

**RECUBRIMIENTO DE TiO₂ SOBRE BALDOSAS COMERCIALES,
MEDIANTE EL MÉTODO DE FLOW COATING Y SU EVALUACIÓN EN LA
OXIDACIÓN FOTOCATALÍTICA**

**OSCAR HUMBERTO ORTÍZ ALVAREZ
HENRY MAURICIO PACHECO RÍOS**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CATÁLISIS
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2010

**RECUBRIMIENTO DE TiO₂ SOBRE BALDOSAS COMERCIALES,
MEDIANTE EL MÉTODO DE FLOW COATING Y SU EVALUACIÓN EN LA
OXIDACIÓN FOTOCATALÍTICA**

**OSCAR HUMBERTO ORTÍZ ALVAREZ
HENRY MAURICIO PACHECO RÍOS**

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

Director:

FERNANDO MARTINEZ ORTEGA

Docteur in Chimie

Co-director:

RAMIRO MARTINEZ REY

Doctor Ingeniería Química

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CATÁLISIS
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2010

AGRADECIMIENTOS

familiares que contribuyeron para poder realizar nuestros estudios quienes nos guiaron en sus conocimientos para que con la asimilación de los mismos pudiésemos llevar a cabo esta investigación para poder así cumplir con otra etapa más de nuestra formación.

Los autores agradecen a la Profesora Gloria Restrepo y al estudiante de doctorado Carlos Fidel Granda, de la Universidad de Antioquia por recibirnos en su laboratorio, con el fin de aprender las técnicas de impregnación de películas de TiO_2 . Como también al estudiante de Doctorado de la Universidad Industrial de Santander Nelson castellanos por su colaboración en el proyecto.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	14
1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	15
1.1 OXIDACIÓN FOTOCATALÍTICA.....	15
1.2 MÉTODO SOL-GEL	16
1.2.1 Hidrólisis:	17
1.2.2 Condensación y policondensación:	17
1.2.3 Recubrimientos.....	18
1.2.4 Antecedentes de recubrimientos de TiO ₂	19
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	20
2.1 PREPARACIÓN DEL SOL-GEL.....	20
2.1.1 Mezclado	21
2.2 SOPORTE DEL TiO ₂	21
2.3 IMPREGNACIÓN “FLOW COATIG”	21
2.3.1 Recubrimiento de baldosas.....	22
2.3.2 Secado.....	23
2.4 PRUEBAS Y CARACTERIZACIÓN.	23
2.4.1 Caracterización de la lámpara.	23
2.4.2 Pruebas de adherencia.	24
2.4.3 Cantidad de TiO ₂ soportado.	25
2.5 EVALUACIÓN FOTOCATALÍTICA.	25
2.5.1 Evaluación fotocatalítica en fase gaseosa.....	25
2.5.1.1 Sistema de reacción.	25
2.5.1.2 Funcionamiento del sistema.	27
2.5.2 Evaluación fotocatalítica en fase líquida.....	28
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	30
3.1 PRUEBAS Y CARACTERIZACIÓN.	30
3.1.1 Pruebas de adherencia	30
3.1.1.1 Resistencia a la abrasión:.....	30
3.1.1.2 Caracterización de la película.....	32
3.1.1.2.1 Cantidad de Titanio soportado.....	32
3.1.1.2.2 Análisis por difracción de rayos x:	33
3.2 EVALUACIÓN FOTOCATALÍTICA EN FASE GAS	34
3.2.1 Blanco I: reacción sin luz.	34
3.2.2 Blanco II: Efecto de la luz.	35
3.2.3 Reacción.	35
3.5.5 Productos de la fotorreacción.	36
3.6 EVALUACIÓN FOTOCATALÍTICA EN FASE LÍQUIDA.....	37
4. CONCLUSIONES	39
5. REFERENCIA BIBLIOGRÁFICAS.	40
6. ANEXOS	44

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Diagrama de bandas de energía para una partícula de TiO ₂ en un proceso fotocatalítico. [16]	15
Figura 2. Diagrama del proceso a escala laboratorio.....	20
Figura 3. Método Flow Coating[11].....	22
Figura 4. Espectro de emisión lámpara de luz UV.....	24
Figura 5. Sistema de reacción para evaluación fotocatalítica en fase gas.	26
Figura 6. Sistema de reacción para evaluación fotocatalítica fase líquida	29
Figura 7. Espectro DRX de la baldosa impregnada con el gel de TiO ₂	33
Figura 8. Curva variación de concentración de metanol blanco I.....	34
Figura 9. Curva de variación de concentración de metanol blanco II	35
Figura 10. Curva de variación de la concentración de metanol en reacción.	36
Figura 11. Comparación de variación en la concentración del azul de metileno. t=2h.....	37
Figura 12. Porcentajes variación en concentración de azul de metileno.	38
Figura 13. Curva de calibración gaseosa.	45
Figura 14. Curva de calibración para la solución azul de metileno.....	46
Figura 15. Cromatograma inicial.	47
Figura 16. Cromatograma final.....	47
Figura 17. Cromatograma ácido fórmico.	48

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Relaciones molares.	20
Tabla 2 Sistemas evaluación Fotocatalítica fase líquida	29
Tabla 3. Variación de la masa en las probetas debido al recubrimiento.	33
Tabla 4. Concentración de metanol curva de calibración.	44
Tabla 5. Concentraciones y absorbancias curva de calibración.....	46

Anexos

	Pág.
ANEXO A. MÉTODO CROMATOGRÁFICO UTILIZADO	44
ANEXO B. CURVA DE CALIBRACIÓN FASE GASEOSA.....	44
ANEXO C. CURVA CALIBRACIÓN FASE LÍQUIDA.....	45
ANEXO D. CROMATOGRAMAS.	47

RESUMEN

TITULO: RECUBRIMIENTO DE TiO_2 SOBRE BALDOSAS COMERCIALES, MEDIANTE EL MÉTODO DE FLOW COATING Y SU EVALUACIÓN EN LA OXIDACIÓN FOTOCATALÍTICA.

AUTORES: HENRY MAURICIO PACHECO RIOS, OSCAR HUMBERTO ORTIZ ALVAREZ.**

PALABRAS CLAVES: Fotocatalizador, impregnación, flow coating, COV, recubrimientos, sol-gel, TEOS.

El trabajo permitió la preparación de un sol de dióxido de titanio y su soporte en forma de película sobre la superficie de baldosas comerciales por el método de Flow Coating, de tal forma que permita la degradación fotocatalítica de compuestos orgánicos volátiles. El sol se preparó a partir de una matriz de silicio (Ortosilicato Tetraetilo (TEOS)) en medio ácido, luego se dispersa sobre el TiO_2 . Se verificó la adherencia de la película a la superficie aplicando pruebas físicas y químicas.

Se evaluó la actividad fotocatalítica de la película de TiO_2 depositada, mediante la degradación de metanol, molécula modelo que simula un compuesto orgánico volátil. El sistema de reacción empleado consiste en un gas de arrastre (N_2) que se contamina con una fuente de metanol y agua (fuente de hidroxilos), que se dirige hacia a un reactor batch que contiene las baldosas con la película de catalizador y una fuente de luz UV; el curso de la reacción se evaluó por cromatografía. Adicionalmente, se confirmó la actividad fotocatalítica de la película depositada sobre la baldosa, mediante la reacción modelo de degradación del azul de metileno en fase líquida.

La actividad fotocatalítica observada demostró que el recubrimiento superficial de la baldosa con TiO_2 permitió la disminución de la concentración del metanol en fase gaseosa así como la disminución de la concentración del azul de metileno en fase líquida, lo cual permite proponer el uso de este tipo de sistema fotocatalítico para el tratamiento de efluentes gaseosos y líquidos.

** Facultad de Ingeniería Físico químicas, Escuela de Ingeniería Química Director Fernando Martínez Ortega, Profesor de la Escuela de Química. Co-director Ramiro Martínez Rey, Profesor Escuela de Ingeniería Química.

ABSTRACT

TITLE: TiO₂ SURFACE COATING UNTRADE TILES, BY MEANS OF THE FLOW COATING METHOD AND ITS EVALUATION IN PHOTOCATALYTIC OXIDACION OF GASEUS AND LIQUID COMPOUNDS.*

AUTHORS: HENRY MAURICIO PACHECO RIOS, OSCAR HUMBERTO ORTIZ ALVAREZ.**

KEY WORDS: photocatalyst, impregnation, flow coating, VOC, coatings, sol-gel, TEOS.

This work allowed the preparations of a titanium dioxide sun and its support in the form of film on the surface of commercial tiles by the flow coating method so that allow the photocatalytic degradation of volatile organic compounds. The sun was gotten as of a matrix of silicon (Tetra-Ethyl Orthosilicate, TEOS) in acid to the surface was checked by using physical and chemical test.

The photocatalytic activity of TiO₂ film deposited was evaluated by the degradation of methanol, model molecule that simulates a volatile organic compound. The reaction system consists of using a pulling gas (N₂) that is contaminated with methanol and water source (hydroxyl source), which is direct toward a back reactor containing the tiles with the film as a catalyst and a UV light source: the course of the reaction was assessed using a gas chromatograph. In addition, the photo catalytic activity of the deposited film on the tile was verified by the degradation model reaction of methylene blue in its liquid phase.

The photocatalytic activity observed showed that the surface coating of the with TiO₂ allowed the decrease in concentration of the methanol in its gaseous phase and the decrease of the concentration of methylene blue in its liquid phase, which allows to propose the use of this photocatalytic system for the treatment of gaseous and liquid effluents.

* Work Degree

** Faculty of Physical Chemical Engineering. School Chemical Engineering. Director: Fernando Martínez Ortega Co-Director Ramiro Martínez Rey School Engineering Chemical.

INTRODUCCIÓN

En el mundo moderno, se caracteriza por los altos niveles de contaminación (desechos de combustión en motores e industrias), principalmente debido a la gran demanda de productos y servicios que tiene la sociedad mundial creciente, esto nos conduce a la necesidad, en nuestro entorno, de originar nuevos procedimientos de oxidación avanzada que disminuyan los índices de contaminación.

La literatura propone el uso del TiO_2 en procesos de oxidación fotocatalítica en medio acuoso y gaseoso ya que aceleran la descomposición de estos agentes contaminantes, permitiendo idear una nueva opción para controlar el nivel de concentración de compuestos orgánicos nocivos para el ser humano y el medioambiente. Además, se ha encontrado que el TiO_2 tiene afinidad para adherirse a la superficie de sólidos como el óxido de silicio, metales, plástico, telas, etc. Esto nos lleva a pensar que es posible su uso sobre la superficie de las baldosas de aluminosilicatos (vidriado), de tal manera que se puede mantener su actividad fotocatalítica.

En esta investigación se pretende estudiar el proceso de impregnación de películas de TiO_2 sobre baldosas, mediante el uso de un método sol-gel, generando una matriz de sílice a partir de la hidrólisis de alcóxidos de silicio en solución alcohólica, y en dicha matriz se soportara el dióxido de titanio para generar la película, buscando que la adherencia sea la adecuada, evitando su lixiviación. Una vez obtenida y caracterizada la película de TiO_2 se procede a la evaluación fotocatalítica del metanol en fase gaseosa y del azul de metileno en fase líquida.

1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

1.1 OXIDACIÓN FOTOCATALÍTICA.

La oxidación catalítica de compuestos orgánicos volátiles es de gran interés, principalmente si se tiene en cuenta que estos al ser expuestos a la irradiación de luz UV y en presencia de semiconductores como el TiO_2 , se degradan con mayor velocidad, de manera que se pueda reducir considerablemente las emisiones de COVs en el ambiente.

El dióxido de titanio tiene una energía de band-gap, diferencia energética entre la banda de conducción y la de valencia es de 3.2 eV que corresponde a la incidencia de fotones con una longitud de onda aproximada de UV 380 nm. En el proceso de excitación del TiO_2 , los electrones de la banda de valencia son excitados a la banda de conducción, creando pares electrón-hueco altamente reactivos, que permite promover reacciones catalíticamente fotoasistidas (ver figura 1).

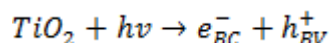
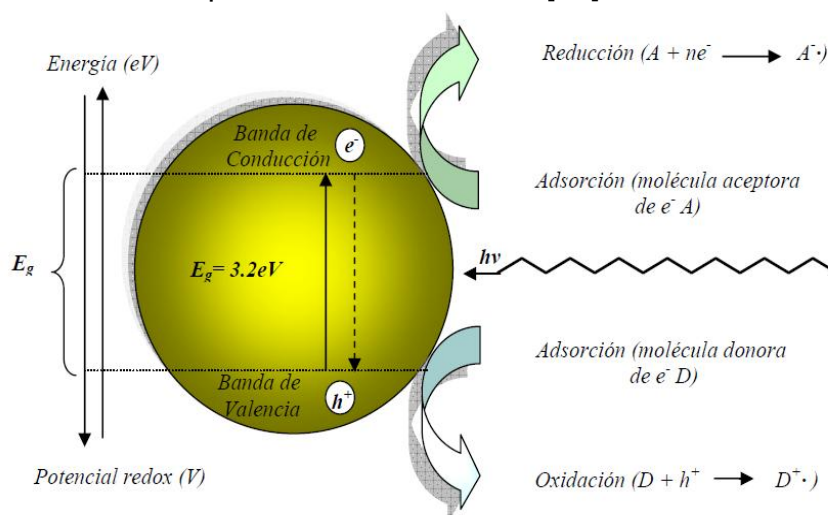
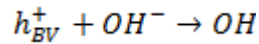
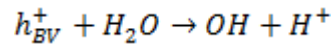


Figura 1. Diagrama de bandas de energía para una partícula de TiO_2 en un proceso fotocatalítico. [16][†]

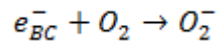


[†] [16] WU, T.; LIU, G.; Zhao J.; J. Phys. Chem. B. 1999, 103, 4862.

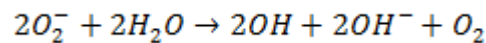
En la superficie, los huecos reaccionan con el agua adsorbida o con los grupos OH⁻ para formar radicales OH.



Los electrones en exceso de la banda de conducción, probablemente reaccionan con oxígeno molecular adsorbido para formar iones superóxido.



Que puede formar más radicales OH.



Los radicales OH son muy reactivos, atacando rápidamente moléculas orgánicas, degradándolas en algunos casos hasta productos de oxidación avanzada: CO₂ y H₂O. [7-8]

1.2 MÉTODO SOL-GEL

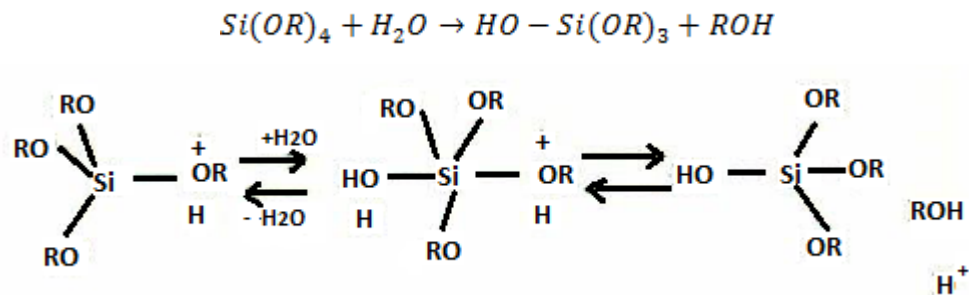
Un sol es una dispersión de partículas coloidales en fase líquida, que son suficientemente pequeñas para permanecer suspendidas y el método sol-gel consiste en la preparación de un sol, la gelación del mismo y la remoción del solvente para formar el sólido.

Los precursores comúnmente utilizados en el proceso sol-gel son los alcóxidos metálicos. Estos reaccionan con agua a través de reacciones de hidrólisis, condensación y policondensación (polimerización) hasta conducir a un óxido metálico amorfo y el alcohol producido durante la reacción de hidrólisis, se remueve por extracción durante el proceso.

El producto de las transiciones sol-gel se conoce como alcogel. Después de la transición sol-gel, la fase solvente se remueve de los poros de la red interconectada. Si se remueve mediante un tratamiento térmico convencional, el resultado es un xerogel. Si se remueve a través de evacuación supercrítica, el resultado es un aerogel. Los aerogeles tienen baja densidad y son muy buenos aislantes térmicos y acústicos cuando son colocados entre placas de vidrio. Los xerogeles son más densos que los aerogeles, tienen un área superficial grande y son a menudo microporosos; estos pueden usarse como soporte de catalizadores, conductor iónico (cuando es dopado apropiadamente). A continuación se indica brevemente las reacciones implicadas.

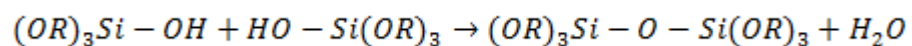
1.2.1 Hidrólisis:

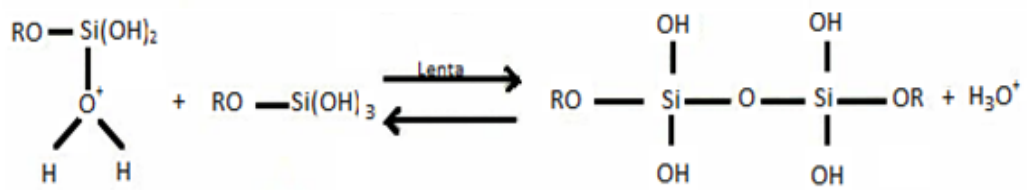
Esta reacción implica el ataque nucleofílico de los átomos de oxígeno del agua, sobre los átomos de silicio.



1.2.2 Condensación y policondensación:

Dos moléculas parcialmente hidrolizadas pueden ligarse en una reacción de condensación. [6]





1.2.3 Recubrimientos

Una de las aplicaciones más importantes del proceso sol-gel es la producción de recubrimientos, que pueden exhibir una amplia variedad de propiedades. Por este proceso se pueden recubrir interior y/o exteriormente objetos con formas complejas. Además los recubrimientos aplicados son típicamente de una micra de espesor, uniformes sobre grandes áreas y adherentes. Adicionalmente, el equipo utilizado en algunos casos no es costoso y los recubrimientos pueden aplicarse sobre diversos tipos de materiales como metales, plásticos y cerámicos. La aplicación de los recubrimientos se logra a baja temperatura; aunque en muchos casos son necesarios tratamientos térmicos con el propósito de densificarlos.

La necesidad de producir estos materiales recubiertos, surge del hecho que el uso de TiO_2 en polvo implica incorporar una etapa de separación y recuperación del catalizador en el proceso catalítico. Este problema es particularmente crítico en la purificación de gases, donde la utilización del catalizador en polvo es impracticable. La etapa de separación puede eliminarse utilizando TiO_2 soportado sobre sustratos fijos.

Cuando se diseña un proceso basado en el uso de fotocatalizadores soportados deben considerarse los siguientes aspectos:

- El área superficial expuesta a la solución, que es mucho más baja que en el caso de suspensiones, debe garantizar velocidades razonables. Además el soporte debe ser indiferente al medio de reacción. Debe conseguirse una muy buena adherencia del TiO_2 al soporte; esta condición es crítica en el caso de la

purificación de aguas, porque la abrasión provocada por el agua en circulación es importante.

- Como el soporte juega un papel importante tanto en la estabilidad de la microestructura y estructura cristalina del TiO_2 como en los mecanismos de reacción, debe garantizarse que su interacción con el catalizador sea benéfica, o por lo menos que produzca una disminución mínima de la actividad del catalizador. La estabilidad de la película de catalizador debe ser adecuada como para mantener su actividad aun después de procesar volúmenes importantes de fluido contaminado; en particular, debe asegurarse que no tienen lugar fenómenos prematuros de envejecimiento y/o envenenamiento del catalizador.[2-4]

1.2.4 Antecedentes de recubrimientos de TiO_2 .

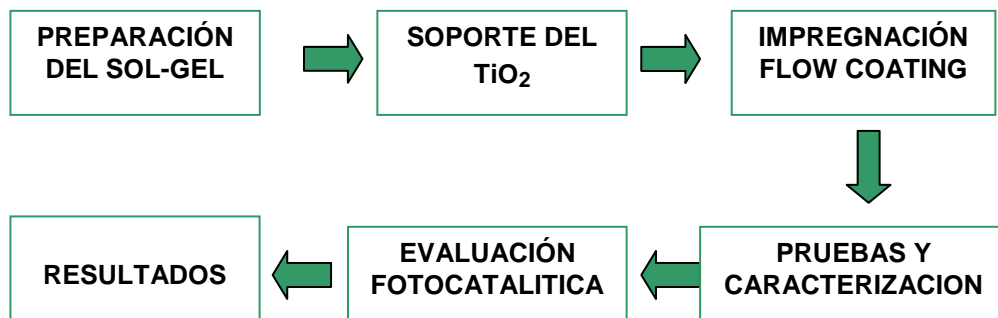
Dentro de los recubrimientos estudiados se destacan los hechos sobre vidrio borosilicatado que es transparente a la radiación UV cercana. Otros materiales usados como soportes son: metales (acero inoxidable, aluminio, titanio) [18-19], cerámicos (principalmente azulejos y baldosas para aplicaciones como “superficies autolimpiables” [20-21]), zeolitas [22] y plásticos [23]. A continuación discutiremos el sustrato más común y algunas de sus aplicaciones.

El vidrio es indudablemente el soporte más utilizado para el TiO_2 . El éxito de estos recubrimientos se basa en la gran adherencia (tanto en el vidrio blando como en el vidrio tipo Pyrex o borosilicato). Esta adherencia se atribuye a algún tipo de sinterizado entre las partículas del catalizador y el vidrio durante el tratamiento térmico [24]. Debe notarse que el tratamiento térmico está limitado por la temperatura de ablandamiento del vidrio, que en el caso del vidrio de Borosilicato es próxima a los 500 °C; si se utiliza cuarzo, el calentamiento puede llevarse hasta los 1100 °C.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En la figura 2, se resume las etapas requeridas para lograr el recubrimiento y evaluación fotocatalítica sobre la baldosa; iniciando con la preparación del sol-gel para luego pasar al soporte del TiO₂ en la matriz de silicio y siguiendo con el proceso de impregnación sobre la baldosa comercial por el método de Flow Coating, de esta forma se encuentra preparado el sistema soporte-película para realizar las pruebas de adherencia y actividad fotocatalítica.

Figura 2. Diagrama del proceso a escala laboratorio.



2.1 PREPARACIÓN DEL SOL-GEL.

En este proceso se mezcla agua, TEOS e isopropanol en medio ácido; para la preparación del gel se emplearon las siguientes relaciones molares descritas en la Tabla 1, debido a que los soles con mayor cantidad de solvente permiten una mejor dispersión y por ende una mejor polimerización, conduciendo a películas más consistentes y con mayores deposiciones de TiO₂. [1]*

Tabla 1. Relaciones molares.

Relación Molar		% TiO ₂
H ₂ O/TEOS	Isop/H ₂ O	
2	5	5

* [1]. RESTREPO Gloria, GRANDA Carlos Fidel, RIOS Luis Alberto, Impregnación de TiO₂ borosilicatado por el método sol-gel usando inmersión a velocidad controlada.

2.1.1 Mezclado

El proceso sol-gel involucra una etapa de mezclado generando una matriz de sílice, formada por un alcóxido como el Ortosilicato de Tetraetilo (TEOS) donde se le adiciona agua destilada en medio ácido, usando como solvente común el iso-propanol. Las sustancias se adicionan en el siguiente orden estricto, de manera que se lleven a cabo las reacciones apropiadas; primero se mezcla el TEOS y el iso-propanol que no reaccionan entre si, a dicha mezcla se adiciona el agua y se realiza una agitación continua durante 10 minutos, iniciando la reacción de hidrólisis; luego se deja en reposo para que las reacciones de condensación y policondensación terminen; este proceso se realiza durante 24 horas.

2.2 SOPORTE DEL TiO₂.

Una vez se realice la formación del sol por los procesos de hidrólisis, condensación y policondensación, se procede a soportar el TiO₂, adicionándolo al sol a altas revoluciones de mezclado, aproximadamente 900 rpm en una plancha con agitación magnética. Con el fin de lograr una buena dispersión de el dióxido de titanio en el sol, evitando la generación de aglomerados que afectarían la formación de la película sobre la superficie de la baldosa. [1]

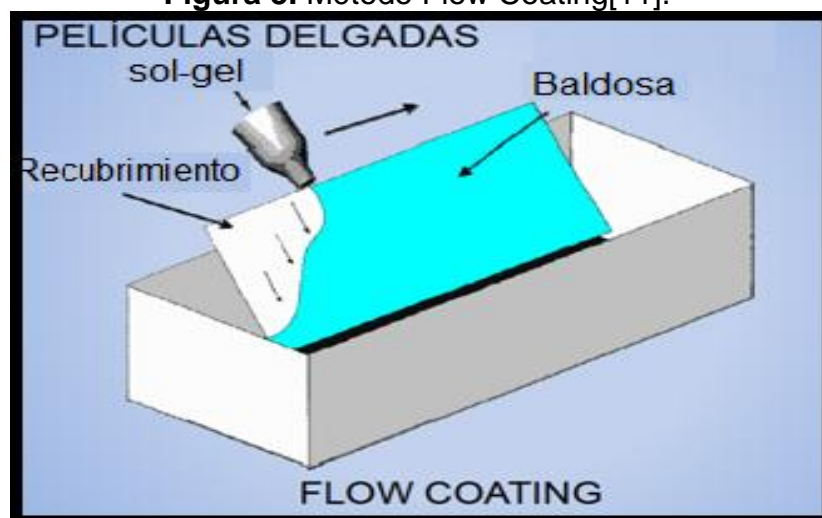
2.3 IMPREGNACIÓN “FLOW COATIG”.

En este proceso se realiza la dispersión del gel sobre la baldosa y la remoción del isopropanol y el agua residual de la reacción que llevó a la formación del sol-gel, llevando a cabo el siguiente protocolo que permite una buena dispersión de la película sobre la superficie de las baldosas.

2.3.1 Recubrimiento de baldosas.

Existen diversos métodos de impregnación, sin embargo en este caso y por la superficie a recubrir, se utilizó el método de **Flow Coating, Figura 3**, que ofrece mayor facilidad en la aplicación de la película sobre la superficie y permite además un mayor aprovechamiento de materias primas. La baldosa tiene un ángulo de inclinación de aproximadamente 30° que se logra apoyándola sobre un soporte de acrílico diseñado con los tamaños de la baldosa y la inclinación indicada anteriormente, para que el sol se deslice por el efecto de la gravedad debido a la aplicación de este a flujo continuo. El proceso se lleva a cabo inclinando un vaso de precipitado que contiene el sol-gel y lo vertimos sobre la baldosa desde la parte superior donde por el ángulo de inclinación el sol inicia el recubrimiento deslizándose hacia la base de la misma, es necesario tener en cuenta que el recorrido a lo largo de el borde superior del elemento de aplicación tiene que ser lo suficientemente lento como para que el flujo que baja por la baldosa sea continuo y no queden espacios libres del recubrimiento de manera que se cumpla con la uniformidad en la impregnación de la superficie de la baldosa, como lo indica la figura, este proceso se realizó a temperatura ambiente y se recoge el exceso de material para ser recirculado.

Figura 3. Método Flow Coating[11].[‡]



[‡] [11] H. Schmidt; M. Mennig; Wet Coating Technologies for Glass. Germany November 2000
Pag. 1-7

2.3.2 Secado.

Una vez aplicado y soportado el sol sobre la superficie de la baldosa, se procede a secar durante 4 horas a una temperatura de 100 °C en un horno mufla, buscando eliminar el agua y el metanol que queda en exceso sobre la superficie del recubrimiento de manera que la película se fije sobre la baldosa .

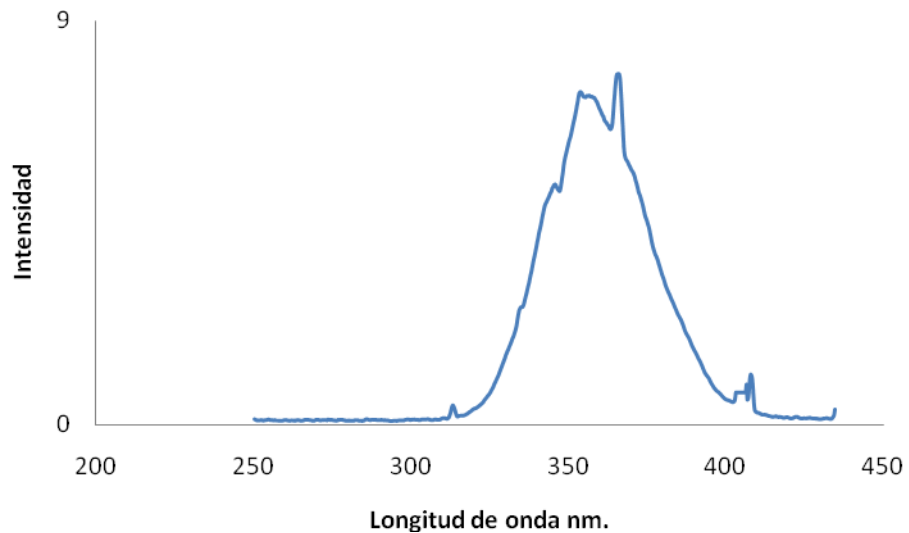
2.4 PRUEBAS Y CARACTERIZACIÓN.

La realización de estas pruebas permite establecer que las condiciones del proceso sean las adecuadas para llevar a cabo la reacción y evaluación fotocatalítica, inicialmente garantizar que la frecuencia de la lámpara usada en el ensayo corresponda a la longitud de onda necesaria para emitir radiación UV que excite los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción. Seguidamente realizar pruebas de adherencia que permitan determinar la estabilidad de la película sobre la superficie, además de otras pruebas para caracterizar la baldosa indicando la presencia del recubrimiento y la fase cristalina en la que se encuentra el fotocatalizador que recubre la baldosa mediante un espectro de difracción de rayos X; también determinar la cantidad de titanio que se logra depositar sobre la superficie mediante este método de recubrimiento. De esta forma se tiene las pruebas y caracterizaciones preliminares de las baldosas impregnadas que permitan decir que el proceso se lleva en condiciones adecuadas para iniciar la actividad fotocatalítica.

2.4.1 Caracterización de la lámpara.

En la Figura 4 se muestra el espectro de la lámpara de luz morada usado en los experimentos. Su emisión se encuentra en el rango de 290 nm y 400 nm, garantizando principalmente la emisión de radiación UV.

Figura 4. Espectro de emisión lámpara de luz UV.



2.4.2 Pruebas de adherencia.

Para verificar la adherencia de la película sobre la baldosa, se puede realizar la prueba de ultrasonido (LC 30 H, frecuencia 35 KHz), en este caso las baldosas se sumergen en agua por 15 minutos. Además, se somete a la prueba de resistencia a la abrasión, inicialmente usando flujo de aire a 10 L/min durante 5 minutos con aire proveniente de un compresor que sale por una manguera de 8 mm de diámetro interno; luego se usa chorros de agua a un flujo de 11 mL/s durante 5 minutos; la evaluación se realizó aplicando los flujos en forma perpendicular a la baldosa y con un ángulo de inclinación aproximadamente de 45°; a una distancia de 15 cm desde la salida del flujo de la manguera a la baldosa. Finalmente se realiza el rayado con grafito utilizando un lápiz de mina negra HB, comparando el efecto causado sobre la baldosa con y sin el recubrimiento respectivamente.

También fueron sometidas a un ataque químico usando ácido clorhídrico en una concentración de 3 M, dejando sumergidas las baldosas recubiertas con el sol durante un tiempo de 24 horas.

2.4.3 Cantidad de TiO₂ soportado.

Se prepararon probetas de las baldosas comerciales con dimensiones 1.5 cm de largo por 1 cm de ancho y 0.3 mm de espesor. Se realizó el pesaje de las probetas antes y después de la impregnación en tres ocasiones para tomar el promedio de estos valores, calculando la diferencia para estimar la cantidad del gel de titanio sobre la baldosa.

2.5 EVALUACIÓN FOTOCATALÍTICA.

La evaluación fotocatalítica permite determinar la actividad de la película soportada sobre las baldosas, indicando indirectamente que el recubrimiento ha sido adecuado y además que es fotoactivo para la degradación de compuestos orgánicos volátiles y líquidos.

2.5.1 Evaluación fotocatalítica en fase gaseosa.

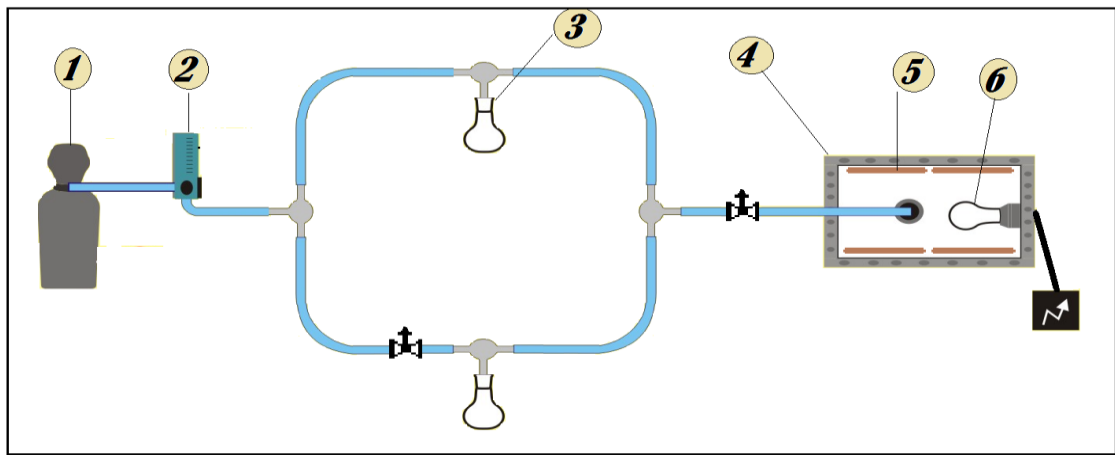
La evaluación fotocatalítica permite determinar la actividad de la película soportada sobre las baldosas, indicando indirectamente que el recubrimiento ha sido adecuado y además que se mantiene la fotoactividad para la degradación de compuestos orgánicos volátiles después del proceso de impregnación. Esta evaluación mide la variación en la concentración del metanol en estado gaseoso como molécula modelo del COV, mediante muestreos en el cromatógrafo de gases.

2.5.1.1 Sistema de reacción.

El sistema de reacción empleado está formado por los siguientes elementos, ver Figura 5.

- 1. Bala de Nitrógeno:** gas que se encarga del arrastre del metanol y del agua en el sistema.
- 2. Fluviómetro:** permite controlar el flujo de gas que circula hacia el reactor: Se empleo el modelo Mada Medical oxygen, con capacidad de medición de 0 a 1 L/min.

Figura 5. Sistema de reacción para evaluación fotocatalítica en fase gas.



Fuente los autores.

- 3. burbujeadores:** de gases de un volumen de 50 mL, son depósitos de agua y metanol donde son arrastrados por una corriente de nitrógeno gaseoso que los conducirán al reactor.
- 4. Reactor:** se construyo con acrílico transparente de calibre 3 mm, sus dimensiones son de 15 cm de alto, 25cm de largo y 15cm de ancho, donde se colocan las baldosas impregnadas de catalizador. Que tiene en una de sus paredes la lámpara que producirá la luz UV requerida para la reacción. Se ha previsto una entrada de alimento para el metanol, compuesto orgánico volátil modelo y un respectivo sistema para la toma de muestras directas del reactor.
- 5. Baldosas comerciales:** Tipo Cuadrato antiguo con dimensiones de 11.5 cm de largo, 11.5 cm de alto y espesor de 0.8 cm, hechas en arcilla y con un recubrimiento de aluminio-silicatos (vidriado) de esmaltado color blanco.

6. Lámpara: de luz UV en espiral de 26W marca nippon con una potencia de 6W/m^2 , que se caracterizó con un equipo de espectrofotometría de fibra óptica de alta resolución, Ocean Optics HR 4000 CG-UV-NIR, en el laboratorio de espectroscopia del Profesor Rafael Cavanzo, de la escuela de Física.

7. Cromatógrafo: de gases Hewlett Packard HP 6890 series GC system, USA. Equipado con un detector FID, inyector Split-splitless y sistema de datos HP Chem Stations Agilent 6890. En este equipo se lleva a cabo la medición cuantitativa de la variación en la concentración del metanol en fase gaseosa, empleando el método cromatográfico descrito en el Anexo A.

2.5.1.2 Funcionamiento del sistema.

El funcionamiento del sistema consiste en un gas de arrastre (Nitrógeno), que pasa por dos burbujeadores; uno que contiene metanol como compuesto orgánico volátil y otro que contiene agua, que permitirá la formación de los radicales OH, esta mezcla de gases serán los que alimenten el reactor que contiene 6 baldosas impregnadas con el catalizador, todo esto estará controlado por el flujómetro que regula el flujo de gas. Una vez ocurra la fotorreacción debido al catalizador soportado en las baldosas, el gas de alimento y la luz UV proporcionada por la lámpara, se caracteriza la disminución de la concentración de metanol por cromatografía de gases.

Las condiciones del sistema se establecen usando un flujo de nitrógeno de 0.2 L/min, los burbujeadores contienen 25mL de agua y metanol respectivamente, el gas contaminado con estas dos sustancias, circula en el reactor a un flujo continuo durante 4 minutos, momento en el cual se cierra la válvula de entrada y la de salida del reactor para iniciar la iluminación sobre las baldosas. Una vez cargado el reactor con el metanol (COV) y agua (donador de hidroxilos), como se describió anteriormente, se lleva a cabo la fotorreacción durante 3 horas y se toma muestras cada 30 minutos. Para tener en cuenta la interacción de algunos factores de la reacción se realizaron las siguientes variaciones:

Blanco I Reacción sin luz: Este sistema permite identificar el comportamiento que tiene la concentración del metanol dentro del reactor cuando se tiene las baldosas impregnadas pero sin la presencia de la luz UV.

Blanco II Efecto de la luz: En este sistema se tiene el reactor con la mezcla de gas contaminante con luz UV pero sin las baldosas impregnadas, para notar el efecto que tiene la luz en la concentración de metanol.

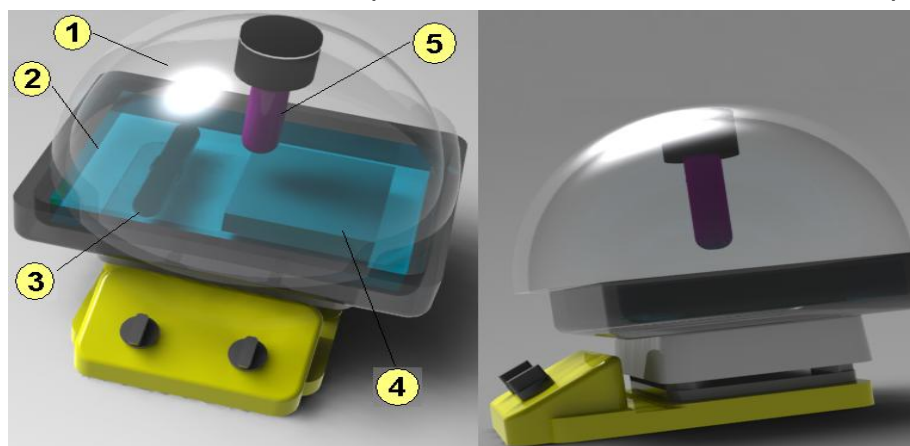
Reacción: Corresponde al sistema con las baldosas, mezcla de gas y luz UV, para observar el cambio en la concentración del metanol debido a la reacción fotocatalítica. Además se realizó una curva de calibración utilizando bolsas de Tedlar con volumen específico para gases de 1L donde se depositaban cantidades conocidas de metanol (ver Anexo B).

2.5.2 Evaluación fotocatalítica en fase líquida.

Con este sistema se pretende evaluar la actividad fotocatalítica de las baldosas recubiertas, usando azul de metileno en fase líquida. El sistema está formado por un recipiente de 20 cm de largo, 12 cm de ancho y 8 cm de alto, donde se depositan 500 cm³ de agua y se disuelven 0.01 g de azul de metileno, para obtener una concentración de 6.26×10^{-2} mmol/L, este sistema se mantiene con agitación magnética continua. En la solución se sumerge una baldosa con su recubrimiento catalítico y se coloca una cúpula de icopor recubierta con papel aluminio para formar el sistema de luz UV con la lámpara de luz monocromática UV de longitud de onda de emisión de 325 nm, como se muestra en la figura 6.

1 cúpula de icopor: recubierta en su parte interna con papel aluminio, para evitar la dispersión de la luz UV; 2 solución de azul de metileno; 3 agitador magnético el cual gira para mantener la agitación continua de la solución; 4 baldosa con el recubrimiento de TiO₂; 5 lámpara de luz UV monocromática .

Figura 6. Sistema de reacción para evaluación fotocatalítica fase líquida



Fuente los autores.

El seguimiento de la fotodegradación del azul de metileno se lleva a cabo mediante la técnica de espectrofotometría UV-Vis, siguiendo la ley de Beer. Se realizó una curva de calibración para determinar la concentración del azul de metileno (ver Anexo C). Se realizaron los siguientes sistemas para ver la incidencia de algunas variables. En la Tabla 2 se muestran la conformación de cada uno de los blancos: Los marcados con X son los elementos que lo componen y las líneas punteadas indican la ausencia del elemento en el sistema.

Tabla 2 Sistemas evaluación Fotocatalítica fase líquida

SISTEMAS	BALDOSA SIN TiO ₂	LUZ UV	TiO ₂ POLVO	BALDOSA CON TiO ₂
Blanco I	X	-----	-----	-----
Blanco II	-----	X	-----	-----
Blanco III	-----	-----	-----	X
Blanco IV	-----	X	X	-----
Reacción	-----	X	-----	X

Las condiciones en común de los sistemas fueron: la velocidad de agitación magnética de 400 rpm, temperatura ambiente, la concentración de azul de metileno inicial, se usó una baldosa para los sistemas que lo requerían, en el caso del blanco IV se adicionó 0.1 g de TiO₂ en polvo. La evaluación se realizó tomando muestras cada 30 minutos durante 2 horas.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

3.1 PRUEBAS Y CARACTERIZACIÓN.

Estas pruebas confirman lo que se observó en una primera inspección. Donde se analizan las características visualmente apreciables, principalmente se ve que el recubrimiento es continuo, sin sitios en el área superficial sin cubrir, hecho que se nota debido a que la baldosa sin recubrimiento tiene un brillo característico que refleja la luz, luego del recubrimiento se pierde totalmente, lo que demuestra la continuidad y homogeneidad del recubrimiento sobre la superficie de la baldosa.

Es importante anotar que sobre la superficie recubierta de la baldosa a simple vista no se observa ningún tipo de aglomerado; que se nota con la homogeneidad del recubrimiento, este hecho demuestra que el proceso de mezclado del dióxido de titanio sobre la matriz de silicio a 900 rpm y con una adición lenta del mismo sobre el gel permite que el TiO_2 se disperse y no se aglomere en cúmulos que luego se notaran en la formación de la película sobre la baldosa.

3.1.1 Pruebas de adherencia

3.1.1.1 Resistencia a la abrasión:

Una vez realizado el proceso de impregnación se realiza la prueba de flujo con gases usando aire con las condiciones descritas en el numeral 2.4.2, se observó que durante los 5 minutos en que se le aplicó el flujo a la baldosa no se notó desprendimiento alguno de partículas de TiO_2 y una vez terminada la prueba se inspeccionó visualmente la superficie del recubrimiento observando que conservaba las características iniciales de homogeneidad del recubrimiento; lo que demuestra que la película impregnada sobre la baldosa comercial es resistente a la abrasión causada por un flujo 10 L/min de gas que

es aplicado directamente en forma perpendicular y también con una variación en el ángulo, de manera que puede ser utilizada en el tratamiento de fluidos gaseosos.

Luego se pasa la baldosa a una prueba de abrasión con líquidos usando agua; observando que una vez terminada la prueba no hay fracturamiento debido al golpe del agua sobre la superficie, tampoco se observó acanalamientos causados por el paso del flujo líquido, el recubrimiento mantenía su homogeneidad, lo que permite afirmar que este tipo de película impregnada en la baldosa es lo suficientemente estable en cuanto a su adherencia para resistir un flujo de líquido a 11mL/s sin que se desestabilice para su funcionamiento en este tratamiento. También se observó que la película le confiere una propiedad de hidrofobidad a la baldosa aumentando el ángulo de contacto del agua sobre el recubrimiento. En la baldosa sin recubrimiento el ángulo de contacto es menor de 10°, cuando es sometida la baldosa al tratamiento de impregnación por el método de flow coating de TiO₂, el ángulo de contacto aumenta aproximadamente a más de 40°, esto se ajusta a lo descrito por la literatura en el denominado efecto Lotus donde ángulos superiores a 30° corresponden a superficies hidrófobas, mientras que las inferiores corresponden a superficies hidrófilas.

Ultrasonido: Después de estar la baldosa sometida a ultrasonido durante 15 minutos sumergida en agua, no se observó ningún tipo de desprendimiento del TiO₂ ni en el fondo del equipo ni en suspensión en el agua, el recubrimiento permanece estable, adherido sobre la baldosa manteniendo su homogeneidad, sin observar fracturamiento ni discontinuidad en la película. Lo que demuestra que el recubrimiento resiste a las ondas generadas por el ultrasonido.

Resistencia al rayado con grafito: Al rayar la superficie de la baldosa con recubrimiento se nota que esta desgastó el grafito del lápiz ya que se observa la marca oscura dejada durante el recorrido; mientras que en la baldosa sin la

película no se observó el desgaste no hay dicha marca. De esta forma se demuestra indirectamente que la dureza del recubrimiento es mayor a la del grafito, reportada por la literatura de 1 a 1.5 en la escala Mohs para el grafito.

Todas estas pruebas muestran que los recubrimientos realizados a las baldosas por este procedimiento planteado, son resistentes a la abrasión para ser utilizados en tratamiento de fluidos líquidos y gaseosos, es importante mencionar que una vez terminadas las pruebas fotocatalíticas descritas en este trabajo, los recubrimientos permanecían estables en cuanto a adherencia y homogeneidad se refiere; de manera que es apropiado este protocolo para generar recubrimientos con resistencia para ser usados en dichos tratamientos hasta las condiciones de flujo propuestas en las pruebas.

Pruebas químicas con ácido clorhídrico:

Después de sumergir la baldosa durante 24 horas en una solución de ácido clorhídrico a 3 M, no se observó desgaste en el recubrimiento debido al ataque químico al que fue sometido, la película mantenía la estabilidad de la adherencia, homogeneidad y no se vio discontinuidad de la misma, de esta forma se puede afirmar que el recubrimiento resistió el ataque que sufrió con el ácido clorhídrico, manteniendo sus propiedades de adherencia.

3.1.2 Caracterización de la película

3.1.2.1 Cantidad de Titanio soportado.

La Tabla 3 muestra la variación en la masa de las probetas antes y después de ser realizado el recubrimiento con la película de TiO_2 , permitiendo obtener valores promedios que indican que la cantidad de Titanio aproximado que se depositó en la superficie de este tipo de baldosas por medio del método empleado en el proceso es de 0.0026 g/cm^2 ; es decir que en cada baldosa se logra depositar 0.3 g de TiO_2 .

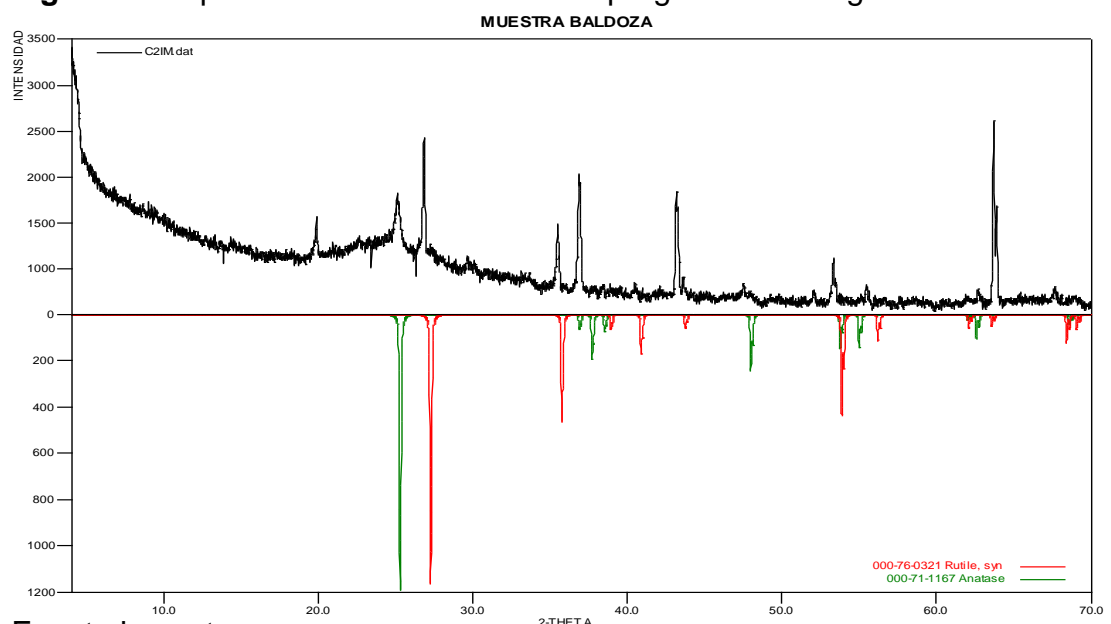
Tabla 3. Variación de la masa en las probetas debido al recubrimiento.

Sin Recubrimiento(g)	Recubierta(g)
1,0322	1,0348
1,0323	1,0347
1,0323	1,0351
1,0323	1,0349

3.1.2.2 Análisis por difracción de rayos x:

En el perfil de difracción se observa la comparación del difractograma de la baldosa con los patrones de fase cristalina Anatasa y Rutilo, mostrando que sobre la superficie de la baldosa impregnada con óxidos de titanio se encuentran estas dos fases; que de acuerdo a estudios realizados son las fases cristalinas ideales para el uso de TiO_2 como fotocatalizador principalmente la fase cristalina de Anatasa, lo que permite afirmar que el procedimiento tanto de mezclado y de secado empleado en esta investigación para generar recubrimientos de TiO_2 sobre baldosas, no cambia la fase cristalina permitiendo garantizar la actividad fotocatalítica del Dióxido de Titanio P-25.

Figura 7. Espectro DRX de la baldosa impregnada con el gel de TiO_2 .



Fuente los autores.

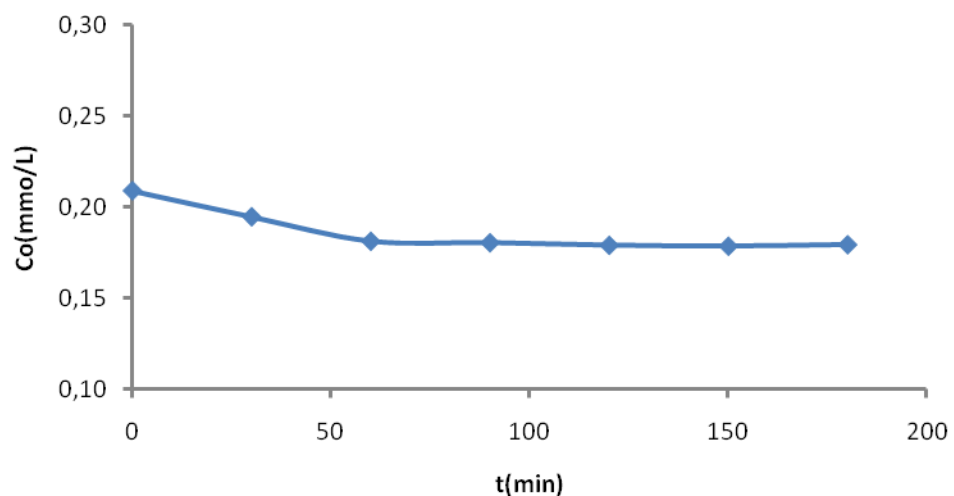
3.2 EVALUACIÓN FOTOCATALÍTICA EN FASE GAS.

3.2.1 Blanco I: reacción sin luz.

En la Figura 7 se indica la variación de la concentración del Metanol en fase gaseosa, cuando tenemos el reactor cargado con 6 baldosas que representa un área superficial fotocatalítica de 794 cm^2 ; es importante anotar que el experimento se llevó a cabo no isotérmicamente y sin la presencia de la fuente de luz UV. Este grafico nos permite ver que la disminución en la concentración es del 14% de la concentración inicial, ocurriendo principalmente durante los primeros 60 minutos; probablemente esta variación puede ser causada por la absorción del metanol en el catalizador.

Además durante las tres horas en que se llevó a cabo el ensayo no se observó la aparición de nuevos compuestos en las muestras analizadas en el cromatógrafo, lo que indica que este sistema no reporta reacción alguna de degradación a otras sustancias por parte del catalizador sobre el metanol u otros efectos que originen cambios en el metanol gaseoso.

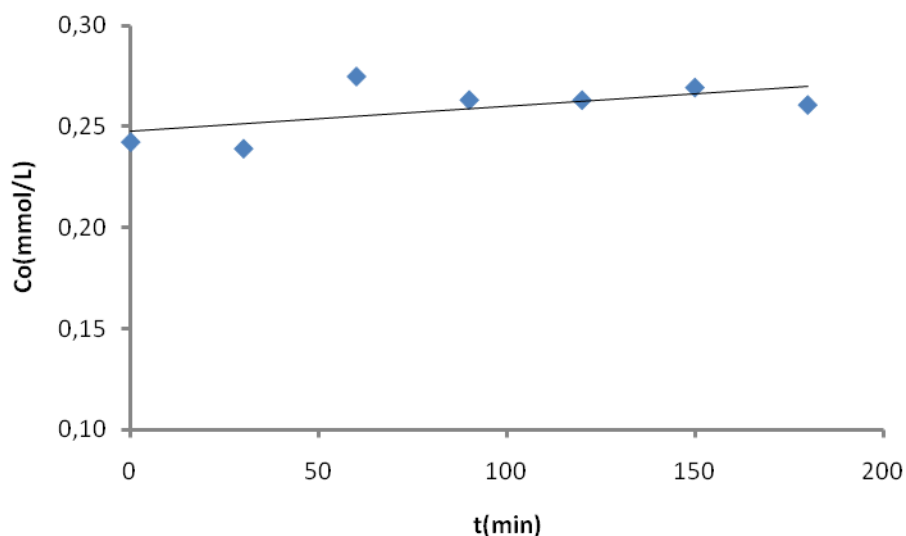
Figura 8. Curva variación de concentración de metanol blanco I.



3.2.2 Blanco II: Efecto de la luz.

En la figura 9 se muestra el cambio de la concentración cuando se tiene la mezcla de metanol más agua en estado gaseoso dentro del reactor como se describió en el numeral 2.5.1.1; sin las baldosas recubiertas pero con la lámpara de luz UV encendida y recordando que todos los ensayos son realizados no isotérmicamente. Esta figura muestra una variación en la concentración inicial del 7% que por la tendencia de los puntos probablemente se debe a errores cometidos en la toma de la muestra e inyección en el cromatógrafo, sin embargo es importante observar que durante los muestreos realizados en las 3 horas no se observó la generación de nuevas especies, lo que permite concluir que la luz no lleva a reacciones de fotólisis considerando que la temperatura aumenta hasta 45 °c cuando finaliza el ensayo.

Figura 9. Curva de variación de concentración de metanol blanco II

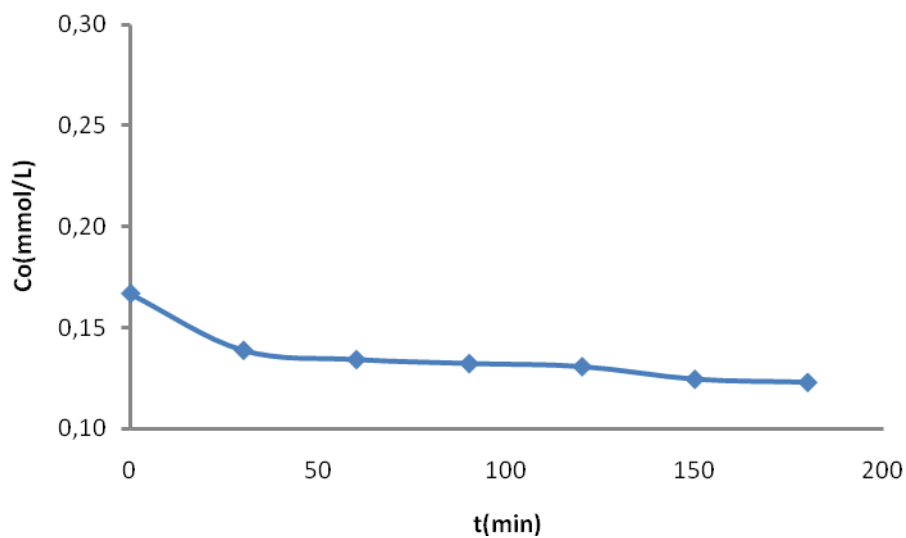


3.2.3 Reacción.

En este sistema se realiza la reacción fotocatalítica teniendo las 6 baldosas impregnadas más la luz UV generada por la lámpara y la mezcla de metanol-agua en fase gaseosa. En la Figura 10 se puede observar que la disminución

en la concentración inicial del metanol es del 26%, además de la aparición de nuevas sustancias reportadas en los cromatogramas (Ver Anexo D), demostrando que la actividad fotocatalítica generada por el sistema logra disminuir la concentración del metanol, junto a la generación de nuevos compuestos.

Figura 10. Curva de variación de la concentración de metanol en reacción.



Esto permite concluir que el recubrimiento realizado sobre las baldosas es fotocatalíticamente activo y que el procedimiento realizado es adecuado para producir sistemas que logren degradar compuestos orgánicos volátiles al ser expuestos los recubrimientos a la radiación UV.

3.5.5 Productos de la fotorreacción.

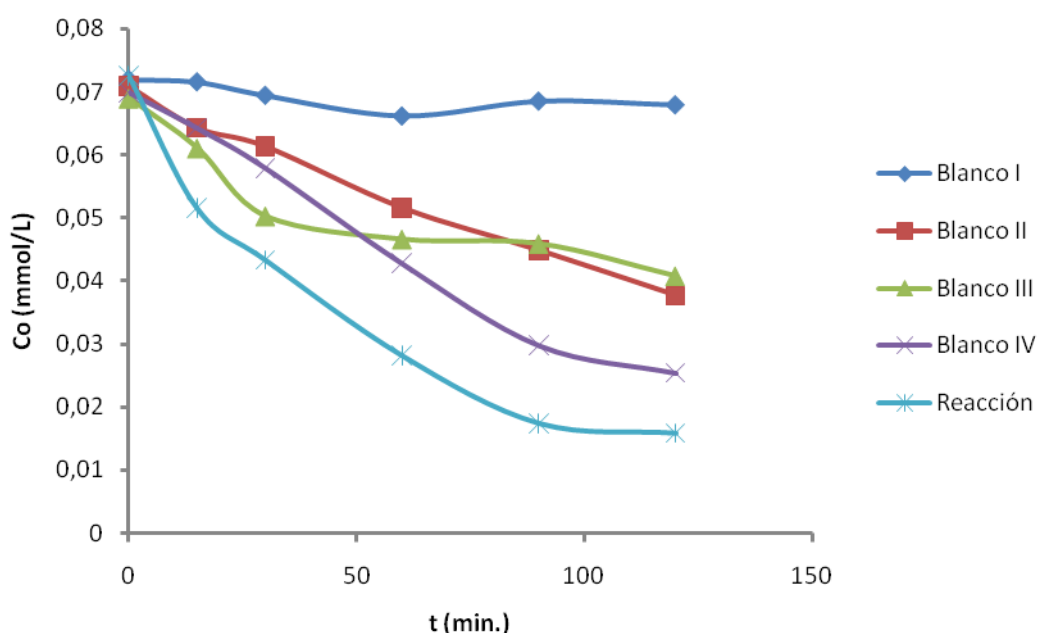
Durante la reacción fotocatalítica se puede notar la formación de 3 nuevos componentes, debido a la aparición de tres picos en los cromatogramas, ver Anexo D. Algunos estudios realizados sobre la degradación del metanol por acción fotocatalítica, reporta la formación de Acido fórmico (CH_2O_2) y Formaldehido como productos intermedios de la reacción [13-14], además de dióxido de carbono (CO_2), monóxido de Carbono (CO , en menor proporción). Se pudo establecer que uno de los productos corresponde probablemente al ácido fórmico, debido a que el tiempo de retención medido para este en en

estado gaseoso en la columna fue de 1.3 minutos, como lo muestra la figura 16 (cromatograma final degradación de metanol) y figura 17 (cromatograma del ácido fórmico), que corresponde al tiempo de retención reportado en los ensayos de reacción fotocatalítica para el metanol.

3.6 EVALUACIÓN FOTOCATALÍTICA EN FASE LÍQUIDA.

Se realizó los diferentes sistemas descritos en la Tabla 2, para ver la incidencia de las variables sobre la reacción, además utilizando el montaje de la figura 6 con las condiciones descritas; de una baldosa para los sistemas que lo necesiten y 0.1 g de TiO₂ en polvo en el blanco IV. realizando el seguimiento por espectrofotometría.

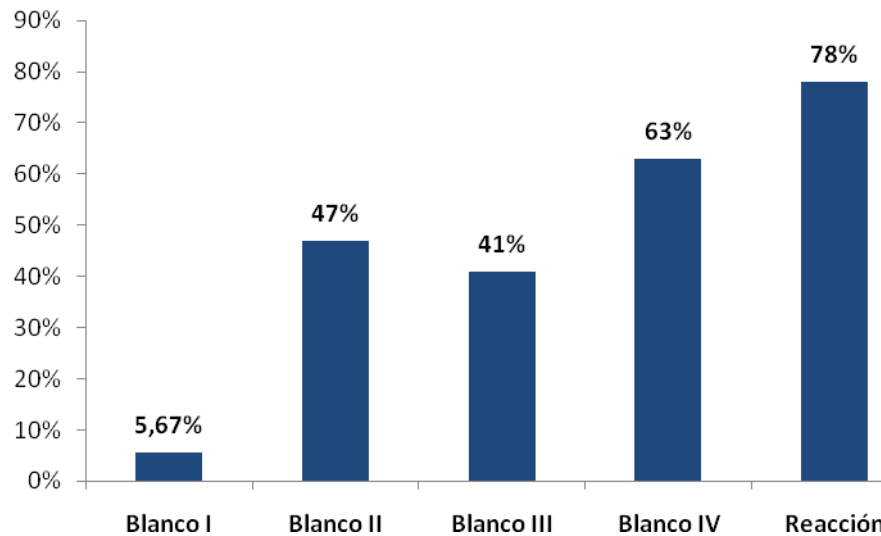
Figura 11. Comparación de variación en la concentración del azul de metileno. t=2h.



El porcentaje de variación se determinó a partir de la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Variación} = \left[\frac{\text{Concentración Inicial} - \text{Concentración Final}}{\text{Concentración inicial}} \right] * 100\%$$

Figura 12. Porcentajes variación en concentración de azul de metileno.



Con el blanco I se puede notar que la adsorción de la baldosa se ve modificada por el recubrimiento con el TiO_2 ya que la adsorción pasa de un 5% a un 41% como lo muestra el blanco III. También podemos notar que la luz UV conduce a la disminución de la concentración por fotólisis, con un cambio en la concentración del 47%.

Sin embargo en el blanco IV, dispersión del TiO_2 polvo, mostro una menor disminución de la concentración con respecto a la observada en la baldosa recubierta con el TiO_2 . Esta actividad observada de la baldosa esta posiblemente asociada a una mayor dispersión sobre la superficie de la baldosa, que aprovecho el mayor numero de fotones, con respecto al TiO_2 disperso en solución, pero en todo caso fue mayor la disminución de la concentración del metanol en presencia del TiO_2 .

Finalmente, los resultados observados en la baldosa indican que el recubrimiento realizado permite mantener una fotoactividad importante. Ya que logra una disminución de la concentración de los compuestos tratados tanto en fase gaseosa como fase líquida.

4. CONCLUSIONES

El método empleado para realizar el recubrimiento de las baldosas permite una buena dispersión del dióxido de titanio en la superficie, sin notar visualmente aglomerados que disminuyan la actividad fotocatalítica, además se debe considerar que el recubrimiento es homogéneo, sin sitios donde no se encuentre la película, de manera que se concluye que el sistema sol-gel y el método Flow Coating de impregnación; es adecuado para obtener recubrimientos bastante homogéneos.

Además de la homogeneidad del recubrimiento se evaluaron las propiedades de adherencia, observando que la película al ser sometida a flujos de aire y agua no presenta ningún tipo de desprendimiento, de igual forma las pruebas de resistencia al rayado con grafito, ultrasonido y ataque a compuestos químicos como el ácido clorhídrico, no se observó ningún fracturamiento o discontinuidad en la película, lo que nos confirma la resistencia de la misma para ser usada en tratamientos de fluidos líquidos y gaseosos donde sea requerido. La caracterización de la película permite determinar el soporte de 0.0026 g/cm^2 de TiO_2 y que la fase cristalina encontrada sobre la superficie es Anatasa y Rutilo esto garantiza la presencia del fotocatalizador y que la actividad se mantiene cuando se lleva a cabo todo el proceso de impregnación de la baldosas.

Se evaluó la actividad fotocatalítica de la baldosa recubierta con TiO_2 , y se observó una disminución de la concentración del metanol en un 26%. Además se compensa la disminución en la concentración del metanol con la aparición de nuevas sustancias conservándose la masa, lo que demuestra la probable degradación del metanol a otros compuestos. También se ratificó esta actividad fotocatalítica en fase líquida al observar una disminución de la concentración del azul de metileno del 78%. En conclusión se puede proponer el uso de baldosas recubiertas con TiO_2 para ser aplicado en el tratamiento de efluentes gaseosos y líquidos por procesos fotocatalíticos.

5. REFERENCIA BIBLIOGRÁFICAS.

- [1]. RESTREPO Gloria, GRANDA Carlos Fidel, RIOS Luis Alberto, Impregnación de TiO_2 borosilicatado por el método sol-gel usando inmersión a velocidad controlada, 2007.
- [2]. CANDAL Roberto J., RODRÍGUEZ Juan, COLÓN Gerardo, GELOVER Silvia, VIGIL SANTOS Elena, JIMENEZ GONZÁLEZ Antonio y BLESA Miguel A., Materiales para fotocátalisis y electro fotocátalisis.
- [3]. United States Patent, Photocatalyst binder compositions, ejemplo 14 numeral 4 página 28. Diciembre 29 de 1998.
- [4]. SÁNCHEZ Benigno, CARDONA Ana, ROMERO Manuel, Tratamiento fotocatalítico, de compuestos orgánicos volátiles en fase gas, Madrid España.
- [5]. GONZÁLEZ-HERNÁNDEZ J., PÉREZ-ROBLES J. F., Vidrios SiO_2 Nanocompuestos preparados por sol-gel. Centro de investigación y de estudios avanzados del IPN, Unidad Querétaro. México 2000.
- [6]. ARAUJO ANDRADE C., CASTAÑEDA Ponce, MARTÍNEZ J.R.. Análisis de las reacciones de hidrólisis y condensación en muestras de sílica xerogeles usando espectroscopia infrarroja. Facultad de ciencias, Universidad autónoma de San Luis de potosí, México.
- [7]. Scott-Buzby, S. Ismat Shah, Department of materials science and engineering, University of delaware U.S.A. Titania nanoparticles: potocatalytic properties.
- [8]. GRELA María Alejandra, LOEB Barbara, RESTREPO Gloria M, los mecanismos de destrucción de contaminantes orgánicos.[9] Wu, T; LIU G; Zhao J. ; J. Phys. Chem B. 1999, 103, 4862.

[10] Universidad Central De Venezuela, Escuela de química facultad de ciencias. Instrumental analítico, guía de cromatografía, Caracas 2008.

[11] SCHMIDT H.; MENNIG M.; Wet Coating Technologies for glass. Germany November 2000 Pag. 1-7.

[12] SKOOG; HOLLER; NIEMAN, Principios de Análisis Instrumental. Quinta edición.

[13] DICKINSON Amanda; JAMES David; PERKINS Neil; CASSIDY Tim; BOWKER Michael, Catalysis Research Centre, Department of Chemistry, University Of Reading, Whiteknights, Reading RG6 6AD, UK .The photocatalytic reforming of methanol. Journal of molecular catalysis A: Chemical 146 _1999. 211–221.

[14] CHEN Jian; F. OLLIS David; H. RULKENS Wim; BRUNING Harry, Kinetic processes of photocatalytic mineralization of alcohols on metalized Titanium Dioxide, department of environmental technology, wageningen agricultural University, July 1998.

[15] RYAN J. Nelson, CHRISTOPHER L. Flakker, DARRIN S. Muggli, photocatalytic oxidation of methanol using titania-based fluidized beds , Department of Chemical Engineering, University of North Dakota, Grand Forks, United States.

[16] WU, T.; LIU, G.; Zhao J.; J. Phys. Chem. B. 1999, 103, 4862.

[17] GONZÁLEZ-HERNÁNDEZ J., PÉREZ-ROBLES J. F. ; Vidrios SiO₂ nanocompuestos preparados por sol-gel: revisión; Centro de Investigación y de estudios avanzados del IPN, unidad Querétaro, Diciembre 2000.

- [18]. H.Y. Ha y M.A. Anderson, J. Environ. Engr., **122**, 217-221 (1996).
- [19]. CANDAL R.J., ZELTNER W.A. y M.A. Anderson, J. Environ. Engr., **125**, 906-912 (1999).
- [20]. WATANABE T., NAKAJINA A., HASHIMOTO K., SHIGESATO Y., HARADA T. y N. Ohnishi, 5th, international conference on TiO₂ photocatalytic purification and treatment of water and Air; 14-15. London, Ontario, Canadá, 26-30 Junio, 2000.
- [21]. NAKAJIMA A., FUJISHIMA A. y WATANABE T., 5th, international conference on tio₂ photocatalytic purification and treatment of water and air, 16-17. London, Ontario, Canadá, 26-30 Junio, 2000.
- [22]. XU Y. y LANGFORD H., PHYS J.. Chem., 99, 11501 (1995).
- 23]. TENAKONE K., TILAKARATNE C.T.K. y KOTTEGODA I.R.M., J. Photochem. Photobiol. A, 87, 177 (1995).
- [24]. ZELTNER W.A., C.G. HILL Jr. y M.A. Anderson, Chemtech, 21(1993).
- [25]. RESTREPO Gloria, GRANDA Carlos Fidel, MAYA Nelly, RIOS Luis, soporte y caracterización de películas de TiO₂ sobre recubrimientos poliméricos con actividad fotoinducida. Scientia Et Technica, Septiembre 2007, Vol. XIII , Numero 036. Universidad Tecnológica de Pereira.
- [26]. GALLARDO AMORES J.M., SÁNCHEZ ESCRIBANO V., BUSCA G., MILELLA F.. Catalizadores MnOx-TiO₂ para la eliminación de compuestos orgánicos volátiles, boletín de la Sociedad Española de cerámica y vidrio.

[27]. MARÍN Juan M., RESTREPO Gloria , RIOS Luis A., NAVÍO José A. , Nueva ruta de síntesis para el Dióxido de Titanio, grupo procesos fisicoquímicos aplicados, Dpto. Ingeniería Química, Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia, Revista Colombiana de física, vol. 37, no. 1. 2005.

[28]. RESTREPO Gloria, MARIN Juan M., RIOS Luis, MASIAS Manuel, síntesis y evaluación fotocatalítica de sistemas ZrO_2-SiO_2 , Dyna, Noviembre 2006, Vol 72, No. 150. Universidad Nacional de Colombia, Medellín.

[29]. GRANDA Carlos Fidel MARÍN Juan M., RESTREPO Gloria , RIOS Luis, Evolución en TiO_2 soportado sobre recubrimientos poliméricos: Evaluación en un sistema fotorreaccionante activado con radiación solar, Scientia Et Technica, Septiembre 2007, Vol. XIII , Numero 035. Universidad tecnológica de pereira.

[30]. RESTREPO Gloria, MARÍN Juan M., RIOS Luis A., NAVÍO José A. Propiedades estructurales, morfológicas y superficiales de sistemas ZrO_2-SiO_2 , Grupo procesos fisicoquímicos aplicados, Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia. Revista Colombiana de física, vol. 37, no. 1. 2005

[31]. BORDES M. C., MORENO A., BOU E., SANZ V., Determinación de la función fotocatalítica de recubrimientos sobre soporte cerámico instituto de tecnología cerámica. Asociación de investigación de las industrias cerámicas Universitat Jaume I. Castellón. España.

6. ANEXOS

ANEXO A. MÉTODO CROMATOGRÁFICO UTILIZADO

Para la separación de los componentes se utilizó una columna HP 19091J-413 con temperatura máxima de 325 °C, HP-5, 5% Phenyl Methyl siloxane de 30 m x 320 µm x 0.25 µm nominal. Las condiciones del horno son las siguientes: temperatura sostenida en 40 °C por 2 minutos luego de la inyección incrementada en a una velocidad de 6°C/min. Hasta 80°C/min. sostenida durante 2 minutos. Y finalmente se incremento a una velocidad de 10 °C/min. Hasta llegar a 100 °C y sostenida por 2 minutos. La relación de splits-splitless fue de 10.0:1 y el detector FID a 250 °C. Como gas de arrastre se utilizó helio con una entrada de presión de cabeza de 5.89 psi y un flujo inicial de 1.2 mL/min.

ANEXO B. CURVA DE CALIBRACIÓN FASE GASEOSA.

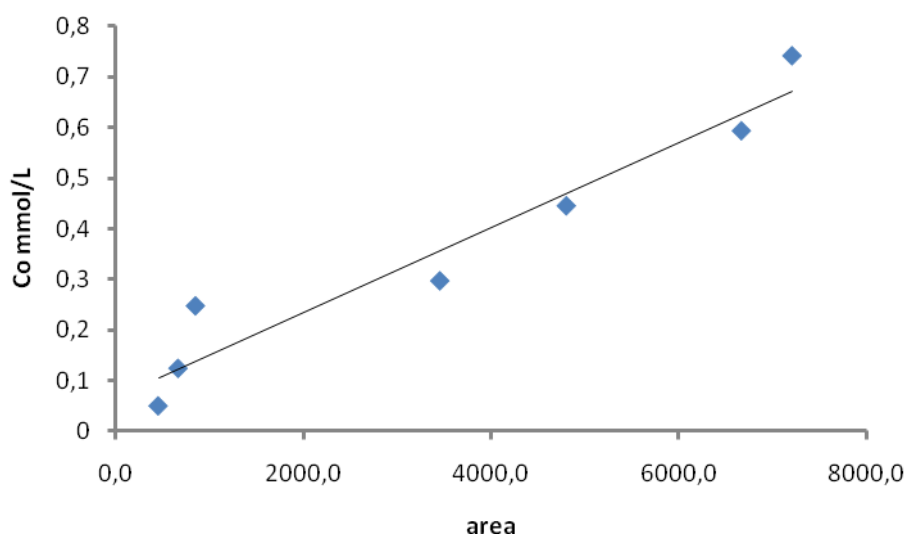
Se empleo una concentración conocida de metanol por litro de nitrógeno en una bolsa de Tedlar (Bolsas especiales para muestreos de gases con un volumen de 1 litro), variando la cantidad de metanol entre 10uL a 15 uL dentro de la bolsa tomando diferentes volúmenes e inyectándolos al cromatógrafo donde con la cantidad de volumen conocida en la bolsa se puede determinar la cantidad de metanol aplicada y determinar de esta forma la concentración de metanol por área reportada en el cromatógrafo.

Tabla 4. Concentración de metanol curva de calibración.

Area	Co mmol/mL
456,3	4,9376E-05
668,6	0,00012344
853,7	0,00024688

3458,0	0,00029625
4805,0	0,00044438
6671,0	0,00059251
7210,0	0,00074064

Figura 13. Curva de calibración gaseosa.



$$Y = 8 \times 10^{-5} X + 0.0672$$

$$R^2 = 0.9331$$

$$Y = \text{Concentración de metanol} \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$$

$$X = \text{area}$$

ANEXO C. CURVA CALIBRACIÓN FASE LÍQUIDA

La curva de calibración se realizó preparando soluciones a diferentes concentraciones conocidas dentro del rango de trabajo de azul de metileno para de esta forma leer la absorbancia de cada una, para evitar errores se realizó varias veces este procedimiento, la ecuación de esta recta $Y = mX+B$ donde Y es la concentración de solución y X es la absorbancia leída en el equipo, es la misma ley de Beer-Lambert

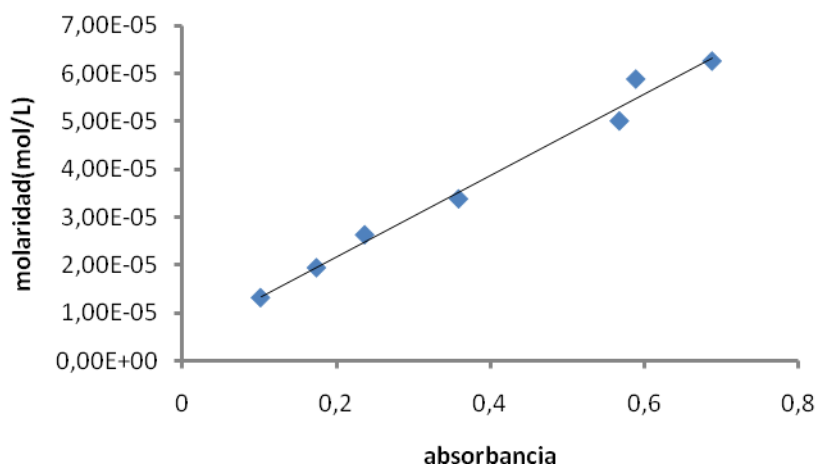
$$A = a * b * c$$

Siendo a una constante de proporcionalidad llamada absorptividad. La magnitud de a dependerá de las unidades empleadas para b y c.

Tabla 5. Concentraciones y absorbancias curva de calibración

Molaridad	Absorbancia
6,25684E-05	0,68757
5,88143E-05	0,58864
5,00547E-05	0,56727
3,3787E-05	0,35862
2,62787E-05	0,23674
1,93962E-05	0,1741
1,31394E-05	0,10154

Figura 14. Curva de calibración para la solución azul de metileno.



$$Y = 9 \times 10^{-5} X + 5 \times 10^{-6}$$

$$R^2 = 0.9873$$

$$Y = \text{Concentración de azul de metileno} \left(\frac{\text{mmol}}{\text{L}} \right)$$

$$X = \text{absorbancia}$$

Donde se toma la ecuación para calcular las concentraciones en los diferentes sistemas descritos anteriormente.

ANEXO D. CROMATOGRAMAS.

Figura 15. Cromatograma inicial.

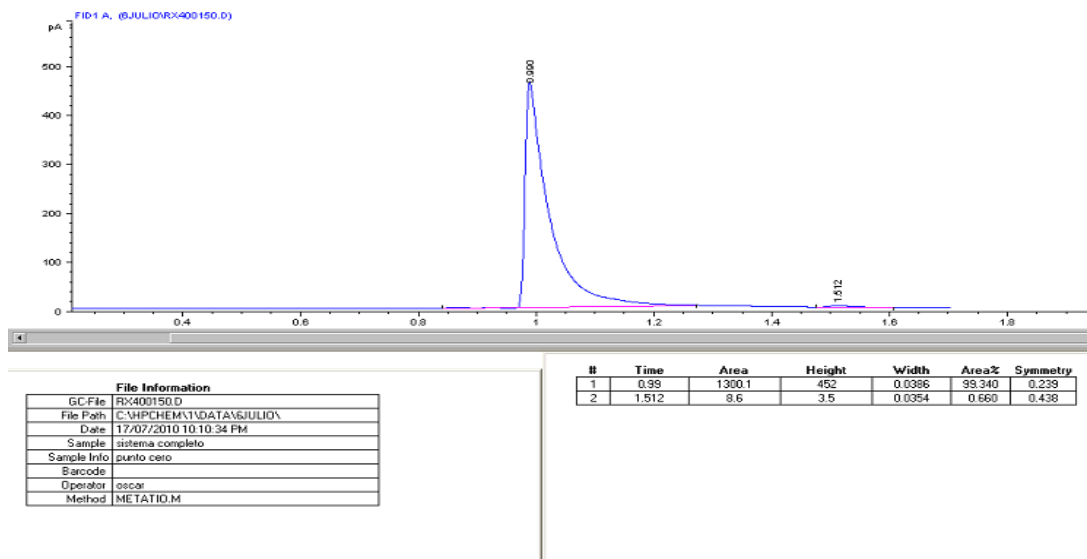


Figura 16. Cromatograma final.

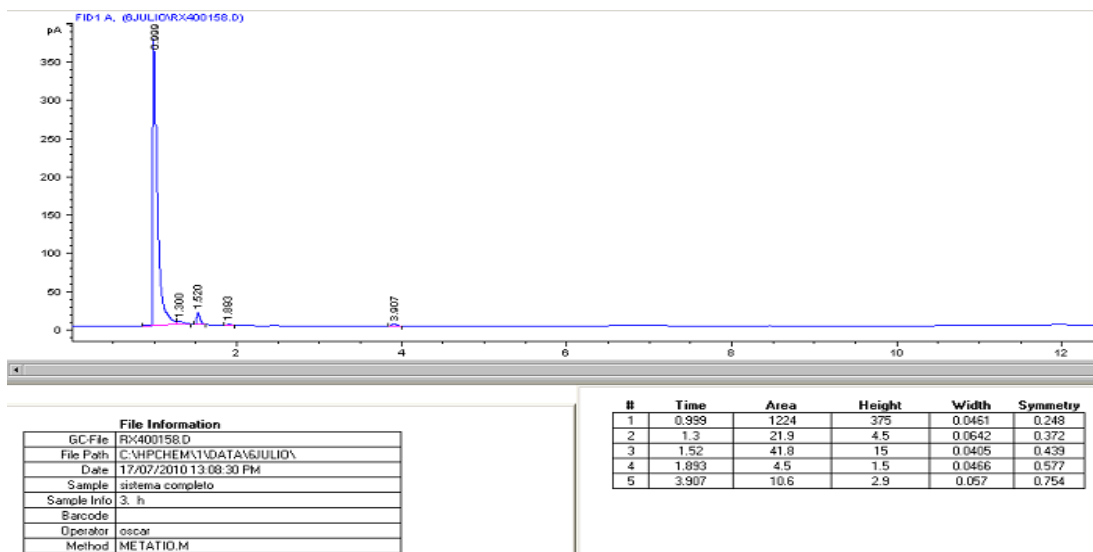


Figura 17. Cromatograma ácido fórmico.

