas fue mínima y por eso se toma la lámina Ti-30-60 de referencia para la prueba de degradación. La Figura 18. (a) muestra la curva de calibración con el pico de absorción del diclofenaco para las concentraciones establecidas. La Figura 18. (b) muestra la degradación del diclofenaco utilizando la lámina de referencia bajo iluminación UV. Se observa que, luego de 180 min de reacción, se alcanzó una remoción de alrededor de 70%. Lo anterior revela que es posible degradar el diclofenaco mediante un proceso fotocatalíticos utilizando nanotubos de TiO₂ como fotocatalizador.

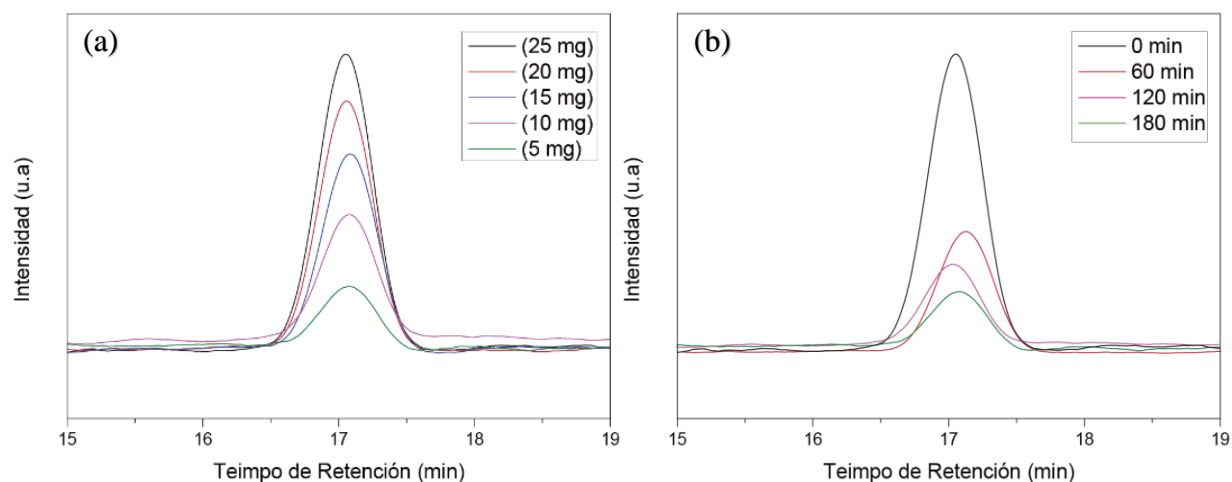


Figura 18. (a) Curva de calibración (b) Degradación fotocatalítica de diclofenaco bajo luz UV empleando nanotubos de TiO₂ (muestra Ti-30-60).

5.8 Degradación de soluciones modelo de diclofenaco utilizando las películas de óxido preparadas sobre la aleación Ti6Al4V.

La Figura 19 evidencia que, empleando las mismas condiciones que para las láminas de Ti, las muestras NT-30-60 y NT-30-90 (usadas como referencia) no degradaron el fármaco ni bajo luz visible ni bajo luz UV. Debido a esto y con el fin de verificar el desempeño de las muestras con moléculas menos complejas, una prueba adicional fue realizada.

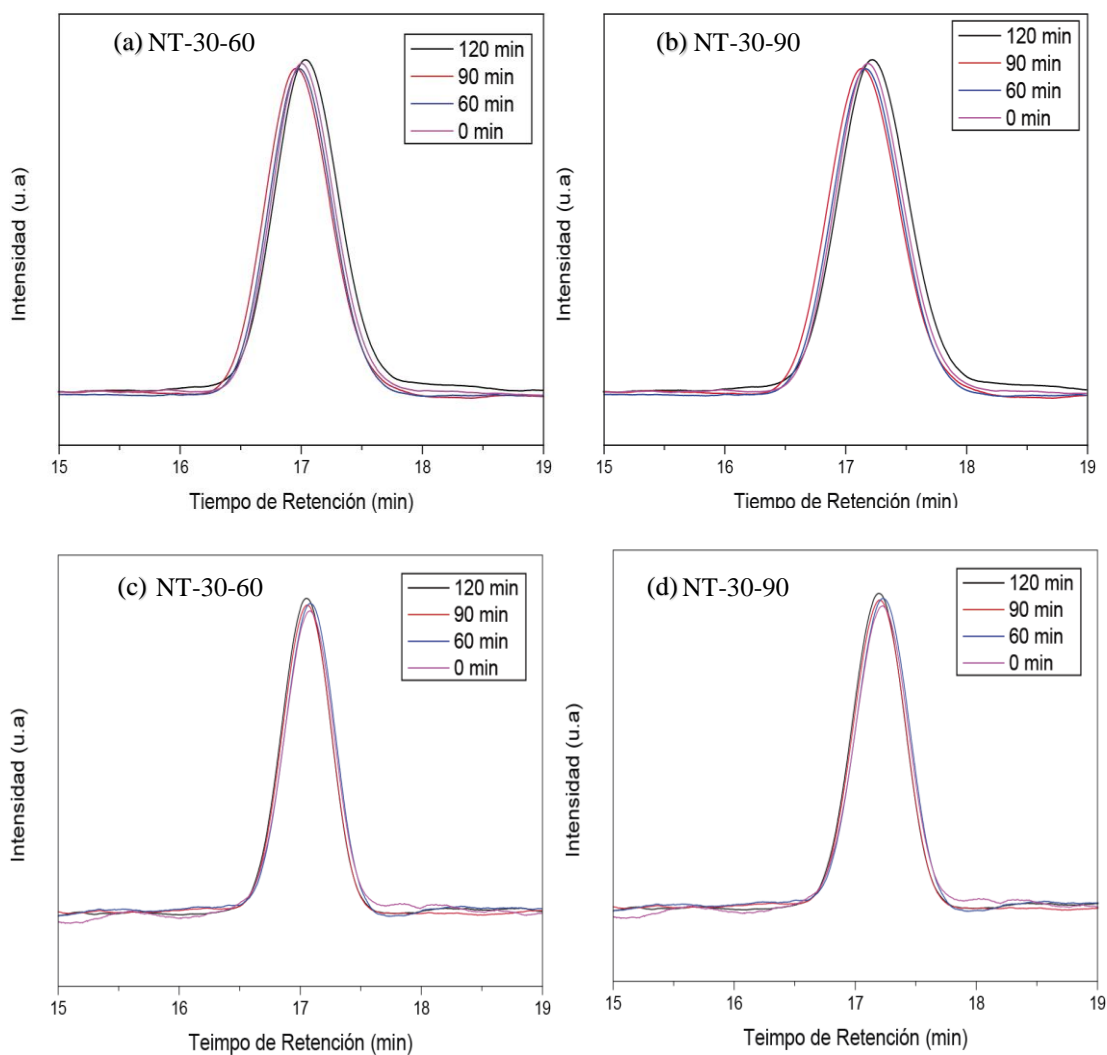


Figura 19 Remoción fotocatalítica de diclofenaco usando (a, b) luz visible y (c, d) luz UV.

Para corroborar el comportamiento fotocatalítico de las muestras, se utilizó una de las moléculas modelo más empleadas, el naranja de metilo. Soluciones de este colorante, con concentración inicial de 7 ppm y el mismo montaje para la reacción usado anteriormente bajo luz UV se usaron en esta parte del trabajo. Los resultados de esta prueba se muestran en la Figura 20.

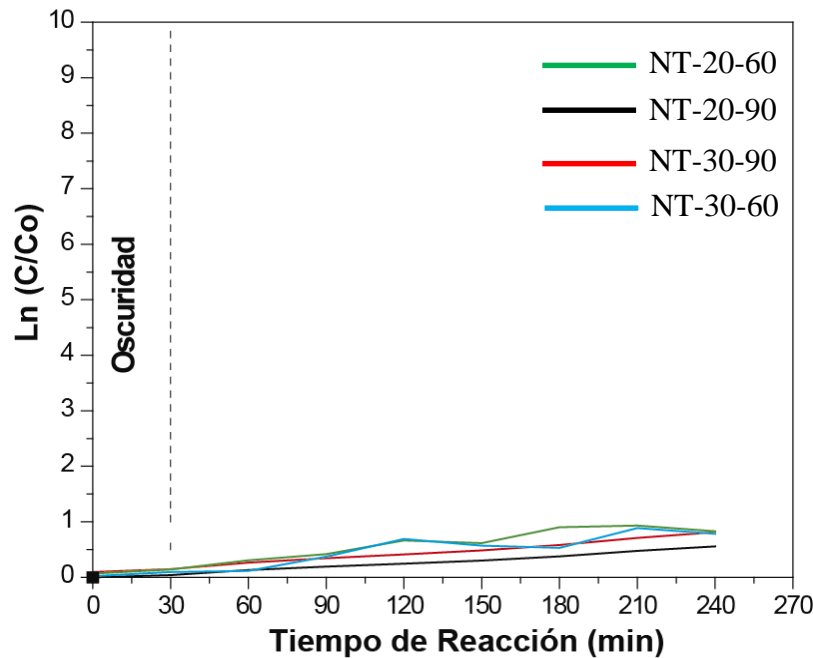


Figura 20. Degradación de naranja de metilo utilizando luz UV y las muestras de nanotubos crecidas sobre Ti6Al4V.

A partir de la Figura 20, es evidente que las nanoestructuras sintetizadas sobre TiAl4V mediante anodización en electrolitos acuosos etilenglicol-NH₄F no permiten la remoción fotocatalítica moléculas como la del naranja de metilo o diclofenaco ni bajo radiación visible o ultravioleta.

Teniendo en cuenta que no se logró remoción bajo ninguna condiciones con las soluciones modelo, no se realizaron pruebas de degradación con el agua residual real.

5.9 Discusión de resultados

Luego de realizadas las pruebas de fotodegradación, los resultados de esta prueba concuerdan con lo que se observó en las pruebas de OCP. Ambos ensayos permitieron evidenciar que los nanotubos crecidos sobre Ti6Al4V no muestran actividad fotocatalítica bajo luz visible o UV. Sin embargo,

las técnicas experimentales empleadas son insuficientes para determinar si la falta de fotorespuesta del material obedece al dopaje o la formación de óxidos de Al y V y sus efectos negativos en el TiO₂. En este sentido, algunas posibles hipótesis de lo que puede estar ocurriendo se presentan a continuación:

En lo que respecta las pruebas realizadas bajo luz UV, la falta fotoactividad del material crecido sobre Ti6Al4V es consecuencia de la baja cantidad/cristalinidad de la fase anatasa y/o la baja área efectiva del fotocatalizador expuesta al volumen de reacción. Bajo radiación visible, es posible que un dopaje (sustitucional) con vanadio no se lograra, lo cual fue evidenciado por los resultados obtenidos mediante espectroscopía Raman y XPS.

En el caso de un posible dopaje, la especie V⁴⁺ pudo entrar sustitucional o intersticialmente en la red del TiO₂, pero al mismo tiempo pudo provocar la formación de agregados de VO₂ que actúan como centros de recombinación disminuyendo la eficiencia fotocatalítica del material.

Por otra parte, a pesar de que las muestras preparadas a 30 V (NT-30-60 y NT-30-90) presentaron absorción en la región visible, este hecho no garantizó un buen desempeño fotocatalítico del material bajo este tipo de radiación. Por esta razón, puede que el pico de absorción en la región visible (en torno a los 400 nm) presentado por dichas muestras no sea resultado de un cambio en la estructura electrónica del TiO₂ derivado de un dopaje, sino que posiblemente resultó de un efecto de apantallamiento causado por el V₂O₅ formado durante el anodizado tal y como se ha reportado anteriormente en trabajos en los que se reporta la absorción natural de luz visible del V₂O₅ a causa de su *band-gap* de 2.3 eV. También es importante mencionar que, aunque en la revisión bibliográfica se mencionó la mejora del rendimiento fotocatalítico del TiO₂ mediante el V₂O₅ superficial, no en todos los casos se logra este efecto pues un exceso de este óxido puede convertirse en un centro de captura de las cargas fotogeneradas

(Chang y Liu, 2011; Christoforidis y Fernández-García, 2016; Jensen *et al.*, 2016; H. Liu, Shen *et al.*, 2014; J. Liu *et al.*, 2011; H. Ren *et al.*, 2016). Cuando los electrones fotogenerados migran del TiO₂ al V₂O₅, la posición de las bandas de conducción y de valencia del V₂O₅ con energías de 0, 25 eV y 2,9 eV respectivamente, no permiten la formación de especies reductoras necesarias para promover reacciones fotocatalíticas (Gurulakshmi *et al.*, 2012; Saravanan *et al.*, 2014; Saravanan *et al.*, 2013).

La Figura 21 muestra la concentración longitudinal aproximada de una lámina de Ti6Al4V anodizada a 30V por 60 minutos tratada térmicamente. En esta figura se aprecia que la concentración de los metales en el óxido formado sobre la lámina sigue la misma relación en que estos se encuentran en la aleación sin anodizar (Ti>Al>V). Se observa también como los porcentajes de aluminio son superiores al 2 p/p % y como este metal se ubica preferencialmente en el tope de los tubos debido, a la favorabilidad energética que tiene esta ubicación y, a su menor densidad en comparación con el vanadio (Su *et al.*, 2017). Este hecho es de importancia ya que en la literatura se ha reportado que el Al₂O₃, óxido obtenido al anodizar este metal, actúa como un supresor de la actividad fotocatalítica del TiO₂ sin afectar las propiedades ópticas de este semiconductor.

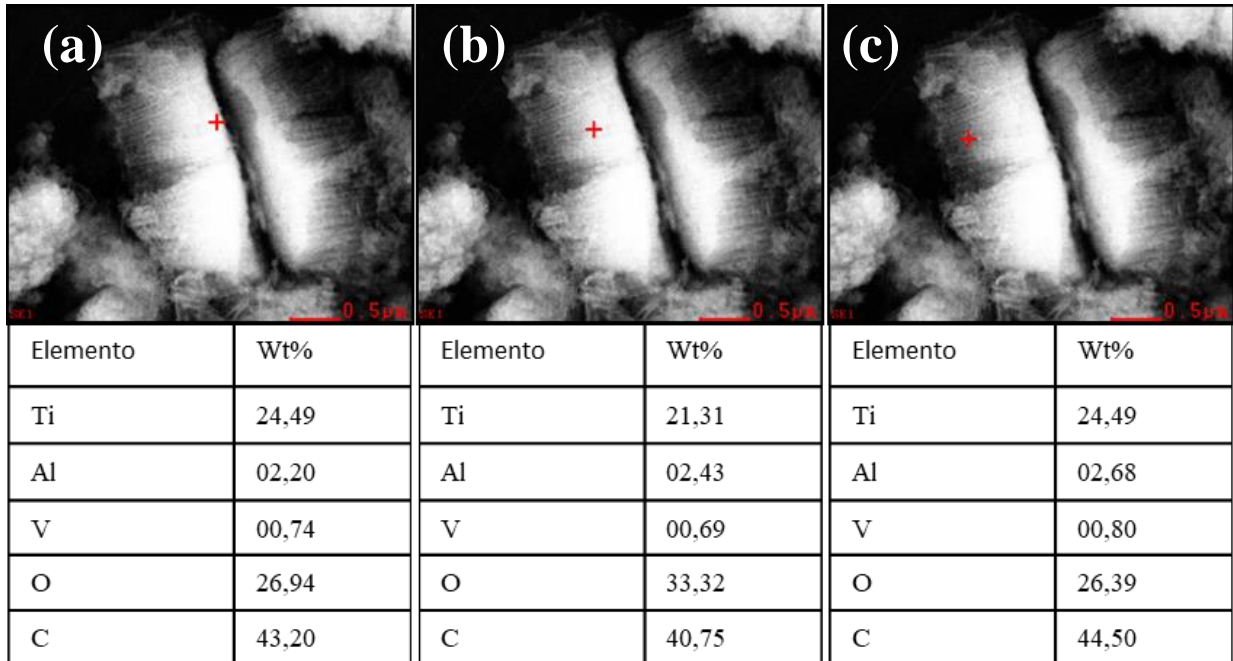


Figura 21. Micrografías SEM longitudinales de los nanotubos crecidos sobre Ti6Al4V, muestra de referencias NT-30-60. (a) fondo, (b) centro y (c) tope. El porcentaje restante corresponde a N, F y Fe.

Entonces, dado el comportamiento dieléctrico de la alúmina (Campos *et al.*, 2015; Filatova y Konashuk, 2015), a pesar de que el par electrón-hueco sea fotogenerado, éste óxido actuará como un centro de recombinación que evitará que los electrones migren a la superficie y se generen las especies redox necesarias para promover reacciones químicas.

De esta forma, la alúmina formada por la presencia del aluminio en la aleación y un exceso de V₂O₅ evitan que el óxido (TiO₂•Al₂O₃•VO₂•V₂O₅) obtenido mediante el anodizado de Ti6Al4V sea considerado como un potencial fotocatalizador (Gesenhues, 2001; Guo *et al.*, 2018; Tôrres *et al.*, 2007).

6. Conclusiones

El uso de un electrolito acuoso etilenglicol-NH₄F permitió el crecimiento de estructuras nanotubulares de un óxido mixto, principalmente TiO₂, sobre la fase α de la aleación Ti6Al4V. Para tiempos largos de anodizado (120 min y 150 min) se evidenció la formación de aglomerados de óxidos que recubren la capa de nanotubos. Dichos aglomerados son consecuencia de la ruptura de algunos de los nanotubos y traen como consecuencia el taponamiento de los nanotubos y por ende una pérdida del área superficial que ofrecen las nanoestructuras crecidas mediante anodización. Por esta razón, de las condiciones planteadas en el diseño experimental del presente trabajo, las mejores condiciones para crecer nanotubos son tiempos de 60 min y 90min y los voltajes de 20V y 30 V.

Los cambios en el voltaje de anodizado provocaron leves cambios en los diámetros de los nanotubos. Al igual que para la anodización de titanio puro, los diámetros de los nanotubos crecidos sobre TiAl4V aumentan al aumentarse el voltaje de anodización. Además, el titanio tuvo mayor rendimiento y su anodización condujo a tubos de mayor longitud que aquellos crecidos sobre Ti6Al4V a las mismas condiciones debido a la diferencia del ambiente químico y a la distribución de la corriente en cada una de las láminas.

Desde el punto de vista de la aplicabilidad de procesos de oxidación avanzada, una capa de óxido no homogénea causada por la naturaleza bifásica ($\alpha + \beta$) de la aleación, plantea la posibilidad de que las regiones β actúen como centros de recombinación de cargas dada la diferencia en sus

composiciones. Lo anterior influenciaría el transporte de cargas y disminuiría el rendimiento fotocatalítico del material en procesos fotocatalíticos.

A pesar de que se logró obtener una morfología nanotubular autoorganizada sobre Ti6Al4V, la estructura del material limita la aplicabilidad de las nanoestructuras sintetizadas en procesos de oxidación avanzada como la fotocatalisis. La principal razón es la limitada formación de anatasa en comparación con lo obtenido en las láminas de Ti y el exceso de óxidos de aluminio y vanadio que actúan como centros de recombinación. Aunque inicialmente se planteó la posibilidad de que especies V⁴⁺, V⁵⁺ y Al³⁺ doparan sustitucional o intersticialmente, la termodinámica misma del anodizado condujo a la formación de VO₂•V₂O₅•Al₂O₃ que suprimen la fotoactividad del material obtenido.

La baja cantidad de fotocatalizador formado en las láminas de Ti6Al4V, en comparación con las capas de óxido de mayor espesor crecido sobre Ti, también es responsable de la no remoción del diclofenaco en la solución modelo empleada.

7. Recomendaciones

Es importante aclarar que en el alcance del presente trabajo de investigación no se contempló estudiar el mecanismo de crecimiento de los nanotubos y que se parte del hecho de que dichas nanoestructuras crecen sobre Ti y Ti6Al4V siguiendo las etapas propuestas por diversos autores consultados. Sin embargo, el estudio puede ampliarse, en especial lo que concierne al mecanismo de crecimiento en la fase β de la aleación. Este hecho puntual puede estudiarse (en futuros trabajos)

midiendo, para distintos tiempos de anodizado (intervalos cortos, bajo potenciales de anodizado y composición del electrolito constantes) la longitud de los nanotubos sobre la fase β (realización de cortes transversales) y cotejarla con la concentración de vanadio en el electrolito residual que puede ser determinado mediante Absorción Atómica.

Se recomienda realizar las pruebas de difracción de rayos X en óxidos crecidos sobre discos de la aleación. De esta forma se eliminan los efectos de curvatura de las láminas y se obtendrán resultados mas precisos sobre las fases cristalinas presentes en el óxido.

El uso de técnicas electroquímicas, tales como Impedancia Electroquímica para determinar el número de portadores de carga generados en los dos materiales y comparar cual es mas eficiente en la generación del par e^-/h^+ . También se pueden realizar diagramas de Ángulo de Fase para determinar las interacciones entre las interfaces del sistema. Los diagramas de Mott-Schottky para determinar el potencial de banda plana de los materiales y cotejarlos con medidas adicionales de Reflectancia difusa.

Se pueden complementar las medidas de OCP para determinar los tiempos de vida media de los portadores de carga y determinar su relación con las tasas de degradación obtenidas.

Referencias bibliográficas

- Aawani, E., Memarian, N., & Dizaji, H. R. (2018). Synthesis and characterization of reduced graphene oxide–V₂O₅ nanocomposite for enhanced photocatalytic activity under different types of irradiation. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, *125*, 8–15. <https://doi.org/10.1016/j.jpics.2018.09.028>
- Abyazisani, M., Bagheri-Mohagheghi, M. M., & Benam, M. R. (2015). Study of structural and optical properties of nanostructured V₂O₅ thin films doped with fluorine. *Materials Science in Semiconductor Processing*, *31*, 693–699. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2014.12.049>
- Acevedo-Peña, P., Carrera-Crespo, J. E., González, F., & González, I. (2014). Effect of heat treatment on the crystal phase composition, semiconducting properties and photoelectrocatalytic color removal efficiency of TiO₂ nanotubes arrays. *Electrochimica Acta*, *140*, 564–571. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.06.056>
- Acevedo-Peña, P., & González, I. (2014). Relation between Morphology and Photoelectrochemical Performance of TiO₂ Nanotubes Arrays Grown in Ethylene Glycol/Water. *Procedia Chemistry*, *12*, 34–40. <https://doi.org/10.1016/j.proche.2014.12.038>
- Ali, I., Kim, S. R., Kim, S. P., & Kim, J. O. (2017). Anodization of bismuth doped TiO₂ nanotubes composite for photocatalytic degradation of phenol in visible light. *Catalysis Today*, *282*, 31–37. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.03.029>
- Alves, A. K., Berutti, F. A., Clemens, F. J., Graule, T., & Bergmann, C. P. (2009). Photocatalytic activity of titania fibers obtained by electrospinning. *Materials Research Bulletin*, *44*(2), 312–317. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2008.06.001>
- Asaithambi, P., Alemayehu, E., Sajjadi, B., & Aziz, A. R. A. (2017). Electrical energy per order determination for the removal pollutant from industrial wastewater using UV/Fe²⁺/H₂O₂ process: Optimization by response surface methodology. *Water Resources and Industry*, *18*(February), 17–32. <https://doi.org/10.1016/j.wri.2017.06.002>

- Asgharinezhad, M., Eshaghi, A., & Arab, A. (2016). Fabrication and characterization of optical and electrical properties of vanadium doped titanium dioxide nanostructured thin film. *Optik*, 127(19), 8130–8134. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2016.06.008>
- Aškračić, S., Šćepanović, M., Grujić-Brojčin, M., Dohčević-Mitrović, Z., Matović, B., & Popović, Z. V. (2010). Raman Study of Vanadium-doped Titania Nanopowders Synthesized by Sol-Gel Method. *International Journal of Modern Physics B*, 24(December 2009), 667–675. <https://doi.org/10.1142/S0217979210064289>
- Atyaoui, A., Cachet, H., Sutter, E. M. M., & Bousselmi, L. (2013). Effect of the anodization voltage on the dimensions and photoactivity of titania nanotubes arrays. *Surface and Interface Analysis*, 45(11–12), 1751–1759. <https://doi.org/10.1002/sia.5317>
- Barnes, J. (2014). Mixing waters: The reuse of agricultural drainage water in Egypt. *Geoforum*, 57, 181–191. <https://doi.org/10.1016/j.geoforum.2012.11.019>
- Beranek, R., Hildebrand, H., & Schmuki, P. (2003). Self-Organized Porous Titanium Oxide Prepared in H₂SO₄/HF Electrolytes. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 6(3), B12. <https://doi.org/10.1149/1.1545192>
- Berger, S., Hahn, R., Roy, P., & Schmuki, P. (2010). Self-organized TiO₂ nanotubes: Factors affecting their morphology and properties. *Physica Status Solidi (B) Basic Research*, 247(10), 2424–2435. <https://doi.org/10.1002/pssb.201046373>
- Bethi, B., Sonawane, S. H., Bhanvase, B. A., & Gumfekar, S. P. (2016). Nanomaterials-based advanced oxidation processes for wastewater treatment: A review. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 109, 178–189. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2016.08.016>
- Bhargava, Y. V., Nguyen, Q. A. S., & Devine, T. M. (2009). Initiation of Organized Nanopore/Nanotube Arrays in Titanium Oxide. *Journal of The Electrochemical Society*, 156(3), E62. <https://doi.org/10.1149/1.3049342>
- Boczka, G., & Fernandes, A. (2017). Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basic pH conditions: A review. *Chemical Engineering Journal*, 320, 608–633. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.03.084>

- Bora, L. V., & Mewada, R. K. (2017). Visible/solar light active photocatalysts for organic effluent treatment: Fundamentals, mechanisms and parametric review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 76(December 2016), 1393–1421. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.130>
- Bortolan, C. C., Campanelli, L. C., Bolfarini, C., & Oliveira, N. T. C. (2016). Fatigue strength of Ti-6Al-4V alloy with surface modified by TiO₂nanotubes formation. *Materials Letters*, 177, 46–49. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.04.188>
- Boyjoo, Y., Sun, H., Liu, J., Pareek, V. K., & Wang, S. (2017). A review on photocatalysis for air treatment: From catalyst development to reactor design. *Chemical Engineering Journal*, 310, 537–559. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.06.090>
- Buda, W., & Czech, B. (2013). Preparation and characterization of C,N-codoped TiO₂ photocatalyst for the degradation of diclofenac from wastewater. *Water Science and Technology*, 68(6), 1322–1328. <https://doi.org/10.2166/wst.2013.369>
- Butail, G., Ganesan, P. G., Raddiar, M., Teki, R., Ravishankar, N., Duquette, D. J., & Ramanath, G. (2011). Kinetics of titania nanotube formation by anodization of titanium films. *Thin Solid Films*, 519(6), 1821–1824. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.10.004>
- Byrne, C., Subramanian, G., & Pillai, S. C. (2017). Recent advances in photocatalysis for environmental applications. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, (November 2016), 0–1. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.07.080>
- Campos, R. V. B., Bezerra, C. L., Oliveira, L. N. L., Gouveia, D. X., Silva, M. A. S., & Sombra, A. S. B. (2015). A Study of the Dielectric Properties of Al₂O₃-TiO₂ Composite in the Microwave and RF Regions. *Journal of Electronic Materials*, 44(11), 4220–4226. <https://doi.org/10.1007/s11664-015-3958-3>
- Camposeco, R., Castillo, S., Navarrete, J., & Gomez, R. (2016). Synthesis , characterization and photocatalytic activity of TiO₂ nanostructures : Nanotubes , nanofibers , nanowires and nanoparticles. *Catalysis Today*, 266, 90–101. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.09.018>
- Canterino, M., Di Somma, I., Marotta, R., & Andreozzi, R. (2008). Kinetic investigation of Cu(II) ions photoreduction in presence of titanium dioxide and formic acid. *Water Research*, 42(17), 4498–4506. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.07.035>

- Cantwell, M. G., Katz, D. R., Sullivan, J. C., Borci, T., & Chen, R. F. (2016). Caffeine in Boston Harbor past and present, assessing its utility as a tracer of wastewater contamination in an urban estuary. *Marine Pollution Bulletin*, 108(1–2), 321–324. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.04.006>
- Cardozo-Gualdrón, J. C. (2016). *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*. Universidad Industrial de Santander.
- Carmago, C., & Jaimes, F. (2017). *Eefecto de síntesis de nanotubos de TiO₂ obtenidos mediante anodización de láminas de titanio sobre sus propiedades morfológicas y fotoelectroquímica y su actividad tofocatalítica*. Universidad Industrial de Santander.
- Chambers, B. D. B., & Leiker, T. J. (2006). A Reconnaissance for Emerging Contaminants in the South Branch Potomac River , Cacapon River , and Williams River Basins , West Virginia , April-October 2004, (October 2004), 1–28.
- Chang, S. min, & Liu, W. szu. (2011). Surface doping is more beneficial than bulk doping to the photocatalytic activity of vanadium-doped TiO₂. *Applied Catalysis B: Environmental*, 101(3–4), 333–342. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.09.035>
- Chen, Y., & Dionysiou, D. D. (2006). Effect of calcination temperature on the photocatalytic activity and adhesion of TiO₂ films prepared by the P-25 powder-modified sol-gel method. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 244(1–2), 73–82. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2005.08.056>
- Chen, Y. W., Chang, J. Y., & Moongraksathum, B. (2015). Preparation of vanadium-doped titanium dioxide neutral sol and its photocatalytic applications under UV light irradiation. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 52, 140–146. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.02.006>
- Christoforidis, K. C., & Fernández-García, M. (2016). Photoactivity and charge trapping sites in copper and vanadium doped anatase TiO₂ nano-materials. *Catal. Sci. Technol.*, 6(4), 1094–1105. <https://doi.org/10.1039/C5CY00929D>

- Cimieri, I., Poelman, H., Ryckaert, J., & Poelman, D. (2013). Novel sol-gel preparation of V-TiO₂ films for the photocatalytic oxidation of ethanol in air. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, *263*, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2013.04.025>
- Clarizia, L., Russo, D., Di Somma, I., Marotta, R., & Andreozzi, R. (2017). Homogeneous photo-Fenton processes at near neutral pH: A review. *Applied Catalysis B: Environmental*, *209*, 358–371. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.03.011>
- Danookdharree, U., Le, H. R., & Tredwin, C. (2015). The Effect of Initial Etching Sites on the Morphology of TiO₂ Nanotubes on Ti-6Al-4V Alloy. *Journal of the Electrochemical Society*, *162*(10), E213–E222. <https://doi.org/10.1149/2.0011511jes>
- De Los Santos, D. M., Aguilar, T., Sánchez-Coronilla, A., Navas, J., Cruz Hernández, N., Alcántara, R., ... Martín-Calleja, J. (2014). Electronic and structural properties of highly aluminum ion doped TiO₂ nanoparticles: A combined experimental and theoretical study. *ChemPhysChem*, *15*(11), 2267–2280. <https://doi.org/10.1002/cphc.201402071>
- De Los Santos, D. M., Navas, J., Sánchez-Coronilla, A., Alcántara, R., Fernández-Lorenzo, C., & Martín-Calleja, J. (2015). Highly Al-doped TiO₂ nanoparticles produced by Ball Mill Method: Structural and electronic characterization. *Materials Research Bulletin*, *70*, 704–711. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.06.008>
- Defensoria del Pueblo. (2016). *LA MINERÍA SIN CONTROL Un enfoque desde la vulneración de los Derechos Humanos*. Retrieved from <http://www.defensoria.gov.co/public/pdf/InformedeMinerIa2016.pdf>
- Dewil, R., Mantzavinos, D., Poulios, I., & Rodrigo, M. A. (2017). New perspectives for Advanced Oxidation Processes. *Journal of Environmental Management*, *195*, 93–99. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.04.010>
- Dong, Z., Ding, D., Li, T., & Ning, C. (2018). Facile fabrication of Si-doped TiO₂ nanotubes photoanode for enhanced photoelectrochemical hydrogen generation. *Applied Surface Science*, *436*, 125–133. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.12.030>
- Durán-Álvarez, J. C., Prado, B., González, D., Sánchez, Y., & Jiménez-Cisneros, B. (2015). Environmental fate of naproxen, carbamazepine and triclosan in wastewater, surface water and wastewater irrigated soil - Results of laboratory scale experiments. *Science of the Total Environment*, *538*, 350–362. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.08.028>

- Elen, K., Capon, B., De Dobbelaere, C., Dewulf, D., Peys, N., Detavernier, C., ... Van Bael, M. K. (2014). Transparent conducting oxide films of group v doped titania prepared by aqueous chemical solution deposition. *Thin Solid Films*, 555, 33–38. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.05.104>
- Espino-Estévez, M. R., Fernández-Rodríguez, C., González-Díaz, O. M., Araña, J., Espinós, J. P., Ortega-Méndez, J. A., & Doña-Rodríguez, J. M. (2016). Effect of TiO₂-Pd and TiO₂-Ag on the photocatalytic oxidation of diclofenac, isoproturon and phenol. *Chemical Engineering Journal*, 298, 82–95. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.04.016>
- Espino-Estévez, M. R., Fernández-Rodríguez, C., González-Díaz, O. M., Navío, J. A., Fernández-Hevia, D., & Doña-Rodríguez, J. M. (2015). Enhancement of stability and photoactivity of TiO₂ coatings on annular glass reactors to remove emerging pollutants from waters. *Chemical Engineering Journal*, 279, 488–497. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.05.038>
- EU. (2016). *EU-level instruments on water reuse: Final report to support the commission 's impact assessment*. <https://doi.org/10.2779/974903>
- FAO. (2011). *The State of the World's land and water resources for Food and Agriculture. Managing systems at risk*. Food and Agriculture Organization. <https://doi.org/978-1-84971-326-9>
- Fatta-Kassinos, D., & Michael, C. (2013). Wastewater reuse applications and contaminants of emerging concern. *Environmental Science and Pollution Research*, 20(6), 3493–3495. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-1699-5>
- Feist, T. P., & Davies, P. K. (1992). The soft chemical synthesis of TiO₂ (B) from layered titanates. *Journal of Solid State Chemistry*, 101(2), 275–295. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(92\)90184-W](https://doi.org/10.1016/0022-4596(92)90184-W)
- Filatova, E. O., & Konashuk, A. S. (2015). Interpretation of the Changing the Band Gap of Al₂O₃ Depending on Its Crystalline Form: Connection with Different Local Symmetries. *Journal of Physical Chemistry C*, 119(35), 20755–20761. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b06843>
- Filova, E., Fojt, J., Kryslava, M., Moravec, H., Joska, L., & Bacakova, L. (2015). The diameter of nanotubes formed on Ti-6Al-4V alloy controls the adhesion and differentiation of Saos-2

- cells. *International Journal of Nanomedicine*, 10, 7145–7163. <https://doi.org/10.2147/IJN.S87474>
- Firdaus, C. M., Shah Rizam, M. S. B., Rusop, M., & Rahmatul Hidayah, S. (2012). Characterization of ZnO and ZnO: TiO₂ thin films prepared by sol-gel spray-spin coating technique. *Procedia Engineering*, 41(Iris), 1367–1373. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2012.07.323>
- Georgieva, J., Valova, E., Armyanov, S., Tatchev, D., Sotiropoulos, S., Avramova, I., ... Steenhaut, O. (2017). A simple preparation method and characterization of B and N co-doped TiO₂ nanotube arrays with enhanced photoelectrochemical performance. *Applied Surface Science*, 413, 284–291. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.04.055>
- Gesenhues, U. (2001). Al-doped TiO₂ pigments: influence of doping on the photocatalytic degradation of alkyd resins. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 139(2–3), 243–251. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(00\)00429-9](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(00)00429-9)
- Grassi, M., Rizzo, L., & Farina, A. (2013). Endocrine disruptors compounds, pharmaceuticals and personal care products in urban wastewater: Implications for agricultural reuse and their removal by adsorption process. *Environmental Science and Pollution Research*, 20(6), 3616–3628. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-1636-7>
- Gualdrón, A. (2014). *SINTESIS Y CARACTERIZACION DE ELECTRODOS DE B-TiO₂/Ti PARA LA OXIDACIÓN FOTOELECTROCATALÍTICA DE GLICEROL BAJO LUZ VISIBLE*. Universidad Industrial de Santander.
- Guo, J., Van Bui, H., Valdesueiro, D., Yuan, S., Liang, B., & van Ommen, J. (2018). Suppressing the Photocatalytic Activity of TiO₂ Nanoparticles by Extremely Thin Al₂O₃ Films Grown by Gas-Phase Deposition at Ambient Conditions. *Nanomaterials*, 8(2), 61. <https://doi.org/10.3390/nano8020061>
- Gurulakshmi, M., Selvaraj, M., Selvamani, A., Vijayan, P., Sasi Rekha, N. R., & Shanthi, K. (2012). Enhanced visible-light photocatalytic activity of V₂O₅/S-TiO₂ nanocomposites. *Applied Catalysis A: General*, 449, 31–46. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.09.039>
- Ha, M., Ha, Ф., От, H., Върху, Т., От, О., Prof, A., ... M, P. A. P. (2012). GROWTH MECHANISM OF TiO₂ NANOTUBES ON THE Ti-6Al-4V SURFACE, 3, 4–7.

- Haider, A. J., Al-Anbari, R. H., Kadhim, G. R., & Salame, C. T. (2017). Exploring potential Environmental applications of TiO₂ Nanoparticles. *Energy Procedia*, *119*, 332–345. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.07.117>
- Hajjaji, A., Trabelsi, K., Atyaoui, A., Gaidi, M., Bousselmi, L., Bessais, B., ... Khakani, E. (2014). Photocatalytic activity of Cr-doped TiO₂ nanoparticles deposited on porous multicrystalline silicon films, *9*(1), 1–6. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-9-543>
- Hanaor, D. A. H., & Sorrell, C. C. (2011). Review of the anatase to rutile phase transformation. *Journal of Materials Science*, *46*(4), 855–874. <https://doi.org/10.1007/s10853-010-5113-0>
- Hernández-López, J. M., Conde, A., de Damborenea, J. J., & Arenas, M. A. (2014). TiO₂ nanotubes with tunable morphologies. *RSC Adv.*, *4*(107), 62576–62585. <https://doi.org/10.1039/C4RA11457D>
- Hernández-López, J. M., Conde, A., de Damborenea, J. J., & Arenas, M. A. (2016). Electrochemical response of TiO₂ anodic layers fabricated on Ti6Al4V alloy with nanoporous, dual and nanotubular morphology. *Corrosion Science*, *112*, 194–203. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.07.021>
- Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W., & Bahnemann, D. W. (1995). Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chemical Reviews*, *95*(1), 69–96. <https://doi.org/10.1021/cr00033a004>
- Hua, Z., Dai, Z., Bai, X., Ye, Z., Gu, H., & Huang, X. (2015). A facile one-step electrochemical strategy of doping iron, nitrogen, and fluorine into titania nanotube arrays with enhanced visible light photoactivity. *Journal of Hazardous Materials*, *293*, 112–121. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.03.049>
- Iatsunskyi, I., Kempniński, M., Jancelewicz, M., Załęski, K., Jurga, S., & Smyntyna, V. (2015). Structural and XPS characterization of ALD Al₂O₃ coated porous silicon. *Vacuum*, *113*, 52–58. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2014.12.015>
- IDEAM Instituto de Hidrología Meteorología y Estudios Ambientales. (2014). *Estudio Nacional del Agua. Estudio Nacional del Agua 2014.*

- Imran, M., Riaz, S., & Naseem, S. (2015). *Synthesis and Characterization of Titania Nanoparticles by Sol-gel Technique. Materials Today: Proceedings* (Vol. 2). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2015.11.069>
- Jensen, S. J., Inerbaev, T. M., & Kilin, D. S. (2016). Spin Unrestricted Excited State Relaxation Study of Vanadium(IV)-Doped Anatase. *Journal of Physical Chemistry C*, 120(11), 5890–5905. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b12167>
- Jeong, Y. H., Kim, E. J., Brantley, W. A., & Choe, H. C. (2014). Morphology of hydroxyapatite nanoparticles in coatings on nanotube-formed Ti-Nb-Zr alloys for dental implants. *Vacuum*, 107, 297–303. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2014.03.004>
- Jiménez, C. (2011). Contaminantes orgánicos emergentes en el ambiente: Productos farmacéuticos. *Revista Lasallista de Investigación*, 8(2), 143–153. <https://doi.org/10.1109/TGRS.2011.2120615>
- Joo, J., Kwon, S. G., Yu, T., Cho, M., Lee, J., Yoon, J., & Hyeon, T. (2005). Large-scale synthesis of TiO₂ nanorods via nonhydrolytic sol-gel ester elimination reaction and their application to photocatalytic inactivation of *E. coli*. *Journal of Physical Chemistry B*, 109(32), 15297–15302. <https://doi.org/10.1021/jp052458z>
- Kasuga, T., Hiramatsu, M., Hoson, A., Sekino, T., & Niihara, K. (1998). Formation of Titanium Oxide Nanotube. *Langmuir*, 14(12), 3160–3163. <https://doi.org/10.1021/la9713816>
- Khaki, M. R. D., Shafeeyan, M. S., Raman, A. A. A., & Daud, W. M. A. W. (2017). Application of doped photocatalysts for organic pollutant degradation - A review. *Journal of Environmental Management*, 198, 78–94. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.04.099>
- Khataee, A., & Mansoori, G. A. (2012). *Nanostructured Titanium Dioxide Materials: Properties, Preparation and Applications*. Singapore: World Scientific Publishing.
- Khatun, N., Anita, Rajput, P., Bhattacharya, D., Jha, S. N., Biring, S., & Sen, S. (2017). Anatase to rutile phase transition promoted by vanadium substitution in TiO₂: A structural, vibrational and optoelectronic study. *Ceramics International*, 43(16), 14128–14134. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.07.153>

- Kim, H. sang, Kim, D. hyun, Lee, W., Cho, S. J., Hahn, J. H., & Ahn, H. S. (2010). Tribological properties of nanoporous anodic aluminum oxide film. *Surface and Coatings Technology*, 205(5), 1431–1437. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.07.056>
- Kostianoy, E. O. H. D. B. A. (2008). *Emerging Contaminants from Industrial and Municipal Waste* (Vol. 5 / 5S / 5). <https://doi.org/10.1007/978-3-540-79210-9>
- Kryukova, G. N., Zenkovets, G. A., Mestl, G., & Schlögl, R. (2003). Structural Study of Titanium-Doped Vanadia and Vanadium-Doped Titania Catalysts. *React.Kinet.Catal.Lett*, 80(161), 161–169.
- Lan, Y., Lu, Y., & Ren, Z. (2013). Mini review on photocatalysis of titanium dioxide nanoparticles and their solar applications. *Nano Energy*, 2(5), 1031–1045. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2013.04.002>
- Lee, C. K., Wang, C. C., Lyu, M. Du, Juang, L. C., Liu, S. S., & Hung, S. H. (2007). Effects of sodium content and calcination temperature on the morphology, structure and photocatalytic activity of nanotubular titanates. *Journal of Colloid and Interface Science*, 316(2), 562–569. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.08.008>
- Lewandowska, M., Pisarek, M., Rozniatowski, K., Gradzka-Dahlke, M., Janik-Czachor, M., & Kurzydłowski, K. J. (2007). Nanoscale characterization of anodic oxide films on Ti-6Al-4V alloy. *Thin Solid Films*, 515(16 SPEC. ISS.), 6460–6464. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.11.074>
- Li, H., Zhao, G., Chen, Z., Han, G., & Song, B. (2010). Low temperature synthesis of visible light-driven vanadium doped titania photocatalyst. *Journal of Colloid and Interface Science*, 344(2), 247–250. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.01.019>
- Li, S. W., & Lin, A. Y. C. (2015). Increased acute toxicity to fish caused by pharmaceuticals in hospital effluents in a pharmaceutical mixture and after solar irradiation. *Chemosphere*, 139, 190–196. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.06.010>
- Li, X., Nie, X., Wang, L., & Northwood, D. O. (2005). Corrosion protection properties of anodic oxide coatings on an Al-Si alloy. *Surface and Coatings Technology*, 200(5–6), 1994–2000. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.08.019>

- Liu, H., Shen, F., Xing, M., Zhang, J., & Anpo, M. (2014). Synthesis, Characterization and Photo-Activity of Vacuum Activated V⁴⁺ and Ti³⁺ Doped TiO₂. *Catalysis Letters*, *144*(9), 1494–1498. <https://doi.org/10.1007/s10562-014-1308-3>
- Liu, J., Han, R., Zhao, Y., Wang, H., Lu, W., Yu, T., & Zhang, Y. (2011). Enhanced photoactivity of V-N codoped TiO₂ derived from a two-step hydrothermal procedure for the degradation of PCP-Na under visible light irradiation. *Journal of Physical Chemistry C*, *115*(11), 4507–4515. <https://doi.org/10.1021/jp110814b>
- Liu, Z. J., Zhong, X., Liu, H., Tsai, I. L., Donatus, U., & Thompson, G. E. (2015). Characterization of anodic oxide film growth on Ti6Al4V in NaTESi electrolyte with associated adhesive bonding behaviour. *Electrochimica Acta*, *182*, 482–492. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.09.089>
- Lonappan, L., Pulicharla, R., Rouissi, T., Brar, S. K., Verma, M., Surampalli, R. Y., & Valero, J. R. (2016). Diclofenac in municipal wastewater treatment plant: Quantification using laser diode thermal desorption-atmospheric pressure chemical ionization-tandem mass spectrometry approach in comparison with an established liquid chromatography-electrospray ionization. *Journal of Chromatography A*, *1433*, 106–113. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2016.01.030>
- Lubas, M., Jasinski, J. J., Sitarz, M., Kurpaska, L., Podsiad, P., & Jasinski, J. (2014). Raman spectroscopy of TiO₂ thin films formed by hybrid treatment for biomedical applications. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, *133*, 867–871. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.05.045>
- Luo, B., Yang, H., Liu, S., Fu, W., Sun, P., Yuan, M., ... Liu, Z. (2008). Fabrication and characterization of self-organized mixed oxide nanotube arrays by electrochemical anodization of Ti-6Al-4V alloy. *Materials Letters*, *62*(30), 4512–4515. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2008.08.015>
- Luttrell, T., Halpegamage, S., Tao, J., Kramer, A., Sutter, E., & Batzill, M. (2015). Why is anatase a better photocatalyst than rutile? - Model studies on epitaxial TiO₂ films. *Scientific Reports*, *4*, 1–8. <https://doi.org/10.1038/srep04043>
- Macak, J. M., & Schmuki, P. (2006). Anodic growth of self-organized anodic TiO₂ nanotubes in viscous electrolytes. *Electrochimica Acta*, *52*(3), 1258–1264. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.07.021>

- Macak, J. M., Tsuchiya, H., Taveira, L., Ghicov, A., & Schmuki, P. (2005). Self-organized nanotubular oxide layers on Ti-6Al-7Nb and Ti-6Al-4V formed by anodization in NH₄F solutions. *Journal of Biomedical Materials Research - Part A*, 75(4), 928–933. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.30501>
- Malato, S., Blanco, J., Vidal, A., & Richter, C. (2002). Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: An overview. *Applied Catalysis B: Environmental*, 37(1), 1–15. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(01\)00315-0](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(01)00315-0)
- Malato, S., Fernández-Ibáñez, P., Maldonado, M. I., Blanco, J., & Gernjak, W. (2009). Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today*, 147(1), 1–59. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.06.018>
- Margoni, M. M., Mathuri, S., Ramamurthi, K., Babu, R. R., Ganesh, V., & Sethuraman, K. (2018). Hydrothermally grown nano and microstructured V₂O₅ thin films for electrochromic application. *Applied Surface Science*, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.01.288>
- Masahashi, N., Mizukoshi, Y., Semboshi, S., Ohmura, K., & Hanada, S. (2012). Photo-induced properties of anodic oxide films on Ti6Al4V. *Thin Solid Films*, 520(15), 4956–4964. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.03.026>
- Matykina, E., Hernandez-López, J. M., Conde, A., Domingo, C., De Damborenea, J. J., & Arenas, M. A. (2011). Morphologies of nanostructured TiO₂doped with F on Ti-6Al-4V alloy. *Electrochimica Acta*, 56(5), 2221–2229. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.11.069>
- Mendialdua, J., Casanova, R., & Barboux, Y. (1995). XPS studies of V₂O₅, V₆O₁₃, VO₂ and V₂O₃. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 71(3), 249–261. [https://doi.org/10.1016/0368-2048\(94\)02291-7](https://doi.org/10.1016/0368-2048(94)02291-7)
- Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible. (2014). RESOLUCIÓN 1207 de 2014. Retrieved from <http://www.alcaldiabogota.gov.co/sisjur/normas/Norma1.jsp?i=59135>
- Mirzaei, A., Chen, Z., Haghightat, F., & Yerushalmi, L. (2017). Removal of pharmaceuticals from water by homo/heterogeneous Fenton-type processes – A review. *Chemosphere*, 174, 665–688. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.02.019>

- Moon, B.-H., Sung, Y.-M., & Han, C.-H. (2013). Titanium oxide Films Prepared by Sputtering, Sol Gel and Dip Coating Methods for Photovoltaic Application. *Energy Procedia*, 34, 589–596. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2013.06.789>
- Moreira, F. C., Boaventura, R. A. R., Brillas, E., & Vilar, V. J. P. (2017). Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters. *Applied Catalysis B: Environmental*, 202, 217–261. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.08.037>
- Motola, M., Satrapinsky, L., Čaplovicová, M., Roch, T., Gregor, M., Grančič, B., ... Plesch, G. (2018). Enhanced photocatalytic activity of hydrogenated and vanadium doped TiO₂nanotube arrays grown by anodization of sputtered Ti layers. *Applied Surface Science*, 434(x), 1257–1265. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.11.253>
- Murashkina, A. A., Murzin, P. D., Rudakova, A. V., Ryabchuk, V. K., Emeline, A. V., & Bahnemann, D. W. (2015). Influence of the Dopant Concentration on the Photocatalytic Activity: Al-Doped TiO₂. *Journal of Physical Chemistry C*, 119(44), 24695–24703. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b06252>
- Nakahira, A., Kubo, T., & Numako, C. (2010). Formation mechanism of TiO₂-derived titanate nanotubes prepared by the hydrothermal process. *Inorganic Chemistry*, 49(13), 5845–5852. <https://doi.org/10.1021/ic9025816>
- Nakata, K., & Fujishima, A. (2012). TiO₂ photocatalysis: Design and applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 13(3), 169–189. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2012.06.001>
- Negishi, N., Takeuchi, K., & Ibusuki, T. (1998). Preparation of the TiO₂ Thin Film Photocatalyst by the Dip-Coating Process. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 13(1), 691–694. <https://doi.org/10.1023/a:1008640905357>
- Nogier, J. P., Jammul, N., & Delamar, M. (1991). XPS STUDY OF TiO₂-V₂O₅ CATALYSTS, 56, 279–295.
- Ohtani, B. (2010). Photocatalysis A to Z-What we know and what we do not know in a scientific sense. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2011.02.001>

- ONU. (2017). No Title. Retrieved December 13, 2017, from <https://www.un.org/development/desa/en/news/population/world-population-prospects-2017.html>
- Pal, A., Gin, K. Y. H., Lin, A. Y. C., & Reinhard, M. (2010). Impacts of emerging organic contaminants on freshwater resources: Review of recent occurrences, sources, fate and effects. *Science of the Total Environment*, 408(24), 6062–6069. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.09.026>
- Pang, Y. L., Lim, S., Ong, H. C., & Chong, W. T. (2014). A critical review on the recent progress of synthesizing techniques and fabrication of TiO₂-based nanotubes photocatalysts. *Applied Catalysis A: General*, 481, 127–142. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.05.007>
- Pawar, R. C., & Lee, C. S. (2015). Basics of Photocatalysis. *Heterogeneous Nanocomposite-Photocatalysis for Water Purification*, 1–23. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-39310-2.00001-1>
- Peng, Y. H., Huang, G. F., & Huang, W. Q. (2012). Visible-light absorption and photocatalytic activity of Cr-doped TiO₂nanocrystal films. *Advanced Powder Technology*, 23(1), 8–12. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2010.11.006>
- Quiñones, D. H., Álvarez, P. M., Rey, A., & Beltrán, F. J. (2015). Removal of emerging contaminants from municipal WWTP secondary effluents by solar photocatalytic ozonation. A pilot-scale study. *Separation and Purification Technology*, 149, 132–139. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.05.033>
- Radi, P. A., Testoni, G. E., Sávio, R., Maciel, H. S., & Rocha, L. A. (2018). Tribocorrosion behavior of TiO₂/Al₂O₃ nanolaminate, Al₂O₃, and TiO₂ thin films produced by atomic layer deposition. *Surface & Coatings Technology*, 349, 1077–1082. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.06.036>
- Rafieerad, A. R., Bushroa, A. R., Zalnezhad, E., Sarraf, M., Basirun, W. J., Baradaran, S., & Nasiri-Tabrizi, B. (2015). Microstructural development and corrosion behavior of self-organized TiO₂nanotubes coated on Ti-6Al-7Nb. *Ceramics International*, 41. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.05.025>
- Rafieerad, A. R., Zalnezhad, E., Bushroa, A. R., Hamouda, A. M. S., Sarraf, M., & Nasiri-Tabrizi, B. (2015). Self-organized TiO₂nanotube layer on Ti-6Al-7Nb for biomedical application.

- Surface and Coatings Technology*, 265, 24–31.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.01.067>
- Raja, K. S., Gandhi, T., & Misra, M. (2007). Effect of water content of ethylene glycol as electrolyte for synthesis of ordered titania nanotubes. *Electrochemistry Communications*, 9(5), 1069–1076. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2006.12.024>
- Ramalho, R. . (2003). *Tratamiento de Aguas Residuales*. (Reverté, Ed.). Barcelona, España.
- Ramandi, S., Entezari, M. H., & Ghows, N. (2017). Sono-synthesis of solar light responsive S–N–C–tri doped TiO₂photo-catalyst under optimized conditions for degradation and mineralization of Diclofenac. *Ultrasonics Sonochemistry*, 38, 234–245. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.03.008>
- Ray, A., Roy, A., Sadhukhan, P., & Chowdhury, S. R. (2018). Electrochemical properties of TiO₂-V₂O₅ nanocomposites as a high performance Supercapacitors electrode material. *Applied Surface Science*, 443, 581–591. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.02.277>
- Regonini, D., Bowen, C. R., Jaroenworarluck, A., & Stevens, R. (2013). A review of growth mechanism, structure and crystallinity of anodized TiO₂nanotubes. *Materials Science and Engineering R: Reports*, 74(12), 377–406. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2013.10.001>
- Ren, F., Li, H., Wang, Y., & Yang, J. (2015). Enhanced photocatalytic oxidation of propylene over V-doped TiO₂ photocatalyst: Reaction mechanism between V⁵⁺ and single-electron-trapped oxygen vacancy. *Applied Catalysis B: Environmental*, 176–177, 160–172. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.03.050>
- Ren, H., Koshy, P., Cao, F., & Sorrell, C. C. (2016). Multivalence Charge Transfer in Doped and Codoped Photocatalytic TiO₂. *Inorganic Chemistry*, 55(16), 8071–8081. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b01200>
- Richardson, S. D., & Kimura, S. Y. (2017). Emerging environmental contaminants: Challenges facing our next generation and potential engineering solutions. *Environmental Technology and Innovation*, 8, 40–56. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2017.04.002>

- Rodrigues, N. R., Alves, A. C., Toptan, F., & Rocha, L. A. (2018). Preliminary investigation on the tribocorrosion behaviour of nanotubular structured Ti6Al4V surfaces. *Materials Letters*, 213, 214–217. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.11.067>
- Rodriguez-Narvaez, O. M., Peralta-Hernandez, J. M., Goonetilleke, A., & Bandala, E. R. (2017). Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review. *Chemical Engineering Journal*, 323, 361–380. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.04.106>
- Rodriguez del Rey, Z., Granek, E. F., & Sylvester, S. (2012). Occurrence and concentration of caffeine in Oregon coastal waters. *Marine Pollution Bulletin*, 64(7), 1417–1424. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2012.04.015>
- Roman, I., Trusca, R. D., Soare, M. L., Fratila, C., Krasicka-Cydzik, E., Stan, M. S., & Dinischiotu, A. (2014). Titanium dioxide nanotube films: Preparation, characterization and electrochemical biosensitivity towards alkaline phosphatase. *Materials Science and Engineering C*, 37(1), 374–382. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2014.01.036>
- Rothenberger, S. (2010). Wastewater Reuse in Arab Countries Comparative Compilation of Information and Reference List. *Arab Countries Water Utility Association*, (March).
- Santos-Lopez, I. A., Handy, B. E., & Garcia-De-Leon, R. (2013). Titanate nanotubes as support of solid base catalyst. *Thermochimica Acta*, 567, 85–92. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2013.01.005>
- Saravanan, R., Gupta, V. K., Mosquera, E., & Gracia, F. (2014). Preparation and characterization of V₂O₅/ZnO nanocomposite system for photocatalytic application. *Journal of Molecular Liquids*, 198, 409–412. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2014.07.030>
- Saravanan, R., Joicy, S., Gupta, V. K., Narayanan, V., & Stephen, A. (2013). Visible light induced degradation of methylene blue using CeO₂/V₂O₅ and CeO₂/CuO catalysts. *Materials Science and Engineering C*, 33(8), 4725–4731. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2013.07.034>
- Sari, S., Ozdemir, G., Yangin-Gomec, C., Zengin, G. E., Topuz, E., Aydin, E., ... Okutman Tas, D. (2014). Seasonal variation of diclofenac concentration and its relation with wastewater characteristics at two municipal wastewater treatment plants in Turkey. *Journal of Hazardous Materials*, 272, 155–164. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.03.015>

- Scheurell, M., Franke, S., Shah, R. M., & Hühnerfuss, H. (2009). Occurrence of diclofenac and its metabolites in surface water and effluent samples from Karachi, Pakistan. *Chemosphere*, 77(6), 870–876. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.07.066>
- Schreckenbach, J. P., & Strauch, P. (1999). Microstructure study of amorphous vanadium oxide films. *Applied Surface Science*, 143(1), 6–10. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(99\)00084-7](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(99)00084-7)
- Seck, E. I., Doña-Rodríguez, J. M., Pulido Melián, E., Fernández-Rodríguez, C., González-Díaz, O. M., Portillo-Carrizo, D., & Pérez-Peña, J. (2013). Comparative study of nanocrystalline titanium dioxide obtained through sol-gel and sol-gel-hydrothermal synthesis. *Journal of Colloid and Interface Science*, 400, 31–40. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.03.019>
- Shaham-Waldmann, N., & Paz, Y. (2016). Away from TiO₂: A critical minireview on the developing of new photocatalysts for degradation of contaminants in water. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 42, 72–80. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.06.068>
- Shayegan, Z., Lee, C. S., & Haghghat, F. (2018). TiO₂ photocatalyst for removal of volatile organic compounds in gas phase – A review. *Chemical Engineering Journal*, 334(September 2017), 2408–2439. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.09.153>
- Shin, Y. K., Chae, W. S., Song, Y. W., & Sung, Y. M. (2006). Formation of titania photocatalyst films by microarc oxidation of Ti and Ti-6Al-4V alloys. *Electrochemistry Communications*, 8(3), 465–470. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2006.01.003>
- Singh, S., Mahalingam, H., & Singh, P. K. (2013). Polymer-supported titanium dioxide photocatalysts for environmental remediation: A review. *Applied Catalysis A: General*, 462–463, 178–195. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.04.039>
- Soares, T. A., Mozaffari, H., & Reinecke, H. (2015). Generation of microstructures on a Ti-6Al-4V substrate through anodization. *Surface and Coatings Technology*, 278, 64–70. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.07.040>
- Sobieszczyk, S. (2009). Self-Organized Nanotubular Oxide Layers on Ti and Ti Alloys. *Advances in Materials Sciences*, 9(2), 14–17. <https://doi.org/10.2478/v10077-009-0008-y>

- Sreekantan, S., & Wei, L. C. (2010). Study on the formation and photocatalytic activity of titanate nanotubes synthesized via hydrothermal method. *Journal of Alloys and Compounds*, 490(1–2), 436–442. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.10.030>
- Srikanth, B., Goutham, R., Badri Narayan, R., Ramprasath, A., Gopinath, K. P., & Sankaranarayanan, A. R. (2017). Recent advancements in supporting materials for immobilised photocatalytic applications in waste water treatment. *Journal of Environmental Management*, 200, 60–78. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.05.063>
- Stanciu, I., Predoana, L., Preda, S., Calderon-Moreno, J. M., Stoica, M., Anastasescu, M., ... Zaharescu, M. (2017). Synthesis method and substrate influence on TiO₂ films doped with low vanadium content. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 68(May), 118–127. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2017.06.021>
- Su, C.-Y., Wang, C.-C., Hsueh, Y.-C., Gurylev, V., Kei, C.-C., & Perng, T.-P. (2017). Fabrication of highly homogeneous Al-doped TiO₂ nanotubes by nanolamination of atomic layer deposition. *Journal of the American Ceramic Society*, 100(11), 1–6. <https://doi.org/10.1111/jace.15044>
- Tang, D., Wang, Y., Zhao, Y., Yang, Y., Zhang, L., & Mao, X. (2014). Effect of the composition of Ti alloy on the photocatalytic activities of Ti-based oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation. *Applied Surface Science*, 319(1), 181–188. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.07.149>
- Taveira, L. V., Macák, J. M., Tsuchiya, H., Dick, L. F. P., & Schmuki, P. (2005). Initiation and Growth of Self-Organized TiO₂ Nanotubes Anodically Formed in NH₄⁺/NH₄²⁺/SO₄²⁻ Electrolytes. *Journal of The Electrochemical Society*, 152(10), B405. <https://doi.org/10.1149/1.2008980>
- Thermo Scientific. (2017). No Title. Retrieved December 11, 2017, from <https://xpssimplified.com/elements/titanium.php>
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. W. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87(9–10), 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>

- Tôrres, A. R., Azevedo, E. B., Resende, N. S., & Dezotti, M. (2007). A comparison between bulk and supported TiO₂ photocatalysts in the degradation of formic acid. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 24(2), 185–192. <https://doi.org/10.1590/S0104-66322007000200003>
- Tran, N. H., Reinhard, M., & Yew-Hoong Gin, K. (2017). Occurrence and fate of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plants from different geographical regions-a review. *Water Research*. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.12.029>
- Turki, A., Kochkar, H., Guillard, C., Berhault, G., & Ghorbel, A. (2013). Effect of Na content and thermal treatment of titanate nanotubes on the photocatalytic degradation of formic acid. *Applied Catalysis B: Environmental*, 138–139, 401–415. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.03.020>
- UNESCO. (2012). *World Water Development Report Volume 4: Managing Water under Uncertainty and Risk*. *UN Water Report* (Vol. 1). <https://doi.org/10.1608/FRJ-3.1.2>
- Unosson, E., Persson, C., Welch, K., & Engqvist, H. (2012). Photocatalytic activity of low temperature oxidized Ti-6Al-4V. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 23(5), 1173–1180. <https://doi.org/10.1007/s10856-012-4602-x>
- Ureña-Begara, F., Crunteanu, A., & Raskin, J. P. (2017). Raman and XPS characterization of vanadium oxide thin films with temperature. *Applied Surface Science*, 403, 717–727. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.01.160>
- US-EPA. (2004). Guidelines for Water Reuse 2004, (September).
- Uzunova-Bujnova, M., Todorovska, R., Milanova, M., Kralchevska, R., & Todorovsky, D. (2009). On the spray-drying deposition of TiO₂ photocatalytic films. *Applied Surface Science*, 256(3), 830–837. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.08.069>
- Valota, A., LeClere, D. J., Skeldon, P., Curioni, M., Hashimoto, T., Berger, S., ... Thompson, G. E. (2009). Influence of water content on nanotubular anodic titania formed in fluoride/glycerol electrolytes. *Electrochimica Acta*, 54(18), 4321–4327. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.02.098>

- Vandermeersch, G., Lourenço, H. M., Alvarez-Muñoz, D., Cunha, S., Diogène, J., Cano-Sancho, G., ... Robbens, J. (2015). Environmental contaminants of emerging concern in seafood - European database on contaminant levels. *Environmental Research*, 143, 29–45. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2015.06.011>
- Veiga, C., Devim, J. P., & Loureiro, A. J. R. (2012). Properties and applications of titanium alloys: a brief review. *Reviews on Advanced Materials Science*, 32(2), 133–148.
- Villamizar, F., & Cobos, J. (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*. Universidad Industrial de Santander.
- Wang, B., Zhang, G., Leng, X., Sun, Z., & Zheng, S. (2015). Characterization and improved solar light activity of vanadium doped TiO₂/diatomite hybrid catalysts. *Journal of Hazardous Materials*, 285, 212–220. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.11.031>
- Wang, C., Zhang, X., Zhang, Y., Jia, Y., Yang, J., Sun, P., & Liu, Y. (2011). Hydrothermal growth of layered titanate nanosheet arrays on titanium foil and their topotactic transformation to heterostructured TiO₂ photocatalysts. *Journal of Physical Chemistry C*, 115(45), 22276–22285. <https://doi.org/10.1021/jp2093719>
- Wang, J., & Lin, Z. (2009). Anodic Formation of Ordered TiO Nanotube Arrays : Effects of Electrolyte Temperature and Anodization Potential Anodic Formation of Ordered TiO 2 Nanotube Arrays : Effects of Electrolyte Temperature and Anodization Potential, 4026–4030. <https://doi.org/10.1021/jp811201x>
- Wang, M., Liu, Y., & Yang, H. (2012). A unified thermodynamic theory for the formation of anodized metal oxide structures. *Electrochimica Acta*, 62, 424–432. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.12.054>
- Wang, N., Zheng, T., Zhang, G., & Wang, P. (2016). A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(1), 762–787. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.12.016>
- Wang, T., & Xu, T. (2017). Effects of vanadium doping on microstructures and optical properties of TiO₂. *Ceramics International*, 43(1), 1558–1564. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.10.132>

- Wang, Y. M., Liu, S. W., Xiu, Z., Jiao, X. B., Cui, X. P., & Pan, J. (2006). Preparation and photocatalytic properties of silica gel-supported TiO₂. *Materials Letters*, 60(7), 974–978. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.10.061>
- Wang, Y. Q., Hu, G. Q., Duan, X. F., Sun, H. L., & Xue, Q. K. (2002). Microstructure and formation mechanism of titanium dioxide nanotubes. *Chemical Physics Letters*, 365(5), 427–431. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(02\)01502-6](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(02)01502-6)
- Wang, Y., Su, Y. R., Qiao, L., Liu, L. X., Su, Q., Zhu, C. Q., & Liu, X. Q. (2011). Synthesis of one-dimensional TiO₂ / V₂O₅ branched heterostructures and their visible light photocatalytic activity towards Rhodamine B. *Nanotechnology*, 22(22), 225702. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/22/22/225702>
- Wang, Y., Zhang, J., Liu, L., Zhu, C., Liu, X., & Su, Q. (2012). Visible light photocatalysis of V₂O₅/TiO₂nanoheterostructures prepared via electrospinning. *Materials Letters*, 75, 95–98. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.01.074>
- Wei, M., Konishi, Y., & Arakawa, H. (2007). Synthesis and characterization of nanosheet-shaped titanium dioxide. *Journal of Materials Science*, 42(2), 529–533. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-1139-8>
- Wilkinson, J., Hooda, P. S., Barker, J., Barton, S., & Swinden, J. (2017). Occurrence, fate and transformation of emerging contaminants in water: An overarching review of the field. *Environmental Pollution*, 231, 954–970. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.08.032>
- World Bank. (2012). Integrated Urban Water Management Case Study Bogota. Retrieved from <http://water.worldbank.org/sites/water.worldbank.org/files/publication/water-wpp-IUWM-Lessons-Recommendations-Regional-Experiences-Latin-America-Central-Asia-Africa-high.pdf>
- WWAP. (2017). *Wastewater. The Untapped Resource. The United Nations World Water Development Report. Wastewater. The Untapped Resource.* Retrieved from <http://unesdoc.unesco.org/images/0024/002471/247153e.pdf>
- Xie, Z. B., & Blackwood, D. J. (2010). Effects of anodization parameters on the formation of titania nanotubes in ethylene glycol. *Electrochimica Acta*, 56(2), 905–912. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.10.004>

- Xiong, L., Yang, Y., Mai, J., Sun, W., Zhang, C., Wei, D., ... Ni, J. (2010). Adsorption behavior of methylene blue onto titanate nanotubes. *Chemical Engineering Journal*, 156(2), 313–320. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.10.023>
- Xu, F., Wang, T., Chen, H. Y., Bohling, J., Maurice, A. M., Wu, L., & Zhou, S. (2017). Preparation of photocatalytic TiO₂-based self-cleaning coatings for painted surface without interlayer. *Progress in Organic Coatings*, 113(October 2016), 15–24. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2017.08.005>
- Yang, Y., Albu, S. P., Kim, D., & Schmuki, P. (2011). Enabling the anodic growth of highly ordered V₂O₅ nanoporous/nanotubular structures. *Angewandte Chemie - International Edition*, 50(39), 9071–9075. <https://doi.org/10.1002/anie.201104029>
- Yang, Y., Lee, K., Zobel, M., Maćković, M., Unruh, T., Spiecker, E., & Schmuki, P. (2012). Formation of highly ordered VO₂ nanotubular/nanoporous layers and their supercooling effect in phase transitions. *Advanced Materials*, 24(12), 1571–1575. <https://doi.org/10.1002/adma.201200073>
- Yasuda, K., Macak, J. M., Berger, S., Ghicov, A., & Schmuki, P. (2007). Mechanistic Aspects of the Self-Organization Process for Oxide Nanotube Formation on Valve Metals. *Journal of The Electrochemical Society*, 154(9), C472. <https://doi.org/10.1149/1.2749091>
- Yasuda, K., & Schmuki, P. (2007). Control of morphology and composition of self-organized zirconium titanate nanotubes formed in (NH₄)₂SO₄/NH₄F electrolytes. *Electrochimica Acta*, 52(12), 4053–4061. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.11.023>
- Zhang, C., Yang, Q., Koughia, C., Ye, F., Sanayei, M., Wen, S. J., & Kasap, S. (2016). Characterization of vanadium oxide thin films with different stoichiometry using Raman spectroscopy. *Thin Solid Films*, 620, 64–69. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.07.082>
- Zhang, H. (2015). Thermodynamic Analysis of Titanium Dioxide Nanotube Synthesis Process for Sustainability Improvement THERMODYNAMIC ANALYSIS OF TITANIUM DIOXIDE NANOTUBE SYNTHESIS PROCESS, (June), 2–7. <https://doi.org/10.1115/MSEC20159229>
- Zhang, J., Li, M., Feng, Z., Chen, J., & Li, C. (2006). UV raman spectroscopic study on TiO₂- I. phase transformation at the surface and in the bulk. *Journal of Physical Chemistry B*, 110(2), 927–935. <https://doi.org/10.1021/jp0552473>

- Zhang, L., Yao, J., Guo, Y., Xia, F., Cui, Y., & Liu, B. (2018). VO₂ (A) nanorods : One-pot synthesis , formation mechanism and thermal transformation to VO₂ (M). *Ceramics International*, 2(June), 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.07.157>
- Zhang, Y., Sivakumar, M., Yang, S., Enever, K., & Ramezaniyanpour, M. (2018). Application of solar energy in water treatment processes: A review. *Desalination*, 428(October 2017), 116–145. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.11.020>
- Zhou, X., Nguyen, N. T., Özkan, S., & Schmuki, P. (2014). Anodic TiO₂ nanotube layers: Why does self-organized growth occur - A mini review. *Electrochemistry Communications*, 46, 157–162. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2014.06.021>
- Zwilling, V., Aucouturier, M., & Darque-Ceretti, E. (1999). Anodic oxidation of titanium and TA6V alloy in chromic media. An electrochemical approach. *Electrochimica Acta*, 45(6), 921–929. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(99\)00283-2](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(99)00283-2)

Apéndices

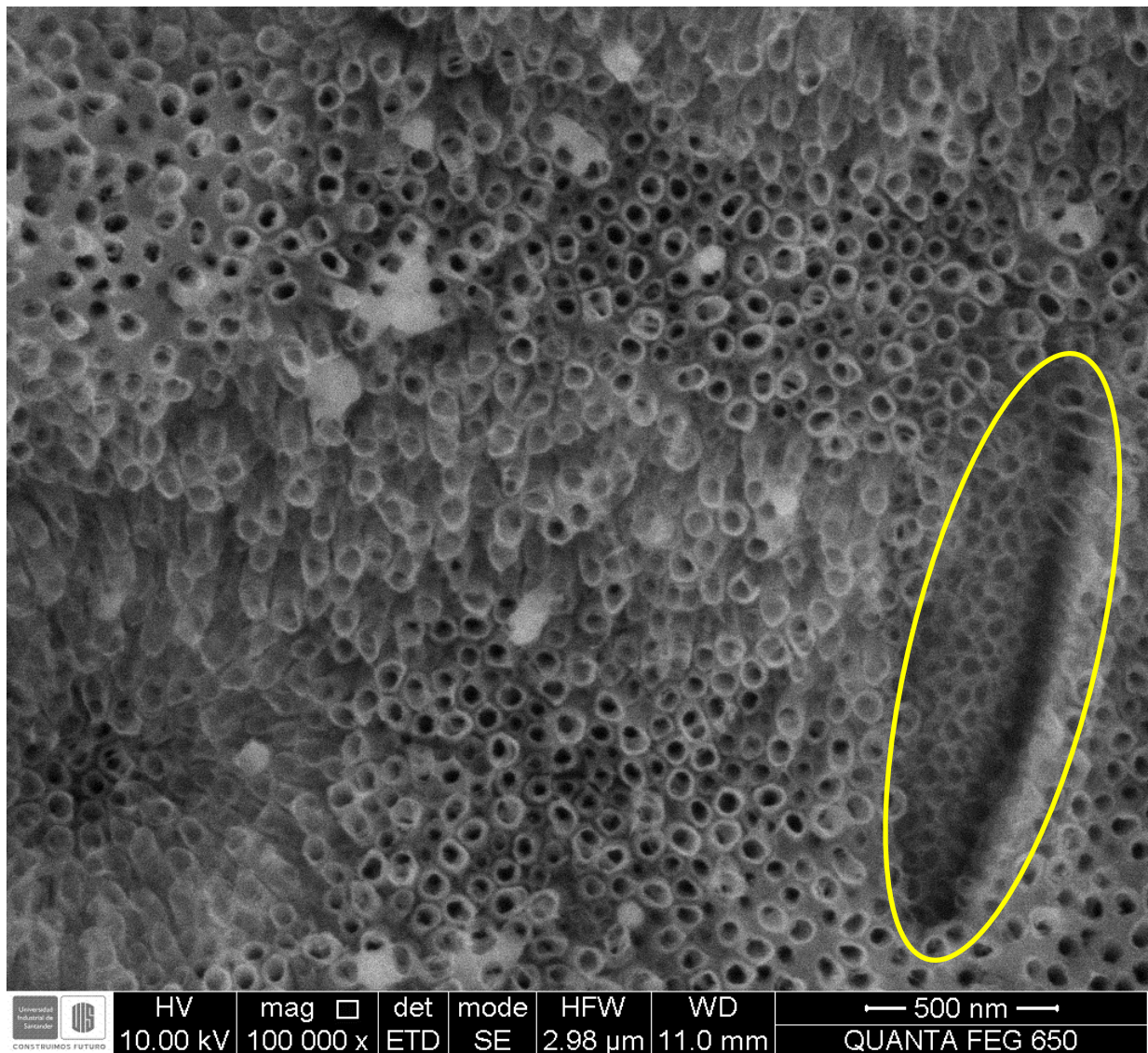
Apéndice A. Micrografía SEM picado químico fase β de la aleación Ti6Al4V anodizada.

Figura 1. Región β del óxido crecido sobre TiAl4V, lámina NT-20-90.

Apéndice B Comparación gráfica y en paralelo de las láminas de Ti con las de TiAl4V

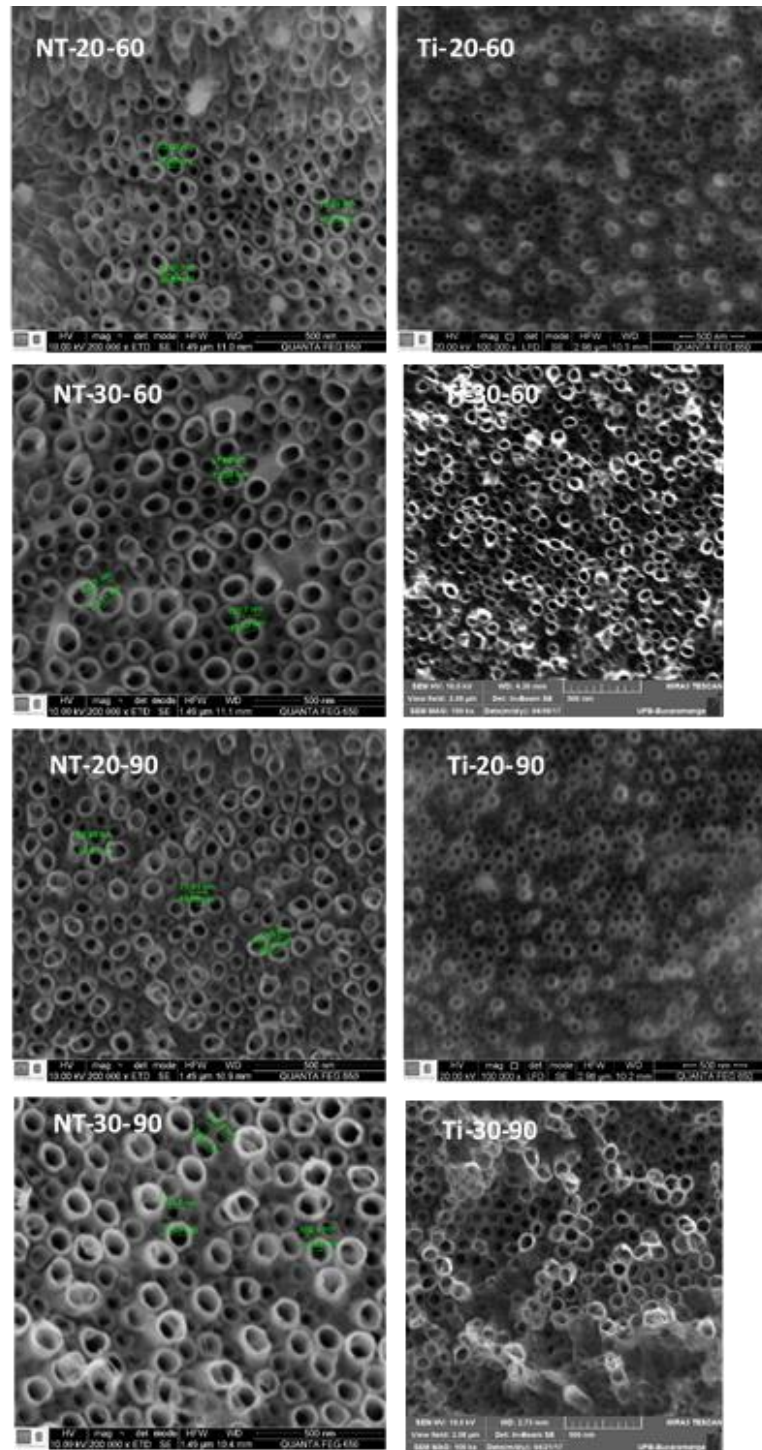


Figura 2. Comparación en paralelo de los diámetros de de nantubos obtenidos sobre Ti6Al4V y Ti. Micrografías SEM a 200000X.

Apéndice C. Identificación de fases cristalinas mediante el PDF-2 del International Centre for Diffraction Data.

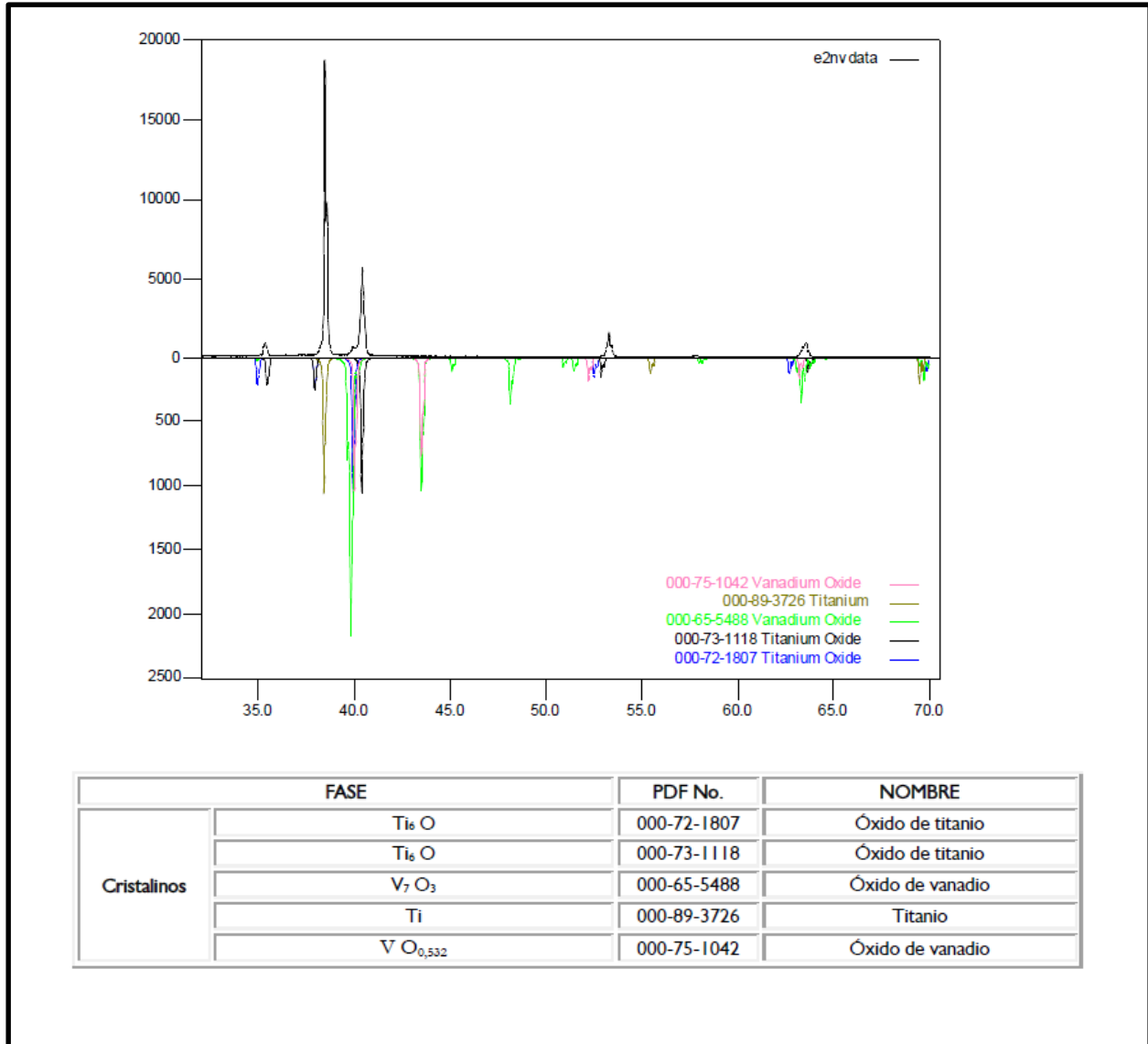


Figura 3. Difractograma y fases identificadas para la muestra NT-20-90.

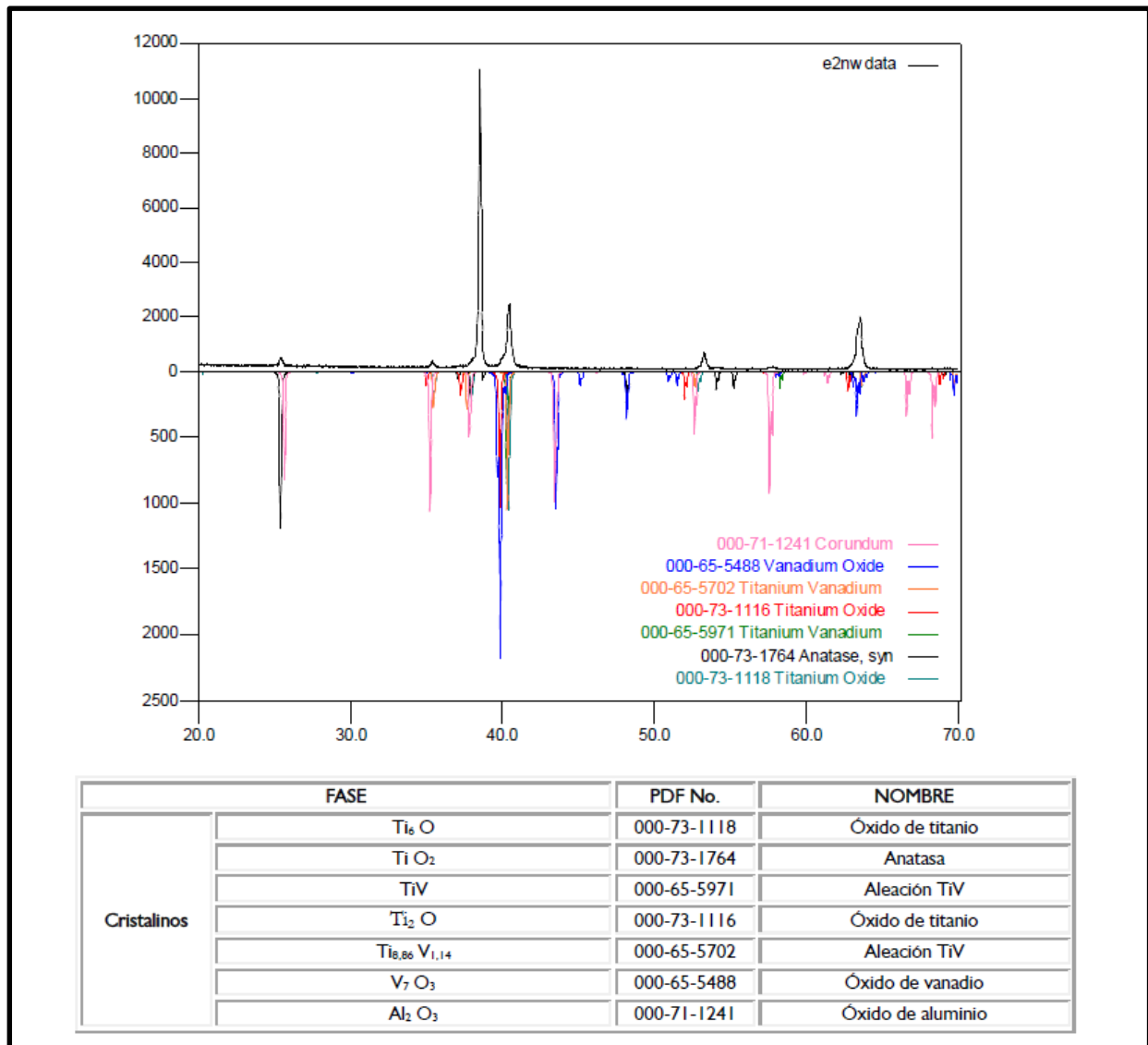


Figura 4. Difractograma y fases identificadas para la muestra NT-30-90.

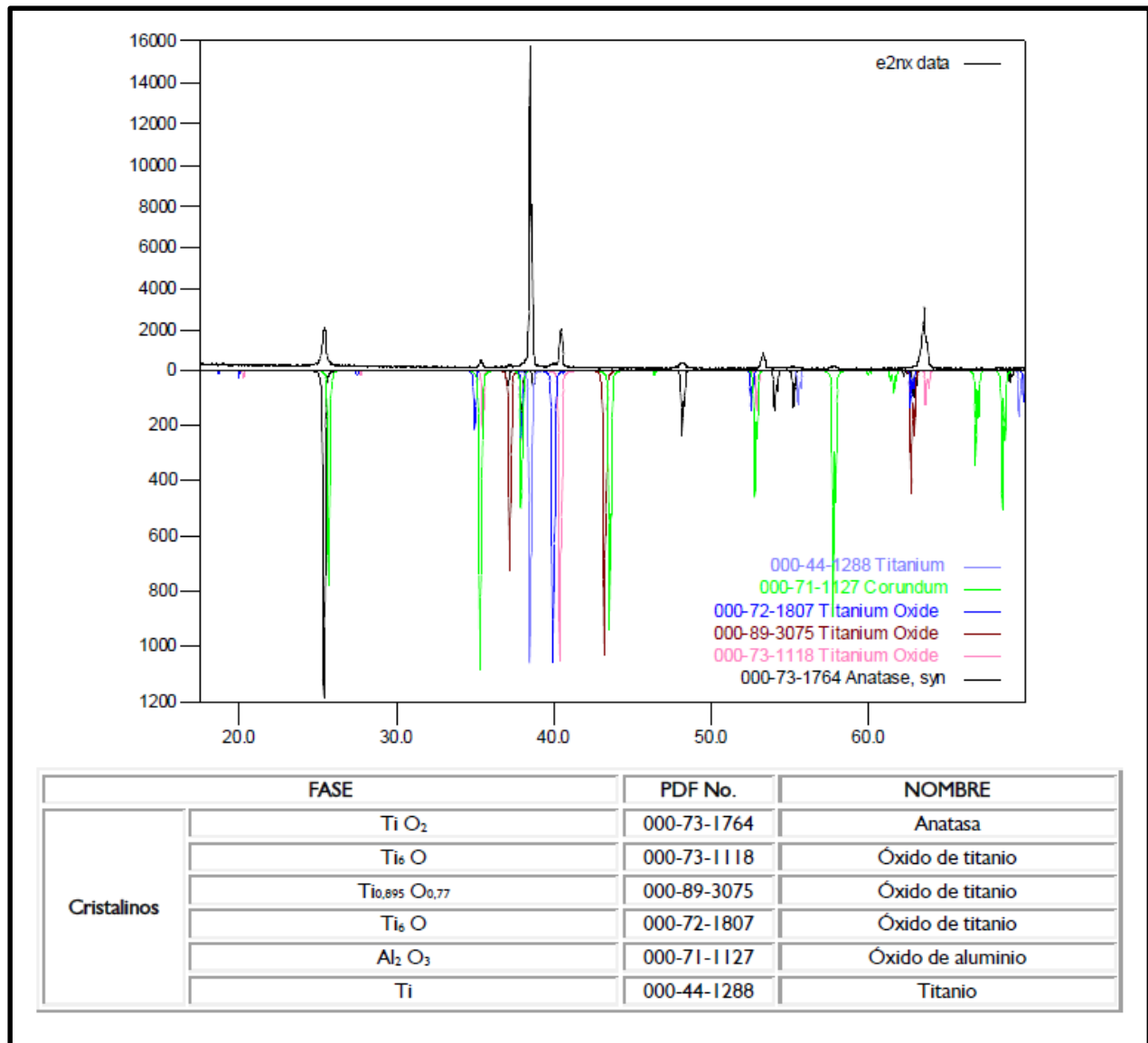


Figura 5. Difractograma y fases identificadas para la muestra NT-30-60.

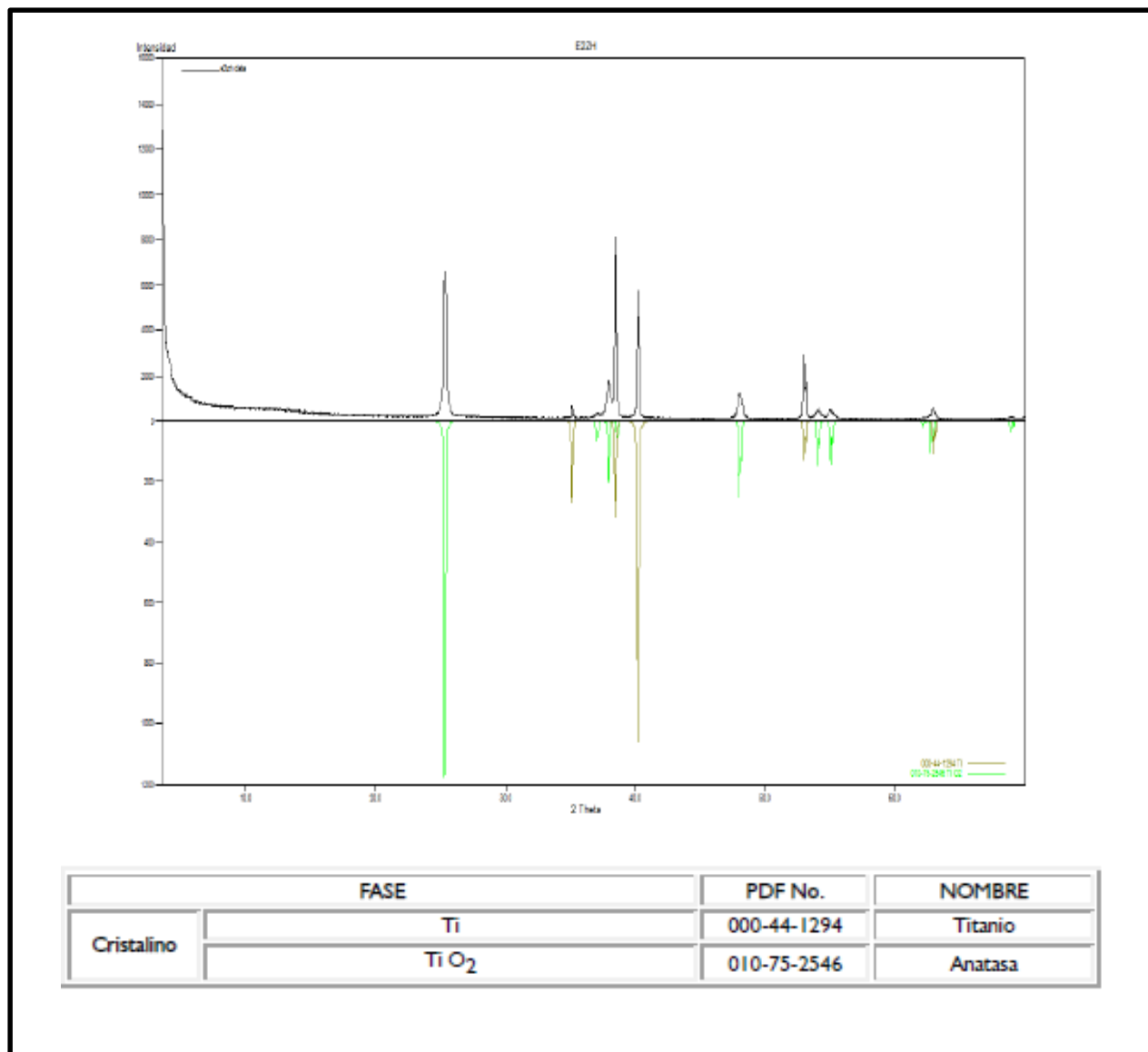


Figura 6. Difractograma y fases identificadas para la muestra Ti-30-60 (Referencia)

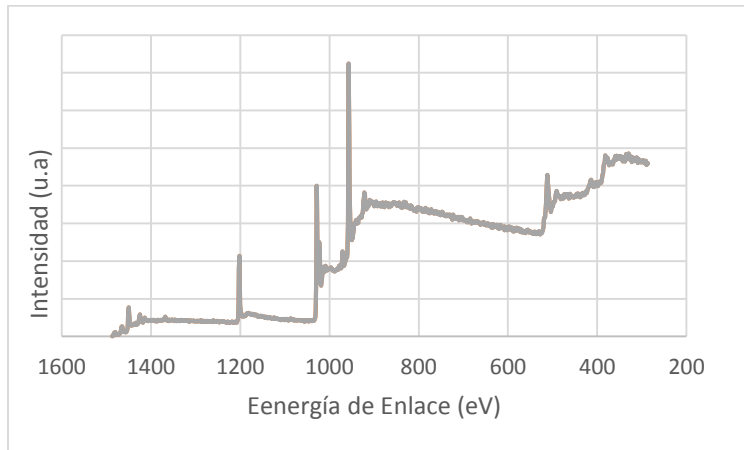
Apéndice D. Espectros generales de XPS.

Figura 7. Espectro general de XPS muestra NT-30-60.

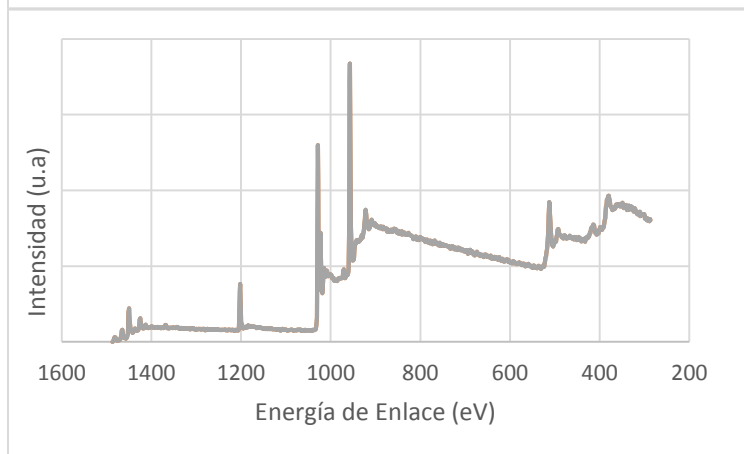
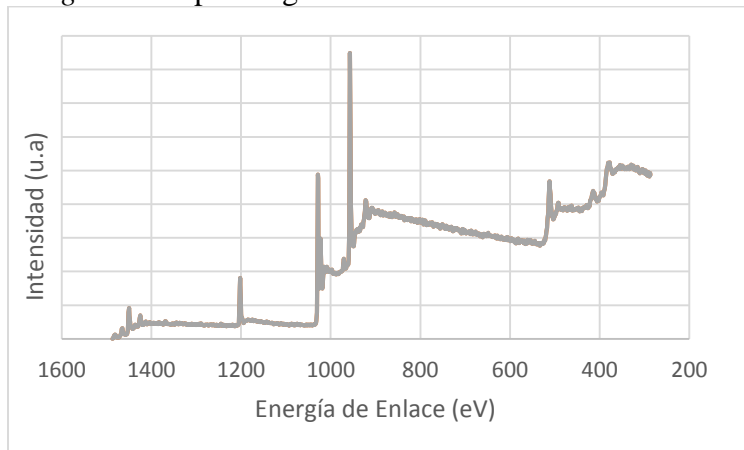


Figura 7. Espectro general de XPS muestra NT-30-90.