



---

**EVALUACIÓN DE LA ESTABILIDAD Y FOTOACTIVIDAD DE S-TiO<sub>2</sub>  
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**

**JUAN CARLOS CARDOZO GUALDRÓN**

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

**2016**



---

**EVALUACIÓN DE LA ESTABILIDAD Y FOTOACTIVIDAD DE S-TiO<sub>2</sub>  
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**

**JUAN CARLOS CARDOZO GUALDRÓN**

**Trabajo de investigación presentado como requisito para optar por el título  
de Magister en Ingeniería Química**

**Director:**

**Dr. JULIO ANDRÉS PEDRAZA AVELLA**

**Codirectora:**

**Dra. MARTHA EUGENIA NIÑO GÓMEZ**

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

**2016**



*A Dios, quién me fortaleció en los momentos difíciles e iluminó para llevar a buen término la investigación y en quién confío lo seguirá haciendo durante mi vida.*

*A mi madre, quién con sus consejos y apoyo me motivó constantemente; a mi padre, quién en situaciones complejas estuvo silenciosamente respaldándome; juntos son el motivo de los sacrificios hechos.*

***Juan Carlos Cardozo Gualdrón***

---

## AGRADECIMIENTOS

A mi director Dr. Julio Andrés Pedraza Avella por su voto de confianza para el desarrollo de la maestría y por la contribución a mi formación como investigador.

A mi codirectora Dra. Martha Eugenia Niño Gómez por su asesoría y palabras de apoyo y ánimo en momentos difíciles de la investigación.

A la Dra. Karen Esquivel Escalante por su acompañamiento y disposición durante la pasantía en la Universidad Autónoma Querétaro.

Al grupo de investigaciones GIMBA-UIS por haber puesto a disposición los equipos necesarios para el desarrollo de la investigación.

A Liliana Mendoza y Sandra García por su compañía, ánimo y colaboración en tanto estuviera a su alcance. Y a todos aquellos que me aportaron.

A Sthefanie, Mónica, Nohelio y Silvana por su aporte, compañía y buen ánimo en las actividades desarrolladas en el GIMBA-UIS.

A la UIS por la financiación del presente trabajo de investigación mediante el proyecto DIF 1320 titulado “Estudio de factibilidad técnica del tratamiento fotoelectrocatalítico de aguas de producción provenientes del recobro químico de petróleo”

A la Facultad de Ingenierías Físicoquímicas y a la Escuela de Ingeniería Química de la UIS por su colaboración económica para la participación en eventos académicos de carácter internacional.



# TABLA DE CONTENIDO

	<b>Pág.</b>
<b>INTRODUCCIÓN GENERAL</b>	19
OBJETIVO GENERAL	22
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	22
<b>REFERENCIAS</b>	23
<b>CAPÍTULO 1: ESTADO DEL ARTE</b>	26
1.1. FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA	26
1.2. PREPARACIÓN DE FOTOCATALIZADORES DOPADOS	27
1.3. SISTEMAS CON TiO <sub>2</sub> SOPORTADO	28
1.3.1. TIPOS DE SOPORTE	29
1.3.1.1. Mallas de acero inoxidable como soporte	31
1.3.2. MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DEL SOPORTE POR SANDBLASTING	31
1.3.3. TÉCNICAS DE DEPOSICIÓN EN FASE HÚMEDA DEL PRECURSOR DE TiO <sub>2</sub>	32
1.3.4. PROPIEDADES MECÁNICAS DEL TiO <sub>2</sub> SOPORTADO	34
1.3.4.1. <i>Pencil Scratch Test</i> y <i>Scotch Test</i>	35
1.4. FOTORREACTORES PARA TRATAMIENTO DE AGUAS POR PROCESOS FOTOCATALÍTICOS	36
1.4.1. FOTORREACTORES TUBULARES	38
<b>REFERENCIAS</b>	39

<b>CAPITULO 2: RECUBRIMIENTOS A PARTIR DE SUSPENSIÓN DE POLVOS DE S/TiO<sub>2</sub></b>	46
2.1. INTRODUCCIÓN	46
2.2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	47
2.2.1. PREPARACIÓN DE FOTOCATALIZADORES EN POLVO	47
2.2.2. SUSPENSIÓN DE LOS FOTOCATALIZADORES EN POLVO	48
2.2.3. FOTOCATALIZADORES SOPORTADOS SOBRE ACERO INOXIDABLE	48
2.2.3.1. Pretratamiento de las mallas de acero inoxidable AISI 304	48
2.2.3.2. Inmovilización de fotocatalizadores en polvo sobre las mallas expandidas de acero inoxidable AISI 304	49
2.2.4. EVALUACIÓN DE LA DUREZA Y LA ADHERENCIA DE LOS FOTOCATALIZADORES SOPORTADOS	50
2.2.5. EVALUACIÓN DE LA ESTABILIDAD DE LOS FOTOCATALIZADORES SOPORTADOS	50
2.2.6. CARACTERIZACIÓN DE LOS FOTOCATALIZADORES EN POLVO Y SOPORTADOS	51
2.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	53
2.3.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS FOTOCATALIZADORES EN POLVO	53
2.3.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS FOTOCATALIZADORES SOPORTADOS POR <i>DIP COATING</i> , <i>PAINT COATING</i> Y <i>SPRAY COATING</i>	55
2.3.3. PRUEBAS DE DUREZA Y ADHERENCIA	60
2.3.3.1. <i>Pencil Scratch Test</i>	60
2.3.3.2. <i>Scotch Test</i>	62
2.3.4. PRUEBAS DE ESTABILIDAD	65
2.3.4.1. Exposición a flujo continuo de agua	65
2.3.4.2. Degradación fotocatalítica con agitación magnética y burbujeo en un reactor <i>batch</i>	67
2.3.5. CONCLUSIONES	68
<b>REFERENCIAS</b>	69



<b>CAPÍTULO 3: RECUBRIMIENTOS DE S-TiO<sub>2</sub> VÍA SOL-GEL</b>	<b>72</b>
3.1. INTRODUCCIÓN	72
3.2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	73
3.2.1. SELECCIÓN DE LAS CONDICIONES DE PREPARACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS DE S-TiO <sub>2</sub> VÍA SOL-GEL	73
3.2.1.1. Preparación de un sol precursor de TiO <sub>2</sub>	73
3.2.1.2. Selección del porcentaje de dopaje con azufre	73
3.2.1.3. Preparación y evaluación preliminar de recubrimientos de S-TiO <sub>2</sub>	74
3.2.2. PREPARACIÓN DE RECUBRIMIENTOS DE S-TiO <sub>2</sub> VÍA SOL-GEL SOBRE MALLAS EXPANDIDAS DE ACERO INOXIDABLE	75
3.2.3. EVALUACIÓN DE LA DUREZA Y LA ADHERENCIA DE LOS RECUBRIMIENTOS DE S-TiO <sub>2</sub>	76
3.2.4. EVALUACIÓN DE LA ESTABILIDAD DE LOS RECUBRIMIENTOS DE S-TiO <sub>2</sub>	77
3.2.5. CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS DE S-TiO <sub>2</sub>	77
3.2.6. EVALUACIÓN DE LA FOTOACTIVIDAD DE LOS RECUBRIMIENTOS DE S-TiO <sub>2</sub> EN UN MICROFOTORREACTOR BATCH USANDO LUZ VISIBLE	78
3.2.6.1. Degradación fotocatalítica de naranja de metilo (NM)	78
3.2.6.2. Degradación fotocatalítica del surfactante aniónico Shell ENORDET O242	79
3.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	80
3.3.1. SELECCIÓN DE LAS CONDICIONES DE PREPARACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS DE S-TiO <sub>2</sub> VÍA SOL-GEL	80
3.3.1.1. Selección del porcentaje de dopaje con azufre	80
3.3.1.2. Preparación y evaluación preliminar de recubrimientos de S-TiO <sub>2</sub>	82
3.3.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS FOTOCATALIZADORES EN POLVO	82
3.3.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS PREPARADOS VÍA SOL-GEL <i>DIP COATING</i> , <i>PAINT COATING</i> Y <i>SPRAY COATING</i>	83
3.3.4. PRUEBAS DE DUREZA Y ADHERENCIA	90
3.3.4.1. <i>Pencil Scratch Test</i>	90
3.3.4.2. <i>Scotch Test</i>	92

3.3.5. PRUEBAS DE ESTABILIDAD	95
3.3.5.1. Exposición a flujo continuo de agua	95
3.3.5.2. Degradación fotocatalítica con agitación magnética y burbujeo en un microfotorreactor <i>batch</i>	99
3.3.6. EVALUACIÓN DE LA FOTOACTIVIDAD DE LOS RECUBRIMIENTOS DE S-TiO <sub>2</sub> EN UN MICROFOTORREACTOR <i>BATCH</i> USANDO LUZ VISIBLE	101
3.3.6.1. Degradación fotocatalítica de naranja de metilo (NM)	102
3.3.6.2. Degradación fotocatalítica del surfactante aniónico Shell ENORDET O242	105
3.4. CONCLUSIONES	108
<b>REFERENCIAS</b>	109
<b>CAPITULO 4: EVALUACIÓN DE LA FOTODEGRADACIÓN DEL SURFACTANTE ANIÓNICO SHELL ENORDET O242 EN UN FOTORREACTOR TUBULAR CON S-TiO<sub>2</sub> SOPORTADO Y LUZ VISIBLE</b>	113
4.1. INTRODUCCIÓN	113
4.2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	114
4.2.1. MONTAJE E IMPLEMENTACIÓN DEL FOTORREACTOR TUBULAR UIS-GIMBA 02	114
4.2.2. ADECUACIÓN DE LA MALLA PARA SU ENSAMBLE EN EL FOTORREACTOR UIS-GIMBA 02	116
4.2.3. RECUBRIMIENTOS DE S-TiO <sub>2</sub> SOBRE LOS CILINDROS DE MALLA	116
4.2.4. EVALUACIÓN DE LA FOTODEGRADACIÓN DEL SURFACTANTE ANIÓNICO SHELL ENORDET O242 CON RECUBRIMIENTOS DE S-TiO <sub>2</sub> Y LUZ VISIBLE EN EL FOTORREACTOR TUBULAR UIS-GIMBA 02	117
4.2.4.1. Diseño experimental	117
4.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	119



4.3.1. FOTORREACTOR TUBULAR UIS-GIMBA 02	119
4.3.2. EVALUACIÓN DE LA FOTODEGRADACIÓN DEL SURFACTANTE ANIÓNICO SHELL ENORDET O242 CON RECUBRIMIENTOS DE S-TiO <sub>2</sub> Y LUZ VISIBLE EN EL FOTORREACTOR TUBULAR UIS-GIMBA 02	121
4.3.3. ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LA FOTODEGRADACIÓN DEL SURFACTANTE ANIÓNICO SHELL ENORDET O242 CON RECUBRIMIENTOS DE S-TiO <sub>2</sub> Y LUZ VISIBLE	129
4.3.3.1. Análisis de superficie de respuesta	129
4.3.3.2. Regresión múltiple	130
4.3.3.3. Efectos principales en el porcentaje de fotodegradación	131
4.4. CONCLUSIONES	134
<b>REFERENCIAS</b>	135
<b>5. CONCLUSIONES GENERALES</b>	137
<b>6. RECOMENDACIONES</b>	138
<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	140
<b>ANEXOS</b>	162

---

## LISTA DE TABLAS

		Pág
<b>Tabla 1.</b>	<i>Band gap</i> , propiedades texturales y fase cristalina de los polvos TiO <sub>2</sub> MW y S/TiO <sub>2</sub> MW.	55
<b>Tabla 2.</b>	Factores y niveles del diseño experimental 3 <sup>k</sup> .	118
<b>Tabla 3.</b>	Matriz de experimentos para el diseño experimental 3 <sup>k</sup> .	118
<b>Tabla 4.</b>	Porcentajes de fotodegradación obtenidos en los experimentos.	121
<b>Tabla 5.</b>	Modelo matemático de regresión múltiple para los resultados de fotodegradación obtenidos al usar S TiO <sub>2</sub> soportado por dip coating y spray coating.	130
<b>Tabla 6.</b>	Resultados del análisis ANOVA.	131



## LISTA DE FIGURAS

	<b>Pág</b>
<b>Figura 1.</b> (1) Generación del par electrón-hueco, (2a) separación de cargas y migración a los sitios de reacción de la superficie ó (2b) recombinación, y (3) reacción química superficial sobre los sitios activos.	27
<b>Figura 2.</b> Esquema de preparación de recubrimientos por <i>dip coating</i> .	33
<b>Figura 3.</b> Esquema de preparación de recubrimientos por <i>spray coating</i> .	34
<b>Figura 4.</b> Fotorreactores tubulares para descontaminar y desinfectar agua (PSA).	38
<b>Figura 5.</b> Esquema del reactor tubular usado para la evaluación de la estabilidad.	51
<b>Figura 6.</b> Patrones de difracción XRD de polvo: (a) TiO <sub>2</sub> MW y (b) S/TiO <sub>2</sub> MW.	54
<b>Figura 7.</b> Micrografías a 4x de los recubrimientos tomadas en los nodos.	56
<b>Figura 8.</b> Mapeo SEM-EDS a 85x de los fotocatalizadores soportados.	57
<b>Figura 9.</b> Mapeo SEM-EDS a 2000x de los fotocatalizadores soportados.	59
<b>Figura 10.</b> Espectros EDS del S/TiO <sub>2</sub> MW soportado.	60
<b>Figura 11.</b> Micrografías ópticas a 4x de las muestras con S/TiO <sub>2</sub> MW soportado y sometidas al <i>Pencil Scratch Test</i> .	61
<b>Figura 12.</b> Resultado del <i>Scotch Test</i> sobre la malla sin recubrimiento.	62
<b>Figura 13.</b> Resultado del <i>Scotch Test</i> sobre los recubrimientos de TiO <sub>2</sub> MW, TiO <sub>2</sub> , S/TiO <sub>2</sub> MW y S/TiO <sub>2</sub> .	63
<b>Figura 14.</b> Resultado del <i>Scotch Test</i> sobre los recubrimientos de TiO <sub>2</sub> MW, TiO <sub>2</sub> , S/TiO <sub>2</sub> MW y S/TiO <sub>2</sub> después de las pruebas de flujo.	65
<b>Figura 15.</b> Resultado del <i>Scotch Test</i> sobre los recubrimientos de TiO <sub>2</sub> MW y S-TiO <sub>2</sub> MW después de la degradación fotocatalítica en un reactor <i>batch</i> .	67
<b>Figura 16.</b> Esquema del reactor tubular usado para la evaluación de la estabilidad.	77

<b>Figura 17.</b>	Esquema del microfotorreactor <i>batch</i> usado para las reacciones.	79
<b>Figura 18.</b>	Fotodegradación de NM en presencia de los fotocatalizadores en polvo usando luz visible.	81
<b>Figura 19.</b>	Patrones de difracción DRX de polvo: (a) TiO <sub>2</sub> y (b) S-TiO <sub>2</sub> .	83
<b>Figura 20.</b>	Micrografías a 4x de los recubrimientos tomadas en los nodos.	84
<b>Figura 21.</b>	Micrografías SEM a 200x de los recubrimientos.	85
<b>Figura 22.</b>	Micrografías SEM a 1000x de los recubrimientos.	86
<b>Figura 23.</b>	Espesores de los recubrimientos a partir de micrografías SEM a 2000x.	88
<b>Figura 24.</b>	Espectros EDS de recubrimientos de S-TiO <sub>2</sub> según las tonalidades identificadas.	89
<b>Figura 25.</b>	Micrografías ópticas a 4x de los recubrimientos preparados por <i>dip coating</i> y sometidos al <i>Pencil Scratch Test</i> .	91
<b>Figura 26.</b>	Micrografías ópticas a 4x de los recubrimientos preparados por <i>paint coating</i> y sometidos al <i>Pencil Scratch Test</i> .	91
<b>Figura 27.</b>	Micrografías ópticas a 4x de los recubrimientos preparados por <i>spray coating</i> y sometidos al <i>Pencil Scratch Test</i> .	91
<b>Figura 28.</b>	Resultado del <i>Scotch Test</i> sobre los recubrimientos preparados por <i>dip coating</i> .	93
<b>Figura 29.</b>	Resultado del <i>Scotch Test</i> sobre los recubrimientos preparados por <i>paint coating</i> .	93
<b>Figura 30.</b>	Resultado del <i>Scotch Test</i> sobre los recubrimientos preparados por <i>spray coating</i> .	93
<b>Figura 31.</b>	Resultado del <i>Scotch Test</i> sobre los recubrimientos preparados por <i>dip coating</i> y después de las pruebas de flujo.	95
<b>Figura 32.</b>	Resultado del <i>Scotch Test</i> sobre los recubrimientos preparados por <i>paint coating</i> y después de las pruebas de flujo.	96
<b>Figura 33.</b>	Resultado del <i>Scotch Test</i> sobre los recubrimientos preparados por <i>spray coating</i> y después de las pruebas de flujo.	96
<b>Figura 34.</b>	Micrografías SEM a 1000x de los recubrimientos expuestos al flujo.	97
<b>Figura 35.</b>	Espectros EDS de zonas con posible desprendimiento de S-TiO <sub>2</sub> .	98
<b>Figura 36.</b>	Resultado del <i>Scotch Test</i> sobre los recubrimientos preparados en malla con <i>sandblasting</i> después de la degradación	100



fotocatalítica en un reactor *batch* (tres reacciones).

<b>Figura 37.</b>	Micrografías SEM a 1000x de los recubrimientos sometidos a reacción.	101
<b>Figura 38.</b>	Fotodegradación de NM en <i>batch</i> al usar los diferentes recubrimientos.	102
<b>Figura 39.</b>	Peso de los recubrimientos en cada una de las etapas del experimento con NM.	103
<b>Figura 40.</b>	Fotodegradación de Shell ENORDET O242 en <i>batch</i> al usar los diferentes recubrimientos.	105
<b>Figura 41.</b>	Peso de los recubrimientos en cada una de las etapas del experimento con Shell ENORDET O242.	106
<b>Figura 42.</b>	(a) Plano del cabezal de entrada y (b) Plano del cabezal de salida para el fotorreactor tubular UIS-GIMBA 02.	115
<b>Figura 43.</b>	Esquema del fotorreactor tubular UIS-GIMBA 02.	116
<b>Figura 44.</b>	(a) Cabezal de entrada y (b) sistema de reacción.	119
<b>Figura 45.</b>	Malla con recubrimiento de S-TiO <sub>2</sub> ensamblada dentro del tubo de vidrio.	120
<b>Figura 46.</b>	Fotorreactor tubular UIS-GIMBA 02.	120
<b>Figura 47.</b>	Concentración relativa de ENORDET O242 a los diferentes caudales: (a) <i>dip coating</i> y (b) <i>spray coating</i> .	123
<b>Figura 48.</b>	Porcentaje de degradación de Shell ENORDET O242: (a) <i>dip coating</i> y (b) <i>spray coating</i> .	126
<b>Figura 49.</b>	Superficie de respuesta cuadrática estimada para los porcentajes de fotodegradación obtenidos al usar recubrimientos preparados por: (a) <i>dip coating</i> y (b) <i>spray coating</i> .	129
<b>Figura 50.</b>	Efectos principales sobre el porcentaje de fotodegradación.	132

---

## LISTA DE ANEXOS

	<b>Pág</b>
<b>Anexo A.</b> Fotografías de los recubrimientos preparados a partir de una suspensión de polvo sobre mallas expandidas de acero inoxidable AISI 304 (Colmallas IMT-10, <i>Cold Rolled</i> )	162
<b>Anexo B.</b> Método de Sustancias Activas al Azul de Metileno (SAAM)	163
<b>Anexo C.</b> Fotografías de los recubrimientos preparados vía sol-gel sobre mallas expandidas de acero inoxidable AISI 304 (Colmallas IMT-10, <i>Cold Rolled</i> )	166
<b>Anexo D.</b> Micrografías SEM a 200x de los recubrimientos de S-TiO <sub>2</sub> tomadas en los nodos de la malla	167



## RESUMEN

**TÍTULO: EVALUACIÓN DE LA ESTABILIDAD Y FOTOACTIVIDAD DE S-TiO<sub>2</sub> SOPORTADO SOBRE MALLAS METÁLICAS PARA LA DEGRADACIÓN DEL SURFACTANTE ANIÓNICO SHELL ENORDET O242 PRESENTE EN AGUAS DE PRODUCCIÓN DE PETRÓLEO UTILIZANDO UN REACTOR TUBULAR Y LUZ VISIBLE\***

**Autor:** CARDOZO GUALDRÓN, Juan Carlos\*\*

**Palabras clave:** Estabilidad de TiO<sub>2</sub> soportado, fotoactividad de TiO<sub>2</sub> soportado, suspensión de polvos, vía sol-gel, *dip coating*, *paint coating*, *spray coating*, Shell ENORDET O242, fotorreactor tubular.

### **Descripción:**

El tratamiento de aguas mediante TiO<sub>2</sub> soportado involucra la síntesis de recubrimientos en donde se considere su dureza, adherencia, estabilidad y fotoactividad. Estas características limitan su reutilización y dependen del tipo de soporte, precursor del fotocatalizador, método de deposición y tratamientos térmicos. En este trabajo de investigación, se obtuvieron recubrimientos a base de TiO<sub>2</sub>, ya sea mediante el uso de una suspensión de polvos prefabricados (S/TiO<sub>2</sub>) o vía sol-gel (S-TiO<sub>2</sub>). En ambos casos, las técnicas de deposición en fase húmeda de *dip coating*, *paint coating* y *spray coating* se aplicaron y mallas de acero inoxidable AISI 304 se usaron como soporte. La estabilidad y fotoactividad de los recubrimientos fueron evaluadas y la metodología de preparación que derivó en materiales con mejor dureza, adherencia, estabilidad y fotoactividad fue usada a mayor escala. El objetivo final fue evaluar la fotodegradación del surfactante Shell ENORDET O242 (usado en CHEOR) empleando S-TiO<sub>2</sub> soportado, luz visible y el fotorreactor tubular UIS-GIMBA 02.

La mejor metodología para la preparación de recubrimientos de S-TiO<sub>2</sub> fue la vía sol-gel porque se obtuvieron materiales homogéneos, gruesos y estables. Además, la rugosidad en la malla generada mediante el *sandblasting* permitió la preparación de recubrimientos sol-gel S-TiO<sub>2</sub> más homogéneos y estables. Por último, los experimentos usando el fotorreactor permitieron obtener porcentajes de fotodegradación del surfactante 32-11%. Esto es una evidencia de la posibilidad de tratamiento de surfactantes CHEOR mediante fotocátalisis.

---

\* Trabajo de investigación

\*\* Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, Escuela de Ingeniería Química, Director: PEDRAZA AVELLA, Julio Andrés, Codirectora: NIÑO GÓMEZ, Martha Eugenia

## ABSTRACT

**TITLE: EVALUATION OF STABILITY AND PHOTOACTIVITY OF S-TiO<sub>2</sub> SUPPORTED ON METAL MESHES FOR THE DEGRADATION OF ANIONIC SURFACTANT SHELL ENORDET O242 PRESENT IN OIL PRODUCED WATER USING A TUBULAR REACTOR AND VISIBLE LIGHT\***

**Author:** CARDOZO GUALDRÓN, Juan Carlos\*\*

**Keywords:** TiO<sub>2</sub> supported stability, TiO<sub>2</sub> supported photoactivity, powder suspension, via sol-gel, dip coating, paint coating, spray coating, Shell ENORDET O242, photoreactor tubular.

### **Description:**

Water treatment by TiO<sub>2</sub> supported involves the synthesizing of coatings in which its hardness, adhesion, stability and photoactivity should be considered. These features limit its reuse and depend on support type, photocatalyst precursor, deposition method and heat treatment. In this research, coatings based on TiO<sub>2</sub> were obtained, either by using a suspension of prefabricated powders (S/TiO<sub>2</sub>) or via sol-gel (S-TiO<sub>2</sub>). In both cases, the deposition techniques at phase wet of dip coating, spray coating and paint coating were applied and meshes stainless steel AISI 304 were used as support. Stability and photoactivity of the coatings were evaluated and the preparation methodology that led to materials with improved hardness, adhesion, stability and photoactivity was used on a larger scale. The ultimate goal was to evaluate photodegradation of surfactant Shell ENORDET O242 (used in CHEOR) employing S-TiO<sub>2</sub> supported, visible light and tubular photoreactor UIS-Gimba 02.

The best methodology for the S-TiO<sub>2</sub> coating preparation was the via sol-gel because homogeneous, thick and stable materials were obtained. In addition, the mesh roughness generated by sandblasting allowed the preparation of sol-gel S-TiO<sub>2</sub> coatings more homogeneous and stable. Finally, experiments using the photoreactor allowed obtaining surfactant photodegradation percentages between 32-11%. This is an evidence of treatment possibility of CHEOR surfactant by photocatalysis.

---

\* Research work

\*\* Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, Escuela de Ingeniería Química, Director: PEDRAZA AVELLA, Julio Andrés, Codirectora: NIÑO GÓMEZ, Martha Eugenia



---

# INTRODUCCIÓN GENERAL

Las actividades de exploración, explotación y extracción de petróleo tienen una marcada influencia sobre el desarrollo de la sociedad moderna y la dinámica de los mercados mundiales al contribuir con un 40% del total de la energía demandada [1]; y lo que sumado al aumento en el requerimiento de hidrocarburos y sus derivados [2-3] conducen a la implementación de procesos industriales capaces de abastecer crudo independientemente de las condiciones geológicas y la madurez de los pozos [4-5].

Convencionalmente, la extracción de petróleo involucra una primera etapa ó recobro primario, en donde el crudo junto al agua de formación fluyen hacia la superficie por el gradiente de presión *in situ* generado al perforar un yacimiento. En esta etapa se obtienen factores de recobro entre el 10-15%. A medida que la presión en el yacimiento disminuye la producción decae y es necesario inyectar agua o gas natural para mantener el gradiente de presión. Esta etapa se conoce como recobro secundario y alcanza factores de recobro entre 25-30% [6-7].

En el mejor de los casos, las primeras etapas logran factores de recobro no mayores al 40% debido a la formación de caminos preferenciales para el paso del fluido inyectado y al estancamiento de crudo por fuerzas viscosas y capilares [8-9]. Adicionalmente, el alza en los precios del crudo han propiciado el desarrollo de diversos métodos de recobro mejorado de petróleo (EOR, *Enhanced Oil Recovery*). Entre estos métodos se destacan los CHEOR (*Chemical Enhanced Oil Recovery*) que se basan en la adición de álcalis, surfactantes y polímeros (APS) al agua de inyección en formulaciones tendientes a reducir la tensión superficial crudo/agua y mejorar el barrido [10-12].

El corazón de las formulaciones ASP son los surfactantes siendo los de tipo aniónico los de mayor aplicación debido a que son resistentes a la retención, ya sea por adsorción, precipitación o filtración, y resultan económicos [10]. Estos compuestos reducen la tensión interfacial agua/crudo en órdenes de hasta  $1 \times 10^{-3}$  dina/cm<sup>2</sup> lo cual permite la movilización de glóbulos discontinuos de petróleo para formar bancos de crudo [11-15].

No obstante, el agua de producción con surfactante asociada a la extracción de petróleo requiere de especial atención a su descarga en cuerpos hídricos debido a la formación de espuma que dificulta la dilución del oxígeno atmosférico y afecta los procesos biológicos de los ecosistemas acuáticos [16]. Basta con concentraciones de surfactantes del orden de 1-3 mg/L para formar espuma.

En promedio, por cada barril de petróleo se obtienen como mínimo tres barriles de agua [17] y según la Sociedad Internacional de Ingenieros de Petróleo de EE.UU. [18] se requiere una inversión mayor a los USD 40 mil millones para su tratamiento y manejo. Además, su disposición final constituye una problemática ambiental [19-20].

La degradación de surfactantes y compuestos orgánicos recalcitrantes presentes en el agua de producción como benceno, tolueno, fenoles, n-alcanos, hidrocarburos aromáticos entre otros [21-23], es difícil a través de procesos convencionales de tratamiento de aguas [19,24]. Además, la presencia de aniones como  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^{3-}$  dificultan aún más su tratamiento

En este sentido, resulta importante la implementación de alternativas de tratamiento de aguas de producción de petróleo en busca de adecuadas prácticas ambientales y/o posibilitar su uso, ya sea durante las mismas operaciones del campo petrolero [25-26], o en otros usos locales como por ejemplo, en la agricultura o acuicultura [17,27].



En las últimas décadas han cobrado importancia los procesos de oxidación avanzada (AOP, *Advanced Oxidation Processes*) por su capacidad de tratar aguas con compuestos difícilmente biodegradables y con baja concentración [28-30]. Entre estos procesos, la fotocatalisis heterogénea se basa en la irradiación de un óxido semiconductor (por ejemplo,  $\text{TiO}_2$ ) para formar pares electrón-hueco promotores de radicales hidroxilo con una fuerte capacidad oxidante [29,31-32].

El  $\text{TiO}_2$  puede usarse en suspensión aunque son necesarias etapas de filtración y reacondicionamiento del fotocatalizador que elevan costos de operación. Sin embargo, para evitar tales inconvenientes el  $\text{TiO}_2$  puede soportarse a modo de recubrimientos sobre diversos materiales, según la aplicación [33-35].

En los últimos años, la comunidad científica ha aumentado sus esfuerzos hacia la síntesis de recubrimientos con mayor dureza, adherencia y estabilidad, capaces de soportar la abrasión y erosión causada por el flujo continuo del agua; y hacia el dopaje del  $\text{TiO}_2$  para aumentar la absorción de fotones en la región visible del espectro electromagnético [36-40]. Adicionalmente, la evaluación de reactores que permitan la implementación de los procesos fotocatalíticos a gran escala merece especial atención [41-43].

En el presente trabajo de investigación se evaluó la estabilidad y fotoactividad de S- $\text{TiO}_2$  soportado mediante suspensión de polvos prefabricados o vía sol-gel. En cada uno de los casos se estudiaron las técnicas de deposición en fase húmeda de *dip coating*, *paint coating* y *spray coating* usando malla de acero inoxidable AISI 304 pretratada con la técnica de *sandblasting* como soporte. La metodología de preparación que derivó en S- $\text{TiO}_2$  soportado con mayor dureza, adherencia, estabilidad y fotoactividad fue usada a mayor escala para evaluar la fotodegradación del surfactante aniónico ENORDET O242 [14] presente en aguas de producción de petróleo, empleando el fotorreactor tubular UIS-GIMBA 02 y luz visible.

## OBJETIVO GENERAL

Desarrollar una metodología para la preparación de recubrimientos de S-TiO<sub>2</sub> estables y fotoactivos sobre mallas de acero inoxidable para la fotodegradación del surfactante aniónico Shell ENORDET O242, presente en aguas de producción de petróleo provenientes del recobro químico, empleando un fotorreactor tubular

## OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Estimar la factibilidad de utilizar mallas metálicas expandidas como soporte para los recubrimientos de S-TiO<sub>2</sub>; así como el efecto del pretratamiento de la superficie del soporte por la técnica de *sandblasting*.

Evaluar la dureza y la adherencia de los recubrimientos de S-TiO<sub>2</sub> preparados sobre mallas metálicas y por las técnicas de *dip coating*, *paint coating* y *spray coating*.

Evaluar la estabilidad de los recubrimientos de S-TiO<sub>2</sub> soportados sobre mallas metálica al ser sometidos a condiciones de flujo continuo de agua.

Evaluar la fotoactividad de los recubrimientos de S-TiO<sub>2</sub> soportados sobre mallas metálica en la fotodegradación del surfactante aniónico Shell ENORDET O242 en un fotorreactor tubular.



## REFERENCIAS

- [1]. Nabzar, L., Duplan, L.J. (2011). Water in fuel production Oil production and refining. Panorama 2011. IFP Energies nouvelles, Francia, 10 p.
- [2]. Diya'uddeen, BH., Wan Daud, WMA., Abdul Aziz, AR. (2011). Treatment technologies for petroleum refinery effluents: A review. Process Safety and Environmental Protection, 89, 95-105.
- [3]. Marcilly, C. (2003). Present status and future trends in catalysis for refining and petrochemicals. Journal of Catalysis, 216, 47-62.
- [4]. Khatib, Z., Verbeek, P. (2002). Water to Value - Produced water management for sustainable field development of mature and green fields. Society of Petroleum Engineers, SPE-73853-MS, 1-4.
- [5]. Roach, RW., Carr, RS., Howard, CL., Cain, B. (1992). An assessment of produced water impacts at two sites in the galveston bay system. Environmental Institute of Houston Annual Report, 38 p.
- [6]. Olajire, AA. (2014). Review of ASP EOR (alkaline surfactant polymer enhanced oil recovery) technology in the petroleum industry: Prospects and challenges. Energy, 77, 963-982.
- [7]. Chen, HL., Lucas, LR., Nogaret, LAD., Yang, HD., Kenyon, DE. (2000). Laboratory monitoring of surfactant imbibition using computerized tomography. Society of Petroleum Engineers, SPE-59006-MS, 1-14.
- [8]. Golabi, E., Azad, FS., Ayatollahi, SS., Hosseini, SN., Dastanian, M. (2012). Experimental study of anionic and cationic surfactants effects on reduce of IFT and wettability alteration in carbonate rock. International Journal of Scientific & Engineering Research, 3(7), 1-8.
- [9]. Doshier, TM., Wise, FA. (1976). Enhanced Crude Oil Recovery Potential-An Estimate. Society of Petroleum Engineers, SPE-5800-PA, 28 (5), 1-12.
- [10]. Sheng, JJ. Modern Chemical Enhanced Oil Recovery: Theory and Practice. Cap 13 Alkaline-Surfactant-Polymer. Flooding Gulf Professional Publishing 1<sup>Ed</sup> (2011) 648 p
- [11]. Somasundaran, P., Zhang, L. (2006). Adsorption of surfactants on minerals for wettability control in improved oil recovery processes. Journal of Petroleum Science and Engineering, 52, 198-212.
- [12]. Salager, JL. Recuperación mejorada del petróleo. Cuaderno FIRP S357-C. (2005). Universidad de los Andes, Mérida, Venezuela, 35 p.
- [13]. Liu, ZY., Li, ZQ., Song, XW., Zhang, JC., Zhang, L., Zhang, L., Zhao, S. (2014). Dynamic interfacial tensions of binary nonionic-anionic and nonionic surfactant mixtures at water-alkane interfaces. Fuel, 135, 91-98.
- [14]. Shell Chemicals. (2013). Surfactantes ENORDET para recuperación mejorada de petróleo 12 p.
- [15]. Yu, L., Evje, S., Kleppe, H., Karstad, T., Fjelde, I., Skjaeveland, SM. (2009). Spontaneous imbibition of seawater into preferentially oil-wet chalk cores - Experiments and simulations. Journal of Petroleum Science and Engineering, 66, 171-179.
- [16]. Cserhádi, T., Forgács, E., Oros, G. (2002). Biological activity and environmental impact of anionic surfactants. Environment International, 28, 337-348.

- [17]. Arnold, R., Burnett, DB., Elphick, J., Feeley, TJ., Galbrun, M., Hightower, M., Jiang, Z., Khan, M., Lavery, M., Luffery, F., Verbeek, P. (2004). Manejo de la producción de agua: de residuo a recurso. *Oilfield Review* (Schlumberger), 30-45.
- [18]. Society of Petroleum Engineers. Challenges in reusing produced water. (2011). En línea disponible en: <http://www.spe.org/industry/challenges-in-reusing-produced-water.php>
- [19]. Ahmadun, FR., Pendashteh, A., Chuah Abdullah, L., Awang Biak, DR., Siavash Madaeni, S., Zainal Abidin, Z. (2009). Review of technologies for oil and gas produced water treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 170, 530-551.
- [20]. Reynolds, RR., Kiker, RD. (2003). Produced water and associated Issues. A Manual for the Independent Operator. Oklahoma Geological Survey, 3, 56 p.
- [21]. Neff, JM. (2002). Bioaccumulation in marine organisms: Effect of contaminants from oil well produced water. Elsevier Science, 472 p.
- [22]. Ekins, P., Vanner, R., Firebrace, J. (2007). Zero emissions of oil in water from offshore oil and gas installations: economic and environmental implications. *Journal of Cleaner Production*, 15, 1302-1315.
- [23]. Faksness, LG., Grini, PG., Daling, PS. (2004). Partitioning of semi-soluble organic compounds between the water phase and oil droplets in produced water. *Marine Pollution Bulletin*, 48, 731-742.
- [24]. Martínez-Huitle, CA., Chianca de Moura, D., Ribeiro da Silva, D. (2014). Applicability of electrochemical oxidation process to the treatment of petrochemical effluents. *Chemical Engineering Transactions*, 41, 373-378.
- [25]. Sims, JJ., Puckorius, PR. (1995). A Practical guide to water recycle reuse. *NACE International*, 484, 1-2.
- [26]. Veil, JA., Puder, MG., Elcock, D., Redweik, RJ. (2004). A white paper describing produced water from production of crude oil, natural gas, and coal bed methane. Argonne National Laboratory Estados Unidos, 79 p.
- [27]. Holliday, GH. (2007). A need for converting produced waters to useable waters. Society of Petroleum Engineers, SPE-105094-MS, 1-5.
- [28]. Zhang, N., Ma, B., Li, J., Zhang Z. (2013). Factors affecting formation of chemical by-products during ballast water treatment based on an advanced oxidation process. *Chemical Engineering Journal*, 231, 427-433.
- [29]. Augugliaro, V., Loddo, V., Pagliaro, M., Palmisano, G., Palmisano, L. Clean by Light Irradiation Practical Applications of Supported TiO<sub>2</sub>. RSC publishing (2010) 267 p.
- [30]. Fernández-Alba, AR., Letón-García, P., Rosal-García, R., Dorado-Valiño, M., Villar-Fernández, S. Tratamientos avanzados de aguas residuales industriales. Informe de vigilancia tecnológica. Universidad de Alcalá del Círculo de Innovación en Tecnologías Medioambientales y Energía (CITME) (2006) 137 p.
- [31]. Angelo, J., Andrade, L., Madeira, L., Mendes, A. (2013). Review: An overview of photocatalysis phenomena applied to NO<sub>x</sub> abatement. *Journal of Environmental Management*, 129, 522-539.
- [32]. Fujishima, A., Rao, T., Tryk, D. (2000). Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 1, 1-21.
- [33]. Mascolo G., Comparelli, R., Curri, ML., Lovecchio, G., Lopez, A., Agostino, A. (2007). Photocatalytic degradation of methyl red by TiO<sub>2</sub>: Comparison of the efficiency of immobilized nanoparticles versus conventional suspended catalyst. *Journal of Hazardous Materials*, 142, 130-137.



- [34]. Gummy, D., Rincón, AG., Hajdu, R., Pulgarin, C. (2006). Solar photocatalysis for detoxification and disinfection of water: Different types of suspended and fixed TiO<sub>2</sub> catalysts study. *Solar Energy*, 80, 1376-1381.
- [35]. Gelover, S., Mondragón, P., Jimenez, A. (2004). Titanium dioxide sol-gel deposited over glass and its application as a photocatalyst for water decontamination. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 165, 241-246.
- [36]. Espino-Estévez, MR., Fernández-Rodríguez, C., González-Díaz, OM., Navío, JA., Fernández-Hevia, D., Doña-Rodríguez, JM. (2015). Enhancement of stability and photoactivity of TiO<sub>2</sub> coatings on annular glass reactors to remove emerging pollutants from waters. *Chemical Engineering Journal*, 279, 488-497.
- [37]. Chen, Y., Dionysiou, DD. (2006). Effect of calcination temperature on the photocatalytic activity and adhesion of TiO<sub>2</sub> films prepared by the P-25 powder-modified sol-gel method. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 244, 73-82.
- [38]. Lopez, L., Daoud, WA., Dutta, D., Panther, BC., Turney TW. (2013). Effect of substrate on surface morphology and photocatalysis of large-scale TiO<sub>2</sub> films. *Applied Surface Science*, 265, 162-168.
- [39]. Portela, R. Eliminación fotocatalítica de H<sub>2</sub>S en aire mediante TiO<sub>2</sub> soportado sobre sustratos transparentes en el UV-A (Dir. Sánchez, B., Tutor. Méndez, R.). Tesis (Doctorado en Ingeniería Química) (2008) Universidad de Santiago de Compostela, Santiago de Compostela, España.
- [40]. Ma, Y., Qiu, JB., Cao, Ya., Guan, ZS., Yao, JN. (2001). Photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> films grown on different substrates. *Chemosphere*, 44, 1087-1092.
- [41]. Natarajan, K., Natarajan, TS., Bajaj, HC., Tayade, RJ. (2011). Photocatalytic reactor based on UV-LED/TiO<sub>2</sub> coated quartz tube for degradation of dyes. *Chemical Engineering Journal*, 178, 40-49.
- [42]. Cernigoj, U., Stangar, L., Trebse, P. (2007). Evaluation of a novel Carberry type photoreactor for the degradation of organic pollutants in water. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 188, 169-176.
- [43]. Horikoshi, S., Watanabe, N., Onishi, H., Hidaka, H., Serpone, N. (2002). Photodecomposition of a nonylphenol polyethoxylate surfactant in a cylindrical photoreactor with TiO<sub>2</sub> immobilized fiberglass cloth. *Applied Catalysis B: Environmental*, 37, 117-129.

---

# CAPITULO 1

## ***ESTADO DEL ARTE***

### **1.1. FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA**

La fotocatalisis heterogénea se fundamenta en la irradiación con luz UV-Vis de un fotocatalizador (semiconductor de tipo calcogenuro: óxidos o sulfuros) para la generación de especies que propician reacciones redox sobre un amplio número de sustancias contaminantes [1-3]. Además, puede ser un proceso ambientalmente amigable y económicamente viable al aprovechar la luz solar [4].

El uso generalizado de  $\text{TiO}_2$  como fotocatalizador se debe a su alto poder oxidante, bajo costo, baja toxicidad, alta estabilidad química y baja selectividad [5-8]. También la regeneración del  $\text{TiO}_2$  se puede lograr mediante tratamientos térmicos y químicos que posibilitan su reutilización durante un mayor número de ciclos [9-12].

El  $\text{TiO}_2$  existe naturalmente en las formas cristalinas de rutilo, anatasa y broquita y aunque se prefiere el uso de la fase anatasa por su mayor densidad de sitios activos y su facilidad de obtención a temperaturas menores a  $500^\circ\text{C}$ , algunos trabajos han indicado los beneficios de la mezcla de fases [13-14].

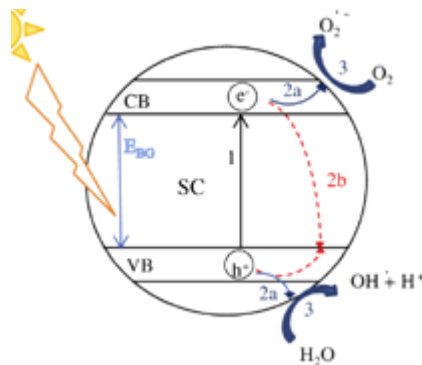
La capacidad del  $\text{TiO}_2$  de absorber radiación con determinadas longitudes de onda está relacionada con su valor de *band gap*. En el caso de la fase cristalina anatasa se requieren fotones con una energía mayor o igual a 3,2 eV correspondiente a radiación UV ó longitudes de onda menores a 380 nm [15-16].



Infortunadamente, tan sólo entre un 4-5% de la radiación solar que llega a la superficie terrestre cuenta con tal longitud de onda [17-18].

Una vez absorbida la radiación con la longitud de onda adecuada, los electrones de valencia adquieren la energía para dar un salto energético hacia la banda de conducción y así generar los pares electrón-hueco ( $e_{BC}^- - h_{BV}^+$ ). Estas especies migran hacia la superficie del fotocatalizador para llevar a cabo reacciones en fase adsorbida o se recombinan y limitan la reacción. En medio acuoso, los fotoelectrones pueden reaccionar con el oxígeno disuelto y los fotohuecos con el agua para formar los radicales superóxido ( $O_2^{\circ-}$ ) e hidroxilo ( $HO^\circ$ ), respectivamente (Figura 1) [19-20]; estos últimos hacen posible los AOP [8,21].

**Figura 1.** (1) Generación del par electrón-hueco, (2a) separación de cargas y migración a los sitios de reacción de la superficie ó (2b) recombinación, y (3) reacción química superficial sobre los sitios activos. Fuente: Angelo (2013) [1].



## 1.2. PREPARACIÓN DE FOTOCATALIZADORES DOPADOS

Con el fin de extender la respuesta fotocatalítica del  $TiO_2$  a la región visible ( $\lambda > 400$  nm) y aprovechar una mayor parte del espectro solar, este puede ser modificado con la inclusión de elementos químicos. Se ha estudiado el dopaje con

elementos metálicos como Fe [22-23], Ni, Mn [24], Ag [25], Cr [26], entre otros [27-28] que substituyen al  $Ti^{+4}$  de la red cristalina del  $TiO_2$  (dopaje catiónico).

Se ha determinado que en algunos casos el uso de cationes metálicos promueve la formación de centros de recombinación y genera mayor inestabilidad térmica en el fotocatalizador. Por lo tanto, se han investigado elementos no metálicos como N [29-31], F [32], C [33-34], S [35-39] y P [40], en donde la substitución ocurre en las vacancias del oxígeno (dopaje aniónico). Los anteriores estudios han determinado que el uso de aniones como agente dopante resulta en materiales más eficientes [41-42] y en el caso del S, también se ha podido obtener un dopaje catiónico bajo condiciones ricas en O [37-38].

La preparación del  $TiO_2$  dopado puede realizarse a partir de la precipitación controlada en la hidrólisis de un precursor de titanio [23,35,43], el método sol-gel para la formación de una red polimérica de titanio [22,44-45], el método de microemulsión inversa [46] o la síntesis solvotermal [47-49].

Recientemente, el uso de microondas para asistir la síntesis del  $TiO_2$  ha permitido obtener nanomateriales con forma controlada y tamaño determinado [35,50-51]. Además, permite reducir los tiempos de reacción por varios órdenes de magnitud debido a una mayor velocidad de calentamiento en comparación con los métodos convencionales [52-53]. Por ejemplo, *Corradi et al.* [51] obtuvieron tiempos de preparación de una suspensión de nanopartículas de  $TiO_2$  asistida por microondas entre 5 min y 1 h mientras que para la síntesis hidrotermal fueron necesarias 32 h.

### 1.3. SISTEMAS CON $TiO_2$ SOPORTADO

El manejo de suspensiones de  $TiO_2$  en sistemas de flujo continuo aumenta los requerimientos de capital y los gastos de funcionamiento en una planta. Por lo



cual, resulta poco factible económicamente el proceso y dificulta su escalamiento [54-55]. Como alternativa, se ha ensayado el uso de  $\text{TiO}_2$  soportado sobre distintos materiales [2-4,7]. No obstante, la implementación de esta tecnología depende de las propiedades mecánicas y fotocatalíticas que se logren con los recubrimientos.

El método de preparación de recubrimientos o películas de  $\text{TiO}_2$  depende en gran medida de las características del soporte elegido. Es fundamental tener una superficie libre de impurezas y especies cargadas que obstaculicen una adecuada interacción entre el recubrimiento y el soporte [56]. Esta limpieza puede realizarse mediante ultrasonido en agua destilada o desionizada aunque este método no es aplicable cuando se cuenta con soportes de gran tamaño. En estos casos, se recomienda el cepillado o el pulido del material [2,56-57].

### 1.3.1. TIPOS DE SOPORTE

A la hora de seleccionar el material de soporte se deben considerar características como bajo costo, peso, facilidad de irradiar la mayor parte de su superficie, resistencia química a las condiciones de preparación de los recubrimientos y al medio de reacción, buena adherencia del fotocatalizador, resistencia a la oxidación y resistencia mecánica ante condiciones de flujo [58].

Diversos materiales de soporte se han estudiado de acuerdo a la aplicación final y entre los que se destacan el vidrio [4,59-61], el cuarzo [1,15], los polímeros [62-64] y los metales [57,65-66], entre otros [58]. Sin embargo, la mayoría de estudios han sido realizados a escala de laboratorio y aún es objeto de estudio la idoneidad de uso a mayor escala [67].

El uso de vidrio como soporte resulta favorable por su transparencia en el aprovechamiento de la radiación aunque su uso se ha descartado en algunas

ocasiones debido a que las presiones generadas dentro de los reactores pueden romper el material [58].

El cuarzo como material de soporte de  $\text{TiO}_2$  presenta mejores propiedades ópticas que el vidrio pero en el persisten problemas de resistencia mecánica y su costo es más elevado [1].

Las matrices poliméricas son favorables por ser traslúcidas pero presentan desventajas como: una débil adherencia del fotocatalizador, el proceso de calcinación para la obtención de la fase cristalina del  $\text{TiO}_2$  puede destruir el soporte por la alta sensibilidad térmica ya que no se pueden aplicar temperaturas mayores a  $200^\circ\text{C}$  y finalmente, la transparencia y el recubrimiento se ven afectados por la oxidación del mismo polímero en el proceso fotocatalítico [2,64].

Los soportes metálicos resultan interesantes por su bajo costo y peso, resistencia y facilidad de generar distintas configuraciones para su uso dentro de los fotorreactores. Algunos metales pueden inducir cierta actividad catalítica en un medio acuoso, disminuir la fotocorrosión y pueden ser usados por largos períodos sin señales de deterioro en sus propiedades [68]. Además, se les puede aplicar un potencial eléctrico para su evaluación en fotoelectrocatalisis lo que aumentaría el número de aplicaciones [15,18,69].

Para tratamiento de aguas, el acero inoxidable es una buena opción por su resistencia a la oxidación en medio acuoso [60,70-71]. Se debe tener en cuenta que los elementos químicos de esta aleación pueden difundirse hacia el  $\text{TiO}_2$  durante el proceso de calcinación, perjudicando [72] ó beneficiando [73] la respuesta fotocatalítica.

Una mención aparte merece la contribución de la geometría de los soportes sobre la actividad catalítica así como el tamaño, área superficial, fases cristalinas, estructura y volumen de poro del  $\text{TiO}_2$  [62,68].



### 1.3.1.1. Mallas de acero inoxidable como soporte

Las mallas de acero inoxidable brindan ventajas como resistencia a la corrosión, facilidad de obtener diferentes configuraciones de acuerdo al fotoreactor a usar, posibilidad de aplicar distintos tratamientos superficiales para aumentar su rugosidad o área específica, permitir el paso de la luz y actuar como promotoras de turbulencia favoreciendo la fluidodinámica del proceso [74].

Una ventaja adicional, es la posibilidad de la regeneración de las películas sin cambios significativos en las propiedades ópticas, mecánicas y fotocatalíticas mediante tratamientos térmicos lo cual permite que sean reutilizadas [9].

Distintos autores han estudiado el uso de mallas metálicas como soporte de  $\text{TiO}_2$  en procesos fotoelectrocatalíticos pero dentro de la literatura revisada pocos son los reportes sobre su uso en aplicaciones fotocatalíticas [75-76].

### 1.3.2. MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DEL SOPORTE POR *SANDBLASTING*

El aumento de la rugosidad del soporte puede mejorar la adherencia de los recubrimientos al crearles puntos de anclaje, aumentar el área superficial del soporte y mejorar su mojabilidad por el incremento en la capacidad de retención de la fase húmeda precursora de  $\text{TiO}_2$ . Existen métodos físicos (cepillado, lijado, *sandblasting*) y químicos (decapado, hidroxilación) para tal fin y su adecuada aplicación ayudaría en la preparación de películas más estables [67,77].

En términos prácticos, la técnica de *sandblasting* ofrece ventajas en aplicaciones a gran escala y consiste en la acción abrasiva de material particulado expulsado a alta presión y aunque su nombre denota el uso de arena, el término se refiere a todo procedimiento abrasivo. El resultado puede ser un acabado rugoso superficial por la deformación plástica asociada al impacto de las partículas usadas [78].

Dentro de los abrasivos usados en el *sandblasting* se encuentran: plástico termoestable, arena silica, granalla de acero, perla de vidrio y óxido de aluminio. Este último ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) es muy común por su costo, por su capacidad de reutilización, por su dureza (está dentro de 10-13 en la escala de *mosh*) y por ser un material en la mayoría de los casos inerte [78]. Además, la dureza del material abrasivo elegido puede generar desde la limpieza de la superficie, la impresión de un perfil ó hasta la remoción de la capa protectora en el caso del acero.

Las características superficiales generadas sobre el soporte dependen en gran medida del tamaño del material abrasivo empleado [77]. Se dividen según el número de *grit*, *grit* pequeños pueden afectar profundamente el soporte y pueden dejarlo expuesto a la corrosión, *grit* medios remueven óxidos y *grit* grandes producen perfiles superficiales y son adecuados para materiales de poco calibre.

### 1.3.3. TÉCNICAS DE DEPOSICIÓN EN FASE HÚMEDA DEL PRECURSOR DE $\text{TiO}_2$

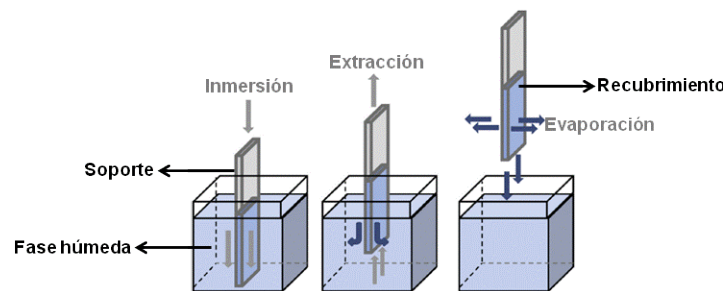
El tipo y las dimensiones del soporte delimitan las metodologías disponibles para la inmovilización del fotocatalizador. Para la preparación de  $\text{TiO}_2$  soportado en prototipos o a nivel industrial se recomiendan los métodos conocidos como tecnologías de recubrimientos en húmedo (WCT, *Wet Coating Technologies*) por su versatilidad y facilidad de aplicación. El principio básico de las WTC es la deposición de una fase húmeda precursora del  $\text{TiO}_2$  sobre un soporte y a través de pasos posteriores como el secado y la calcinación, se obtiene el  $\text{TiO}_2$  soportado [2,56].

Dentro de las técnicas WCT se encuentran el *dip coating* [15,79-81], el *paint coating* [1,82-83], el *spray coating* [57,60,66,84], el *flow coating* [2] y el *spin coating* [85-86]. El uso de una técnica específica dependerá del soporte seleccionado y los requerimientos de reactivos.



La técnica de *dip coating* es de uso generalizado y consiste en sumergir el material de soporte en la fase húmeda controlando el tiempo de inmersión y la velocidad de extracción (Figura 2). Una vez extraído el soporte de la fase húmeda, la evaporación del agua y del solvente se da a bajas temperaturas durante el secado y según sea el caso, la estructura cristalina del  $\text{TiO}_2$  se obtiene en la calcinación. Los espesores obtenidos van desde el orden de los nm hasta las  $\mu\text{m}$  y se pueden recubrir varias caras del soporte en un mismo ciclo de deposición con una buena adherencia y homogeneidad de los recubrimientos [15,80-81].

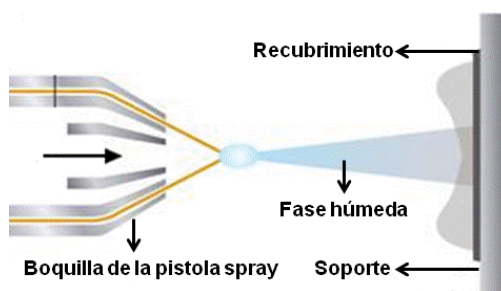
**Figura 2.** Esquema de preparación de recubrimientos por *dip coating*. Fuente: Angelo (2013) [1].



Cuando se aplica manualmente la fase húmeda mediante rodillos, brochas, paletas o pinceles sobre el soporte a modo de pintura, la técnica se denomina *paint coating* [65,83,87] y según el espesor deseado el proceso se repite cuantas veces sea necesario. Su fácil aplicación, bajo costo y uso en superficies de gran tamaño y en estructuras al aire libre la hacen atractiva comercialmente [1,82].

En la técnica de *spray coating*, la fase húmeda es rociada sobre el soporte a una determinada presión y distancia (Figura 3) [84,88]. Es un método económico, no requiere de grandes volúmenes de la fase húmeda, de fácil aplicación lo que hace posible su estandarización para procesos en continuo y cuenta con numerables variantes técnicas [57,89]. Esta técnica se ha aplicado exitosamente en edificaciones, suelos y cerámica y aunque los recubrimientos están al aire libre, su adherencia y fotoactividad se mantiene [66,90].

**Figura 3.** Esquema de preparación de recubrimientos por *spray coating*.



En la técnica de *flow coating*, la fase húmeda es puesta en contacto con el soporte inclinado y por la acción de la gravedad el líquido se desliza sobre la superficie del soporte pero se requiere de la preparación de grandes cantidades de la fase húmeda [2]. Por último, en el *spin coating* unas gotas de la fase húmeda son puestas sobre el soporte y mediante el movimiento giratorio se logra la obtención del recubrimiento [85-86].

#### 1.3.4. PROPIEDADES MECÁNICAS DEL TiO<sub>2</sub> SOPORTADO

La aplicación del TiO<sub>2</sub> soportado en superficies autolimpiantes [2], anticorrosivas [91] ó depuración de efluentes [2,92] requiere tener en cuenta su dureza, adherencia y resistencia a la abrasión y al ambiente [72,93]. Es decir, bajo condiciones reales de operación la estabilidad del TiO<sub>2</sub> es tan importante como su fotoactividad [94]. Si las propiedades mecánicas no son las adecuadas el recubrimiento se desprende y por lo tanto el proceso fotocatalítico con TiO<sub>2</sub> soportado carece de sentido [95].

La dureza de los recubrimientos está relacionada con las fuerzas de cohesión al interior de los mismos. Pueden influir variables como el tipo de soporte, los reactivos usados en la fase húmeda y el tratamiento térmico aplicado para obtener el TiO<sub>2</sub>.



La adherencia del  $\text{TiO}_2$  depende del tipo y la limpieza del soporte, las condiciones de deposición, las características físicoquímica de la fase húmeda, la temperatura del soporte al momento de la deposición y el espesor de la película. Esta propiedad se debilita por condiciones normales de uso y más aún por condiciones exteriores como humedad o abrasión.

Para mejorar la adherencia del  $\text{TiO}_2$  a soportes metálicos es necesario desengrasar y lavar la superficie usando reactivos y ultrasonido que ayuden a eliminar compuestos orgánicos, óxidos metálicos, hidróxidos y carburos [96]. Adicionalmente, modificar la superficie del soporte puede resultar favorable [67,77].

No obstante, son pocos los trabajos que se han dedicado al estudio del efecto del método de deposición en fase húmeda sobre la estabilidad mecánica de los recubrimientos en procesos con flujo de agua [94].

#### **1.3.4.1. *Pencil Scratch Test y Scotch Test***

Es posible estimar la dureza y adherencia de los recubrimientos usando métodos mecánicos en los cuales se aplican esfuerzos o cargas para generar su desprendimiento [97]. Estos métodos resultan muy útiles para explorar la influencia de las variables de preparación y las condiciones de operación a los que se someten los recubrimientos [96].

Uno de los métodos estándar para la determinación de la dureza es el *Pencil Scratch Test*, detallado en la norma ASTM D3363-00 [98] e ISO 15184:2012 [99]. Es análogo a la determinación de la dureza por la escala de *mosh* y consiste en rayar el recubrimiento a un ángulo de  $45^\circ$  con lápices de diferente dureza (8B, 7B, 6B, 5B, 4B, 3B, 2B, B, HB, F, H, 2H, 3H, 4H, 5H, 6H, 7H, 8H y 9H) y observar en un microscopio óptico si existe un patrón de rayado o hubo desprendimiento [93,100].

Por otra parte, uno de los métodos estándar para evaluar la adherencia es el *Scotch Test* basado en la norma ASTM D3359-09 que permite realizar una evaluación cualitativa del grado de adhesión de los recubrimientos [101]. El método consiste en poner en contacto una cinta adhesiva (marca *Scotch*) bajo presión con el recubrimiento, posteriormente retirarla y observar si se presenta desprendimiento del material soportado.

#### **1.4. FOTORREACTORES PARA TRATAMIENTO DE AGUAS POR PROCESOS FOTOCATALÍTICOS**

En términos prácticos la necesidad de recuperar y reutilizar el  $\text{TiO}_2$  cuando se usan sistemas en suspensión a gran escala limita la utilización de  $\text{TiO}_2$  en polvo [54-55]. Soportar el fotocatalizador permite evitar tales inconvenientes aunque se deben tener en cuenta las propiedades mecánicas de los recubrimientos en procesos con flujo continuo [2-4,7]. Adicionalmente, aprovechar la luz solar constituye un reto para el diseño, la construcción y la implementación de los fotorreactores. El objetivo final es la aplicación de procesos fotocatalíticos que se caractericen por la estabilidad del recubrimiento, la eficiente exposición del  $\text{TiO}_2$  a la luz y la capacidad de tratar grandes volúmenes de agua [102-103].

En el diseño de fotorreactores solares se deben considerar [104-105]:

- La distribución del fotocatalizador y el contaminante en el medio acuoso para favorecer la interacción entre el  $\text{TiO}_2$ , el contaminante y la radiación
- La transferencia de masa hacia y desde la superficie del catalizador
- La cinética de la reacción de fotodegradación
- La intensidad de la radiación
- La relación costo/beneficio
- La posibilidad del escalamiento



Los fotorreactores que emplean materiales soportados se pueden clasificar según la capacidad, la fuente de luz y la configuración en que se dispone el fotocatalizador. En cuanto a la capacidad del fotorreactor, *Lazar et al.* [106] los divide en reactores a escala laboratorio donde el volumen del efluente a tratar es menor a 1 L y en reactores a escala piloto donde se manejan volúmenes mayores a 5 L.

En cuanto a la fuente de luz, en los fotorreactores se puede usar luz artificial (UV-Vis) y solar. En aplicaciones con luz artificial, la fuente de radiación puede ubicarse tanto dentro como fuera del fotorreactor. Cuando se trabaja con  $\text{TiO}_2$  bastan lámparas UV pero surgen problemas como el sobrecalentamiento, baja eficiencia fotónica, mayor recambio de las unidades por su menor tiempo de vida y mayor afectación ambiental después de su uso por tener mercurio [102]. Es por esto que se recomienda el uso de lámparas de luz visible siempre y cuando se sintetice  $\text{TiO}_2$  dopado. La obtención de fotoactividad bajo luz visible permite proponer además el uso de la radiación solar [8,17,36-38].

Entre las configuraciones en que se dispone el fotocatalizador soportado se destacan por su mayor uso los reactores de fibra óptica [107], placas planas o corrugadas [108-109], tubulares [110] y lecho fijo [111]. Dentro de los fotorreactores antes mencionados, configuraciones distintas a la tubular se encuentran en desventaja durante el escalamiento a nivel industrial puesto que las unidades diseñadas deben soportar altas presiones si se piensa en el bombeo de grandes volúmenes de agua [109].

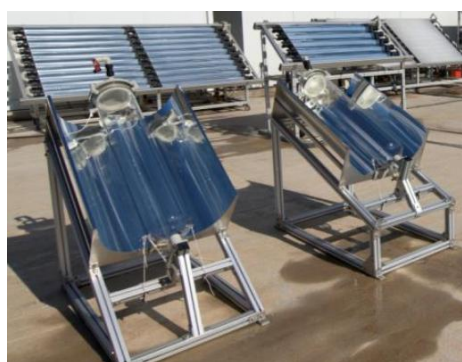
No obstante, los autores destacan la necesidad de continuar en la búsqueda de sistemas en continuo más eficientes que deriven en la posibilidad de comercializar esta tecnología [103].

### 1.4.1. FOTORREACTORES TUBULARES

Los fotorreactores tubulares brindan un mayor número de posibilidades técnicas tales como el tipo de material del reactor y del soporte, el volumen de efluente a tratar y una mayor resistencia. Además, dentro del fotorreactor pueden haber tres configuraciones distintas para el fotocatalizador soportado, ya sea, como lecho fijo sobre esferas o anillos [95,105], sobre la pared del reactor [94], o instalado en un soporte fijo al interior del reactor.

En la actualidad, la Plataforma Solar de Almería (PSA) en España es un claro ejemplo del tratamiento solar de aguas mediante procesos fotoquímicos y fotocatalíticos en suspensión usando reactores tubulares acoplados a sistemas colectores de radiación (Figura 4) [112]. Los avances durante las últimas décadas han llevado a la PSA a ser modelo en la implementación de estas nuevas tecnologías. El uso de fotorreactores tubulares le ha permitido irradiar una mayor superficie del fotocatalizador y tratar agua de una manera continua. Cabe señalar que en todos los casos, es necesaria la recirculación del efluente para alcanzar una parcial o completa mineralización de los contaminantes.

**Figura 4.** Fotorreactores tubulares para descontaminar y desinfectar agua (PSA).



A pesar de lo anterior, existen pocos reportes sobre la implementación de fotorreactores con  $\text{TiO}_2$  soportado a escala banco o piloto para procesos de tratamiento de aguas.



## REFERENCIAS

- [1]. Angelo, J., Andrade, L., Madeira, L., Mendes, A. (2013). Review: An overview of photocatalysis phenomena applied to NO<sub>x</sub> abatement. *Journal of Environmental Management*, 129, 522-539.
- [2]. Augugliaro, V., Loddo, V., Pagliaro, M., Palmisano, G., Palmisano, L. Clean by light irradiation practical applications of supported TiO<sub>2</sub>. RSC publishing, (2010) 267 p.
- [3]. Fujishima, A., Rao, T., Tryk, D. (2000). Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 1, 1-21.
- [4]. Ling, CM., Mohamed, AR., Bhatia, S. (2004). Performance of photocatalytic reactors using immobilized TiO<sub>2</sub> film for the degradation of phenol and methylene blue dye present in water stream. *Chemosphere*, 57, 547-554.
- [5]. Wang, H., Chu, J., Ou, H., Zhao, R., Han, J. (2009). Analysis of TiO<sub>2</sub> photocatalysis in a pulsed discharge system for phenol degradation. *Journal of Electrostatics*, 67, 886-889.
- [6]. Malato, S., Fernandez, P., Maldonado, M., Blanco, J., Gernjak, W. (2009). Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today*, 147, 1-59.
- [7]. Mascolo, G., Comparelli, R., Curri, M., Lovecchio, A., Agostino, A. (2007). Photocatalytic degradation of methyl red by TiO<sub>2</sub>: Comparison of the efficiency of immobilized nanoparticles versus conventional suspended catalyst. *Journal of Hazardous Materials*, 142, 130-137.
- [8]. Justicia, I., Vázquez, L., Santiso, J., Ordejón, P., Battiston, G., Gerbasi, R., Figueras, A. (2005). Self-doped titanium oxide thin films for efficient visible light photocatalysis. An example: Nonylphenol photodegradation. *Sensor and Actuators B*, 109, 52-56.
- [9]. Miranda-García, N., Suárez, S., Maldonado, MI., Malato, S., Sánchez, B. (2014). Regeneration approaches for TiO<sub>2</sub> immobilized photocatalyst used in the elimination of emerging contaminants in water. *Catalysis Today*, 230, 27-34.
- [10]. Carneiro, JT., Moulijn, JA., Mul, G. (2010). Photocatalytic oxidation of cyclohexane by titanium dioxide: Catalyst deactivation and regeneration. *Journal of Catalysis*, 273, 199-210.
- [11]. Sun, RD, Nakajima, A., Watanabe, T., Hashimoto, K. (2003). Decomposition of gas-phase octamethyltrisiloxane on TiO<sub>2</sub> thin film photocatalysts-catalytic activity, deactivation, and regeneration. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 154, 203-209.
- [12]. Cao, L., Gao, Z., Suib, SL., Obee, TN., Hay, SO., Freihaut, JD. (2000). Photocatalytic oxidation of toluene on nanoscale TiO<sub>2</sub> catalysts: studies of deactivation and regeneration. *Journal of Catalysis*, 196, 253-261.
- [13]. Bellardita, M., Di Paola, A., Palmisano, L., Parrino, F., Buscarino, G., Amadelli, R. (2011). Preparation and photoactivity of samarium loaded anatase, brookite and rutile catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 104, 291-299.
- [14]. Zhang, J., Yan, S., Fu, L., Wang, F., Yuan, M., Luo, G., Xu, Q., Wang, X., Li, C. (2011). Photocatalytic degradation of rhodamine B on anatase, rutile, and brookite TiO<sub>2</sub>. *Chinese Journal of Catalysis*, 32, 983-991.
- [15]. Daghrir, R., Drogui, P., Robert, D. (2012). Photoelectrocatalytic technologies for environmental applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 238, 41-52.
- [16]. Zaleska, A. (2008). Doped-TiO<sub>2</sub>: A Review. *Recent Patents on Engineering*, 2, 157-164.

- [17]. Pelaez, M., Nolan, NT., Pillai, SC., Seery, MK., Falaras, P., Kontos, AG., Dunlop, PSM., Hamilton, JJJ., Byrne, JA., O'Shea, K., Entezari, MH., Dionysiou, DD. (2012). A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. *Applied Catalysis B: Environmental*, 125, 331-349.
- [18]. Fernandez-Ibañez, P., Malato, S., Enea, O. (1999). Photoelectrochemical reactors for the solar descontamination of water. *Catalysis Today*, 54, 329-339.
- [19]. Qu, X., Alvarez, PJJ., Li, Q. (2013). Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment. *Water Research*, 47, 3931-3946.
- [20]. Hoffmann, MR., Martin, ST., Choi, W., Bahnemann, DW. (1995). Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chemical Reviews*, 95 (1), 69-96.
- [21]. Macwan, DP., Dave, PN., Chaturvedi, S. (2011). A review on nano-TiO<sub>2</sub> sol-gel type syntheses and its applications. *Journal of Materials Science*, 46, 3669-3686.
- [22]. Khaleel, A. (2009). Sol-gel synthesis, characterization, and catalytic activity of Fe(III) titanates. *Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 346, 130-137.
- [23]. Tong, T., Zhang, J., Tian, B., Chen, F., He, D. (2008). Preparation of Fe<sup>3+</sup>-doped TiO<sub>2</sub> catalysts by controlled hydrolysis of titanium alkoxide and study on their photocatalytic activity for methyl orange degradation. *Journal of Hazardous Material*, 155, 572-579.
- [24]. Chen, J., Yao, M., Wang, X. (2008). Investigation of transition metal ion doping behaviors on TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research*, 10, 163-171.
- [25]. Arabatzis, IM., Stergiopoulos, T., Bernard, MC., Labou, D., Neophytides, SG., Falaras, P. (2003). Silver-modified titanium dioxide thin films for efficient photodegradation of methyl orange. *Applied Catalysis B: Environmental*, 42, 187-201.
- [26]. Anpo M. (2000). Use of visible light. Second-generation titanium oxide photocatalysts prepared by the application of an advanced metal ion-implantation method. *Pure and Applied Chemistry*, 72 (9), 1787-1792.
- [27]. Akpan, UG., Hameed, BH. (2010). The advancements in sol-gel method of doped-TiO<sub>2</sub> photocatalysts. *Applied Catalysis A: General*, 375, 1-11.
- [28]. Pedraza-Avella, JA. Oxidación fotocatalítica de cianuro con nanopartículas de óxido de titanio (IV) dopado con metales de transición sintetizadas por el método sol-gel. (Dir. Páez-Mozo, EA., Gómez-Romero, JR., Martínez-Ortega, F.). Tesis (Doctorado en Química). (2009). Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.
- [29]. Carreño-Lizcano, MI. Desarrollo de películas de N-TiO<sub>2</sub>/OGr soportadas en acero inoxidable y su caracterización fotoelectroquímica en la oxidación de fenol bajo luz visible. (Dir. Niño-Gómez, ME., Pedraza-Avella, JA). Trabajo de investigación (Maestría en Ingeniería Química). (2009). Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.
- [30]. García-Buitrago, SM. Estudio de la factibilidad de un proceso fotoelectroquímico para la reducción de mercurio y la oxidación de cianuro en efluentes provenientes de la minería del oro. (Dir. Pedraza-Avella, JA., Codir. Niño-Gomez, ME.). Trabajo de investigación (Maestría en Ingeniería Química). (2014). Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.
- [31]. Yu, H., Zheng, X., Yin, Z., Tao, F., Fang, B., Hou, K. (2007). Preparation of nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticle catalyst and its catalytic activity under visible light. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 15 (6), 802-807.
- [32]. Ho, W., Yu, JC., Lee, S. (2006). Synthesis of hierarchical nanoporous F-doped TiO<sub>2</sub> spheres with visible light photocatalytic activity. *Chemical Communications*, 10, 1115-1117.



- [33]. Li, Y., Hwang, DS., Lee, NH., Kim, SJ. (2005). Synthesis and characterization of carbon-doped titania as an artificial solar light sensitive photocatalyst. *Chemical Physics Letters*, 404, 25-29.
- [34]. Sakthivel, S., Kisch, H. (2003). Daylight photocatalysis by carbon-modified titanium dioxide. *Angewandte Chemie International Edition*, 42, 4908-4911.
- [35]. Esquivel, K., Nava, R., Zamudio-Méndez, A., Vega, M., Jaime-Acuña, OE., Escobar-Alarcón, L., Peralta-Hernández, JM., Pawelec, B., Fierro, JLG. (2013). Microwave-assisted synthesis of (S) Fe/TiO<sub>2</sub> systems: Effect of synthesis conditions and dopant concentration on photoactivity. *Applied Catalysis B: Environmental*, 140-141, 213-224.
- [36]. Menéndez-Flores, VM., Bahnemann, DW., Ohno, T. (2011). Visible light photocatalytic activities of S-doped TiO<sub>2</sub>-Fe<sup>3+</sup> in aqueous and gas phase. *Applied Catalysis B: Environmental*, 103, 99-108.
- [37]. Szatmáry, L., Bakardjieva, S., Subrt, J., Bezdicka, P., Jirkovský, J., Bastl, Z., Brezová, V., Korenko, M. (2011). Sulphur doped nanoparticles of TiO<sub>2</sub>. *Catalysis Today*, 161, 23-28.
- [38]. Ohno, T., Akiyoshi, M., Umebayashi, T., Asai, K., Mitsui, T., Matsumura, M. (2004). Preparation of S-doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts and their photocatalytic activities under visible light. *Applied Catalysis A –General*, 265, 115-121.
- [39]. Umebayashi, T., Yamaki, T., Itoh, H., Asai, K. (2002). Band gap narrowing of titanium dioxide by sulfur doping. *Applied Physics Letters*, 81, 454-456.
- [40]. Korosi L, Dékány I. (2006). Preparation and investigation of structural and photocatalytic properties of phosphate modified titanium dioxide. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 280, 146-154.
- [41]. Ni, M., Leung MKH, Leung DYC, Sumathy, K. (2007). A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO<sub>2</sub> for hydrogen production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11, 401-425.
- [42]. Choi, W., Termin, A., Hoffmann, MR. (1994). The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO<sub>2</sub>: correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics. *The Journal of Physical Chemistry*, 98 (51), 13669-13679.
- [43]. Addamo, M., Augugliaro, V., Di Paola, A., García-López, E., Loddo, V., Marci, G., Palmisano, L. (2005). Preparation and photoactivity of nanostructured TiO<sub>2</sub> particles obtained by hydrolysis of TiCl<sub>4</sub>. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 265, 23-31.
- [44]. Rojas, M. Diseño y síntesis de materiales “a medida” mediante el método sol-gel. Librería UNED (2012) 187 p.
- [45]. Crisan, M., Braileanu, A., Raileanu, M., Zaharescu, M., Crisan, D., Dragan, N., Anastasescu, M., Ianculescu, A., Nitoi, I., Marinescu, VE., Hodoroagea, SM. (2008). Sol-gel S-doped TiO<sub>2</sub> materials for environmental protection. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354, 705-711.
- [46]. Sui, X., Chu, Y., Xing, S., Yu, M., Liu, C. (2004). Self-organization of spherical PANI/TiO<sub>2</sub> nanocomposites in reverse micelles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 251, 103-107.
- [47]. Chen, X. (2009). Titanium dioxide nanomaterials and their energy applications. *Chinese Journal of Catalysis*, 30 (8), 839-851.
- [48]. Kim, SC., Moon, BK., Park, JH., Chung, ST., Son, SM. (2003). Synthesis of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> in toluene by a solvothermal route. *Journal of Crystal Growth*, 254, 405-410.
- [49]. Feng, S., XU, R. (2001). New materials in hydrothermal synthesis. *Accounts of Chemical Research*, 34 (3), 239-247.

- [50]. Huang, CH., Yang, YT., Doong, RA. (2011). Microwave-assisted hydrothermal synthesis of mesoporous anatase TiO<sub>2</sub> via sol-gel process for dye-sensitized solar cells. *Microporous and Mesoporous Materials*, 142, 473-480.
- [51]. Corradi, AB., Bondioli, F., Focher, B., Ferrari, AM., Grippo, C., Mariani, E., Villa, C. (2005). Conventional and microwave-hydrothermal synthesis of TiO<sub>2</sub> nanopowders. *Journal of the American Ceramic Society*, 88, 2639-2641.
- [52]. Ou, HH., Lo, SL., Liao, CH. (2011). N-doped TiO<sub>2</sub> prepared from microwave-assisted titanate nanotubes (Na<sub>x</sub>H<sub>2-x</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>): The effect of microwave irradiation during TNT synthesis on the visible light photoactivity of N-doped TiO<sub>2</sub>. *Journal of Physical Chemistry C*, 115 (10), 4000-4007.
- [53]. Marcasuzaa, P., Reynaud, S., Grassl, B., Preud'homme, H., Desbrieres, J., Trchova, M., Donard, OFX. (2011). Microwave synthesis: An alternative approach to synthesize conducting end-capped polymers. *Polymer*, 52, 33-39.
- [54]. Gummy, D., Rincón, AG., Hajdu, R., Pulgarin, C. (2006). Solar photocatalysis for detoxification and disinfection of water: Different types of suspended and fixed TiO<sub>2</sub> catalysts study. *Solar Energy*, 80, 1376-1381.
- [55]. Pozzo, RL., Baltanás, MA., Cassano, AE. (1997). Supported titanium oxide as photocatalyst in water decontamination: State of the art. *Catalysis Today*, 39, 219-231.
- [56]. Aegerter, MA., Menning, M. Sol-gel technologies for glass producers and users. Kluwer Academic Publishers. (2004). 493 p.
- [57]. Mohseni, E., Zalnezhad, E., Bushroa, AR. (2014). Comparative investigation on the adhesion of hydroxyapatite coating on Ti-6Al-4V implant: A review paper. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 48, 238-257.
- [58]. Portela, R. Eliminación fotocatalítica de H<sub>2</sub>S en aire mediante TiO<sub>2</sub> soportado sobre sustratos transparentes en el UV-A (Dir. Sánchez, B., Tutor. Méndez, R.). Tesis (Doctorado en Ingeniería Química). (2008). Universidad de Santiago de Compostela, Santiago de Compostela, España.
- [59]. Khalilian, H., Behpour, M., Atouf, V., Hosseini, SN. (2015). Immobilization of S, N-codoped TiO<sub>2</sub> nanoparticles on glass beads for photocatalytic degradation of methyl orange by fixed bed photoreactor under visible and sunlight irradiation. *Solar Energy*, 112, 239-245.
- [60]. Bannier, E., Darut, G., Sánchez, E., Denoirjean, A., Bordes, MC., Salvador, MD., Rayón, E., Ageorges, H. (2011). Microstructure and photocatalytic activity of suspension plasma sprayed TiO<sub>2</sub> coatings on steel and glass substrates. *Surface & Coatings Technology*, 206, 378-386.
- [61]. Strataki, N., Bekiari, V., Lianos, P. (2007). Study of the conditions affecting dye adsorption on titania films and of their effect on dye photodegradation rates. *Journal of Hazardous Materials*, 146, 514-519.
- [62]. Nakata, K., Fujishima, A. (2012). TiO<sub>2</sub> photocatalysis: Design and applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 13, 169-189.
- [63]. Herbig, B., Lobmann, P. (2004). TiO<sub>2</sub> photocatalysts deposited on fiber substrates by liquid phase deposition. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 163, 359-365.
- [64]. Sánchez, B., Coronado, JM., Candal, R., Portela, R., Tejedor, I., Anderson, MA., Tompkins, D., Lee, T. (2006). Preparation of TiO<sub>2</sub> coatings on PET monoliths for the photocatalytic elimination of trichloroethylene in the gas phase. *Applied Catalysis B: Environmental*, 66, 295-301.
- [65]. Mozia, S., Brozek, P., Przepiórski, J., Tryba, B., Morawski, AW. (2012). Immobilized TiO<sub>2</sub> for phenol degradation in a pilot-scale photocatalytic reactor. *Journal of Nanomaterials*, 1-10.
- [66]. Uzunova-Bujnova, M., Todorovska, R., Milanova, M., Kralchevska, R., Todorovsky, D. (2009). On the spray-drying deposition of TiO<sub>2</sub> photocatalytic films. *Applied Surface Science*, 256, 830-837.



- [67]. Lopez, L., Daoud, WA., Dutta, D., Panther, BC., Turney TW. (2013). Effect of substrate on surface morphology and photocatalysis of large-scale TiO<sub>2</sub> films. *Applied Surface Science*, 265, 162-168.
- [68]. Bagheri, S., Muhd Julkapli N., Bee Abd Hamid, S. (2014). Review article Titanium dioxide as a catalyst support in heterogeneous catalysis. *The Scientific World Journal*, 1-21.
- [69]. Butterfield, IM., Christensen, PA., Hamnett, A., Shaw, KE., Walker, GM., Walker, SA., Howarth, CR. (1997). Applied studies on immobilized titanium dioxide films as catalysts for the photoelectrochemical detoxification of water. *Journal of Applied Electrochemistry*, 27, 385-395.
- [70]. Straka, L., Kawakami, H., Romu, J., Ilola, R., Mahlberg, R., Heikkila, M., Hanninen, H. (2009). Effect of substrate deformation on functional properties of atomic-layer-deposited TiO<sub>2</sub> coatings on stainless steel. *Thin solid films*, 517, 3797-3805.
- [71]. Chen, Y., Dionysiou, DD. (2006). TiO<sub>2</sub> photocatalytic films on stainless steel: The role of Degussa P-25 in modified sol-gel methods. *Applied Catalysis B: Environmental*, 62, 255-264.
- [72]. Chen, Y., Dionysiou, DD. (2006). Effect of calcination temperature on the photocatalytic activity and adhesion of TiO<sub>2</sub> films prepared by the P-25 powder-modified sol-gel method. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 244, 73-82.
- [73]. Zhu, Y., Zhang, L., Wang, L., Fu, Y., Cao, L. (2001). The preparation and chemical structure of TiO<sub>2</sub> film photocatalysts supported on stainless steel substrates via the sol-gel method. *Journal of Materials Chemistry*, 11, 1864-1868.
- [74]. Mahmodi, G., Sharifnia, S., Rahimpour, F., Hosseini, SN. (2013). Photocatalytic conversion of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> using ZnO coated mesh: Effect of operational parameters and optimization. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 111, 31-40.
- [75]. Bestetti, M., Sacco, D., Brunella, MF., Franz, S., Amadelli, R., Samiolo, L. (2010). Photocatalytic degradation activity of titanium dioxide sol-gel coatings on stainless steel wire meshes. *Materials Chemistry and Physics*, 124, 1225-1231.
- [76]. Shang, J., Li, W., Zhu, Y. (2003). Structure and photocatalytic characteristics of TiO<sub>2</sub> film photocatalyst coated on stainless steel webnet. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 202, 187-195.
- [77]. Schwankl, M., Kellner, R., Singer, RF., Körner, C. (2013). The influence of sandblasting on the morphology of electroless deposited zinc layers on aluminum sheets. *Applied Surface Science*, 283, 202-208.
- [78]. Balza, JC., Zujur, D., Gil, L., Subero, R., Dominguez, E., Delvasto, P., Alvarez, J. Sandblasting as a surface modification technique on titanium alloys for biomedical applications: abrasive particle behavior. *Third Congress on Materials Science and Engineering (CNCIM-Mexico2012) IOP Publishing* 45. (2013). 1-5.
- [79]. Rubio, D., Casanueva, JF., Nebot, E. (2013). Improving UV seawater disinfection with immobilized TiO<sub>2</sub>: Study of the viability of photocatalysis (UV<sub>254</sub>/TiO<sub>2</sub>) as seawater disinfection technology. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 271, 16-23.
- [80]. Moon, BH., Sung, YM., Han, CH. (2013). Titanium oxide films prepared by sputtering, sol-gel and dip-coating methods for photovoltaic application. *Energy Procedia*, 34, 589-596.
- [81]. Morales, ER., Mathews, NR., Reyes-Coronado, D., Magaña, CR., Acosta, DR., Alonso-Nunez, G., Martinez, OS., Mathew, X. (2012). Physical properties of the CNT:TiO<sub>2</sub> thin films prepared by sol-gel dip coating. *Solar Energy*, 86, 1037-1044.
- [82]. Maggos, Th., Bartzis, JG., Liakou, M., Gobin, C. (2007). Photocatalytic degradation of NO<sub>x</sub> gases using TiO<sub>2</sub>-containing paint: A real scale study. *Journal of Hazardous Materials*, 146, 668-673.

- [83]. Subrahmanyam, M., Boule, P., Durga-Kumari, V., Naveen-Kumar, D., Sancelme, M., Rachel, A. (2008). Pumice stone supported titanium dioxide for removal of pathogen in drinking water and recalcitrant in wastewater. *Solar Energy*, 82, 1099-1106.
- [84]. Berger-Keller, N., Bertrand, G., Filiatre, C., Meunier, C., Coddet, C. (2003). Microstructure of plasma-sprayed titania coatings deposited from spray-dried powder. *Surface and Coatings Technology*, 168, 281-290.
- [85]. Ibhaddon, AO., Fitzpatrick, P. (2013). Heterogeneous photocatalysis: Recent advances and applications. *Catalysts*, 3, 189-218.
- [86]. Lee, SC., Lee, JH., Oh, TS., Kim, YH. (2003). Fabrication of tin oxide film by sol-gel method for photovoltaic solar cell system. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 75, 481-487.
- [87]. Esquivel, K., Arriaga, LG., Rodríguez, FJ., Martínez, L., Godínez, LA. (2009). Development of a TiO<sub>2</sub> modified optical fiber electrode and its incorporation into a photoelectrochemical reactor for wastewater treatment. *Water Research*, 43, 3593-3603.
- [88]. Martínez, AI., Acosta, D., López, A. (2003). Efecto del contenido de Sn sobre las propiedades físicas de películas delgadas de TiO<sub>2</sub>. *Superficies y Vacío*, 16 (1), 5-9.
- [89]. Bozorgtabar, M., Rahimipour, M., Salehi, M. (2010). Effect of thermal spray processes on anatase-rutile phase transformation in nano-structured TiO<sub>2</sub> photo-catalyst coatings. *Surface Engineering*, 26 (6), 422-427.
- [90]. Faraldos, M., Bahamonde, A., Iglesias, A., Carbajo, J., Rovito, G., Almazán, D. Guía práctica de la fotocatalisis aplicada a infraestructuras urbanas. CONAMA 2012 Congreso Nacional del Medio Ambiente. Asociación Ibérica de Fotocatalisis (AIF). (2012). 77 p.
- [91]. Liu, T., Zhang, F., Xue, C., Li, L., Yin, Y. (2010). Structure stability and corrosion resistance of nano-TiO<sub>2</sub> coatings on aluminum in seawater by a vacuum dip-coating method. *Surface & Coatings Technology*, 205, 2335-2339.
- [92]. Kesmez, O., Camurlu, HE., Burunkaya, E., Arpac, E. (2009). Sol-gel preparation and characterization of anti-reflective and self-cleaning SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> double-layer nanometric films. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 93, 1833-1839.
- [93]. Kumar, D., Wu, X., Fu, Q., Ho, JWC., Kanhere, PD., Li, L., Chen, Z. (2015). Development of durable self-cleaning coatings using organic-inorganic hybrid sol-gel method. *Applied Surface Science*, 344, 205-212.
- [94]. Espino-Estévez, MR., Fernández-Rodríguez, C., González-Díaz, OM., Navío, JA., Fernández-Hevia, D., Doña-Rodríguez, JM. (2015). Enhancement of stability and photoactivity of TiO<sub>2</sub> coatings on annular glass reactors to remove emerging pollutants from waters. *Chemical Engineering Journal*, 279, 488-497.
- [95]. Qiu, W., Zheng, Y. (2007). A comprehensive assessment of supported titania photocatalysts in a fluidized bed photoreactor: Photocatalytic activity and adherence stability. *Applied Catalysis B: Environmental*, 71, 151-162.
- [96]. Yaghoubi, H., Taghavinia, N., Alamdari, EK. (2010). Self cleaning TiO<sub>2</sub> coating on polycarbonate: Surface treatment, photocatalytic and nanomechanical properties. *Surface & Coatings Technology*, 204, 1562-1568.
- [97]. Mittal, KL. (1976). Adhesion measurement of thin films. *Electrocomponent Science and Technology*, 3, 21-42.
- [98]. ASTM D3363-00, Standard test method for film hardness by pencil test. ASTM International. West Conshohocken PA. (2000). 2 p.



- [99]. ISO 15184:2012, Paints and varnishes: Determination of film hardness by pencil test. ISO. (2012). 7 p.
- [100]. Mallak, M., Bockmeyer, M., Lobmann, P. (2007). Liquid phase deposition of TiO<sub>2</sub> on glass: Systematic comparison to films prepared by sol-gel processing. *Thin Solid Films*, 515, 8072-8077.
- [101]. ASTM D3359-09e2, Standard test methods for measuring adhesion by tape test. ASTM International. West Conshohocken PA. (2009). 8 p.
- [102]. Natarajan, K., Natarajan, TS., Bajaj, HC., Tayade, RJ. (2011). Photocatalytic reactor based on UV-LED/TiO<sub>2</sub> coated quartz tube for degradation of dyes. *Chemical Engineering Journal*, 178, 40-49.
- [103]. Cernigoj, U., Stangar, L., Trebse, P. (2007). Evaluation of a novel Carberry type photoreactor for the degradation of organic pollutants in water. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 188, 169-176.
- [104]. McCullagh, C., Skillen, N., Adam, M., Robertson, PKJ. (2011). Photocatalytic reactors for environmental remediation: a review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 86 (8), 1002–1017.
- [105]. Pestana, CJ., Robertson, PKJ., Edwards, C., Wilhelm, W., McKenzie, C., Lawton, LA. (2014). A continuous flow packed bed photocatalytic reactor for the destruction of 2-methylisoborneol and geosmin utilising pelletised TiO<sub>2</sub>. *Chemical Engineering Journal*, 235, 293-298.
- [106]. Lazar, MA., Varghese, S., Nair, SS. (2012). Photocatalytic water treatment by titanium dioxide: Recent updates. *Catalysts*, 2, 572-601.
- [107]. Danion, A., Disdier, J., Guillard, C., Abdelmalek, F., Jaffrezic-Renault, N. (2004). Characterization and study of a single-TiO<sub>2</sub>-coated optical fiber reactor. *Applied Catalysis B: Environmental*, 52, 213-223.
- [108]. Zhang, Z., Anderson, WA., Moo-Young, M. (2004). Experimental analysis of a corrugated plate photocatalytic reactor. *Chemical Engineering Journal*, 99, 145-152.
- [109]. Malato-Rodríguez, S., Blanco-Gálvez, J., Maldonado-Rubio, MI., Fernández-Ibáñez, P., Alarcón-Padilla, D., Collares-Pereira, M., Farinha-Mendes, J., Correia de Oliveira, J. (2004). Engineering of solar photocatalytic collectors. *Solar Energy*, 77, 513-524.
- [110]. Horikoshi, S., Watanabe, N., Onishi, H., Hidaka, H., Serpone, N. (2002). Photodecomposition of a nonylphenol polyethoxylate surfactant in a cylindrical photoreactor with TiO<sub>2</sub> immobilized fiberglass cloth. *Applied Catalysis B: Environmental*, 37, 117-129.
- [111]. Lee, JH., Nam, W., Kang, M., Han, GY., Yoon, KJ., Kim, MS., Ogino, K., Miyata, S., Choung, SJ. (2003). Design of two types of fluidized photo reactors and their photo-catalytic performances for degradation of methyl orange. *Applied Catalysis A: General*, 244, 49-57.
- [112]. Plataforma solar de Almería. Annual report (2014). España. En línea disponible en <http://www.psa.es/webesp/index.php>

---

## CAPITULO 2

# ***RECUBRIMIENTOS A PARTIR DE SUSPENSIÓN DE POLVOS DE S/TiO<sub>2</sub>***

### 2.1. INTRODUCCIÓN

Las características de los recubrimientos de TiO<sub>2</sub> tales como dureza, adherencia, estabilidad y fotoactividad limitan su reutilización y dependen en gran medida del tipo de soporte, del precursor del fotocatalizador, el método de deposición y los tratamientos térmicos usados [1-3].

En este capítulo se aborda la preparación de recubrimientos a partir de nanopulvos de S/TiO<sub>2</sub> sintetizados mediante la precipitación controlada de un alcóxido asistida por microondas [4]. Los nanopulvos fueron suspendidos en un alcohol y agua para generar la fase húmeda y depositarla a través de *dip coating*, *paint coating* y *spray coating*. Como soporte se usaron mallas expandidas de acero inoxidable AISI 304 (Colmallas IMT-10, *Cold Rolled*), pretratadas por *sandblasting*, teniendo en cuenta la posibilidad de utilizarlas como fotoánodos en procesos fotoelectrocatalíticos en un posterior trabajo [5-6].

Los recubrimientos de S/TiO<sub>2</sub> se sometieron a pruebas de dureza, adherencia y estabilidad con el fin de seleccionar la metodología más apropiada para preparar recubrimientos a mayor escala y realizar su evaluación fotocatalítica en el tratamiento de agua usando un fotorreactor tubular.



## 2.2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Esta parte del presente trabajo de investigación fue realizada en las instalaciones de la Facultad de Ingenierías de la Universidad Autónoma de Querétaro UAQ, Santiago de Querétaro, México, siguiendo la metodología que se detalla a continuación.

### 2.2.1. PREPARACIÓN DE FOTOCATALIZADORES EN POLVO

La preparación de los nanopulvos de S/TiO<sub>2</sub> inició con la disolución de 10,5 mL de TTIP (tetraisopropóxido de titanio, Sigma Aldrich, 97%) en 102 mL de isopropanol (J.T. Baker, 99,9%) bajo agitación magnética por 20 min y una atmósfera de nitrógeno (mezcla A). Se disolvieron 6,6 mg de tiourea (J.T. Baker), empleada como precursor de S, en 101,5 mL de agua desionizada (mezcla B). La mezcla B se adicionó gota a gota en la mezcla A con agitación magnética durante 60 min con el fin de que se llevara a cabo la hidrólisis. La precipitación controlada del precursor de TiO<sub>2</sub> fue por el exceso de agua y como resultado se obtuvo una suspensión de partículas de aspecto lechoso (mezcla C) con un porcentaje nominal de azufre de 0,1% S m/m. Las relaciones molares utilizadas en esta preparación fueron TTIP/isopropanol= 0,026 y TTIP/H<sub>2</sub>O= 0,00625 [4].

La suspensión se dividió por igual en 4 tubos de teflón para proceder con el tratamiento de microondas (MW). Los tubos debidamente sellados se instalaron en el carrusel giratorio de un sistema de reacción de microondas Anton Paar, Synthos 3000 y cada uno de ellos fue agitado magnéticamente (300 RPM) para asegurar una calefacción uniforme. La temperatura en el equipo de microondas fue monitoreada mediante una sonda de temperatura dual-IR. El programa de calentamiento inició con el incremento de la temperatura hasta 215°C en 10 min (21,5 °C/min) y se mantuvo durante 60 min usando radiación de MW de 800 W. El

enfriamiento del sistema hasta  $T_{amb}$  fue automático y duró 30 min. Se evidenció una disminución en el volumen de la suspensión por la evaporación de solventes y como resultado se obtuvo una suspensión más concentrada y de mayor viscosidad.

El polvo generado fue recuperado por filtración y lavado con agua desionizada hasta que el agua de lavado fue transparente. El material recuperado se secó a  $T_{amb}$  durante 48 h y seguidamente el material fino obtenido se secó en una estufa a 80°C durante 23 h (0,9 °C/min). Finalmente, se calcinó a 550°C durante 180 min (9,2°C/min) obteniéndose un polvo cristalino [7-8].

Para comprobar el efecto de la asistencia por MW se sintetizó S/TiO<sub>2</sub> sin este procedimiento. Adicionalmente, se preparó TiO<sub>2</sub> con y sin asistencia por MW para determinar el papel del dopaje. En síntesis, los fotocatalizadores en polvo preparados fueron: TiO<sub>2</sub> MW, TiO<sub>2</sub>, S/TiO<sub>2</sub> MW y S/TiO<sub>2</sub>.

## **2.2.2. SUSPENSIÓN DE LOS FOTOCATALIZADORES EN POLVO**

Los polvos se suspendieron en agua desionizada e isopropanol usando las relaciones en mL/g: H<sub>2</sub>O/polvo= 14,92 e isopropanol/polvo= 4,96. Seguidamente la mezcla se sonificó durante 20 min [4].

## **2.2.3. FOTOCATALIZADORES SOPORTADOS SOBRE ACERO INOXIDABLE**

### **2.2.3.1. Pretratamiento de las mallas de acero inoxidable AISI 304**

La superficie de las mallas expandidas fue sometida a *sandblasting* con el fin de retirar óxidos y generar una mayor rugosidad [9-10]. El proceso se realizó en la empresa Procesadora del Cristal (Bucaramanga, Colombia) a las siguientes condiciones: óxido de aluminio 60-grit, distancia de aplicación: 30 cm y presión:



80 libras. Se evitó el contacto posterior de la malla con agua para permitir la recuperación de la capa pasiva de óxido de cromo [11-12].

Mallas pretratadas y con dimensiones de 3x4 cm se lavaron con etanol y después con acetona en un baño ultrasónico durante 20 min cada lavado. Finalmente, las mallas se secaron a  $T_{amb}$  [6].

### **2.2.3.2. Inmovilización de fotocatalizadores en polvo sobre las mallas expandidas de acero inoxidable AISI 304**

Los fotocatalizadores soportados se prepararon sobre malla expandida de acero inoxidable AISI 304, pretratada por *sandblasting*, utilizando las técnicas de deposición en fase húmeda de *dip coating* [13-14], *paint coating* [15-16] y *spray coating* [17-18] y en cada técnica se realizaron dos ciclos de deposición con la suspensión del fotocatalizador.

Para el *dip coating* se empleó una velocidad de inmersión/extracción de 3 cm/min y un tiempo de permanencia de las mallas en la suspensión de 1 min [6]. Una inmersión/extracción se consideró como un ciclo.

Para el *paint coating* se empleó un pincel de cerdas sintéticas de 1 cm, con el cual las mallas se impregnaron con la suspensión del fotocatalizador. Una aplicación ascendente/descendente se consideró como un ciclo.

Para el *spray coating* se empleó una pistola de alimentación por gravedad utilizando aire comprimido a una presión de 200 kPa y a una distancia de aplicación de 20 cm. Un rociado ida/vuelta se consideró como un ciclo.

Cabe señalar que después de cada ciclo, independientemente de la técnica de deposición, se realizó un secado a  $T_{amb}$  durante 20 min.

## 2.2.4. EVALUACIÓN DE LA DUREZA Y LA ADHERENCIA DE LOS FOTOCATALIZADORES SOPORTADOS

La dureza de los fotocatalizadores soportados se evaluó mediante el *Pencil Scratch Test* [19] y la adherencia mediante el *Scotch Test* [20].

Para el *Pencil Scratch Test* se emplearon lápices Rexel de calibres 8B, F y 8H, se aplanó la punta de los lápices con una lija hasta un diámetro de 1,5 mm [21], se realizó un trazado lineal sobre la muestra con cada lápiz y se observó la superficie con un microscopio óptico a 4x, posteriormente se limpió suavemente la superficie con un paño fino y se observó nuevamente con un microscopio óptico a 4x inspeccionando si hubo rayado.

Se omitieron los calibres intermedios debido a que la rugosidad del recubrimiento no permitía obtener un patrón de rayado y cabe aclarar que para los lápices, el calibre 8B fue el más suave, el calibre F fue término medio y el calibre 9H fue el más duro.

Para el *Scotch Test* se empleó una cinta adhesiva (cinta mágica *Scotch*) sobre cada una de las muestras de fotocatalizador soportado. El seguimiento de los recubrimientos se realizó a través de un microscopio óptico tomando micrografías a 4x a las superficies antes y después de la prueba, a la cinta una vez fue retirada y a la cinta que entró en contacto con tres nodos de la misma malla, con el fin de observar si existió o no desprendimiento del fotocatalizador.

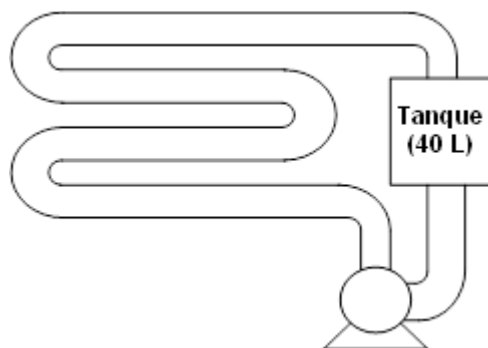
## 2.2.5. EVALUACIÓN DE LA ESTABILIDAD DE LOS FOTOCATALIZADORES SOPORTADOS

Para evaluar la estabilidad de los recubrimientos, las muestras se colocaron en el interior de un reactor tubular como el que se muestra en la Figura 5 y expusieron a flujo continuo de agua (10 gpm) durante 60 min con el fin de simular



condiciones reales de operación. Las mallas se secaron a  $T_{amb}$  una vez finalizó la prueba de flujo y seguidamente se hicieron pruebas de adherencia mediante el *Scotch test*.

**Figura 5.** Esquema del reactor tubular usado para la evaluación de la estabilidad.



Por otro lado, las muestras de fotocatalizadores soportados se pusieron en contacto con una solución de rojo de metilo en un microfotorreactor batch iluminado con luz solar durante 210 min. Al final de la reacción, las muestras se secaron a  $T_{amb}$  y se hicieron pruebas de adherencia mediante el *Scotch test* para verificar la estabilidad de los recubrimientos.

## 2.2.6. CARACTERIZACIÓN DE LOS FOTOCATALIZADORES EN POLVO Y SOPORTADOS

Los fotocatalizadores en polvo se caracterizaron por espectroscopia de reflectancia difusa (UV-Vis DRS) para determinar su *band gap* mediante la función *Kubelka-Munk*,  $F(R)$ , y el método propuesto por Tandon y Gupta [22-23], en donde el valor el valor de *band gap* corresponde al punto de corte con la abscisa de una línea tangente a la sección lineal en dirección del aumento de los valores de la función *Kubelka-Munk*.

Los polvos también se caracterizaron por isoterma de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> en un equipo Autosorb iQ2 con el fin de determinar el área superficial específica usando el método BET. Además, se utilizó difracción de rayos X (XRD) para identificar las fases cristalinas presentes en las muestras usando un difractómetro BRUKER D8 y radiación Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ) con ángulos  $2\theta$  entre  $10^\circ$ - $80^\circ$  en pasos de  $0,01^\circ$ . Los tamaños de cristalito se calcularon a partir de los datos de difracción del pico más intenso mediante la ecuación de *Debye-Scherrer*, Ecuación 1 [24-25].

$$D = \frac{0,9 \lambda}{B \cos \theta} \quad \text{Ecuación 1}$$

en donde D es el tamaño de cristalito (nm), 0,9 es el factor de forma,  $\lambda = 0,154 \text{ nm}$ , B es el ancho medio del pico con mayor intensidad (radianes) y  $\theta$  es la posición del pico (1 0 1) (radianes).

Para la caracterización de los polvos se seleccionaron las muestras de TiO<sub>2</sub> MW y S/TiO<sub>2</sub> MW teniendo en cuenta que en trabajos anteriores estos materiales mostraron el mejor desempeño fotocatalítico [4].

Todos los fotocatalizadores soportados mediante *dip coating*, *paint coating* y *spray coating* se caracterizaron por microscopía óptica en un equipo Unico y microscopía electrónica de barrido (SEM) con el fin de observar la morfología de los recubrimientos mediante un equipo JEOL JSM-6510 LV operado a 15 kV y equipado con un detector de energía dispersiva de rayos X (EDS) para el análisis elemental. El análisis SEM-EDS se realizó en el Centro de Investigación y Desarrollo en Electroquímica (CIDETEQ), sede Querétaro.



## 2.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 2.3.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS FOTOCATALIZADORES EN POLVO

Los polvos sintetizados de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2$  MW presentaron un color blanco semejante al del *Degussa P-25* [24]. Los polvos de  $\text{S/TiO}_2$  y  $\text{S/TiO}_2$  MW tuvieron un color blanco con una leve tonalidad amarilla que puede asociarse al dopaje con S. Cabe señalar que se obtuvieron polvos más finos en el caso de los materiales asistidos por microondas ( $\text{TiO}_2$  MW y  $\text{S/TiO}_2$  MW) [24,26].

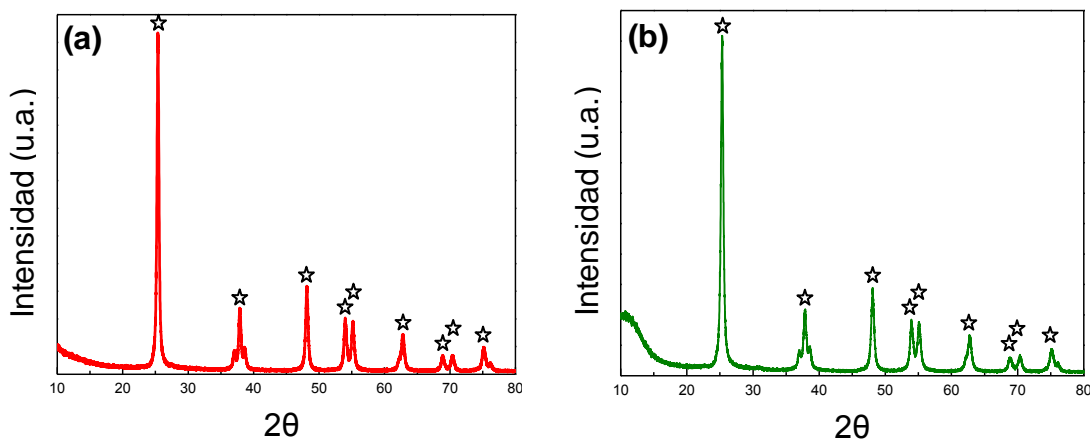
Se obtuvo un mayor peso de  $\text{S/TiO}_2$  MW (2,54 g) que de  $\text{S/TiO}_2$  (2,31 g) lo cual podría ser un indicio de que las microondas favorecen el dopaje [4,27]. La idea del dopaje es reforzada por el hecho de que se obtuvo mayor peso de  $\text{S/TiO}_2$  MW (2,54 g) que de  $\text{TiO}_2$  MW (2,08 g). No obstante, vale la pena mencionar que se obtuvo un menor peso de  $\text{S/TiO}_2$  MW (2,54 g) que de  $\text{TiO}_2$  (2,72 g) atribuido también a la evaporación parcial de la solución precursora por efecto de las microondas.

El *band gap* determinado para el  $\text{S/TiO}_2$  MW (3,10 eV) fue ligeramente menor al del  $\text{TiO}_2$  MW (3,12 eV) indicando la posible incorporación del S en la superficie del  $\text{TiO}_2$ . La ligera diferencia puede estar relacionada con el bajo porcentaje en peso de S utilizado durante la síntesis del material y este resultado es acorde con el obtenido por *Esquivel et al.* [4]. Además, un *band gap* de 3,10 eV permite concluir que el material será activo bajo radiación visible ( $\lambda < 400$  nm).

El área superficial específica del  $\text{S/TiO}_2$  MW (119  $\text{m}^2/\text{g}$ ) fue ligeramente mayor a la del  $\text{TiO}_2$  MW (110  $\text{m}^2/\text{g}$ ) y la diferencia puede ser atribuida al desorden generado por la presencia de S en la superficie del  $\text{TiO}_2$ . Este efecto también fue observado por *Esquivel et al.* [4] cuando doparon  $\text{TiO}_2$  con diferentes porcentajes máxicos de Fe y determinaron un incremento en el área específica superficial en dirección del aumento del porcentaje de dopaje.

Por otra parte, los patrones de difracción de rayos X para los polvos preparados por microondas ( $\text{TiO}_2$  MW y  $\text{S/TiO}_2$  MW) se presentan en la Figura 6.

**Figura 6.** Patrones de difracción XRD de polvo: (a)  $\text{TiO}_2$  MW y (b)  $\text{S/TiO}_2$  MW.



En la Figura 6 se pueden observar picos de difracción en  $2\theta = 25,4^\circ, 37,8^\circ, 48,1^\circ, 53,9^\circ, 55,2^\circ, 62,8^\circ, 68,6^\circ, 70,3^\circ$  y  $75,1^\circ$  que indican la presencia de la fase cristalina anatasa (JCPDS-00-004-0477) [28-29]. No aparecen señales en  $2\theta = 27,5^\circ$  (pico principal) correspondiente a rutilo, el cual suele aparecer a temperaturas de calcinación por encima de  $450^\circ\text{C}$ . Por lo tanto, como en el presente capítulo se calcinó a  $550^\circ\text{C}$  se puede concluir que el dopaje con S estabiliza la fase anatasa y retarda la aparición de la fase rutilo. Además, asistir con microondas la suspensión de titanio favoreció la formación de anatasa a temperaturas más bajas que las necesarias en calcinaciones convencionales [4,26]. Tampoco se observan fases cristalinas correspondientes al S o compuestos de S debido presuntamente al bajo porcentaje másico de S usado durante la síntesis de los materiales [8].

Los tamaños de cristalito calculados mediante la ecuación de Debye - Scherrer fueron de 8,9 nm para el  $\text{TiO}_2$  MW y 8,0 nm para el  $\text{S/TiO}_2$  MW, lo cual indica la obtención de materiales nanoestructurados. Estos valores también guardan concordancia con las áreas específicas superficiales determinadas para



cada material ya que a mayor tamaño de cristal se espera una menor área superficial específica.

Las propiedades características de los materiales obtenidos se resumen a continuación en la Tabla 1.

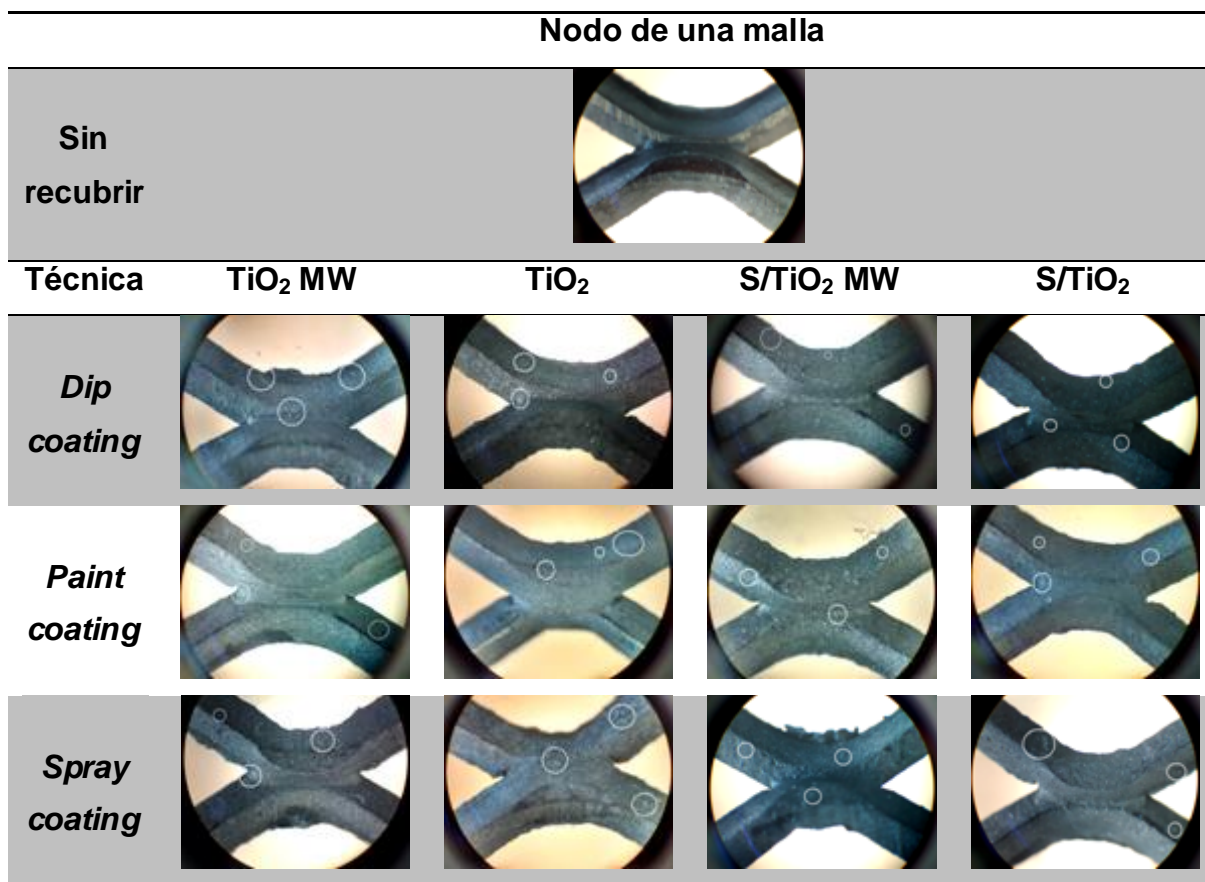
**Tabla 1.** *Band gap*, propiedades texturales y fase cristalina de los polvos de TiO<sub>2</sub> MW y S/TiO<sub>2</sub> MW.

<b>POLVO</b>	<b><i>Band gap</i> E<sub>bg</sub> (eV)</b>	<b>Área superficial (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Diámetro de poro (nm)</b>	<b>Fase cristalina</b>
<b>TiO<sub>2</sub> MW</b>	3,12	110	6,6	Anatasa
<b>S/TiO<sub>2</sub> MW</b>	3,10	119	6,6	Anatasa

### **2.3.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS FOTOCATALIZADORES SOPORTADOS POR *DIP COATING*, *PAINT COATING* Y *SPRAY COATING***

Micrografías ópticas a 4x de las diferentes muestras de fotocatalizadores soportados se presentan en la Figura 7. Se muestran secciones correspondientes a los nodos de la malla puesto que es la superficie que podría tener mayor heterogeneidad en el recubrimiento. Además, se incluye una micrografía de una malla sin recubrimiento con propósitos comparativos.

**Figura 7.** Micrografías a 4x de los recubrimientos tomadas en los nodos.



En la muestra sin recubrimiento se puede observar una superficie homogénea, lisa y brillante mientras que en las demás micrografías se observan algunas zonas puntuales con diferente tonalidad que pueden ser atribuidas a la deposición del fotocatalizador. Cabe señalar que los depósitos de fotocatalizador presenten un tamaño heterogéneo y el recubrimiento es discontinuo, independientemente del material soportado o la técnica de deposición empleada. Como se puede observar, una gran parte de la superficie del soporte queda sin recubrir y este resultado es común cuando se usa una suspensión de polvos para la obtención de fotocatalizadores soportados [18,29]. El anterior resultado podría mejorar si se determinara una adecuada relación entre volumen de los solventes y la cantidad de fotocatalizador en polvo durante la suspensión de los mismos.

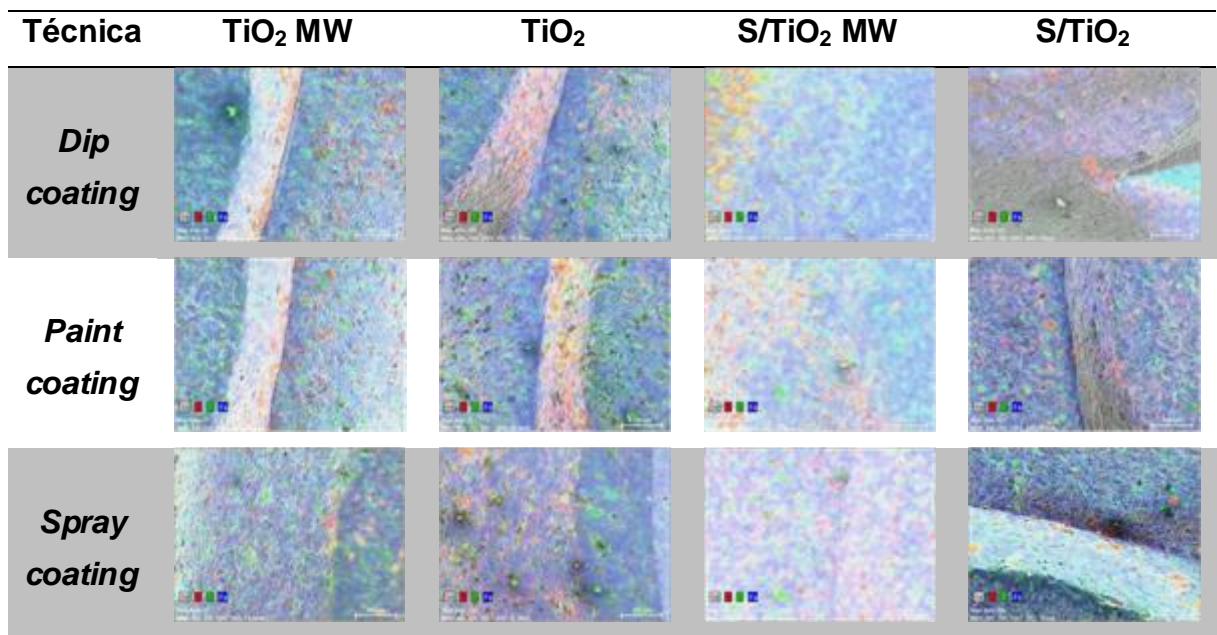


Los recubrimientos obtenidos a partir de polvos preparados con microondas presentan menos agregados y de menor tamaño por lo cual fue más difícil su identificación. Por otra parte, las zonas recubiertas con polvos dopados fueron más opacas que aquellas obtenidas a partir de polvos sin dopaje [25].

En cuanto al método de deposición, los recubrimientos preparados por *dip coating* presentaron menos aglomerados que aquellos obtenidos por *paint coating* y *spray coating*. La formación de aglomerados al usar estas dos últimas técnicas se atribuye al escurrimiento de la fase húmeda (suspensión de polvo) sobre la superficie del soporte. Las muestras preparadas por *paint coating* fueron más heterogéneas que aquellas preparadas por *spray coating* debido a que se usó un pincel para depositar la fase húmeda. Por último, las muestras preparadas por *spray coating* presentaron una tonalidad más blanca debido a la mayor cantidad de material depositado (ver Anexo A).

Micrografías SEM a 85x en modo mapeo EDS se presentan en la Figura 8.

**Figura 9.** Mapeo SEM-EDS a 85x de los fotocatalizadores soportados.



Convenciones: Ti= ■, O= ■, Fe= ■

En la Figura 8 se puede observar con mayor claridad la textura rugosa del soporte y la formación de aglomerados de diferentes tamaños, como ya se había indicado a partir de las micrografías ópticas, y lo cual es coherente con la utilización de una suspensión de partículas como precursora de recubrimientos [10,30].

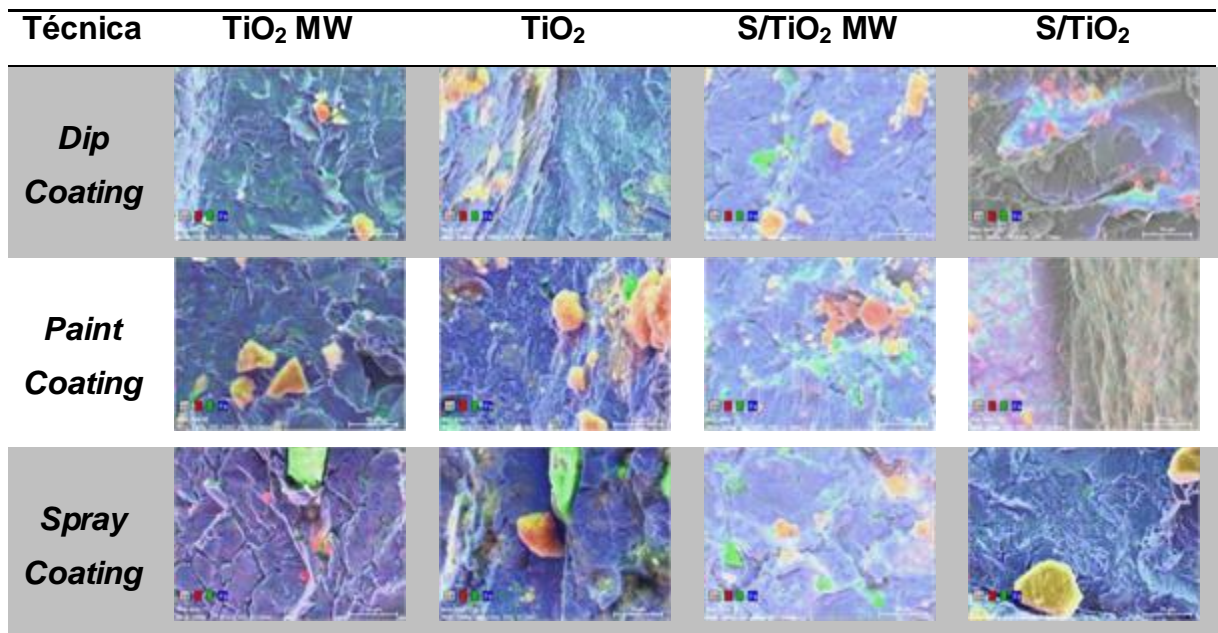
No se observaron diferencias significativas entre los resultados de los diferentes métodos de deposición empleados lo cual puede ser atribuido a que solo se emplearon dos ciclos de deposición. Se recomienda en futuros trabajos aumentar el número de ciclos de deposición y determinar el óptimo sin que ello afecte la estabilidad de las partículas por la posible formación de aglomerados con mayores tamaños y más expuestos a la abrasión en condiciones reales de operación [31-32].

Se observa una mayor uniformidad del recubrimiento en las zonas planas y convexas del soporte en comparación a zonas inclinadas y cóncavas, en las cuales terminaban acumulándose las partículas por el escurrimiento de la fase húmeda. Además, la rugosidad obtenida por *sandblasting* aumentó la mojabilidad del soporte y permitió así retener más partículas desde la suspensión.

Micrografías SEM a 2000x en modo mapeo EDS permitieron ver las diferencias en la geometría de las partículas de fotocatalizador y se presentan en la Figura 9.



**Figura 9.** Mapeo SEM-EDS a 2000x de los fotocatalizadores soportados.



Convenciones: Ti= ■, O= ■, Fe= ■

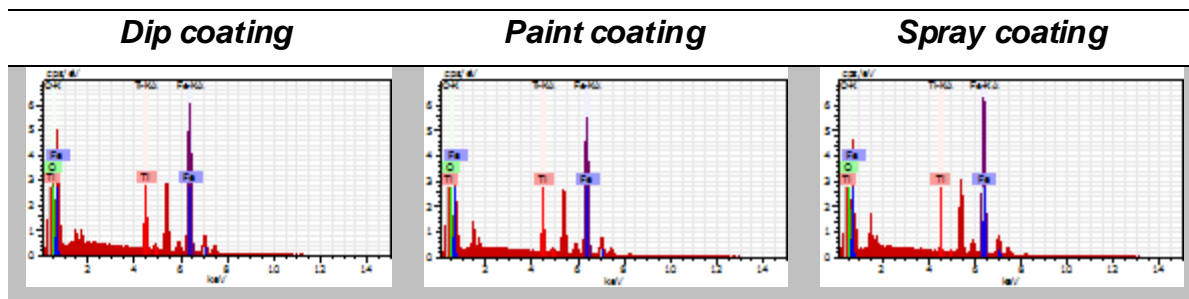
La Figura 9 permitió determinar qué: 1) en los recubrimientos obtenidos a partir de polvos preparados por microondas se presentan aglomerados más pequeños y mejor distribuidos debido a que estos tuvieron un menor tamaño y formas definidas, un resultado similar fue reportado por *Addamo et al.* [26]; y 2) no se detectó la presencia de S probablemente por el bajo porcentaje másico usado en el dopaje y cuyo resultado también fue reportado por *Esquivel et al.* [4].

Cabe señalar que las micrográficas de los recubrimientos preparados por *paint coating* parecen indicar que las partículas de fotocatalizador se encuentran ancladas más superficialmente al soporte en comparación con los otros dos métodos aplicados.

Los espectros EDS de los recubrimientos de S/TiO<sub>2</sub> MW preparados por las tres técnicas de deposición empleadas se presentan en la Figura 10. Se seleccionaron tales muestras por ser preparadas a partir de polvos dopados y con

microondas, puesto que resultados similares fueron obtenidos en el resto de muestras.

**Figura 10.** Espectros EDS del S/TiO<sub>2</sub> MW soportado.



Convenciones: Ti= ■, O= ■, Fe= ■

La Figura 10 permitió corroborar la presencia del titanio (0,5 keV y 4,5 keV) y el oxígeno (0,6 keV) del TiO<sub>2</sub> así como los elementos constituyentes de la malla de acero inoxidable, C, Cr, Mn, Ni y Fe (todos entre 0,5 y 0,8 keV), Si (1,8 keV), Cr (5,4 keV), Cr y Mn (5,9 keV), Fe y Mn (entre 6,4 y 6,5 keV), Fe (7,1 keV) y Ni (7,5 keV, 8,3 keV) [11,29]. La mayor intensidad de las señales adscritas al Fe indica la poca cantidad de fotocatalizador soportado y al igual que en el mapeo tampoco fue posible identificar una señal correspondiente al S debido a las razones ya mencionadas.

### 2.3.3. PRUEBAS DE DUREZA Y ADHERENCIA

#### 2.3.3.1. *Pencil Scratch Test*

Micrografías ópticas de los recubrimientos de S/TiO<sub>2</sub> MW sometidos al *Pencil Scratch Test* se presentan en la Figura 11. Cabe señalar que como se obtuvieron resultados similares con todas las muestras, sólo se presentan los de los recubrimientos obtenidos a partir de polvos dopados y preparados con microondas.



**Figura 11.** Micrografías ópticas a 4x de las muestras con S/TiO<sub>2</sub> MW soportado y sometidas al *Pencil Scratch Test*.

S/TiO <sub>2</sub> MW						
Calibre	8B		F		8H	
	Trazado	Limpieza	Trazado	Limpieza	Trazado	Limpieza
<b>Dip coating</b>						
<b>Paint coating</b>						
<b>Spray coating</b>						

La ausencia de superficies completamente planas y recubiertas en su totalidad con fotocatalizador no permitió observar un claro patrón de rayado después de la limpieza, y por lo tanto la presente metodología no permitió llegar a conclusiones definitivas. En este caso, la prueba no resultó adecuada para evaluar recubrimientos obtenidos desde una suspensión de polvos. No obstante, después del trazado con los 3 calibres se pudieron observar zonas puntuales con tonalidades blancas relacionadas con las partículas y los aglomerados de fotocatalizador (ver Figura 9).

La utilidad del *Pencil Scratch Test* se garantiza en el caso de la evaluación de recubrimientos gruesos y uniformes, los cuales se pueden lograr a partir de una suspensión de polvos usando un adecuado número de ciclos de deposición de la fase húmeda en función de la técnica empleada [21].

Por ejemplo, *Espino-Estévez et al.* [32] usaron 80 ciclos de deposición por *dip coating* para soportar polvo de TiO<sub>2</sub> mediante su suspensión en alcohol (metanol o etanol) sobre tubos de vidrio pretratados por *sandblasting* para obtener

recubrimientos gruesos en la mayor parte del soporte y en donde el *Pencil Scratch Test* sería más factible de realizar con buenos resultados.

La aplicabilidad del *Pencil Scratch Test* fue demostrada por *Mallak et al.* [33] quienes prepararon recubrimientos de  $TiO_2$  vía sol-gel *dip coating* sobre vidrio a diferentes temperaturas de calcinación y quienes encontraron valores de dureza de hasta 6H para calcinaciones mayores a  $300^\circ C$ .

### 2.3.3.2. *Scotch Test*

Imágenes de las cintas aplicadas sobre la malla sin recubrimiento se presentan en la Figura 12.

**Figura 12.** Resultado del *Scotch Test* sobre la malla sin recubrimiento.



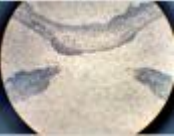





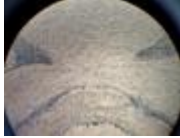





No se observa un patrón de desprendimiento ni señales de partículas retiradas, tampoco una impresión asociada a la estructura de la malla. Por lo tanto, los resultados de las mallas con recubrimientos se pueden atribuir al desprendimiento del fotocatalizador.









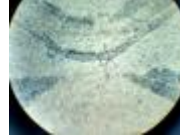

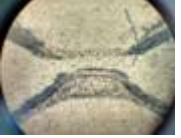

Imágenes de las cintas aplicadas sobre los diferentes recubrimientos se presentan en la Figura 13.



**Figura 13.** Resultado del *Scotch Test* sobre los recubrimientos de  $\text{TiO}_2$  MW,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{S/TiO}_2$  MW y  $\text{S/TiO}_2$ .

Muestra	$\text{TiO}_2$ MW		$\text{TiO}_2$	
	Micrografía	Fotografía	Micrografía	Fotografía
<b>Dip coating</b>				
<b>Paint coating</b>				
<b>Spray coating</b>				

Muestra	$\text{S/TiO}_2$ MW		$\text{S/TiO}_2$	
	Micrografía	Fotografía	Micrografía	Fotografía
<b>Dip coating</b>				
<b>Paint coating</b>				
<b>Spray coating</b>				

En la Figura 13 se puede observar que en todas las muestras hubo desprendimiento de fotocatalizador. El grado de desprendimiento y la homogeneidad del recubrimiento están relacionados principalmente con la técnica de deposición.

Los resultados del *Scotch Test* para las técnicas de deposición en orden de menor a mayor desprendimiento fueron: *dip coating*, *spray coating* y *paint coating*. El menor desprendimiento obtenido para la técnica de *dip coating* puede atribuirse al mayor tiempo de contacto del soporte con la fase húmeda. Además, la etapa de inmersión desplaza agentes extraños en el aire y genera un contacto directo [14]. El encuentro al aire libre entre el soporte y la fase húmeda durante la fabricación de recubrimientos por las técnicas de *spray coating* y *paint coating* puede conducir al atrapamiento de aire entre las partículas y el soporte, así como el ensuciamiento de este último, lo cual promueve el desprendimiento. En el *spray coating*, este efecto se reduce por la salida de la fase húmeda a alta presión, mientras que en el *paint coating* las probabilidades de interferencia son mayores por ser una técnica totalmente manual.

Adicionalmente, las impresiones en las cintas permitieron identificar para las técnicas de deposición el siguiente orden de mayor a menor en cuanto a la homogeneidad del recubrimiento: *dip coating*, *spray coating* y *paint coating*. Este resultado se atribuye a la cantidad de la fase húmeda en contacto con el soporte durante la deposición del fotocatalizador [9,10].

Aunque no se observaron diferencias significativas en las impresiones de las cintas atribuibles al tipo de material, las correspondientes a las muestras de S/TiO<sub>2</sub> MW permitieron observar una mayor cantidad de zonas recubiertas, un mayor número de aglomerados y diferentes tonalidades que pueden asociarse a diferentes grados de adhesión de las partículas.

Al igual que en los resultados de SEM (ver Figura 9), se pudo observar la heterogeneidad en la distribución de las partículas soportadas independientemente del tipo de muestra. Esto podría favorecer el desprendimiento de las partículas cuando los recubrimientos se utilizan en sistemas de flujo continuo. Tal efecto probablemente sería reducido usando un adecuado número de ciclos de deposición que permitan lograr recubrimientos más compactos [32].



## 2.3.4. PRUEBAS DE ESTABILIDAD

### 2.3.4.1. Exposición a flujo continuo de agua

Imágenes de las cintas aplicadas sobre los diferentes recubrimientos después de la exposición al flujo de agua se presentan en la Figura 14.

**Figura 14.** Resultado del *Scotch Test* sobre los recubrimientos de  $\text{TiO}_2$  MW,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{S/TiO}_2$  MW y  $\text{S/TiO}_2$  después de las pruebas de flujo.

Muestra	$\text{TiO}_2$ MW		$\text{TiO}_2$	
	Micrografía	Fotografía	Micrografía	Fotografía
<b>Dip coating</b>				
<b>Paint coating</b>				
<b>Spray coating</b>				

Muestra	$\text{S/TiO}_2$ MW		$\text{S/TiO}_2$	
	Micrografía	Fotografía	Micrografía	Fotografía
<b>Dip coating</b>				
<b>Paint coating</b>				
<b>Spray coating</b>				

En la Figura 14 se puede observar que en todas las muestras el desprendimiento fue igual o ligeramente menor que el obtenido con los recubrimientos que no fueron expuestos al flujo de agua (ver Figura 13). Esto parece indicar que los recubrimientos no sufrieron abrasión por el flujo o que tan solo las partículas menos adheridas fueron arrastradas. En todos los casos, el desprendimiento de las partículas puede ser atribuido exclusivamente a la presión ejercida durante el *Scotch Test*.

Vale la pena resaltar que el menor desprendimiento se presentó en los recubrimientos preparados por *dip coating*, indicando una mayor estabilidad. Adicionalmente, los recubrimientos preparados por *paint coating* presentaron un menor desprendimiento que aquellos preparados por *spray coating*. Sin embargo, se debe considerar que una mayor cantidad de material fue depositado por la técnica de *spray coating* que por la técnica de *paint coating*.

En general, los recubrimientos obtenidos a partir de los polvos preparados con microondas ( $\text{TiO}_2$  MW y  $\text{S/TiO}_2$  MW) presentaron una mayor estabilidad que aquellos obtenidos a partir de los polvos preparados convencionalmente ( $\text{TiO}_2$  y  $\text{S/TiO}_2$ ), lo cual puede ser atribuido al menor tamaño de partícula de los materiales preparados con microondas.

Es posible mejorar la estabilidad de los recubrimientos a través de tratamientos térmicos. Por ejemplo, *Qui et al.* [34] reportaron que la adherencia de  $\text{TiO}_2$  soportado sobre esferas de vidrio, dispuestas en un reactor fluidizado, se mejoró cuando se emplearon temperaturas de calcinación altas (350-550°C). No obstante, el aumento de temperatura puede conducir a la transición de anatasa a rutilo y disminuir la actividad fotocatalítica [35-36]. De otra parte, *Bannier et al.* [30] propusieron el precalentamiento del soporte entre 200-300°C para mejorar la adherencia de nanopartículas comerciales de  $\text{TiO}_2$  a vidrio Pyrex y acero inoxidable con el fin de alcanzar una sinterización inmediata entre la partícula y el soporte.











### 2.3.4.2. Degradación fotocatalítica con agitación magnética y burbujeo en un reactor *batch*

En esta prueba se evaluó la estabilidad de los recubrimientos de  $\text{TiO}_2$  MW y  $\text{S/TiO}_2$  MW preparados por *dip coating* y *spray coating*. Se descartaron las muestras de  $\text{S/TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2$  debido al desempeño de estos materiales en las pruebas de flujo continuo, así como la técnica de *paint coating* por los resultados de SEM y *Scotch Test* de los recubrimientos que no fueron expuestos al flujo de agua.

Imágenes de las cintas aplicadas sobre los recubrimientos de  $\text{TiO}_2$  MW y  $\text{S/TiO}_2$  MW, soportados por *dip coating* y *spray coating*, después de la degradación fotocatalítica de rojo de metilo con luz solar en un reactor *batch* se presentan en la Figura 15.

**Figura 15.** Resultado del *Scotch Test* sobre los recubrimientos de  $\text{TiO}_2$  MW y  $\text{S/TiO}_2$  MW después de la degradación fotocatalítica en un reactor *batch*.

Muestra	$\text{TiO}_2$ MW		$\text{S/TiO}_2$ MW	
	Micrografía	Fotografía	Micrografía	Fotografía
<b><i>Dip coating</i></b>				
<b><i>Spray coating</i></b>				

En la Figura 15 se pueden observar impresiones en las cintas similares a las obtenidas con los recubrimientos que no fueron expuestos al flujo de agua ni sometidos a reacción química (ver Figura 13). Esto parece indicar que los recubrimientos no sufrieron desprendimiento por la reacción fotocatalítica. Además, se observan ciertas zonas donde el colorante quedó adherido al

recubrimiento, lo cual podría estar bloqueando algunos sitios activos y disminuyendo el rendimiento de la reacción [37-38]. Sin embargo, un proceso en flujo continuo podría limpiar y renovar la superficie catalítica.

Si el contaminante o los productos de la reacción quedasen adheridos al recubrimiento, la superficie podría ser regenerada a través de diferentes estrategias. *Miranda-García et al.* [1] evaluaron diferentes metodologías de regeneración para  $\text{TiO}_2$  soportado sobre esferas de vidrio, dispuestas en un reactor Cilindro Parabólico Compuesto (CPC) para la fotodegradación de contaminantes emergentes en el agua, y encontraron que las mejores estrategias para recuperar la actividad fotocatalítica fueron el uso de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en presencia de irradiación UV y los procesos de calcinación.

Finalmente, vale la pena mencionar que al cabo de los 210 min de evaluación no se observó una decoloración significativa de la solución, debido probablemente a la poca cantidad de material depositado y a la alta relación volumen de reacción/concentración de fotocatalizador.

### 2.3.5. CONCLUSIONES

La aplicación de microondas en la preparación de materiales basados en  $\text{TiO}_2$  permitió obtener partículas con un menor tamaño, lo que derivó en una mayor área superficial específica y permitió obtener recubrimientos más estables preparados a partir de los polvos en suspensión.



Los recubrimientos preparados por *dip coating* fueron más uniformes y estables que los preparados por *paint coating* y *spray coating*. De otra parte, se logró depositar una mayor cantidad de material por *spray coating* que por *dip coating* y *paint coating*. No se descarta ninguna de las técnicas de deposición.

Los resultados obtenidos con los recubrimientos preparados a partir de una suspensión de polvos bajo las condiciones indicadas en este capítulo no justifican su evaluación a una mayor escala en un reactor de flujo continuo. Se recomienda aumentar el número de ciclos de deposición de la fase húmeda y aplicar un tratamiento de sinterización que permitan asegurar su desempeño en condiciones de flujo y reacción.

## REFERENCIAS

- [1]. Miranda-García, N., Suárez, S., Maldonado, M.I., Malato, S., Sánchez, B. (2014). Regeneration approaches for TiO<sub>2</sub> immobilized photocatalyst used in the elimination of emerging contaminants in water. *Catalysis Today*, 230, 27-34.
- [2]. Augugliaro, V., Loddo, V., Pagliaro, M., Palmisano, G., Palmisano, L. Clean by light irradiation practical applications of supported TiO<sub>2</sub>. RSC publishing. (2010). 267 p.
- [3]. Portela, R. Eliminación fotocatalítica de H<sub>2</sub>S en aire mediante TiO<sub>2</sub> soportado sobre sustratos transparentes en el UV-A (Dir. Sánchez, B., Tutor. Méndez, R.). Tesis (Doctorado en Ingeniería Química). (2008). Universidad de Santiago de Compostela, Santiago de Compostela, España.
- [4]. Esquivel, K., Nava, R., Zamudio-Méndez, A., Vega, M., Jaime-Acuña, O.E., Escobar-Alarcón, L., Peralta-Hernández, J.M., Pawelec, B., Fierro, J.L.G. (2013). Microwave-assisted synthesis of (S) Fe/TiO<sub>2</sub> systems: Effect of synthesis conditions and dopant concentration on photoactivity. *Applied Catalysis B: Environmental*, 140-141, 213-224.
- [5]. García-Buitrago, S.M. Estudio de la factibilidad de un proceso fotoelectroquímico para la reducción de mercurio y la oxidación de cianuro en efluentes provenientes de la minería del oro. (Dir. Pedraza-Avella, J.A., Codir. Niño-Gomez, M.E.). Trabajo de investigación (Maestría en Ingeniería Química). (2014). Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.

- [6]. Jaramillo-Gutiérrez, MI. Estudio de factibilidad de un proceso fotoelectroquímico para la producción de hidrogeno a partir del agua asociada a la producción de petróleo. (Dir. Pedraza-Avella, JA., Codir. Niño-Gomez, ME.).Trabajo de investigación (Maestría en Ingeniería Química). (2014). Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.
- [7]. Szatmáry, L., Bakardjieva, S., Subrt, J., Bezdicka, P., Jirkovský, J., Bastl, Z., Brezová, V., Korenko, M. (2011). Sulphur doped nanoparticles of TiO<sub>2</sub>. *Catalysis Today*, 161, 23-28.
- [8]. Su, C., Hong, B-Y., Tseng, C-M. (2004). Sol-gel preparation and photocatalysis of titanium dioxide. *Catalysis Today*, 96, 119-126.
- [9]. Balza, JC., Zujur, D., Gil, L., Subero, R., Dominguez, E., Delvasto, P., Alvarez, J. Sandblasting as a surface modification technique on titanium alloys for biomedical applications: abrasive particle behavior. Third Congress on Materials Science and Engineering (CNCIM-Mexico2012) IOP Publishing 45. (2013). 1-5 p.
- [10]. Schwankl, M., Kellner, R., Singer, RF., Körner, C. (2013). The influence of sandblasting on the morphology of electroless deposited zinclayers on aluminum sheets. *Applied Surface Science*, 283, 202-208.
- [11]. Molchan, IS., Thompson, GE., Walton, J., Skeldon, P., Tempez, A., Legendre, S. (2015). Passivation behaviour of 304 stainless steel in an ionic liquid with a fluorinated anion. *Applied Surface Science*, 357, 37-44.
- [12]. Han, G., Lu, Z., Ru, X., Chen, J., Xiao, Q., Tian, Y. (2015). Improving the oxidation resistance of 316L stainless steel in simulated pressurized water reactor primary water by electropolishing treatment. *Journal of Nuclear Materials*, 467, 194-204.
- [13]. Angelo, J., Andrade, L., Madeira, L., Mendes, A. (2013). Review: An overview of photocatalysis phenomena applied to NO<sub>x</sub> abatement. *Journal of Environmental Management*, 129, 522-539.
- [14]. Morales, ER., Mathews, NR., Reyes-Coronado, D., Magaña, CR., Acosta, DR., Alonso-Nunez, G., Martinez, OS., Mathew, X. (2012). Physical properties of the CNT:TiO<sub>2</sub> thin films prepared by sol-gel dip coating. *Solar Energy*, 86, 1037-1044.
- [15]. Zhang, Z., Anderson, WA., Moo-Young, M. (2004). Experimental analysis of a corrugated plate photocatalytic reactor. *Chemical Engineering Journal*, 99, 145-152.
- [16]. Horikoshi, S., Watanabe, N., Onishi, H., Hidaka, H., Serpone, N. (2002). Photodecomposition of a nonylphenol polyethoxylate surfactant in a cylindrical photoreactor with TiO<sub>2</sub> immobilized fiberglass cloth. *Applied Catalysis B: Environmental*, 37, 117-129.
- [17]. Uzunova-Bujnova, M., Todorovska, R., Milanova, M., Kralchevska, R., Todorovsky, D. (2009). On the spray-drying deposition of TiO<sub>2</sub> photocatalytic films. *Applied Surface Science*, 256, 830-837.
- [18]. Berger-Keller, N., Bertrand, G., Filiatre, C., Meunier, C., Coddet, C. (2003). Microstructure of plasma-sprayed titania coatings deposited from spray-dried powder. *Surface and Coatings Technology*, 168, 281-290.
- [19]. ASTM D3363-00, Standard test method for film hardness by pencil test. ASTM International. West Conshohocken PA. (2000). 2 p.
- [20]. ASTM D3359-09e2, Standard test methods for measuring adhesion by tape test. ASTM International. West Conshohocken PA. (2009). 8 p.
- [21]. Chen, Z., Wu, LYL., Chwa, E., Tham, O. (2008). Scratch resistance of brittle thin films on compliant substrates. *Materials Science and Engineering: A*, 493, 292-298.
- [22]. Ebraheem, S., El-Saied, A. (2013). Band Gap determination from diffuse reflectance measurements of irradiated lead borate glass system doped with TiO<sub>2</sub> by using diffuse reflectance technique. *Materials Sciences and Applications*, 4, 324-329.



- [23]. Tandon, SP., Gupta JP. (1970). Measurement of forbidden energy gap of semiconductors by diffuse reflectance technique. *Physica Status Solidi (b)*, 38, 363-367.
- [24]. Huang, CH., Yang, YT., Doong, RA. (2011). Microwave-assisted hydrothermal synthesis of mesoporous anatase TiO<sub>2</sub> via sol-gel process for dye-sensitized solar cells. *Microporous and Mesoporous Materials*, 142, 473-480.
- [25]. Menéndez-Flores, VM., Bahnemann, D., Ohno, T. (2011). Visible light photocatalytic activities of S-doped TiO<sub>2</sub>-Fe<sup>3+</sup> in aqueous and gas phase. *Applied Catalysis B: Environmental*, 103, 99-108.
- [26]. Addamo, M., Bellardita, M., Carriazo, D., Di Paola, A., Milioto, S., Palmisano, L., Rives, V. (2008). Inorganics gels as precursors of TiO<sub>2</sub> photocatalysts prepared by low temperature microwave or thermal treatment. *Applied Catalysis B: Environmental*, 84, 742-748.
- [27]. Hamadani, M., Reisi-Vanani, A., Razi, P., Hoseinifard, S., Jabbari, V. (2013). Photodeposition-assisted synthesis of novel nanoparticulate In, S-codoped TiO<sub>2</sub> powders with high visible light-driven photocatalytic activity. *Applied Surface Science*, 285, 121-129.
- [28]. Addamo, M., Augugliaro, V., Di Paola, A., García-López, E., Loddo, V., Marci, G., Palmisano, L. (2005). Preparation and photoactivity of nanostructured TiO<sub>2</sub> particles obtained by hydrolysis of TiCl<sub>4</sub>. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 265, 23-31.
- [29]. Chen, Y., Dionysiou, DD. (2006). Effect of calcination temperature on the photocatalytic activity and adhesion of TiO<sub>2</sub> films prepared by the P-25 powder-modified sol-gel method. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 244, 73-82.
- [30]. Bannier, E., Darut, G., Sánchez, E., Denoirjean, A., Bordes, MC., Salvador, MD., Rayón, E., Ageorges, H. (2011). Microstructure and photocatalytic activity of suspension plasma sprayed TiO<sub>2</sub> coatings on steel and glass substrates. *Surface & Coatings Technology*, 206, 378-386.
- [31]. Yaghoubi, H., Taghavinia, N., Alamdari, EK. (2010). Self cleaning TiO<sub>2</sub> coating on polycarbonate: Surface treatment, photocatalytic and nanomechanical properties. *Surface & Coatings Technology*, 204, 1562-1568.
- [32]. Espino-Estévez, MR., Fernández-Rodríguez, C., González-Díaz, OM., Navío, JA., Fernández-Hevia, D., Doña-Rodríguez, JM. (2015). Enhancement of stability and photoactivity of TiO<sub>2</sub> coatings on annular glass reactors to remove emerging pollutants from waters. *Chemical Engineering Journal*, 279, 488-497.
- [33]. Mallak, M., Bockmeyer, M., Lobmann, P. (2007). Liquid phase deposition of TiO<sub>2</sub> on glass: Systematic comparison to films prepared by sol-gel processing. *Thin Solid Films*, 515, 8072-8077.
- [34]. Qiu, W., Zheng, Y. (2007). A comprehensive assessment of supported titania photocatalysts in a fluidized bed photoreactor: Photocatalytic activity and adherence stability. *Applied Catalysis B: Environmental*, 71, 151-162.
- [35]. Bellardita, M., Di Paola, A., Palmisano, L., Parrino, F., Buscarino, G., Amadelli, R. (2011). Preparation and photoactivity of samarium loaded anatase, brookite and rutile catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 104, 291-299.
- [36]. Zhang, J., Yan, S., Fu, L., Wang, F., Yuan, M., Luo, G., Xu, Q., Wang, X., Li, C. (2011). Photocatalytic degradation of rhodamine B on anatase, rutile, and brookite TiO<sub>2</sub>. *Chinese Journal of Catalysis*, 32, 983-991.
- [37]. Carneiro, JT., Moulijn, JA., Mul, G. (2010). Photocatalytic oxidation of cyclohexane by titanium dioxide: Catalyst deactivation and regeneration. *Journal of Catalysis*, 273, 199-210.
- [38]. Cao, L., Gao, Z., Suib, SL., Obee, TN., Hay, SO., Freihaut, JD. (2000). Photocatalytic oxidation of toluene on nanoscale TiO<sub>2</sub> catalysts: studies of deactivation and regeneration. *Journal of Catalysis*, 196, 253-261.

---

## CAPITULO 3

### ***RECUBRIMIENTOS DE S-TiO<sub>2</sub>VÍA SOL-GEL***

#### **3.1. INTRODUCCIÓN**

Una de las metodologías más ampliamente utilizadas para la preparación controlada de óxidos metálicos es la vía sol-gel. En esta, la mezcla de un precursor organometálico con agua, en presencia de un solvente alcohólico, permite la obtención de un sol precursor del óxido a través de reacciones de hidrólisis y condensación. Además, permite la obtención de productos de alta pureza y homogeneidad, y posibilita el dopaje y la preparación de polvos o películas con un amplio número de variantes en la síntesis [1-3].

En este capítulo se aborda la preparación de recubrimientos a partir de un sol estable precursor de S-TiO<sub>2</sub>, preparado vía sol-gel, usando las técnicas de *dip coating*, *paint coating* y *spray coating* sobre mallas expandidas de acero inoxidable AISI 304 (Colmallas IMT-10, *Cold Rolled*), previamente modificadas por *sandblasting*, seguido de un tratamiento térmico.

Los recubrimientos de S-TiO<sub>2</sub> se sometieron a pruebas de dureza, adherencia, estabilidad y fotoactividad (naranja de metilo y Shell ENORDET O242) en un microfotorreactor *batch*, en aras de seleccionar la metodología adecuada para la preparación de recubrimientos a mayor escala y llevar a cabo su evaluación fotocatalítica en el tratamiento de agua usando un fotorreactor tubular y luz visible.



## **3.2. DESARROLLO EXPERIMENTAL**

Esta parte del presente trabajo de investigación fue realizada en las instalaciones del Grupo de Investigaciones en Minerales, Biohidrometalurgia y Ambiente GIMBA-UIS, siguiendo la metodología detallada a continuación.

### **3.2.1. SELECCIÓN DE LAS CONDICIONES DE PREPARACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS DE S-TiO<sub>2</sub> VÍA SOL-GEL**

#### **3.2.1.1. Preparación de un sol precursor de TiO<sub>2</sub>**

La preparación del sol precursor de TiO<sub>2</sub> inició con la disolución de 5 mL de TTIP (tetraisopropóxido de titanio, Sigma Aldrich, 97%) en 5 mL de isopropanol (Merck, 99,8%) (mezcla A). Por otra parte, se mezclaron 30 mL de agua destilada, 1 mL de AcAc (acetilacetona, Sigma Aldrich, 99%, como agente acomplejante) y 0,6 mL de HNO<sub>3</sub> (Carlo Erba, 65%, catalizador) (mezcla B). Las dos mezclas se mantuvieron a condiciones ambiente y bajo agitación magnética por 30 min. La mezcla A se adicionó gota a gota en la mezcla B bajo agitación continua y la solución resultante (mezcla C) permaneció sellada y agitada por 12 h. Las relaciones molares utilizadas en esta preparación fueron TTIP/isopropanol = 0,25, TTIP/H<sub>2</sub>O = 0,01, TTIP/AcAc = 1,73 y TTIP/HNO<sub>3</sub> = 1,29 [4-5].

#### **3.2.1.2. Selección del porcentaje de dopaje con azufre**

Al sol precursor de TiO<sub>2</sub> (mezcla C) se le adicionó una cantidad específica de tiourea (AnalaR, 99,5%, compuesto promotor del azufre) y la solución se agitó magnéticamente por otras 12 h con el fin de continuar con las reacciones de hidrólisis y condensación y favorecer el dopaje del TiO<sub>2</sub> con S [6-8].

Inicialmente, se intentaron preparar materiales con un porcentaje de S de 0,1% S m/m, a semejanza del Capítulo 2. Con este porcentaje de dopaje se

prepararon polvos a partir del sol y se evaluaron en la fotodegradación de naranja de metilo (NM) (5 ppm, 1 g/L) usando un microfotorreactor *batch* y dos lámparas de halogenuros metálicos (Philips, MHN-TD 150 W-842). Los resultados obtenidos permitieron descartar este porcentaje de S debido a que no se observó una disminución del colorante durante toda la prueba (180 min) [9].

Posteriormente, se prepararon materiales con una relación molar S/alcóxido de titanio = 0,051 [10] y las mismas relaciones molares que el sol precursor de  $\text{TiO}_2$ , obteniéndose un porcentaje de S de 1,473% m/m. Los polvos así preparados se evaluaron en la fotodegradación de NM (5 ppm, 1 g/L) y se observó una disminución en la concentración del colorante. Por lo cual, se prepararon también polvos con porcentajes de S de 0,734% y 2,280% m/m [9], con el fin de seleccionar el porcentaje adecuado de S para la preparación de recubrimientos.

### 3.2.1.3. Preparación y evaluación preliminar de recubrimientos de S- $\text{TiO}_2$

Los recubrimientos se prepararon vía sol-gel *dip coating* usando el sol precursor de S- $\text{TiO}_2$ , tres ciclos de deposición y mallas expandidas de acero inoxidable AISI 304 pretratadas por *sandblasting* como soporte (muestras de 3x4 cm). Entre ciclo y ciclo se consideró un secado en una estufa a 70°C por 30 min. Los recubrimientos fueron calcinados en una mufla de aire Eurothermo 3215 usando dos rampas de calentamiento: primero desde  $T_{\text{amb}}$  hasta 105°C (3°C/min) y manteniéndola por 1 h (evaporación de solventes) y luego aumentándola hasta 400°C (3°C/min) y manteniéndola por 1 h [11], para promover la formación de la fase anatasa del  $\text{TiO}_2$  [10,12].

Inicialmente se determinó el número de mallas necesario para obtener valores cuantificables de degradación de NM (12 ppm, 45 mL) en un microfotorreactor *batch* [13], puesto que la disminución en el área superficial específica del fotocatalizador soportado debe ser considerada [14].



Una vez se determinó un adecuado número de mallas, se prepararon recubrimientos de S-TiO<sub>2</sub> a partir de soles añejados a diferentes tiempos (1, 2, 3 y 4 semanas) para determinar su influencia sobre la estabilidad y fotoactividad de los recubrimientos. Los criterios de selección del tiempo de añejamiento fueron la menor pérdida de peso del recubrimiento después de tres ciclos de reacción y el porcentaje de degradación de NM [13].

Adicionalmente, se evaluaron mallas tejidas de acero inoxidable AISI 304 como alternativa a las mallas expandidas debido a su mayor distribución de hilos de metal por unidad de área. Las mallas tejidas no fueron pretratadas por *sandblasting* por su fragilidad y maleabilidad. Antes de iniciar con la deposición del sol se registró el peso de las mallas para poder determinar más adelante la cantidad de material soportado y la pérdida del mismo. Los resultados arrojaron que las mallas tejidas permitieron soportar más S-TiO<sub>2</sub> pero la pérdida de peso de recubrimiento fue mayor (11%) en comparación a lo obtenido con las mallas expandidas (6%), por lo cual se descartó su uso. Además, la simple manipulación de las mallas tejidas generaba el desprendimiento del S-TiO<sub>2</sub> [13].

### **3.2.2. PREPARACIÓN DE RECUBRIMIENTOS DE S-TiO<sub>2</sub> VÍA SOL-GEL SOBRE MALLAS EXPANDIDAS DE ACERO INOXIDABLE**

Los recubrimientos se prepararon sobre mallas expandidas de acero inoxidable AISI 304 (Colmallas IMT-10, *Cold Rolled*) pretratadas por *sandblasting*, utilizando las técnicas de deposición en fase húmeda de *dip coating* [15-16], *paint coating* [17-18] y *spray coating* [19-20]. En cada técnica se realizaron tres ciclos de deposición con el sol precursor de S-TiO<sub>2</sub>.

La preparación de recubrimientos por *dip coating* se realizó en un *dip-coater* DC-136 a una velocidad de inmersión/extracción de 3 cm/min y un tiempo de

permanencia de las mallas en el sol de 1 min [11]. Una inmersión/extracción se consideró como un ciclo.

La preparación de recubrimientos por *paint coating* se realizó con un pincel de cerdas sintéticas de 1 cm, con el cual las mallas se impregnaron con el sol. Una aplicación ascendente/descendente se consideró como un ciclo.

La preparación de recubrimientos por *spray coating* se realizó con una pistola de alimentación por gravedad utilizando aire comprimido a una presión de 200 kPa y a una distancia de aplicación de 20 cm. Un rociado ida/vuelta se consideró como un ciclo

Cabe señalar que después de cada ciclo, independientemente de la técnica de deposición, se realizó un secado a  $T_{amb}$  durante 20 min. Al cabo de los tres ciclos, el material fue calcinado según el procedimiento descrito en la sección 3.2.1.3. El peso del material soportado se registró en cada caso.

De manera complementaria, se prepararon recubrimientos sobre mallas expandidas sin *sandblasting* (solo lavadas), utilizando las tres técnicas de deposición, con el fin de determinar la influencia del pretratamiento del soporte sobre las propiedades de los recubrimientos.

### **3.2.3. EVALUACIÓN DE LA DUREZA Y LA ADHERENCIA DE LOS RECUBRIMIENTOS DE S-TiO<sub>2</sub>**

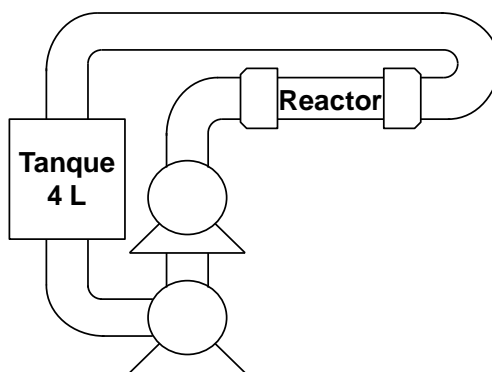
La dureza de los recubrimientos de S-TiO<sub>2</sub> se evaluó mediante el *Pencil Scratch Test* [21] y la adherencia mediante el *Scotch Test* [22] de manera similar a lo presentado en la sección 2.2.4. Cabe aclarar que para el *Pencil Scratch Test* se usaron lápices STAEDTLER desde el calibre 8B hasta el 6H.



### 3.2.4. EVALUACIÓN DE LA ESTABILIDAD DE LOS RECUBRIMIENTOS DE S-TiO<sub>2</sub>

Para la evaluar la estabilidad de los recubrimientos de S-TiO<sub>2</sub>, los recubrimientos se colocaron al interior de un reactor tubular como el que se muestra en la Figura 16 y se expusieron a flujo continuo de agua (6 gpm) durante 240 min con el fin de simular condiciones reales de operación. Las mallas se secaron a T<sub>amb</sub> al finalizar la prueba de flujo y posteriormente se realizaron pruebas de adherencia mediante el *Scotch Test*.

**Figura 16.** Esquema del reactor tubular usado para la evaluación de la estabilidad.



Por otro parte, los recubrimientos se pusieron en contacto con soluciones de NM (45 mL) durante tres ciclos de reacción (180 min/cada uno) en un microfotorreactor *batch* iluminado con luz visible. Al finalizar cada reacción los recubrimientos se secaron a T<sub>amb</sub> y seguidamente se registró su peso para determinar las pérdidas. También se hicieron pruebas de adherencia mediante el *Scotch Test* para verificar la estabilidad de los recubrimientos.

### 3.2.5. CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS DE S-TiO<sub>2</sub>

Los recubrimientos se caracterizaron por espectroscopia de reflectancia difusa (UV-Vis DRS) para determinar su *band gap* usando un equipo Shimadzu

PC 2401 y los datos fueron analizados de manera semejante a lo expuesto en el apartado 2.2.6. [23-24]. Además, se utilizó difracción de rayos X (XRD) para identificar las fases cristalinas presentes en las muestras usando un difractorómetro BRUKER D8 DISCOVER y radiación  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ ) con ángulos  $2\theta$  entre  $23^\circ$ - $78^\circ$  en pasos de  $0.01^\circ$ .

Debido a que el soporte fueron mallas, la caracterización de los recubrimientos por UV-Vis DRS se dificultó y no fue posible obtener espectros correctos para su análisis. El análisis por DRX tampoco fue posible debido a que las muestras no eran totalmente planas y los recubrimientos eran muy delgados, tanto así que sólo se identificaron fases cristalinas asociadas al acero inoxidable. Por lo tanto, para la caracterización por UV-Vis DRS y DRX se decidió preparar polvos a partir del mismo sol y utilizando el mismo procedimiento de calcinación que para los recubrimientos. Los resultados se compararon con aquellos obtenidos para polvos de  $\text{TiO}_2$ .

Todos los fotocatalizadores soportados mediante *dip coating*, *paint coating* y *spray coating* sobre mallas, con y sin *sandblasting*, se caracterizaron por microscopía óptica en un equipo Unico y microscopía electrónica de barrido (SEM) con el fin de observar la morfología de los recubrimientos mediante un equipo FEI QUANTA FEG 650 operado a 20 kV y equipado con un detector de energía dispersiva de rayos X (EDS) para el análisis elemental.

### **3.2.6. EVALUACIÓN DE LA FOTOACTIVIDAD DE LOS RECUBRIMIENTOS DE $\text{S-TiO}_2$ EN UN MICROFOTORREACTOR *BATCH* USANDO LUZ VISIBLE**

#### **3.2.6.1. Degradación fotocatalítica de naranja de metilo (NM)**

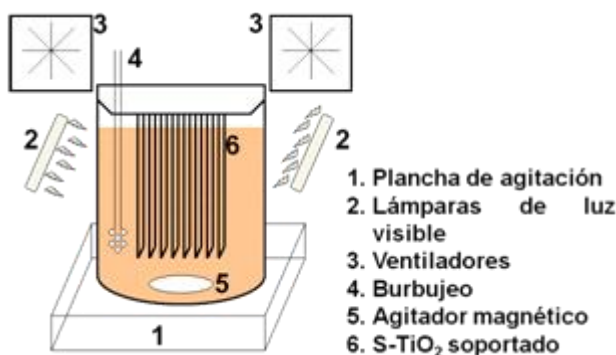
Cuando se utilizaron 1, 2, 4 y 6 mallas expandidas (3 x 4 cm) y con recubrimiento de  $\text{S-TiO}_2$  no se lograron degradaciones significativas de NM. Al



usar 8 mallas con recubrimiento de S-TiO<sub>2</sub> (0,010 g) se obtuvo una degradación del 12% de NM y se definió el número de mallas para las pruebas de fotocatalisis.

Posteriormente, los recubrimientos de S-TiO<sub>2</sub> se pusieron en contacto durante tres ciclos de reacción con una solución de NM (12 ppm, Merck, 99,9%) en un microfotorreactor *batch* (45 mL) como el que se muestra en la Figura 17.

**Figura 17.** Esquema del microfotorreactor *batch* usado para las reacciones.



El sistema de reacción se mantuvo en la oscuridad y se agitó magnéticamente por 30 min para garantizar el equilibrio en la adsorción-desorción y una mezcla homogénea. Las condiciones de reacción fueron: 180 min, burbujeo de aire, agitación magnética, ventilación y dos lámparas de halogenuros metálicos de doble terminal Philips MHN TD (150 W). El seguimiento de la concentración de NM se realizó cada hora mediante espectrofotometría UV-Vis a 464 nm usando un equipo GENESYS 10S UV-Vis.

Las pruebas de fotocatalisis permitieron además analizar la estabilidad de los recubrimientos después de tres ciclos de reacción con NM.

### **3.2.6.2. Degradación fotocatalítica del surfactante aniónico Shell ENORDET O242**

El Instituto Colombiano del Petróleo-ICP suministró una muestra del surfactante aniónico Shell ENORDET O242 [25] y se empleó una concentración de

50 ppm para la preparación de soluciones acuosas teniendo en cuenta que este compuesto permanece en una mínima concentración en el agua de producción. El estudio se realizó con una sola reacción en un microfotorreactor *batch* (45 mL) usando los recubrimientos de S-TiO<sub>2</sub> con las condiciones de reacción descritas en la sección 3.2.6.1 (ver Figura 18). La cuantificación del surfactante se realizó mediante el método de Sustancias Activas al Azul de Metileno (SAAM) (ver Anexo B).

Las pruebas de fotocatalisis permitieron además analizar la estabilidad de los recubrimientos después de un ciclo de reacción con Shell ENORDET O242.

### **3.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

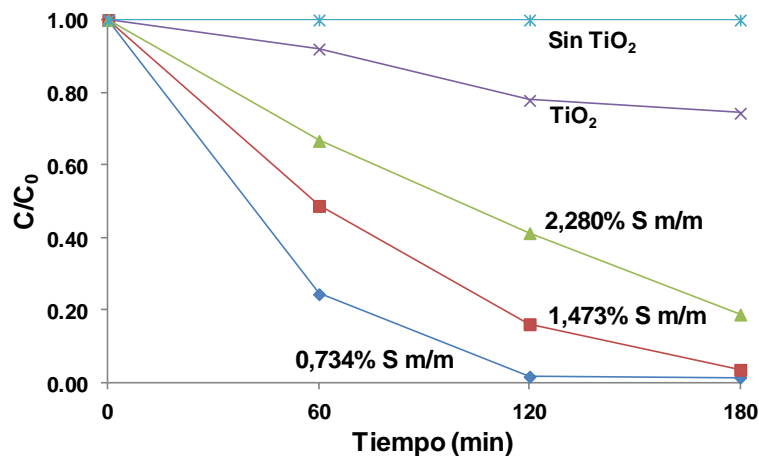
#### **3.3.1. SELECCIÓN DE LAS CONDICIONES DE PREPARACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS DE S-TiO<sub>2</sub> VÍA SOL-GEL**

##### **3.3.1.1. Selección del porcentaje de dopaje con azufre**

El cambio en la concentración de NM cuando se usaron los polvos de S-TiO<sub>2</sub> dopados al 0,734%, 1,473% y 2,280% S m/m se presentan en la Figura 18.



**Figura 18.** Fotodegradación de NM en presencia de los fotocatalizadores en polvo usando luz visible.



En la Figura 18 se puede observar que en todos los casos el dopaje con S favoreció la disminución en la concentración de NM bajo luz visible. Después de 180 min de reacción, se obtuvo un porcentaje de remoción del 98% del NM con el polvo dopado al 0,734% S m/m en comparación al 22% obtenido con el polvo de TiO<sub>2</sub>.

Comparando los polvos con S, se puede observar que a medida que se incrementó el porcentaje de S se obtuvo una menor degradación de NM. La disminución más drástica en la concentración de NM se obtuvo durante los primeros 120 min de reacción. Con los polvos dopados al 0,734% S m/m se alcanzó un porcentaje de remoción del 98%, mientras que con los polvos dopados al 1,473% S m/m y 2,280% m/m se alcanzaron porcentajes de remoción del 84% y 59%, respectivamente [9]. Por lo tanto, para las posteriores etapas del estudio se seleccionó un dopaje con S del 0,734% m/m.

La relación inversamente proporcional entre el porcentaje de S y el porcentaje de remoción del contaminante también ha sido reportada por *Crisan et al.* [10] y *Hamadani et al.* [26], quienes evaluaron este tipo de materiales en la fotodegradación de clorobenceno y NM, respectivamente. Estos autores atribuyen

la disminución en la actividad fotocatalítica al aumento en la concentración de S por la generación de menos grupos hidroxilos sobre la superficie del fotocatalizador y el aumento de los sitios para la recombinación electrón-hueco.

### 3.3.1.2. Preparación y evaluación preliminar de recubrimientos de S-TiO<sub>2</sub>

Los soles fueron estables durante los primeros 22 días. Los recubrimientos de S-TiO<sub>2</sub> preparados con soles añejados entre 16 y 22 días exhibieron mayores porcentajes de remoción de NM. A tiempos mayores de 22 días el sol presentó precipitados y la estabilidad de los recubrimientos preparados fue menor [13].

El efecto del tiempo de añejamiento del sol sobre la estabilidad de los recubrimientos fue mencionado por *Alterach et al.* [27] quienes soportaron TiO<sub>2</sub> sobre aleaciones de titanio. Ellos determinaron que a tiempos mayores a 7 días los recubrimientos de TiO<sub>2</sub> eran menos estables por la cercanía al punto de desestabilización del sol. Por otra parte, *Verma et al.* [28] reportaron que la adherencia de recubrimientos de TiO<sub>2</sub> se favoreció por el añejamiento del sol (hasta 20 días) dado el grado de avance en las reacciones de hidrólisis y condensación.

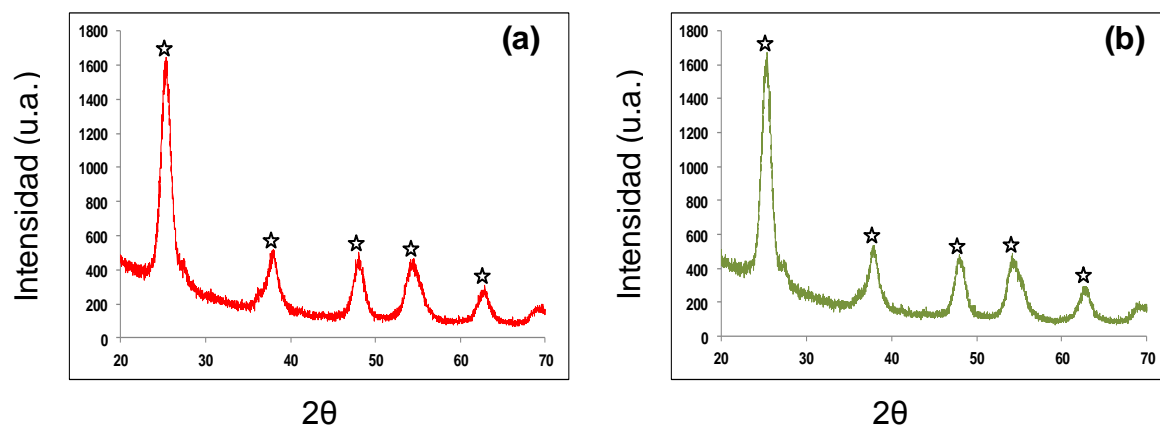
### 3.3.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS FOTOCATALIZADORES EN POLVO

El *band gap* para el S-TiO<sub>2</sub> dopado al 0,734% S m/m (3,0 eV) fue menor al del TiO<sub>2</sub> (3,2 eV) lo que supondría la incorporación del S en la estructura del TiO<sub>2</sub>. Además, un *band gap* de 3,0 eV permite señalar que el material será activo bajo radiación visible ( $\lambda \leq 413$  nm).

Por otra parte, los patrones de difracción de rayos X para los polvos (TiO<sub>2</sub> y S-TiO<sub>2</sub>) se presentan en la Figura 19.



**Figura 19.** Patrones de difracción DRX de polvo: (a)  $\text{TiO}_2$  y (b) S- $\text{TiO}_2$ .

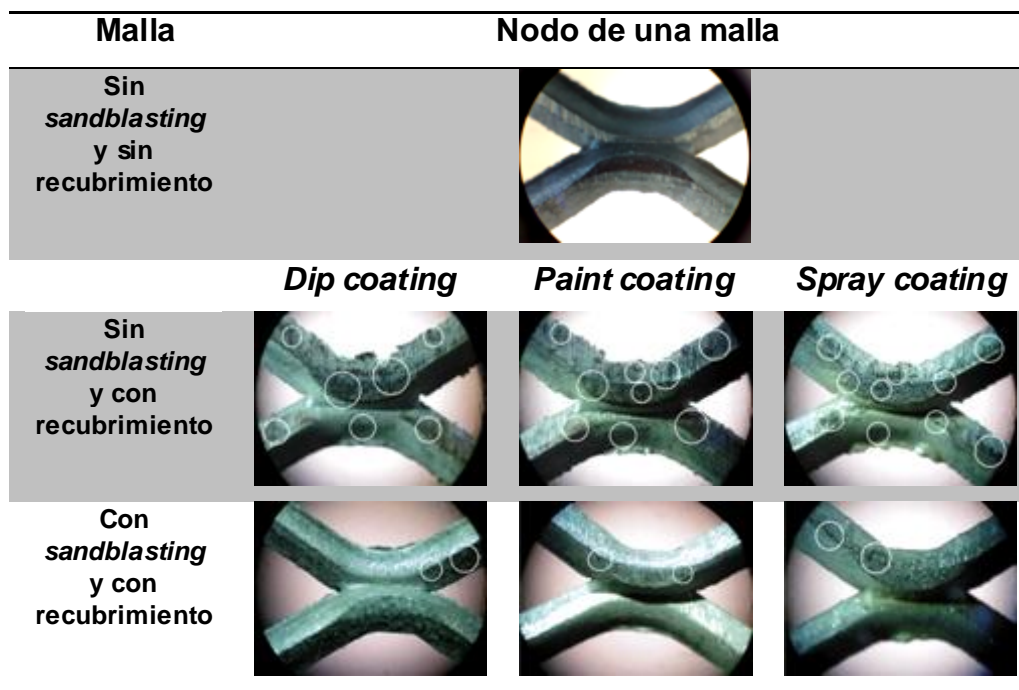


En la Figura 19 se pueden observar picos correspondientes a la fase cristalina anatasa en  $2\theta = 25,2^\circ, 37,8^\circ, 48^\circ, 53,8^\circ$  y  $62^\circ$  (PDF-2 ICDD) relacionados con los planos de reflexión  $\{1\ 0\ 1\}$ ,  $\{0\ 0\ 4\}$ ,  $\{2\ 0\ 0\}$ ,  $\{1\ 0\ 5\}$ ,  $\{2\ 1\ 1\}$  y  $\{2\ 0\ 4\}$ , respectivamente [29-30]. No aparecen señales en  $2\theta = 27,5^\circ$  correspondiente al pico principal de rutilo y tampoco se observan fases cristalinas correspondientes al S o compuestos de S posiblemente por el bajo porcentaje másico de S usado en la preparación del sol.

### 3.3.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS PREPARADOS VÍA SOL-GEL *DIP COATING*, *PAINT COATING* Y *SPRAY COATING*

Micrografías ópticas a 4x de las diferentes muestras de recubrimientos de S- $\text{TiO}_2$  se presentan en la Figura 20. También se muestra una micrografía de una malla sin recubrimiento para efectos de comparación.

**Figura 20.** Micrografías a 4x de los recubrimientos tomadas en los nodos.



En la malla sin *sandblasting* y sin recubrimiento se puede observar una superficie oscura, homogénea, lisa y brillante mientras que en las micrografías de mallas sin *sandblasting* y con recubrimiento se observa una superficie más clara, heterogénea y opaca que puede ser atribuida a la presencia del S-TiO<sub>2</sub>. Lo anterior también fue observado a partir de fotografías (ver Anexo C).

Usar un sol como fase húmeda para la preparación de recubrimientos permitió en todos los casos recubrir gran parte del soporte aunque la calidad de los recubrimientos dependió del método de deposición y de las características del soporte. Un resultado similar fue obtenido por autores como *Berger-Keller et al.* [20] y *Lopez et al.* [31].

Recubrimientos más homogéneos fueron obtenidos al usar mallas con *sandblasting* debido a que la rugosidad generada en el soporte aumentó su mojabilidad y tiempo de contacto con la fase húmeda [32-33]. Las mallas sin *sandblasting* tienen una superficie lisa y poco uniforme que promueve la

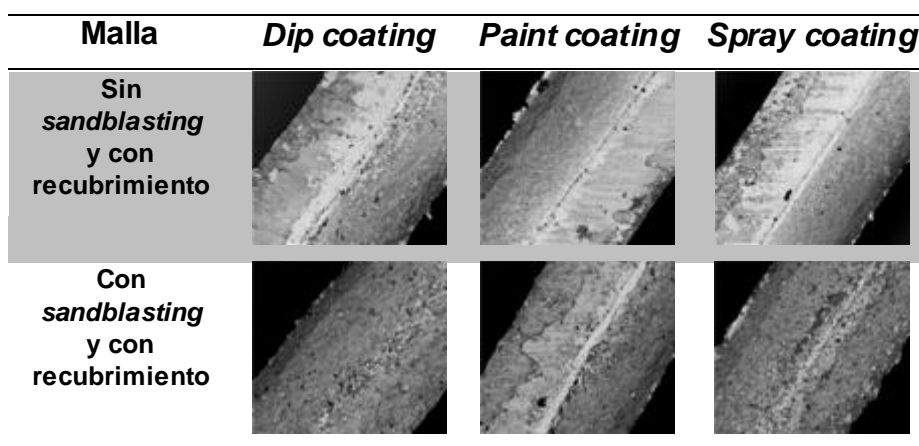


heterogeneidad del recubrimiento. Esto es debido presuntamente al escurrimiento del sol por caminos preferenciales y su acumulación. Por ejemplo, a partir de la Figura 20 se puede afirmar que en las muestras sin *sandblasting* posiblemente hubo un mayor número de zonas sin S-TiO<sub>2</sub> (círculos en las imágenes).

En lo concerniente al método de deposición, los recubrimientos preparados por *dip coating* presentaron mayor homogeneidad que aquellos obtenidos por *paint coating* y *spray coating* puesto que el contacto entre el soporte y el sol se presenta en toda la superficie de manera simultánea. Las muestras preparadas por *spray coating* fueron ligeramente más homogéneas que aquellas preparadas por *paint coating*, puesto que el rociado de sol permite alcanzar una mayor superficie del soporte. No obstante, las muestras obtenidas por estas dos últimas técnicas presentaron zonas oscuras, aunque no con la misma intensidad de la muestra sin recubrimiento, que pueden asociarse al soporte o recubrimientos muy delgados.

Micrografías SEM a 200x tomadas en las diagonales del soporte se presentan en la Figura 21.

**Figura 21.** Micrografías SEM a 200x de los recubrimientos.



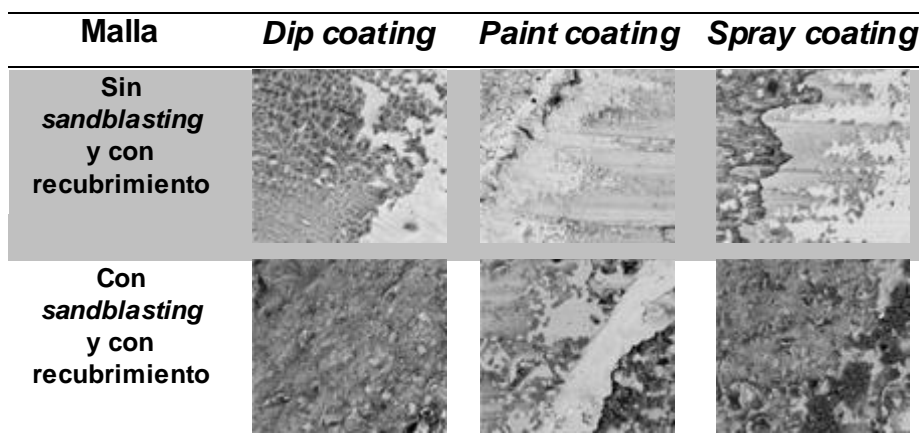
En la Figura 21 se puede observar que los recubrimientos sobre mallas con *sandblasting* fueron más homogéneos y presentan un terminado más uniforme a

pesar de los dos planos inclinados que conforman las diagonales de las mallas. Caso contrario a lo obtenido sobre mallas sin *sandblasting* en donde se identifican diferentes tonalidades relacionadas con zonas sin material, espesores variables del recubrimiento y la superficie del soporte. Esto mismo se observó en las zonas cóncavas y con hendiduras de los nodos al tomar micrografías SEM a 200x (ver Anexo D). Además, las zonas grises claras (con poco o nada de recubrimiento) pueden atribuirse a la falta de rugosidad por la aplicación dispareja del *sandblasting* ya que en zonas aledañas si existe material depositado. Las anteriores observaciones corroboran lo señalado a partir de las micrografías ópticas (ver Figura 20).

En cuanto al método de deposición, los recubrimientos preparados por *dip coating* presentaron mayor homogeneidad que aquellos obtenidos por *paint coating* y *spray coating*. A su vez, las muestras preparadas por *spray coating* fueron más homogéneas que aquellas preparadas por *paint coating*; y por lo tanto se confirmó lo mencionado a partir de las micrografías ópticas. Para mejorar la homogeneidad de los recubrimientos preparados por *paint coating* se podría realizar una deposición del sol en todas las direcciones del soporte.

Micrografías SEM a 1000x se presentan en la Figura 22.

**Figura 22.** Micrografías SEM a 1000x de los recubrimientos.



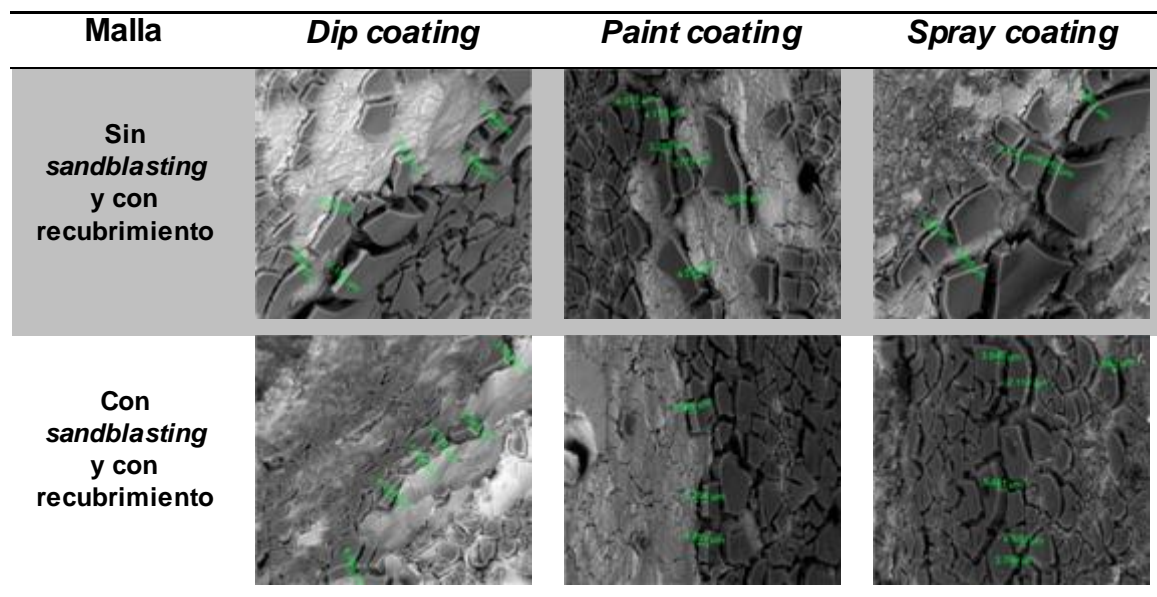


En la Figura 22 se puede observar que los recubrimientos sobre mallas con *sandblasting* no son del todo uniformes (*paint coating*) debido a la presencia de zonas lisas, lo cual ya había sido señalado a partir de las micrografías a 200x (ver Figura 21). También se observan fragmentos de recubrimiento más pequeños pero mejor distribuidos sobre el soporte (muestras con *sandblasting*), lo que supondría una mayor resistencia ante el flujo continuo de un efluente. Por el contrario, el escurrimiento del sol sobre zonas sin *sandblasting* deja a su paso rastros pero sin generar recubrimientos homogéneos y gruesos a pesar de los tres ciclos de deposición (muestras sin *sandblasting*).

Las ventajas del *sandblasting* fueron más evidentes cuando se usó la técnica de *spray coating* a pesar de que el contacto instantáneo entre el sol y el soporte puede diseminar el sol y limitar el número de zonas recubiertas. La presencia de rugosidad en la superficie podría disminuir tal efecto y contribuir al esparcimiento uniforme del sol. La consecuencia del *sandblasting* sobre la morfología del recubrimiento puede ser la formación de caminos más tortuosos en el soporte que atenúen el escurrimiento del sol y deriven en una mayor homogeneidad, adherencia y en mayores espesores.

Micrografías SEM a 2000x permitieron identificar diferencias en los espesores de los recubrimientos y se presentan en la Figura 23.

**Figura 23.** Espesores de los recubrimientos a partir de micrografías SEM a 2000x.

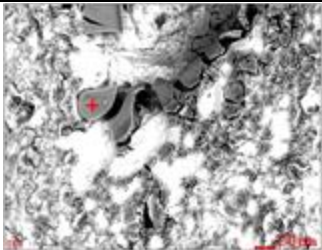
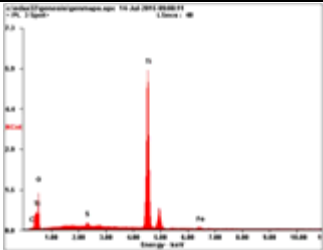
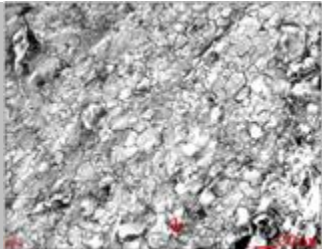
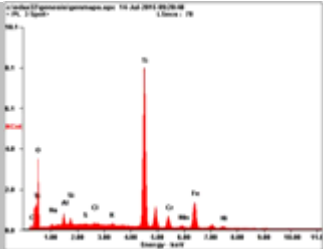
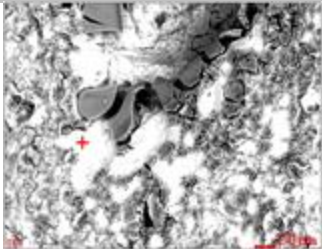
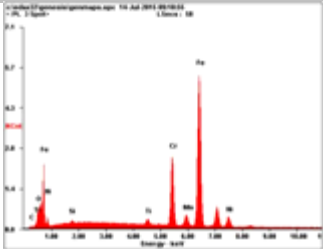


En la Figura 23 se puede observar que se obtuvieron recubrimientos con espesores entre 2 y 5  $\mu\text{m}$ . Las muestras con *sandblasting* presentaron una mayor variabilidad en los espesores debido a la rugosidad. En este caso, se obtuvieron fragmentos de recubrimientos con una forma cóncava debido a que la etapa de calcinación moldeó el S-TiO<sub>2</sub> a la superficie rugosa. En el caso de malla sin *sandblasting*, los fragmentos de S-TiO<sub>2</sub> tendieron a ser planos por la superficie plana de la malla. No obstante, en ambos casos la calcinación promueve la adherencia del sol al soporte [29,34].

Por otro lado, en las muestras sin *sandblasting* se puede observar que las partes exteriores de cada fragmento de recubrimiento están más expuestas al medio y podrían sufrir mayor desprendimiento en su uso. En cambio, las muestras con *sandblasting* tienen fragmentos más pequeños y presuntamente con más puntos de anclaje al soporte.

Los espectros EDS de los recubrimientos de S-TiO<sub>2</sub> según las tonalidades identificadas en las micrografías SEM se presentan en la Figura 24.

**Figura 24.** Espectros EDS de recubrimientos de S-TiO<sub>2</sub> según las tonalidades identificadas.

	Zona	Espectro	Análisis elemental				S/Ti
			Elemento	%m/m	Elemento	%m/m	
(a)			C	0,75			0,013
			O	34,43			
			S	0,82			
			Ti	62,67			
			Fe	1,34			
(b)			C	1,5	Cr	4,47	0,006
			O	30,37	Fe	15,08	
			Al	2,13	Ni	1,48	
			S	0,25			
			Ti	41,42			
(c)			C	0,81	Mn	1,45	0
			O	3,02	Fe	67,24	
			Si	0,57	Ni	7,70	
			Ti	1,24			
			Cr	17,99			

La Figura 24 permitió corroborar la presencia del titanio, el oxígeno y el azufre del S-TiO<sub>2</sub> así como los elementos del acero inoxidable AISI 304, aunque la intensidad de las señales varió según la tonalidad elegida como punto de análisis.

Se pudo determinar que las zonas más oscuras corresponden al S-TiO<sub>2</sub> y sus composiciones másicas dependen de su ubicación. Por ejemplo, en la Figura 25(a) (Ti/Fe = 46,76) se obtuvo una mayor concentración de los elementos del S-TiO<sub>2</sub> en comparación a lo observado en la Figura 24(b) (Ti/Fe = 2,74) y en la Figura 24(c) (Ti/Fe = 0,02). En esta última, el color blanco denota una mayor proporción de los elementos del soporte, aunque hay señales de S-TiO<sub>2</sub> que podrían ser asociadas a una delgada capa.

A partir de las relaciones molares usadas en la preparación del sol precursor de S-TiO<sub>2</sub> y de los resultados de EDS se calcularon una relación nominal S/Ti= 0,017 y una relación experimental S/Ti= 0,013, respectivamente. A pesar de no ser iguales, se encuentran en el mismo orden y la diferencia posiblemente se debió a errores de cálculo y a la pérdida de tiourea en la preparación del sol y de los recubrimientos. No obstante, se puede afirmar la eficaz obtención de recubrimientos de S-TiO<sub>2</sub> vía sol-gel.




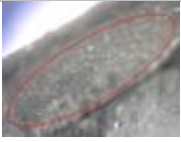
### **3.3.4. PRUEBAS DE DUREZA Y ADHERENCIA**

#### **3.3.4.1. *Pencil Scratch Test***

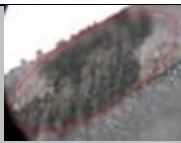



Micrografías ópticas de los recubrimientos sometidos al *Pencil Scratch Test* se presentan en las Figuras 25-27. Cabe señalar que solo se muestran aquellas en donde hubo posiblemente deterioro del recubrimiento.




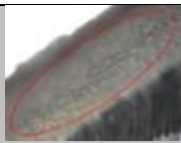


**Figura 25.** Micrografías ópticas a 4x de los recubrimientos preparados por *dip coating* y sometidos al *Pencil Scratch Test*.

Malla	Calibre	Trazado	Limpieza
Sin <i>sandblasting</i> y con recubrimiento	3H		
Con <i>sandblasting</i> y con recubrimiento	3H		

**Figura 26.** Micrografías ópticas a 4x de los recubrimientos preparados por *paint coating* y sometidos al *Pencil Scratch Test*.

Malla	Calibre	Trazado	Limpieza
Sin <i>sandblasting</i> y con recubrimiento	3H		
Con <i>sandblasting</i> y con recubrimiento	3H		

**Figura 27.** Micrografías ópticas a 4x de los recubrimientos preparados por *spray coating* y sometidos al *Pencil Scratch Test*.

Malla	Calibre	Trazado	Limpieza
Sin <i>sandblasting</i> y con recubrimiento	3H		
Con <i>sandblasting</i> y con recubrimiento	3H		

De manera general, se podría suponer una dureza mínima de hasta 3H de los diferentes recubrimientos. Cabe indicar que al limpiar la superficie después de usar el siguiente calibre (4H) se observó un ligero cambio en su tonalidad aunque no se evidenció un claro patrón de rayado. A calibres mayores a 4H se dificultó retirar el grafito quizás porque se alcanzó un rayado más profundo.

En cuanto a los métodos de deposición, las muestras preparadas por *dip coating* fueron más fáciles de limpiar que aquellas preparadas por *paint coating* y *spray coating* presuntamente por la mayor homogeneidad en los recubrimientos (ver Figuras 21-22).

La ausencia de recubrimientos completamente planos debido a la variabilidad en los espesores no permitió realizar una discusión más amplia. Sin embargo, la obtención de recubrimientos de S-TiO<sub>2</sub> vía sol-gel sí permitió realizar el *Pencil Scratch Test* y tener una verificación cualitativa a comparación de lo visto con fotocatalizadores en polvo soportados (ver Capítulo 2).

#### **3.3.4.2. Scotch Test**

Inicialmente la prueba fue realizada sobre malla sin recubrimiento y no se observó un patrón de desprendimiento o impresiones en las cintas asociadas al S-TiO<sub>2</sub> y la estructura del soporte. Por lo tanto, los resultados de las mallas con recubrimiento se pueden atribuir al desprendimiento del material soportado.

Imágenes de las cintas aplicadas sobre los diferentes recubrimientos se presentan en la Figuras 28-30.



**Figura 28.** Resultado del *Scotch Test* sobre los recubrimientos preparados por *dip coating*.

Malla	Micrografía	Fotografía
Sin <i>sandblasting</i> y con recubrimiento		
Con <i>sandblasting</i> y con recubrimiento		

**Figura 29.** Resultado del *Scotch Test* sobre los recubrimientos preparados por *paint coating*.

Malla	Micrografía	Fotografía
Sin <i>sandblasting</i> y con recubrimiento		
Con <i>sandblasting</i> y con recubrimiento		

**Figura 30.** Resultado del *Scotch Test* sobre los recubrimientos preparados por *spray coating*.

Malla	Micrografía	Fotografía
Sin <i>sandblasting</i> y con recubrimiento		
Con <i>sandblasting</i> y con recubrimiento		

En las Figuras 28-30 se puede observar que en todas las muestras hubo desprendimiento. La intensidad en el desprendimiento y la homogeneidad del recubrimiento, evidenciados por las impresiones en las cintas, están relacionadas principalmente con el tipo de malla.

Los resultados del *Scotch Test* para las muestras sin *sandblasting* indican posiblemente diferentes grados de adhesión del recubrimiento y zonas sin material. Además se observa mayor acumulación del S-TiO<sub>2</sub> en los bordes y defectos de la malla así como una menor cantidad de recubrimiento en las zonas convexas.

Los resultados del *Scotch Test* para las muestras con *sandblasting* indican un menor grado de desprendimiento en comparación a lo observado en aquellas sin *sandblasting*. Esto se debe posiblemente a la rugosidad del soporte. Además, la uniformidad en el patrón de desprendimiento corrobora la mayor homogeneidad del recubrimiento al usar malla con *sandblasting*. Tampoco se observan formas geométricas similares a fragmentos de S-TiO<sub>2</sub> que dieran a entender fallas adhesivas en la interface soporte/fotocatalizador. Por lo cual, el desprendimiento se debió en gran parte a fallas cohesivas entre las mismas capas de S-TiO<sub>2</sub> [35]. En todos los casos, el desprendimiento puede ser atribuido exclusivamente a la presión ejercida durante el *Scotch Test*.

En cuanto a las técnicas de deposición sobre mallas con *sandblasting* en orden de menor a mayor desprendimiento se obtuvo: *spray coating*, *paint coating* y *dip coating*. El mayor desprendimiento obtenido para la técnica de *dip coating* puede atribuirse a la mayor homogeneidad en el recubrimiento. Además, las impresiones obtenidas en las cintas fueron más claras para *dip coating* probablemente por un desprendimiento más superficial y la mayor adherencia de las primeras capas del recubrimiento; en cambio, aquellas obtenidas para *paint coating* y *spray coating* fueron más oscuras lo cual sugiere un mayor volumen de recubrimiento desprendido.







En este sentido, se puede suponer que es más difícil el desprendimiento de fragmentos distribuidos uniformemente y más cercanos unos a otros (*dip coating*) que desprender aquellos ubicados mas heterogéneamente y más expuestos a condiciones externas (*paint coating* y *spray coating*). A pesar de lo anterior, no se puede descartar ninguna técnica de deposición debido al desconocimiento en la cantidad de S-TiO<sub>2</sub> soportado y las pérdidas por su uso.

### 3.3.5. PRUEBAS DE ESTABILIDAD





#### 3.3.5.1. Exposición a flujo continuo de agua

Imágenes de las cintas aplicadas sobre los diferentes recubrimientos después de la exposición al flujo de agua se presentan en las Figuras 31-33.





**Figura 31.** Resultado del *Scotch Test* sobre los recubrimientos preparados por *dip coating* y después de las pruebas de flujo.

Malla	Micrografía	Fotografía
Sin <i>sandblasting</i> y con recubrimiento		
Con <i>sandblasting</i> y con recubrimiento		

**Figura 32.** Resultado del *Scotch Test* sobre los recubrimientos preparados por *paint coating* y después de las pruebas de flujo.

Malla	Micrografía	Fotografía
Sin <i>sandblasting</i> y con recubrimiento		
Con <i>sandblasting</i> y con recubrimiento		

**Figura 33.** Resultado del *Scotch Test* sobre los recubrimientos preparados por *spray coating* y después de las pruebas de flujo.

Malla	Micrografía	Fotografía
Sin <i>sandblasting</i> y con recubrimiento		
Con <i>sandblasting</i> y con recubrimiento		

En las Figuras 31-33 se puede observar que en todas las muestras el desprendimiento fue igual o ligeramente menor al obtenido con los recubrimientos que no fueron expuestos al flujo de agua (ver Figuras 28-30). Lo anterior parece indicar que los recubrimientos no sufrieron abrasión por el flujo o que solo los fragmentos menos adheridos fueron arrastrados [36-38]. En todos los casos, el desprendimiento evidenciado puede ser atribuido exclusivamente a la presión ejercida durante el *Scotch Test*.

Las impresiones en las cintas usadas en los recubrimientos preparados sobre malla con *sandblasting* corroboran una mayor homogeneidad que aquellos

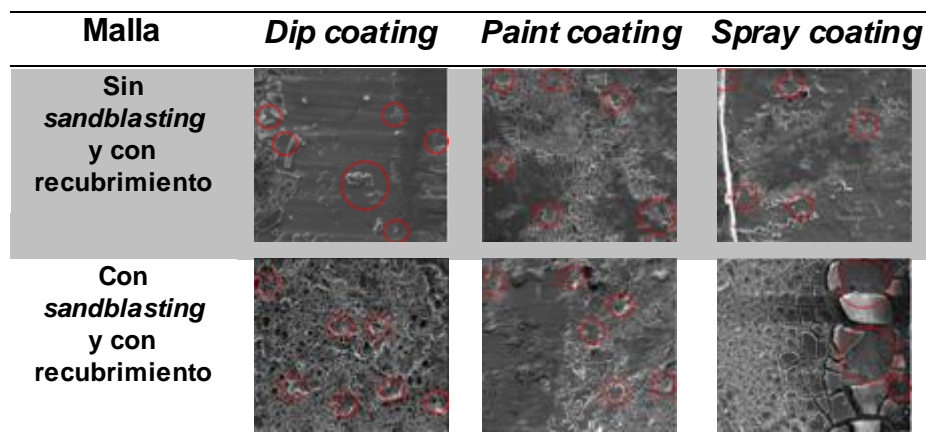


sin *sandblasting*, como ya se había indicado a partir de micrografías SEM (ver Figura 21-22) y de las muestras que no fueron expuestas al flujo de agua (ver Figuras 28-30).

Respecto al método de deposición, el menor desprendimiento se presentó con los recubrimientos preparados por *dip coating* aunque fue muy semejante a lo obtenido para *spray coating*. Esto indica una mayor estabilidad en comparación a las muestras de *paint coating*. En estas dos últimas técnicas, vale la pena resaltar que un mayor desprendimiento se presentó cuando se usaron mallas sin *sandblasting*. Las tonalidades en la cinta permiten afirmar que fragmentos con diferentes espesores fueron retirados por el *Scotch Test* presuntamente porque su estabilidad disminuyó por la abrasión sufrida por el flujo de agua.

Micrografías SEM a 1000x permitieron observar la pérdida en los recubrimientos debido al flujo de agua y se presentan en la Figura 34.

**Figura 34.** Micrografías SEM a 1000x de los recubrimientos expuestos al flujo.



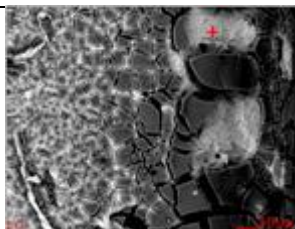
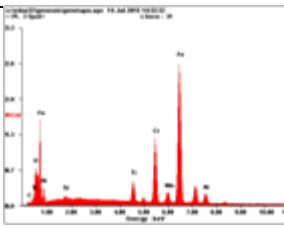
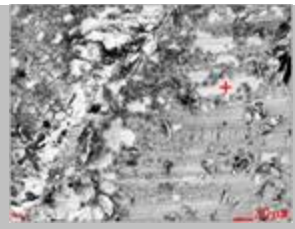
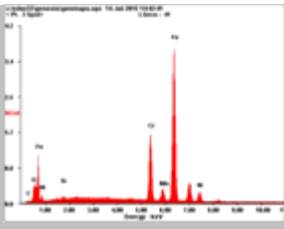
En la Figura 34 se puede observar que la homogeneidad obtenida en la malla con *sandblasting* pudo hacer menos drástica la pérdida de S-TiO<sub>2</sub>. En el caso de pérdidas, estas pudieron verse favorecidas por la menor rugosidad de la malla en el sitio de la falla, ya que S-TiO<sub>2</sub> aledaño permaneció intacto. En cambio,

la superficie lisa de la malla y la heterogeneidad del recubrimiento en muestras sin *sandblasting* presuntamente dejó más expuesto el S-TiO<sub>2</sub>.

Cabe resaltar el mínimo desprendimiento de las muestras preparadas por *dip coating* y *spray coating*, aunque en las últimas el desprendimiento pudo ser promovido por la presencia de fragmentos de S-TiO<sub>2</sub> más grandes y gruesos.

Las zonas presuntamente sin recubrimiento fueron analizadas por EDS y los resultados se presentan en la Figura 35.

**Figura 35.** Espectros EDS de zonas con posible desprendimiento de S-TiO<sub>2</sub>.

Zona	Espectro	Análisis elemental			
		Ele*	%m/m	Ele*	%m/m
		C	1,09	Cr	16,80
		O	5,85	Mn	1,36
		Si	0,56	Fe	62,59
		Ti	4,24	Ni	7,52
		C	0,78	Mn	1,55
		O	2,44	Fe	69,03
		Si	0,54	Ni	7,69
		Cr	17,97		

Ele\*: Elemento químico

Las superficies expuestas por el desprendimiento de S-TiO<sub>2</sub> aún contenían fotocatalizador debido tal vez al primer ciclo de deposición del sol. Se puede suponer que la primera capa sirve como interface entre el soporte y el S-TiO<sub>2</sub> grueso, y por afinidad química mejora la adherencia del sol depositado en el siguiente ciclo. Además, la primera capa es tan delgada que no se logró identificar el azufre y aparecen en mayor proporción señales propias del soporte.



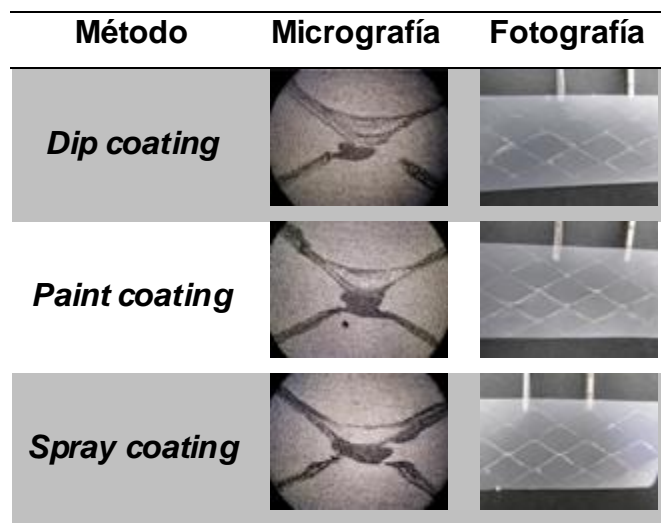
Es posible mejorar la estabilidad de los recubrimientos mediante tratamientos térmicos. Por ejemplo, *Chen Y et al.* [29] reportaron mejoras en la estabilidad de  $\text{TiO}_2$  soportado sobre acero inoxidable 304 al aplicar temperaturas de calcinación altas, aunque éstas también pueden promover la difusión de elementos químicos desde el soporte hacia la película y disminuir la actividad fotocatalítica. Por otro lado, *Qiu et al.* [34] reportaron mejoras en las propiedades mecánicas de los recubrimiento cuando: 1) durante la calcinación se forman enlaces Ti-O-Si en la interface soporte-película por el tipo de soporte o la adición de enlazantes y 2) se determina un espesor óptimo de la película relacionado con el número de ciclos de deposición del sol.

### **3.3.5.2. Degradación fotocatalítica con agitación magnética y burbujeo en un microfotorreactor *batch***

En esta prueba se evaluó la estabilidad de los recubrimientos obtenidos sobre mallas expandidas de acero inoxidable pretratadas por *sandblasting* y preparados por las técnicas de *dip coating*, *paint coating* y *spray coating*. Se descartaron las muestras sobre mallas sin *sandblasting* por los resultados de SEM y *Scotch Test* de los recubrimientos que no fueron expuestos al flujo de agua, además del desempeño de estos materiales en las pruebas de flujo.

Imágenes de las cintas aplicadas sobre los recubrimientos obtenidos sobre mallas con *sandblasting* y preparados por *dip coating*, *paint coating* y *spray coating*, después de la degradación fotocatalítica de NM (tres ciclos de reacción) en un reactor *batch* se presentan en la Figura 36.

**Figura 36.** Resultado del *Scotch Test* sobre los recubrimientos preparados en malla con *sandblasting* después de la degradación fotocatalítica en un reactor *batch* (tres reacciones).



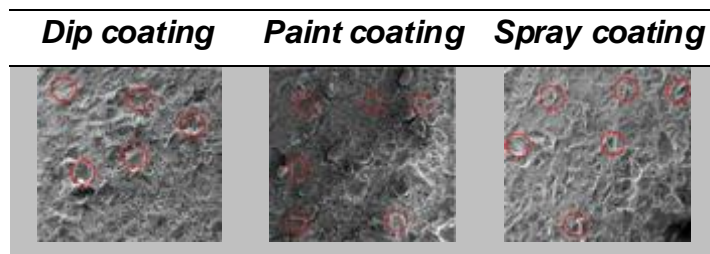
En la Figura 36 se pueden observar impresiones en las cintas similares a las obtenidas con los recubrimientos que no fueron expuestos al flujo de agua ni sometidos a reacción química (ver Figuras 28-30). Lo anterior permite señalar que los recubrimientos no sufrieron desprendimiento por la reacción química. Además, no se evidencia la adherencia del colorante al recubrimiento.

Por otra parte, las impresiones en las cintas de las muestras expuestas al flujo de agua permiten ver un menor desprendimiento al obtenido en aquellas sometidas a reacción química. Esto puede ser porque el flujo arrastra las partes menos adheridas y por ende al aplicar el *Scotch Test*, sobre la mayoría del recubrimiento que permaneció estable, se obtiene un menor desprendimiento producto de la presión ejercida en el *Scotch Test*. Por lo tanto, la estabilidad de los recubrimientos es más afectada por la abrasión generada en un flujo continuo (condiciones reales de operación) que por la misma reacción química. Este resultado fue similar al obtenido por autores como *Miranda-García et al.* [37], *Qiu et al.* [34] y *Rubio et al.* [39] cuando evaluaron recubrimientos a base de  $\text{TiO}_2$ .



Micrografías SEM a 1000x permitieron observar los recubrimientos después de ser sometidos a las reacciones químicas y se presentan en la Figura 37.

**Figura 37.** Micrografías SEM a 1000x de los recubrimientos sometidos a reacción.



En la Figura 37 se puede observar que la homogeneidad de los recubrimientos fue similar a la observada en las muestras que no fueron expuestas al flujo de agua ni sometidas a reacción química (ver Figura 22). Además, el menor grado de desprendimiento permite afirmar que el material retirado después del *Scotch Test* fue por la presión ejercida sobre la cinta y no por la reacción química.

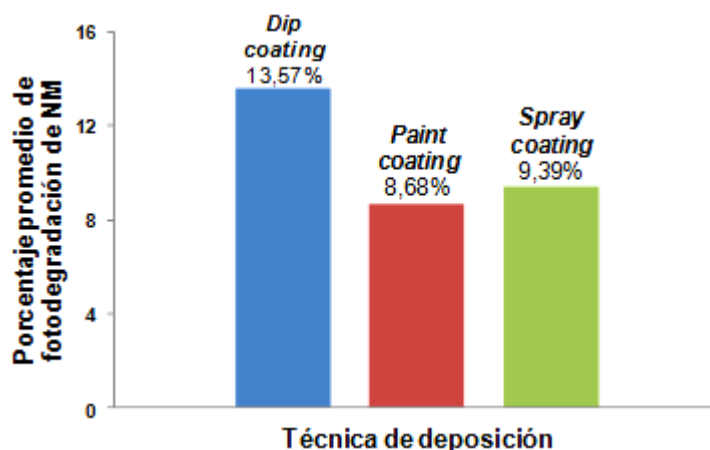
### **3.3.6. EVALUACIÓN DE LA FOTOACTIVIDAD DE LOS RECUBRIMIENTOS DE S-TiO<sub>2</sub> EN UN MICROFOTORREACTOR *BATCH* USANDO LUZ VISIBLE**

En estas pruebas se evaluó la fotoactividad de los recubrimientos de S-TiO<sub>2</sub> obtenidos sobre mallas expandidas de acero inoxidable pretratadas por *sandblasting* y preparados por *dip coating*, *paint coating* y *spray coating*. Se descartaron los recubrimientos obtenidos sobre malla sin *sandblasting* por los resultados de SEM y *Scotch Test* de los recubrimientos que no fueron expuestos al flujo de agua, además del desempeño de estos materiales en las pruebas de flujo continuo.

### 3.3.6.1. Degradación fotocatalítica de naranja de metilo (NM)

Los porcentajes promedio de fotodegradación de NM obtenidos después de usar los diferentes recubrimientos durante tres ciclos de reacción en *batch* se presentan en la Figura 38.

**Figura 38.** Fotodegradación de NM en *batch* al usar los diferentes recubrimientos.



No se evidenciaron diferencias significativas en los porcentajes promedio de fotodegradación de NM posiblemente porque aún en el peor de los casos de desprendimiento del fotocatalizador existe una delgada capa de S-TiO<sub>2</sub> (ver Figura 35). Sin embargo, las pequeñas diferencias en la remoción del colorante pueden estar asociadas a la cantidad, homogeneidad y estabilidad del S-TiO<sub>2</sub> [10,14,37].

El uso de los recubrimientos preparados por *dip coating* permitió tener un mayor porcentaje de degradación (13,57%) que los obtenidos con aquellos preparados por *paint coating* (8,68%) y *spray coating* (9,39%). Esto está acorde con la homogeneidad y estabilidad del S-TiO<sub>2</sub> en cada caso.

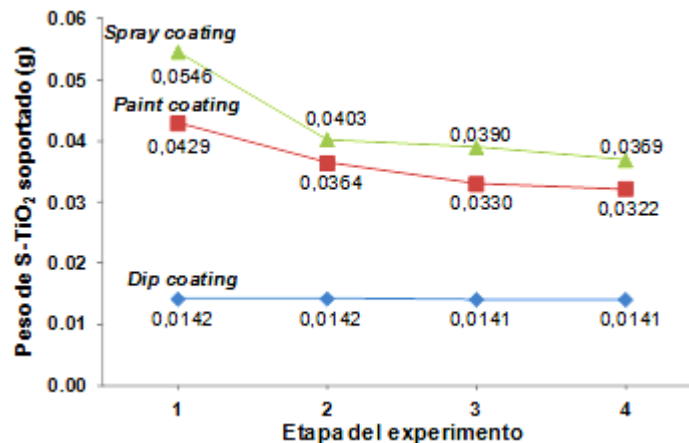
Las alternativas de deposición al *dip coating* demostraron su aplicabilidad para etapas posteriores del presente estudio y aunque en el caso de *paint coating* se obtuvo el menor porcentaje de fotodegradación, aún es aceptable teniendo en cuenta que se usaron mallas con una limitada área superficial específica. Además,



estos resultados podrían aumentar si se considerara un mayor número de ciclos de deposición del sol [40-41], aunque es importante valorar las pérdidas de S-TiO<sub>2</sub> por el aumento en el peso soportado [42].

El seguimiento al peso de los recubrimientos en cada una de las cuatro etapas del estudio, es decir, 1) antes de las reacciones, 2) después de la primera reacción, 3) después de la segunda reacción y 4) después de la tercera reacción, se presenta en la Figura 39.

**Figura 39.** Peso de los recubrimientos en cada una de las etapas del experimento con NM.



Las diferencias en la manera de aplicación de cada método de deposición del sol quedaron en evidencia en la cantidad de S-TiO<sub>2</sub> soportado. Al usar la técnica de *dip coating* se soportó la menor cantidad de fotocatalizador (0,0142 g) en comparación a lo obtenido para *paint coating* (0,0429 g) y *spray coating* (0,0546 g). Estos resultados están de acuerdo con lo visto en SEM (ver Figuras 21-22) sobre la conformación de aglomerados y la heterogeneidad de los recubrimientos.

Durante todo el experimento, la cantidad de S-TiO<sub>2</sub> fue estable en las muestras preparadas por *dip coating* si se compara a lo observado en aquellas preparadas por *paint coating* y *spray coating*. Para estas dos últimas técnicas, se

halló una mayor pérdida de fotocatalizador después del primer ciclo de reacción presuntamente por un exceso de material soportado, así como fue evidenciado a partir de las pruebas de adherencia y estabilidad. En las etapas posteriores, la cantidad de fotocatalizador tendió a estabilizarse.

Por otro lado, los porcentajes de pérdida de S-TiO<sub>2</sub> después de los tres ciclos de reacción en orden de menor a mayor fueron: 0,7% para *dip coating*, 25% para *paint coating* y 32% para *spray coating*. En el caso de *dip coating*, la pérdida de peso es casi despreciable y confirma las bondades mecánicas de los materiales preparados. Los altos valores de pérdida de S-TiO<sub>2</sub> en los dos métodos alternativos al *dip coating*, posiblemente no se deben a la baja adherencia del S-TiO<sub>2</sub> sino a su exceso.

A pesar de los porcentajes de pérdida de peso en las muestras preparadas por *paint coating* y *spray coating*, el S-TiO<sub>2</sub> soportado sigue siendo mucho mayor que el obtenido por *dip coating*, lo que sumado a la facilidad de aplicación de estas técnicas, permite proponer su uso en soportes con mayores magnitudes y con geometrías difíciles de manejar en un proceso convencional de *dip coating*.

Cabe señalar que el *sandblasting* ayuda a mejorar la adherencia en los primeros ciclos de deposición pero cuando se alcanza una superficie de S-TiO<sub>2</sub> casi plana, las zonas más gruesas y superficiales pueden sufrir mayor desprendimiento.

El análisis de los datos de fotodegradación de NM en *batch* (ver Figura 38) y el peso de S-TiO<sub>2</sub> después de cada una de las etapas del experimento (ver Figura 39) permitió determinar que a pesar del menor peso de S-TiO<sub>2</sub> soportado por *dip coating* hubo una mayor fotodegradación de NM que al usar muestras preparadas por *paint coating* y *spray coating*. Esto indica que la saturación en la cantidad de S-TiO<sub>2</sub> soportado necesariamente no mejora la remoción del contaminante puesto que la fotocatalisis es un fenómeno superficial [14,43]. Por lo

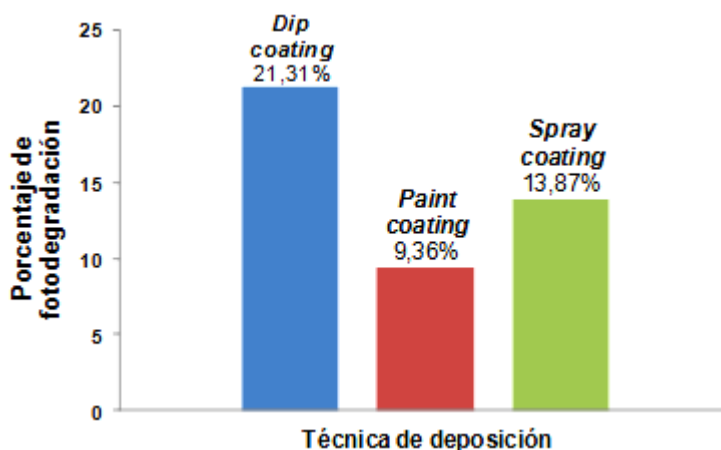


tanto, la determinación de la cantidad mínima de sol a usar en la aplicación por *paint coating* y *spray coating* evitaría gastos excesivos en reactivos.

### 3.3.6.2. Degradación fotocatalítica del surfactante aniónico Shell ENORDET O242

A partir de los resultados de fotodegradación de NM se decidió la realización de una sola reacción usando los diferentes recubrimientos de S-TiO<sub>2</sub>. Para lo anterior se tuvo en cuenta que durante el primer uso es donde ocurre la mayor pérdida de recubrimiento. Los porcentajes de fotodegradación del Shell ENORDET O242 se presentan en la Figura 40.

**Figura 40.** Fotodegradación de Shell ENORDET O242 en *batch* al usar los diferentes recubrimientos.

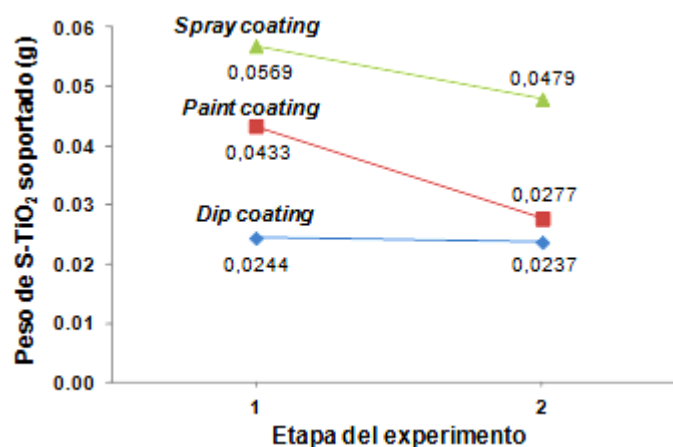


Se mantuvo la misma tendencia observada en las pruebas con NM en cuanto al orden de mayor a menor degradación. El uso de los recubrimientos preparados por *dip coating* derivó en un mayor porcentaje de fotodegradación (21,31%) que los obtenidos con aquellos preparados por *paint coating* (9,36%) y *spray coating* (13,87%). Esto está acorde nuevamente con la morfología, dureza y estabilidad determinadas hasta aquí para los recubrimientos preparados por cada técnica.

Vale la pena mencionar que los porcentajes de fotodegradación de Shell ENORDET O242 se pueden considerar como buenos debido a que se usaron mallas como soporte y se degradó una molécula de mayor complejidad que el colorante anteriormente usado.

El seguimiento al peso del recubrimiento en cada una de dos etapas del estudio, es decir, 1) antes de la reacción y 2) después de la reacción), se presenta en la Figura 41.

**Figura 41.** Peso de los recubrimientos en cada una de las etapas del experimento con Shell ENORDET O242.



Al usar la técnica de *dip coating* se soportó la menor cantidad de fotocatalizador (0,0244 g) en comparación a lo obtenido para *paint coating* (0,0433 g) y *spray coating* (0,0569 g). Estos resultados están de acuerdo con lo visto en SEM (ver Figuras 21-22) y lo determinado a partir de las pruebas de degradación de NM (ver Figura 38-39).

Los porcentajes de pérdida de S-TiO<sub>2</sub> después de la reacción en orden de menor a mayor fueron: 2,9% para *dip coating*, 36% para *paint coating* y 16% para *spray coating*. El cambio en el peso de S-TiO<sub>2</sub> fue leve en las muestras preparadas por *dip coating* y más significativo en los recubrimientos preparados por *paint coating* y *spray coating*. En estos dos últimos casos, la mayor



heterogeneidad y menor adherencia de los recubrimientos posiblemente influyeron en la pérdida de peso. A pesar de esto, los resultados para los recubrimientos preparados por *spray coating* permiten confirmar el potencial uso de esta técnica.

Teniendo en cuenta los datos de fotodegradación de NM (ver Figura 38), Shell ENORDET O242 en *batch* (ver Figura 40) y el seguimiento al peso de los recubrimientos en la prueba con surfactante (ver Figura 41) se podría afirmar que los porcentajes de fotodegradación de NM y Shell ENORDET O242 fueron muy semejantes al usar recubrimientos preparados por *paint coating* y *spray coating*, posiblemente por la cantidad y distribución semejantes del fotocatalizador soportado (ver Figuras 39 y 41). En el caso de la técnica de *dip coating*, el porcentaje de fotodegradación de Shell ENORDET O242 aumento casi al doble del obtenido con NM lo que se puede atribuir a la mayor cantidad y homogeneidad del S-TiO<sub>2</sub>, sin que ello afectara su estabilidad como si ocurre en los casos de *paint coating* y *spray coating*.

Aunque con los recubrimientos preparados por *paint coating* y *spray coating* siempre se logró soportar más S-TiO<sub>2</sub> no se lograron mejores porcentajes de fotodegradación de NM ni de Shell ENORDET O242. Lo anterior se puede comprender al considerar el proceso fotocatalítico como un fenómeno superficial y no volumétrico o másico [14,43].

La relación entre fotoactividad y cantidad de fotocatalizador soportado quedó en evidencia con los resultados para *dip coating*. Aunque aumente el peso de S-TiO<sub>2</sub> y haya inicialmente mayor porcentaje de fotodegradación se puede estar incurriendo negativamente sobre la estabilidad del recubrimiento por un exceso del mismo. Resulta indispensable alcanzar un balance entre la estabilidad y la fotoactividad cuando se trabaja con TiO<sub>2</sub> soportado [2,29,44].

Finalmente, se pudo constatar las bondades de usar la técnica de *dip coating* para la preparación de S-TiO<sub>2</sub> soportado y que los buenos resultados

para la alternativa *spray coating* son razones para proponer su uso en la siguiente etapa del trabajo de investigación.

### 3.4. CONCLUSIONES

El mayor porcentaje de fotodegradación de naranja de metilo se obtuvo con polvos de S-TiO<sub>2</sub> dopados al 0,734% S m/m (98%) en comparación a los obtenidos con aquellos dopados al 1,473% S m/m (84%) y al 2,280% S m/m (59%). Además, el porcentaje de fotodegradación aumentó con el uso de polvos dopados si se considera el obtenido con polvo sin dopaje (22%).

La rugosidad generada en la malla mediante su pretratamiento por *sandblasting* favoreció el proceso de deposición del sol precursor de S-TiO<sub>2</sub> y repercutió positivamente en la obtención de recubrimientos de S-TiO<sub>2</sub> más homogéneos y estables.

El S-TiO<sub>2</sub> soportado vía sol-gel *dip coating* sobre mallas pretratadas por *sandblasting* tuvo mayor homogeneidad y estabilidad durante las pruebas mecánicas y las pruebas de reacción en *batch*. La mayor pérdida de S-TiO<sub>2</sub> en las muestras de *paint coating* y *spray coating* se debió a la mayor cantidad de fotocatalizador soportado aunque siempre existió una capa delgada sin deterioro.



Los recubrimientos de S-TiO<sub>2</sub> preparados por *dip coating* permitieron alcanzar mayores porcentajes de fotodegradación tanto de NM (13,57%) como de Shell ENORDET O242 (21,31%) en comparación a aquellos preparados por *paint coating* (8,68%, 9,36%) y *spray coating* (9,39%, 13,87%). No obstante, los resultados de *spray coating* permitieron su propuesta para la posterior etapa del estudio.

## REFERENCIAS

- [1]. Rojas, M. Diseño y síntesis de materiales “a medida” mediante el método sol-gel. Librería UNED. (2012). 187 p.
- [2]. Augugliaro, V., Loddo, V., Pagliaro, M., Palmisano, G., Palmisano, L. Clean by light irradiation practical applications of supported TiO<sub>2</sub>. RSC publishing. (2010). 267 p.
- [3]. Akpan, UG., Hameed, BH. (2010). The advancements in sol-gel method of doped-TiO<sub>2</sub> photocatalysts. Applied Catalysis A: General, 375, 1-11.
- [4]. García-Buitrago, SM. Estudio de la factibilidad de un proceso fotoelectroquímico para la reducción de mercurio y la oxidación de cianuro en efluentes provenientes de la minería del oro. (Dir. Pedraza-Avella, JA., Codir. Niño-Gomez, ME.).Trabajo de investigación (Maestría en Ingeniería Química). (2014). Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.
- [5]. Castellanos-Leal, EL., Rey-Velosa, ML. Obtención de fotoanodos de N-TiO<sub>2</sub> con actividad fotocatalítica bajo luz visible para uso en la reducción fotoelectrolítica de mercurio. (Dir. Córdoba-Tuta, EM., Codir. Meléndez-Reyes, AM.).Trabajo de grado (Ingeniería Metalúrgica). (2012). Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.
- [6]. Szatmáry, L., Bakardjieva, S., Subrt, J., Bezdicka, P., Jirkovský, J., Bastl, Z., Brezová, V., Korenko, M. (2011). Sulphur doped nanoparticles of TiO<sub>2</sub>. Catalysis Today, 161, 23-28.
- [7]. Yang, K., Dai, Y., Huang, B. (2007). Understanding photocatalytic activity of S and P-doped TiO<sub>2</sub> under visible light from first-principles. The Journal of Physical Chemistry C, 111, 18985-18994.
- [8]. Umebayashi, T., Yamaki, T., Itoh, H., Asai, K. (2002). Band gap narrowing of titanium dioxide by sulfur doping. Applied Physics Letters, 81, 454-456.
- [9]. Espinosa-Rojas, SS., Monsalve-Osorio, MT. Evaluación de la degradación de un surfactante aniónico empleado en el recobro químico del petróleo con S-TiO<sub>2</sub> en suspensión y luz visible en un fotorreactor tubular. (Dir. Pedraza-Avella, JA., Codir. Cardozo-Gualdrón, JC.).Trabajo de grado (Ingeniería Química). (2015). Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.

- [10]. Crisan, M., Braileanu, A., Raileanu, M., Zaharescu, M., Crisan, D., Dragan, N., Anastasescu, M., Lanculescu, A., Nitoi, I., Marinescu, VE., Hodorozea, SM. (2008). Sol-gel S-doped TiO<sub>2</sub> materials for environmental protection. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354, 705-711.
- [11]. Jaramillo-Gutiérrez, MI. Estudio de factibilidad de un proceso fotoelectroquímico para la producción de hidrogeno a partir del agua asociada a la producción de petróleo. (Dir. Pedraza-Avella, JA., Codir. Niño-Gomez, ME.). Trabajo de investigación (Maestría en Ingeniería Química). (2014). Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.
- [12]. Yu, J., Zhao, X., Du, J., Chen, W. (2000). Preparation, microstructure and photocatalytic activity of the porous TiO<sub>2</sub> anatase coating by sol-gel processing. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 17, 163-171.
- [13]. Laitón-Rozo, NE., Puentes-Correa, LS. Evaluación de la degradación fotocatalítica de un surfactante aniónico presente en el agua de producción del petróleo usando S-TiO<sub>2</sub> soportado y luz visible en un fotorreactor tubular. (Dir. Pedraza-Avella, JA., Codir. Cardozo-Gualdrón, JC.). Trabajo de grado (Ingeniería Química). (2015). Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.
- [14]. Arabatzis, IM., Stergiopoulos, T., Bernard, MC., Labou, D., Neophytides, SG., Falaras, P. (2003). Silver-modified titanium dioxide thin films for efficient photodegradation of methyl orange. *Applied Catalysis B: Environmental*, 42, 187-201.
- [15]. Angelo, J., Andrade, L., Madeira, L., Mendes, A. (2013). Review: An overview of photocatalysis phenomena applied to NO<sub>x</sub> abatement. *Journal of Environmental Management*, 129, 522-539.
- [16]. Morales, ER., Mathews, NR., Reyes-Coronado, D., Magaña, CR., Acosta, DR., Alonso-Nunez, G., Martinez, OS., Mathew, X. (2012). Physical properties of the CNT:TiO<sub>2</sub> thin films prepared by sol-gel dip coating. *Solar Energy*, 86, 1037-1044.
- [17]. Zhang, Z., Anderson, WA., Moo-Young, M. (2004). Experimental analysis of a corrugated plate photocatalytic reactor. *Chemical Engineering Journal*, 99, 145-152.
- [18]. Horikoshi, S., Watanabe, N., Onishi, H., Hidaka, H., Serpone, N. (2002). Photodecomposition of a nonylphenol polyethoxylate surfactant in a cylindrical photoreactor with TiO<sub>2</sub> immobilized fiberglass cloth. *Applied Catalysis B: Environmental*, 37, 117-129.
- [19]. Uzunova-Bujnova, M., Todorovska, R., Milanova, M., Kralchevska, R., Todorovsky, D. (2009). On the spray-drying deposition of TiO<sub>2</sub> photocatalytic films. *Applied Surface Science*, 256, 830-837.
- [20]. Berger-Keller, N., Bertrand, G., Filiatre, C., Meunier, C., Coddet, C. (2003). Microstructure of plasma-sprayed titania coatings deposited from spray-dried powder. *Surface and Coatings Technology*, 168, 281-290.
- [21]. ASTM D3363-00, Standard test method for film hardness by pencil test. ASTM International. West Conshohocken PA. (2000). 2 p.
- [22]. ASTM D3359-09e2, Standard test methods for measuring adhesion by tape test. ASTM International. West Conshohocken PA. (2009). 8 p.
- [23]. Ebraheem, S., El-Saied, A. (2013). Band Gap Determination from diffuse reflectance measurements of irradiated lead borate glass system doped with TiO<sub>2</sub> by using diffuse reflectance technique. *Materials Sciences and Applications*, 4, 324-329.
- [24]. Tandon, SP., Gupta JP. (1970). Measurement of forbidden energy gap of semiconductors by diffuse reflectance technique. *Physica Status Solidi (b)*, 38, 363-367.
- [25]. Shell Chemicals. Surfactantes ENORDET para recuperación mejorada de petróleo. (2013). 12 p.



- [26]. Hamadani, M., Reisi-Vanani, A., Majedi, A. (2009). Preparation and characterization of S-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles, effect of calcination temperature and evaluation of photocatalytic activity. *Materials Chemistry and Physics*, 116, 376-382.
- [27]. Alterach, MA., Favilla, PC. Obtención de films de TiO<sub>2</sub> mediante sol gel y análisis de sus propiedades. Asociación Argentina de Materiales. 2<sup>do</sup> Encuentro de Jóvenes Investigadores en Ciencia y Tecnología de Materiales-Posadas-Misiones. (2008). 1-6.
- [28]. Verma, A., Kar, M., Agnihotry, SA. (2007). Aging effect of diethanolamine stabilized sol on different properties of TiO<sub>2</sub> films: Electrochromic applications. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 91, 1305-1312.
- [29]. Chen, Y., Dionysiou, DD. (2006). Effect of calcination temperature on the photocatalytic activity and adhesion of TiO<sub>2</sub> films prepared by the P-25 powder-modified sol-gel method. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 244, 73-82.
- [30]. Addamo, M., Augugliaro, V., Di Paola, A., García-López, E., Loddo, V., Marci, G., Palmisano, L. (2005). Preparation and photoactivity of nanostructured TiO<sub>2</sub> particles obtained by hydrolysis of TiCl<sub>4</sub>. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 265, 23-31.
- [31]. Lopez, L., Daoud, WA., Dutta, D., Panther, BC., Turney TW. (2013). Effect of substrate on surface morphology and photocatalysis of large-scale TiO<sub>2</sub> films. *Applied Surface Science*, 265, 162-168.
- [32]. Balza, JC., Zujur, D., Gil, L., Subero, R., Dominguez, E., Delvasto, P., Alvarez, J. Sandblasting as a surface modification technique on titanium alloys for biomedical applications: abrasive particle behavior. Third Congress on Materials Science and Engineering (CNCIM-Mexico2012) IOP Publishing 45. (2013). 1-5.
- [33]. Schwankl, M., Kellner, R., Singer, RF., Körner, C. (2013). The influence of sandblasting on the morphology of electroless deposited zinlayers on aluminum sheets. *Applied Surface Science*, 283, 202-208.
- [34]. Qiu, W., Zheng, Y. (2007). A comprehensive assessment of supported titania photocatalysts in a fluidized bed photoreactor: Photocatalytic activity and adherence stability. *Applied Catalysis B: Environmental*, 71, 151-162.
- [35]. Herrera, E. (2005). Fracasos en la adhesión. *Avances en Odontostomatología*, 21(2), 63-69.
- [36]. Miranda-García, N., Suárez, S., Maldonado, MI., Malato, S., Sánchez, B. (2014). Regeneration approaches for TiO<sub>2</sub> immobilized photocatalyst used in the elimination of emerging contaminants in water. *Catalysis Today*, 230, 27-34.
- [37]. Miranda-García, N., Maldonado, MI., Coronado, JM., Malato, S. (2010). Degradation study of 15 emerging contaminants at low concentration by immobilized TiO<sub>2</sub> in a pilot plant. *Catalysis Today*, 151, 107-113.
- [38]. Chen, Y., Dionysiou, DD. (2006). TiO<sub>2</sub> photocatalytic films on stainless steel: The role of Degussa P-25 in modified sol-gel methods. *Applied Catalysis B: Environmental*, 62, 255-264.
- [39]. Rubio, D., Casanueva, JF., Nebot, E. (2013). Improving UV seawater disinfection with immobilized TiO<sub>2</sub>: Study of the viability of photocatalysis (UV<sub>254</sub>/TiO<sub>2</sub>) as seawater disinfection technology. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 271, 16-23.
- [40]. Bellardita, M., Di Paola, A., Palmisano, L., Parrino, F., Buscarino, G., Amadelli, R. (2011). Preparation and photoactivity of samarium loaded anatase, brookite and rutile catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 104, 291-299.
- [41]. Danion, A., Disdier, J., Guillard, C., Abdelmalek, F., Jaffrezic-Renault, N. (2004). Characterization and study of a single-TiO<sub>2</sub>-coated optical fiber reactor. *Applied Catalysis B: Environmental*, 52, 213-223.

- [42]. Esquivel, K., Arriaga, LG., Rodríguez, F.J., Martínez, L., Godínez, LA. (2009). Development of a  $\text{TiO}_2$  modified optical fiber electrode and its incorporation into a photoelectrochemical reactor for wastewater treatment. *Water Research*, 43, 3593-3603.
- [43]. Butterfield, IM., Christensen, PA., Hamnett, A., Shaw, KE., Walker, GM., Walker, SA., Howarth, CR. (1997). Applied studies on immobilized titanium dioxide films as catalysts for the photoelectrochemical detoxification of water. *Journal of Applied Electrochemistry*, 27, 385-395.
- [44]. Espino-Estévez, MR., Fernández-Rodríguez, C., González-Díaz, OM., Navío, JA., Fernández-Hevia, D., Doña-Rodríguez, JM. (2015). Enhancement of stability and photoactivity of  $\text{TiO}_2$  coatings on annular glass reactors to remove emerging pollutants from waters. *Chemical Engineering Journal*, 279, 488-497.



## CAPITULO 4

# ***EVALUACIÓN DE LA FOTODEGRADACIÓN DEL SURFACTANTE ANIÓNICO SHELL ENORDET O242 EN UN FOTORREACTOR TUBULAR CON S-TiO<sub>2</sub> SOPORTADO Y LUZ VISIBLE***

### 4.1. INTRODUCCIÓN

El tratamiento de aguas por procesos fotocatalíticos usando materiales soportados y fotorreactores involucra la síntesis de recubrimientos con adecuadas propiedades mecánicas y una actividad fotocatalítica sobresaliente. El uso de la luz visible y la radiación solar, para promover las reacciones de oxido-reducción en el fotocatalizador, requiere del diseño, montaje e implementación de fotorreactores en donde se alcance una buena interacción entre luz, fotocatalizador y contaminante [1-3]. En consecuencia, estudios a nivel de ingeniería han cobrado mayor importancia con el fin de determinar la factibilidad técnica y económica de aplicar sistemas de reacción a gran escala [4-5].

El estudio realizado hasta el presente capítulo tuvo como fin evaluar la fotodegradación a mayor escala del surfactante aniónico Shell ENORDET O242 usando las mejores condiciones de preparación de recubrimientos de S-TiO<sub>2</sub>, el fotorreactor tubular UIS-GIMBA 02 y luz visible. Los recubrimientos se prepararon sobre cilindros de malla expandida de acero inoxidable AISI 304 pretratada por *sandblasting* y se acoplaron en el fotorreactor para su evaluación fotocatalítica.

## 4.2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

### 4.2.1. MONTAJE E IMPLEMENTACIÓN DEL FOTORREACTOR TUBULAR UIS-GIMBA 02

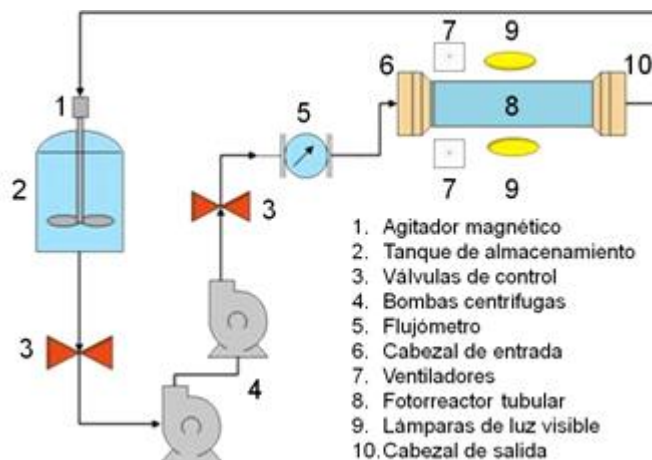
Seleccionar reactores tubulares para aplicaciones fotocatalíticas permite tener una mayor número de variantes técnicas como su acople a Colectores Cilindro Parabólicos (CCP) y Concentrados Parabólicos Compuestos (CPC) [6], una operación en estado estable más controlable y una mejor interacción entre las sustancias a tratar y el fotocatalizador, en comparación a reactores de fibra óptica [7], placas planas o corrugas [6,8] y de lecho fijo [9]. Además, la geometría tubular facilita el acople del soporte cilíndrico dentro del reactor y la promoción de turbulencia en la malla [6,10].

Por lo tanto, el reactor usado para la evaluación de la fotodegradación a una mayor escala del Shell ENORDET O242 fue el fotorreactor tubular UIS-GIMBA 02. Este equipo constó de un tubo de vidrio de 25 cm de longitud, 7,5 cm de diámetro y calibre 32. Se seleccionó vidrio por la resistencia a presiones altas y la menor fragilidad a comparación de tubos de vidrio como el tipo Pyrex.

Dos cabezales manufacturados en polímero se instalaron en cada extremo del vidrio para realizar su conexión al sistema de tuberías. El diseño de las anteriores estructuras también permitió ubicar distribuidores de flujo, proporcionar muescas para encajar el cilindro de malla y por último, evitar fugas, Figura 42. La adaptación del diseño y el mecanizado de la estructura fueron realizados por la empresa ING & MAQUINAS (Bucaramanga).



**Figura 43.** Esquema del fotorreactor tubular UIS-GIMBA 02.



#### 4.2.2. ADECUACIÓN DE LA MALLA PARA SU ENSAMBLE EN EL FOTORREACTOR UIS-GIMBA 02

La malla expandida de acero inoxidable AISI 304 pretratada por *sandblasting* se cortó y dobló para obtener cilindros de 5,5 cm de diámetro y 26 cm de largo. Este procedimiento se realizó en la empresa ING & MAQUINAS (Bucaramanga, Colombia).

El lavado de los cilindros de malla expandida se hizo primero con etanol usando un cepillo de cerdas sintéticas y luego con un compresor para el rociado a alta presión. Seguidamente, la misma operación se realizó con acetona. Finalmente, el secado se realizó a  $T_{amb}$ .

#### 4.2.3. RECUBRIMIENTOS DE S-TiO<sub>2</sub> SOBRE LOS CILINDROS DE MALLA

Se prepararon soles precursores de S-TiO<sub>2</sub> con un volumen aproximado de 500 mL y añejados durante 22 días para la obtención de recubrimientos vía sol-gel *dip coating* y *spray coating* sobre los cilindros de malla expandida. La preparación



del sol y de los recubrimientos fue análoga a los detallados en el Capítulo 3. La técnica de *paint coating* se descartó para la preparación de los recubrimientos teniendo en cuenta los resultados de SEM y *Scotch Test* de aquellos que no fueron expuestos al flujo de agua, además del desempeño de estos materiales en las pruebas de flujo continuo (ver Capítulo 3).

#### 4.2.4. EVALUACIÓN DE LA FOTODEGRADACIÓN DEL SURFACTANTE ANIÓNICO SHELL ENORDET O242 CON RECUBRIMIENTOS DE S-TiO<sub>2</sub> Y LUZ VISIBLE EN EL FOTORREACTOR TUBULAR UIS-GIMBA 02

Los experimentos detallados a continuación fueron realizados tanto con recubrimientos preparados por *dip coating* como por *spray coating*.

##### 4.2.4.1. Diseño experimental

Experiencias preliminares en el sistema de reacción condujeron a valorar el estudio de las siguientes variables:

- **Concentración del surfactante aniónico ENORDET O242:** se seleccionó una concentración de 50 ppm del compuesto teniendo en cuenta que este permanece en una mínima concentración en el agua de producción.
- **Caudal:** se consideró que durante operaciones en continuo esta variable limita el tiempo de contacto entre el contaminante y el S-TiO<sub>2</sub>. El caudal seleccionado (4 gpm) estuvo condicionado por la capacidad de las bombas.
- **Tiempo de reacción:** se definió un tiempo de reacción en el que la concentración del contaminante no cambiará. Se realizó una prueba preliminar a 50 ppm de Shell ENORDET O242, 4 gpm y 5 h. A partir de esta prueba seleccionó un tiempo de tres horas [11].

Teniendo en cuenta las anteriores consideraciones se eligió un diseño factorial  $3^k$  con los factores concentración de Shell ENORDET O242 y caudal. Para cada factor se definieron 3 niveles, uno superior (1), uno intermedio (0) y uno inferior (-1) y la variable de respuesta fue el porcentaje de fotodegradación del surfactante, Tabla 2. Posteriormente, la matriz de experimentos se aleatorizó para disminuir la presencia de errores sistemáticos, Tabla 3.

**Tabla 2.** Factores y niveles del diseño experimental  $3^k$ .

Factor \ Nivel	-1	0	1
Enordet (ppm)	30	50	70
Caudal (gpm)	2	4	6

**Tabla 3.** Matriz de experimentos para el diseño experimental  $3^k$ .

No. Experimento	No. Aleatorio	Caudal (gpm)	Concentración ENORDET (ppm)
5	934	0	0
7	737	-1	-1
6	48	0	1
4	409	0	-1
2	745	1	0
1	794	1	-1
8	192	-1	0
9	913	-1	1
3	100	1	1

Los experimentos de fotocátalisis se realizaron en el mismo orden propuesto en la Tabla 3 y la concentración de Shell ENORDET O242 fue determinada usando el Método de Sustancias Activas al Azul de Metileno (SAAM) y cuyo procedimiento se detalla en el Anexo B.



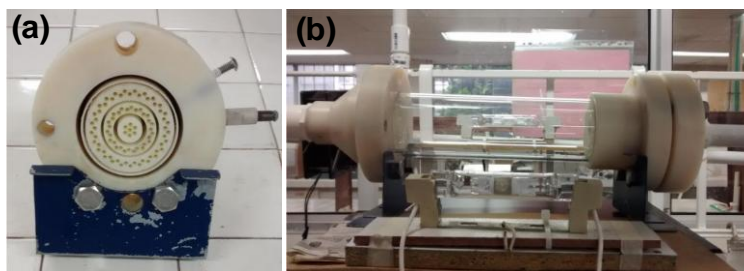
Por último, los resultados obtenidos a partir del diseño experimental  $3^K$  se analizaron estadísticamente con ayuda del software *Statgraphics Centurion XVII.I-X64* (Licencia, Edición de evaluación gratuita).

### 4.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 4.3.1. FOTORREACTOR TUBULAR UIS-GIMBA 02

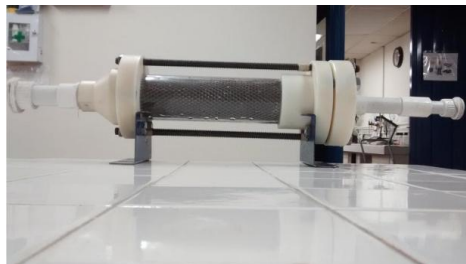
En la Figura 44 se muestran el cabezal de entrada y el sistema de reacción compuesto por los cabezales y el tubo de vidrio.

**Figura 44.** (a) Cabezal de entrada y (b) sistema de reacción.



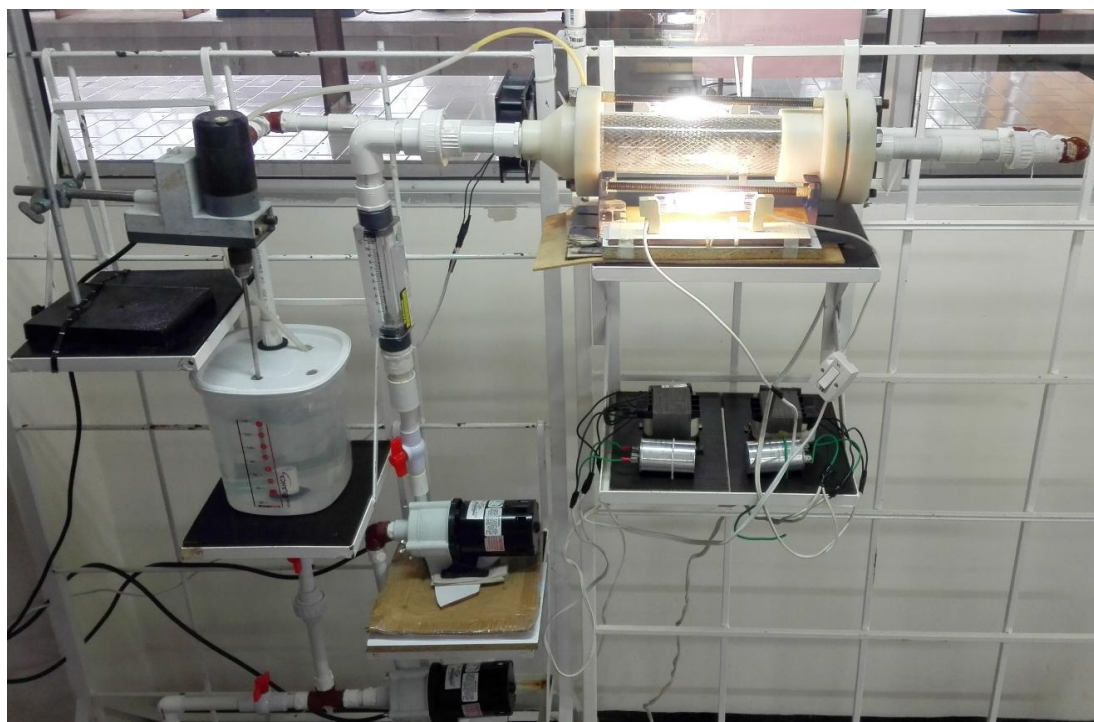
En la unidad instalada también se pueden realizar estudios a escala de laboratorio con fotocatalizadores en suspensión y estudios fotoelectrocatalíticos. En cuanto a la aplicación actual, la malla con recubrimiento de  $S-TiO_2$  acoplada dentro del tubo se presenta en la Figura 45.

**Figura 45.** Malla con recubrimiento de  $S\text{-TiO}_2$  ensamblada dentro del tubo de vidrio.



La anterior unidad fue instalada en el resto del equipo denominado fotorreactor tubular UIS-GIMBA 02, Figura 46.

**Figura 46.** Fotorreactor tubular UIS-GIMBA 02.





#### 4.3.2. EVALUACIÓN DE LA FOTODEGRADACIÓN DEL SURFACTANTE ANIÓNICO SHELL ENORDET O242 CON RECUBRIMIENTOS DE S-TIO<sub>2</sub> Y LUZ VISIBLE EN EL FOTORREACTOR TUBULAR UIS-GIMBA 02

Durante los experimentos de fotocatalisis bajo luz visible y con los materiales preparados vía sol-gel *dip coating* y *spray coating* se logró obtener los valores de fotodegradación del surfactante aniónico Shell ENORDET O242 que se presentan en la Tabla 4.

**Tabla 4.** Porcentajes de fotodegradación obtenidos en los experimentos.

Condiciones			Porcentaje de fotodegradación (%)	
No. Experimento	Caudal (gpm)	Concentración ENORDET (ppm)	<i>Dip coating</i>	<i>Spray coating</i>
1	6	30	19,7	15,6
2	6	50	15,6	24,5
3	6	70	15,1	22,9
<b>4</b>	<b>4</b>	<b>30</b>	<b>30,8</b>	<b>32,5</b>
5	4	50	21,8	23,9
6	4	70	15,7	11
7	2	30	21,8	22,4
8	2	50	19,9	18,8
9	2	70	17,1	11,6

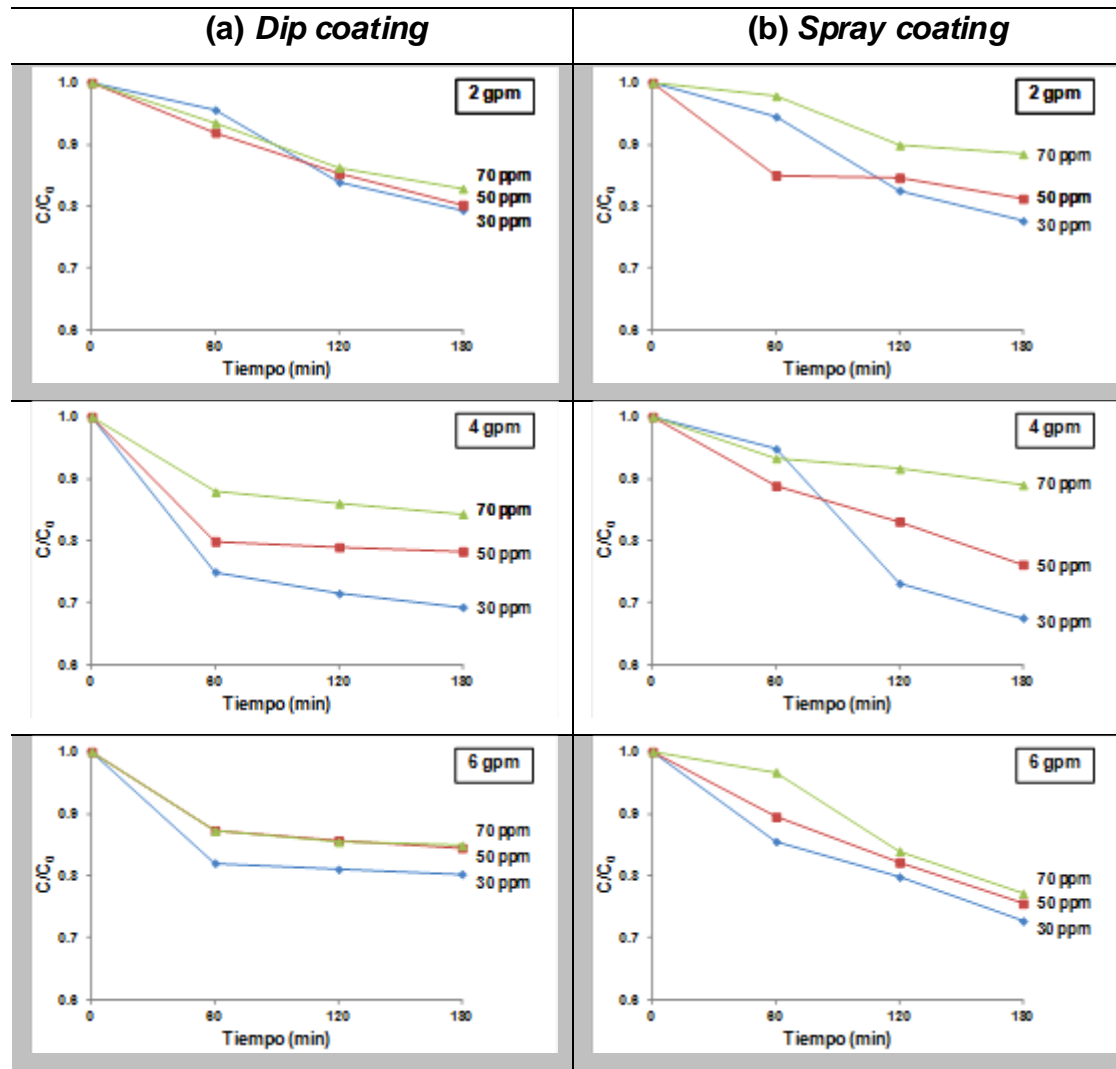
Los porcentajes de fotodegradación de Shell ENORDET O242 oscilaron entre el 32% y 11% y estuvieron más relacionados con los niveles usados para cada experimento que con el tipo de síntesis del material (*dip coating* o *spray coating*). Sin embargo, los mayores porcentajes de fotodegradación obtenidos con materiales preparados por *dip coating* o *spray coating* se lograron usando 4 gpm y 30 ppm del surfactante (experimento cuatro).

Cabe señalar que el máximo porcentaje de fotodegradación obtenido al usar recubrimientos de S-TiO<sub>2</sub> sobre mallas expandidas (32,5%) fue menor al obtenido con S-TiO<sub>2</sub> en suspensión (78%) [12]. A pesar de ello, los porcentaje de fotodegradación obtenidos al usar recubrimientos de S-TiO<sub>2</sub> son de resaltar si se considera que como soporte se usaron mallas con una limitada área superficial específica. Además, pueden ser promisorios si se piensa en un posterior estudio fotoelectrocatalítico.

Autores como *Tantis et al.* [13] usaron películas de titanio nanocrystalinas para la degradación del omeprazol y hallaron valores de velocidad de reacción de  $6,7 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$  y  $11,6 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$  para un proceso fotocatalítico y uno fotoelectrocatalítico, respectivamente. Por lo tanto, un aumento en la velocidad de reacción se comprobó al aplicar un potencial eléctrico en el proceso.

La concentración relativa de Shell ENORDET O242 al usar materiales preparados por *dip coating* y *spray coating* se presenta en la Figura 47.

**Figura 47.** Concentración relativa de ENORDET O242 a los diferentes caudales: (a) *dip coating* y (b) *spray coating*.



La Figura 47 permite observar mayores cambios de la concentración del surfactante en los primeros 60 min y 120 min de reacción para *dip coating* y *spray coating*, respectivamente. La diferencia puede estar asociada a la mayor homogeneidad y estabilidad de los recubrimientos de S-TiO<sub>2</sub> preparados por *dip coating*.

Se debe considerar la inactivación de algunos sitios activos ya sea por el mismo reactivo, por los productos o subproductos generados. En el caso de *spray coating*, el efecto de la inactivación puede ser menor como consecuencia del desprendimiento parcial de S-TiO<sub>2</sub> proporcionando nuevos sitios para la reacción, aunque sólo sea la delgada capa de fotocatalizador (ver Figura 35).

A diferencia de los resultados obtenidos para *dip coating*, la tendencia de fotodegradación para *spray coating* permite suponer la continuidad de la reacción más allá de los 180 min. Cabe recordar que mediante esta técnica se logra soportar más fotocatalizador y por lo tanto, el desprendimiento parcial de S-TiO<sub>2</sub> a causa del caudal y la inactivación de los sitios activos no limitarían la reacción a mayores tiempos tanto como en el caso de materiales preparados por *dip coating*.

Por otro lado, el avance de la reacción estuvo relacionado con la concentración inicial de Shell ENORDET O242. En general, se alcanzaron los mayores porcentajes de fotodegradación cuando se usó la menor concentración inicial de surfactante (30 ppm). En cambio, al usar la mayor concentración inicial de surfactante (70 ppm) se consiguieron los menores porcentajes de fotodegradación. Lo anterior permitiría suponer que mayores concentraciones del contaminante saturan la superficie del S-TiO<sub>2</sub>; así como fue reportado por autores como *Lee et al.* [9], *López-Zamora et al.* [14], *Miranda-García et al.* [15] y *Sun et al.* [16].

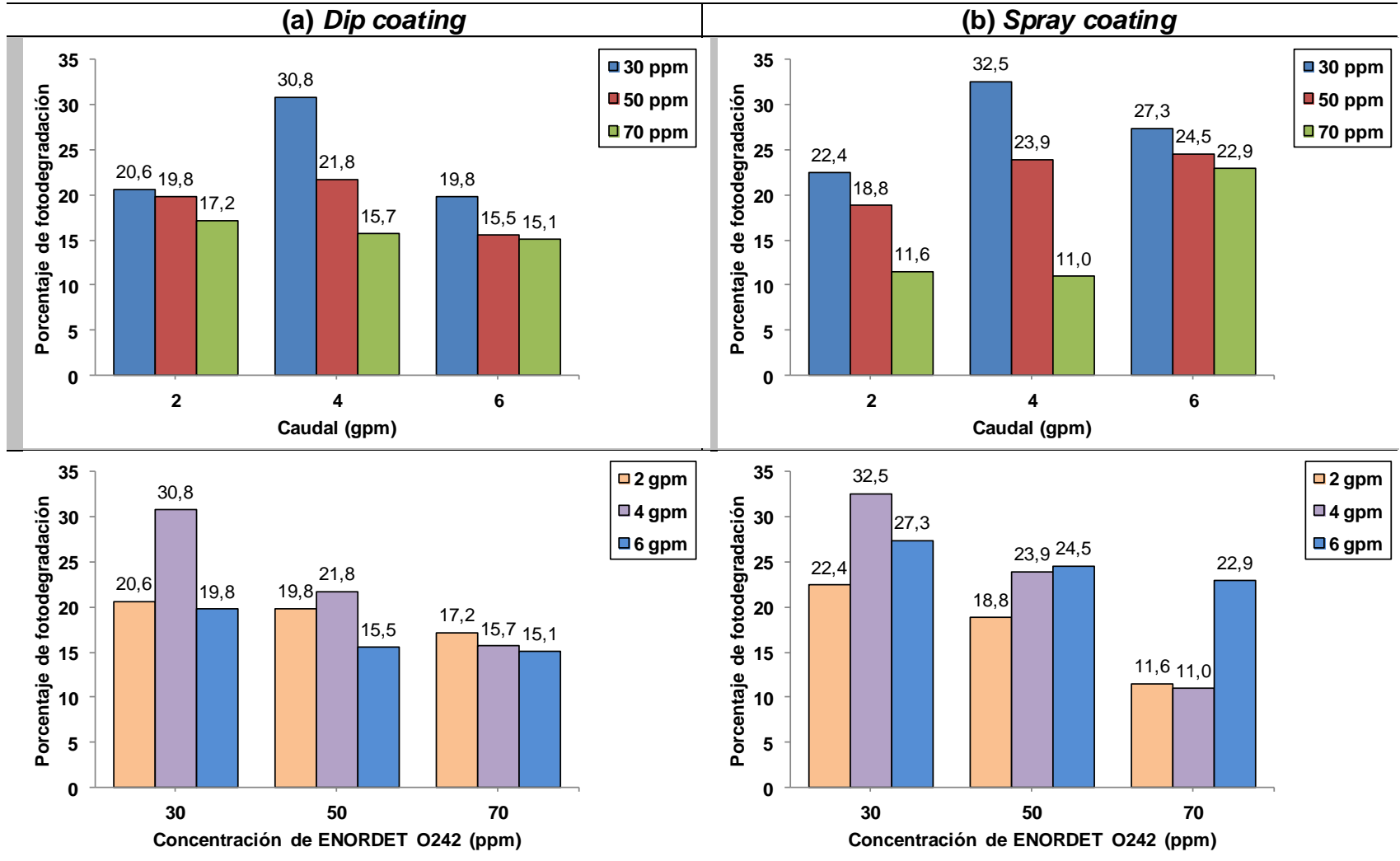
En el caso de *dip coating*, aumentar el caudal estabilizó las reacciones posiblemente por la mayor homogeneidad de la superficie del recubrimiento de S-TiO<sub>2</sub> y el menor tiempo de contacto entre el compuesto, el fotocatalizador



soportado y la luz. En *spray coating* no es tan claro puesto que la mayor heterogeneidad de la superficie del recubrimiento de S-TiO<sub>2</sub> podría generar trayectorias más tortuosas para el paso de la molécula contaminante y sería más factible que se adhiera a un sitio activo y reaccione, además del aporte en nueva área fotocatalítica por el mayor desprendimiento de S-TiO<sub>2</sub> en comparación a lo determinado para *dip coating*.

En la Figura 48 se presenta los porcentajes de fotodegradación de Shell ENORDET O242 para cada uno de los conjuntos de variables estudiados después de usar los recubrimientos preparados por *dip coating* y *spray coating*.

**Figura 48.** Porcentaje de degradación de Shell ENORDET O242: (a) *dip coating* y (b) *spray coating*.





Para *dip coating* y *spray coating* se lograron los más altos porcentajes de fotodegradación (>30%) usando 4 gpm y 30 ppm de ENORDET O242. Los resultados pueden estar asociados con un óptimo tiempo de residencia en el sistema de reacción y que permite una mejor distribución del surfactante sobre el recubrimiento. Además, los 4 gpm pueden limpiar la superficie fotocatalítica sin limitar el adecuado contacto entre recubrimiento, luz y contaminante.

A un caudal de 2 gpm, se obtuvieron bajos porcentajes de fotodegradación a pesar del mayor tiempo de residencia. Tal caudal pudo permitir una mayor inactivación del S-TiO<sub>2</sub> por los compuestos en solución. A un caudal de 4 gpm, los porcentajes de fotodegradación fueron mayores a los obtenidos a 2 gpm excepto cuando se empleó la mayor concentración del surfactante. Por lo cual, aumentar el caudal pudo favorecer la limpieza de la superficie del recubrimiento. A 6 gpm, se obtuvieron porcentajes de degradación más bajos que los observados a 2 gpm y a tiempos de residencia mayor. Este resultado pudo ser porque se limitó el contacto surfactante/recubrimiento ya que se debe considerar la fotocatalisis como un fenómeno superficial [17-18].

Vale la pena indicar que los menores porcentajes de fotodegradación para *dip coating* (6 gpm) se pueden atribuir al menor desprendimiento del recubrimiento y por tanto, la fracción de sitios activos del fotocatalizador siempre permanecería estable. En cambio, para *spray coating* aumentar el caudal produce en un principio un mayor desprendimiento y expone nueva superficie para la reacción.

A 30 ppm o 50 ppm de Shell ENORDET O242 y con recubrimientos preparados por *spray coating* hubo un mayor fotodegradación que la obtenida con aquellos preparados por *dip coating*, aunque el aumento de la concentración disminuyó los porcentajes de fotodegradación. A 70 ppm y a 2-4 gpm hubo un mayor porcentaje de fotodegradación al usar recubrimientos preparados por *dip coating* posiblemente por la mayor homogeneidad de la superficie del recubrimiento. En cambio, a 70 ppm y 6 gpm se obtuvieron mayores porcentajes

de fotodegradación al usar recubrimientos preparados por *spray coating*, lo cual se puede atribuir al mayor desprendimiento del recubrimiento de S-TiO<sub>2</sub>.

Los resultados a 50 ppm con recubrimientos preparados por *spray coating* permitieron validar lo mencionado sobre el desprendimiento y el aumento en el área disponible para la reacción, ya que a medida que se incrementó el caudal, el porcentaje de fotodegradación aumentó.

La influencia de la concentración de los contaminante sobre el rendimiento de un proceso fotocatalítico fue evidenciada por *Khraisheh et al.* [19], quienes determinaron que a altas concentraciones de fenol (50 ppm) existió una disminución en su degradación puesto que todos los sitios catalíticos podrían estar ocupados. Aumentar aún más la concentración (100 ppm) saturaría los sitios activos limitando la adsorción de reactivos y el alcance de la luz y así menos radicales OH° serían formados.

Por último, se realizaron 3 réplicas del mejor experimento (4 gpm y 30 ppm) y se estimó un error entre el 2-3%. Estos valores estuvieron asociados a errores sistemáticos como la medición del peso inicial de Shell ENORDET O242, calibración de los equipos, pérdidas de volumen de reacción por la extracción de muestras, la incertidumbre del Método de Sustancias Activas al Azul de metileno y redondeos numéricos; y a errores no sistemáticos como el corte en el servicio de energía y el tipo de agua.

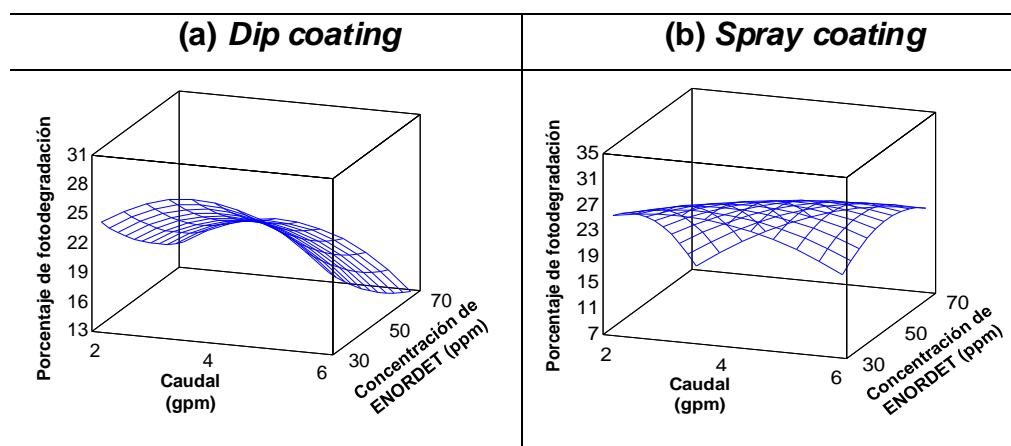


### 4.3.3. ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LA FOTODEGRADACIÓN DEL SURFACTANTE ANIÓNICO SHELL ENORDET O242 CON RECUBRIMIENTOS DE S-TiO<sub>2</sub> Y LUZ VISIBLE

#### 4.3.3.1. Análisis de superficie de respuesta

Los resultados de la metodología de superficie de respuesta para los porcentajes de fotodegradación de Shell ENORDET 0242 obtenidos a partir del uso de los recubrimientos de S-TiO<sub>2</sub> preparados vía sol-gel *dip coating* y *spray coating* se muestran en la Figura 49.

**Figura 49.** Superficie de respuesta cuadrática estimada para los porcentajes de fotodegradación obtenidos al usar recubrimientos preparados por: (a) *dip coating* y (b) *spray coating*.



La Figura 49(a) permite observar que la concentración de surfactante tuvo un efecto negativo predominante sobre la reacción y que el caudal influyó pero no tan drásticamente cuando se usan recubrimientos preparados por *dip coating*.

La Figura 49(b) permite observar que fue más complejo determinar las influencias de los factores sobre la variable de respuesta al usar recubrimientos preparados por *spray coating*, puesto que no existieron puntos claros de inflexión.

No obstante, se puede observar que el mayor cambio se da cuando a 2 gpm se aumenta gradualmente la concentración del surfactante.

#### 4.3.3.2. Regresión múltiple

La regresión múltiple se realizó considerando el aporte de cada uno de los factores y cada una de las interacciones entre los mismos, donde A es el caudal (gpm), B es la concentración de Shell ENORDET O242 (ppm) y PF es el porcentaje de fotodegradación, Tabla 5.

**Tabla 5.** Modelo matemático de regresión múltiple para los resultados de fotodegradación obtenidos al usar S-TiO<sub>2</sub> soportado por *dip coating* y *spray coating*.

	Modelo	R <sup>2</sup>
<b>Dip coating</b>	$PF = 22,8028 + 8,40208 \cdot A - 1,14167 \cdot A^2 - 0,439167 \cdot B + 0,00233333 \cdot B^2 + 0,000625 \cdot AB$ Ecuación 2.	80,11%
<b>Spray coating</b>	$PF = 22,3194 + 1,52708 \cdot A + 0,105833 \cdot B - 0,791667 \cdot A^2 - 0,00766667 \cdot B^2 + 0,113125 \cdot AB$ Ecuación 3.	64,25%

Los valores para el estadístico R<sup>2</sup> fueron bajos debido al complejo proceso evaluado en donde no solo se debe considerar los problemas de transferencia de masa por el prototipo de fotorreactor sino también su hidrodinámica, características como adherencia, estabilidad, saturación e inactivación del recubrimiento de S-TiO<sub>2</sub> y la complejidad de la molécula contaminante [15,20-23].

Como era de esperarse la regresión para los resultados de *dip coating* tuvo un estadístico R<sup>2</sup> mayor al obtenido para *spray coating*. Lo anterior se puede explicar por la variabilidad en la fracción de la superficie del recubrimiento, cuando se usa para su preparación la técnica de *spray coating*, y cuando la operación es a flujo continuo. Es decir, los datos para *spray coating* fueron más complicados de ajustar a un modelo matemático puesto que el sistema es más inestable.



Para corroborar el aporte de cada fuente considerada durante el modelo de regresión múltiple se presenta el análisis ANOVA, Tabla 6.

**Tabla 6.** Resultados de análisis ANOVA.

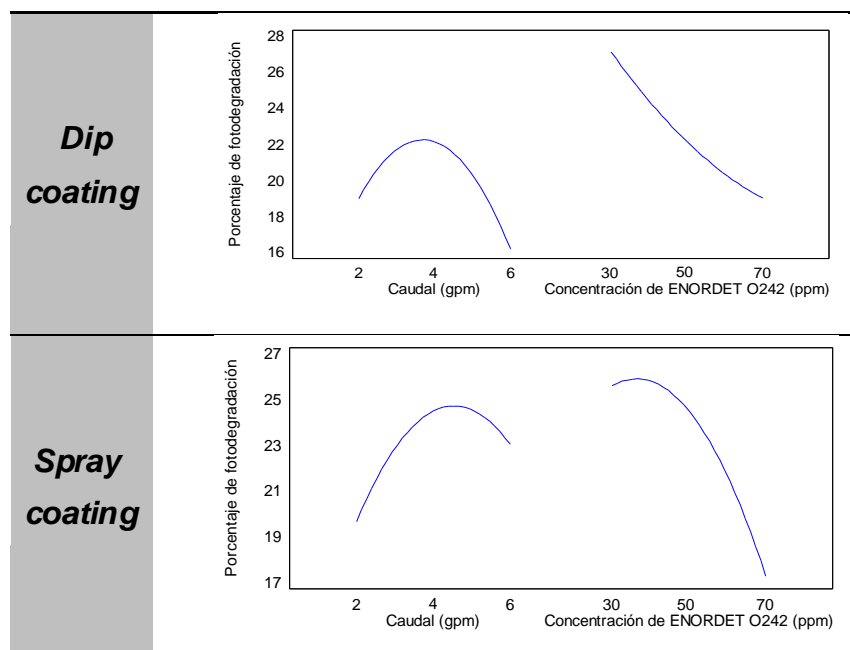
Fuente	<i>Dip coating</i>		<i>Spray coating</i>	
	Suma de cuadrados	Valor-P	Suma de cuadrados	Valor-P
<b>A:Caudal</b>	11,76	0,4083	17,34	0,5785
<b>B:ENORDET</b>	99,2267	0,0687	104,167	0,2253
<b>A<sup>2</sup></b>	41,7089	0,1686	20,0556	0,5519
<b>AB</b>	0,0025	0,9897	81,9025	0,2699
<b>B<sup>2</sup></b>	1,74222	0,7365	18,8089	0,5638

Ninguna fuente considerada es menor al valor-P de 0,05 y por tanto no son significativas en los modelos matemáticos. Los altos valor-P obtenidos para AB y B<sup>2</sup> en el caso (a) y de A, A<sup>2</sup> y B<sup>2</sup> en el caso (b) confirman su poca influencia. Sólo cuando se usaron recubrimientos preparados por *dip coating* se encontró una fuente (B) con valor cercano al valor-P de significancia. Por lo tanto, quedó en evidencia la complejidad del sistema evaluado.

#### **4.3.3.3. Efectos principales en el porcentaje de fotodegradación**

En la Figura 50 se presentan los gráficos de efectos principales para presentar la estimación del modelo general (sección 4.3.3.2.).

**Figura 50.** Efectos principales sobre el porcentaje de fotodegradación.



La estimación del efecto de cada factor sobre el porcentaje de fotodegradación permitió validar la mayor incidencia de la concentración de Shell ENORDET O242 en los dos casos. Es mucho más definida en el caso de *dip coating* dado que la pendiente es mucho más pronunciada desde el punto de inicio (30 ppm) hasta el punto final (70 ppm). Es decir, la saturación del sistema con Shell ENORDET O242 pudo afectar negativamente la concentración de sitios activos.

El efecto de la concentración de fotocatalizador sobre el proceso de fotodegradación de Shell ENORDET O242 en el fotorreactor tubular UIS-GIMBA 02 fue comprobado usando polvos de S-TiO<sub>2</sub> en suspensión. A 2 gpm y 0,2 g/L de S-TiO<sub>2</sub> se obtuvo un porcentaje de fotodegradación aproximado del 43% pero ante un aumento en la concentración de S-TiO<sub>2</sub> (0,6 g/L) el rendimiento aumentó hasta un 80%. Igualmente, a 6 gpm se comprobó el mismo aumento en la variable de respuesta ante un aumento en la concentración de S-TiO<sub>2</sub>, esto es, para 0,2 g/L y 0,6 g/L fueron obtenidos 40% y 77% de fotodegradación de Shell



ENORDET O242. [12]. Un resultado similar fue reportado por *Daneshvar et al.* [24], quienes encontraron mayor degradación del surfactante aniónico dodecibenceno sulfonato de sodio al aumentar la concentración de  $\text{TiO}_2$ .

Por otro lado, la figura de efectos principales en los dos casos permite afirmar la existencia de un punto óptimo de caudal puesto que antes o después de aproximadamente 4 gpm el porcentaje de fotodegradación decae. Esta tendencia similar para *dip coating* y *spray coating* puede estar asociada a la presencia de efectos combinados de transferencia de masa como la difusión y la reacción y a la repercusión del caudal sobre la estabilidad de los recubrimientos [25-26].

Probablemente, a 2 gpm existieron más problemas de difusión desde la superficie del recubrimiento hacia el seno del fluido puesto que el lento flujo no promovía una homogenización de la mezcla y podría ser más factible la inactivación del S- $\text{TiO}_2$  por las mismas especies de la reacción. Razón por la cual el avance del proceso estuvo limitado, a pesar del mayor tiempo de residencia.

Al aumentar el caudal a 4 gpm posiblemente el fenómeno de difusión hacia y desde la superficie del recubrimiento se favoreció y por tanto, el rendimiento aumentó. Además, a comparación de 2 gpm, a 4 gpm existe una mayor remoción de compuestos desde la superficie del fotocatalizador.

A 6 gpm hay una disminución en la fotodegradación de Shell ENORDET O242 posiblemente por el menor tiempo de residencia y al mayor paso de moléculas dentro del fotorreactor que no reaccionan. Por lo tanto, la difusión hacia la superficie del recubrimiento se verá afectada.

Finalmente, vale la pena remarcar que el recubrimiento puede ser regenerado. Autores como *Tasbihi et al.* [26] regeneraron térmicamente  $\text{TiO}_2$  soportado vía sol-gel *spin coating* sobre perlas de vidrio, gel de sílice y cuarzo para la fotodegradación de fenol. La calcinación repetida limpió y activó la

superficie del fotocatalizador y derivó en rendimientos similares de remoción del contaminante durante cuatro ciclos de reuso.

#### 4.4. CONCLUSIONES

Los porcentajes de fotodegradación de Shell ENORDET O242 variaron entre un 32% y 11% demostrando una mayor dependencia a la concentración del surfactante Shell ENORDET O242. En el caso del caudal, no existió una dependencia tan clara y especialmente cuando se usaron recubrimientos preparados por *spray coating* difícilmente se pudo obtener un buen ajuste matemático.

Sin importar el método de preparación de los recubrimientos sobre las mallas, se logró el mayor porcentaje de fotodegradación de Shell ENORDET O242 (>30%) usando 30 ppm de surfactante y 4 gpm. Y de acuerdo a las tendencias observadas en los gráficos de efectos principales, los niveles anteriores se pueden catalogar como puntos óptimos dentro de los intervalos estudiados.

Al usar recubrimientos de S-TiO<sub>2</sub> preparados por *spray coating* y a concentraciones de 50 ppm o 70 ppm, el porcentaje de fotodegradación del Shell ENORDET O242 aumentó con el incremento del caudal. Un comportamiento contrario fue determinado al usar recubrimientos de S-TiO<sub>2</sub> preparados por *dip coating*.



## REFERENCIAS

- [1]. Natarajan, K., Natarajan, TS., Bajaj, HC., Tayade, RJ. (2011). Photocatalytic reactor based on UV-LED/TiO<sub>2</sub> coated quartz tube for degradation of dyes. *Chemical Engineering Journal*, 178, 40-49.
- [2]. Augugliaro, V., Loddo, V., Pagliaro, M., Palmisano, G., Palmisano, L. Clean by light irradiation practical applications of supported TiO<sub>2</sub>. RSC publishing. (2010). 267 p.
- [3]. Cernigoi, U., Stangar, L., Trebse, P. (2007). Evaluation of a novel Carberry type photoreactor for the degradation of organic pollutants in water. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 188, 169-176.
- [4]. Pestana, CJ., Robertson, PKJ., Edwards, C., Wilhelm, W., McKenzie, C., Lawton, LA. (2014). A continuous flow packed bed photocatalytic reactor for the destruction of 2-methylisoborneol and geosmin utilising pelletised TiO<sub>2</sub>. *Chemical Engineering Journal*, 235, 293-298.
- [5]. McCullagh, C., Skillen, N., Adam, M., Robertson, PKJ. (2011). Photocatalytic reactors for environmental remediation: a review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 86 (8), 1002–1017.
- [6]. Danion, A., Disdier, J., Guillard, C., Abdelmalek, F., Jaffrezic-Renault, N. (2004). Characterization and study of a single-TiO<sub>2</sub>-coated optical fiber reactor. *Applied Catalysis B: Environmental*, 52, 213-223.
- [7]. Zhang, Z., Anderson, WA., Moo-Young, M. (2004). Experimental analysis of a corrugated plate photocatalytic reactor. *Chemical Engineering Journal*, 99, 145-152.
- [8]. Malato-Rodríguez, S., Blanco-Gálvez, J., Maldonado-Rubio, MI., Fernández-Ibáñez, P., Alarcón-Padilla, D., Collares-Pereira, M., Farinha-Mendes, J., Correia de Oliveira, J. (2004). Engineering of solar photocatalytic collectors. *Solar Energy*, 77, 513-524.
- [9]. Lee, JH., Nam, W., Kang, M., Han, GY., Yoon, KJ., Kim, MS., Ogino, K., Miyata, S., Choung, SJ. (2003). Design of two types of fluidized photo reactors and their photo-catalytic performances for degradation of methyl orange. *Applied Catalysis A: General*, 244, 49-57.
- [10]. Plataforma solar de Almería. Annual report (2014). España. En línea disponible en <http://www.psa.es/webesp/index.php>
- [11]. Shell Chemicals. Surfactantes ENORDET para recuperación mejorada de petróleo. (2013). 12 p.
- [12]. Espinosa-Rojas, SS., Monsalve-Osorio, MT. Evaluación de la degradación de un surfactante aniónico empleado en el recobro químico del petróleo con S-TiO<sub>2</sub> en suspensión y luz visible en un fotorreactor tubular. (Dir. Pedraza-Avella, JA., Codir. Cardozo-Gualdrón, JC.). Trabajo de grado (Ingeniería Química). (2015). Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.
- [13]. Tantis, I., Bousiakou, L., Frontistis, Z., Mantzavinos, D., Konstantinou, I., Antonopoulou, M., Karikas, GA. Lianos, P. (2015). Photocatalytic and photoelectrocatalytic degradation of the drug omeprazole on nanocrystalline titania films in alkaline media: Effect of applied electrical bias on degradation and transformation products. *Journal of Hazardous Materials*, 294, 57-63.
- [14]. López-Zamora, SM., Gilpavas, E., Gómez-García, MA., Dobrosz-Gómez, I. (2014). Foto-Degradación de fenol sobre catalizadores de TiO<sub>2</sub> y Mo/TiO<sub>2</sub>. La metodología de superficies de respuesta como herramienta de optimización. *Información Tecnológica*, 25, 3-12.

- [15]. Miranda-García, N., Maldonado, M.I., Coronado, J.M., Malato, S. (2010). Degradation study of 15 emerging contaminants at low concentration by immobilized TiO<sub>2</sub> in a pilot plant. *Catalysis Today*, 151, 107-113.
- [16]. Sun, R.D., Nakajima, A., Watanabe, T., Hashimoto, K. (2003). Decomposition of gas-phase octamethyltrisiloxane on TiO<sub>2</sub> thin film photocatalysts-catalytic activity, deactivation, and regeneration. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 154, 203-209.
- [17]. Arabatzis, I.M., Stergiopoulos, T., Bernard, M.C., Labou, D., Neophytides, S.G., Falaras, P. (2003). Silver-modified titanium dioxide thin films for efficient photodegradation of methyl orange. *Applied Catalysis B: Environmental*, 42, 187-201.
- [18]. Butterfield, I.M., Christensen, P.A., Hamnett, A., Shaw, K.E., Walker, G.M., Walker, S.A., Howarth, C.R. (1997). Applied studies on immobilized titanium dioxide films as catalysts for the photoelectrochemical detoxification of water. *Journal of Applied Electrochemistry*, 27, 385-395.
- [19]. Khraisheh, M., Wu, L., Al-Muhtaseb, A.H., Albadarin, A.B., Walker, G.M. (2012). Phenol degradation by powdered metal ion modified titanium dioxide photocatalysts. *Chemical Engineering Journal*, 213, 125-134.
- [20]. Rubio, D., Casanueva, J.F., Nebot, E. (2013). Improving UV seawater disinfection with immobilized TiO<sub>2</sub>: Study of the viability of photocatalysis (UV<sub>254</sub>/TiO<sub>2</sub>) as seawater disinfection technology. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 271, 16-23.
- [21]. Carneiro, J.T., Moulijn, J.A., Mul, G. (2010). Photocatalytic oxidation of cyclohexane by titanium dioxide: Catalyst deactivation and regeneration. *Journal of Catalysis*, 273, 199-210.
- [22]. Malato, S., Fernandez, P., Maldonado, M., Blanco, J., Gernjak, W. (2009). Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today*, 147, 1-59.
- [23]. Cao, L., Gao, Z., Suib, S.L., Obee, T.N., Hay, S.O., Freihaut, J.D. (2000). Photocatalytic oxidation of toluene on nanoscale TiO<sub>2</sub> catalysts: studies of deactivation and regeneration. *Journal of Catalysis*, 196, 253-261.
- [24]. Daneshvar, N., Salari, D., Behnasuady, M. (2002). Decomposition of anionic sodium dodecylbenzene sulfonate by UV/TiO<sub>2</sub> and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes a- comparison of reaction rates. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 21, 55-62.
- [25]. Zhang, T., Oyama, T., Horikoshi, S., Zhao, J., Serpone, N., Hidaka, H. (2003). Photocatalytic decomposition of the sodium dodecylbenzene sulfonate surfactant in aqueous titania suspensions exposed to highly concentrated solar radiation and effects of additives. *Applied Catalysis B: Environmental*, 42, 13-24.
- [26]. Yu, H., Zhang, K., Rossi, C. (2007). Theoretical study on photocatalytic oxidation of VOCs using nano-TiO<sub>2</sub> photocatalyst. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 188, 65-73.
- [27]. Tasbihi, M., Ngah, C.R., Aziz, N., Mansor, A., Abdullah, A.Z., Teong, L.K., Mohamed, A.R. (2007). Lifetime and regeneration studies of various supported TiO<sub>2</sub> photocatalysts for the degradation of phenol under UV-C light in a batch reactor. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46, 9006-9014.



## CAPITULO 5

---

### CONCLUSIONES GENERALES

Los recubrimientos obtenidos mediante suspensión de polvos prefabricados y las técnicas de *dip coating*, *paint coating* y *spray coating* tuvieron una baja concentración de partículas sobre el soporte metálico debido a los pocos ciclos de deposición de la fase húmeda.

La modificación superficial de las mallas de acero inoxidable AISI 304 mediante la técnica de *sandblasting* imprime un perfil de rugosidad que favorece la mojabilidad del soporte durante el proceso de deposición en fase húmeda, ya sea a partir de una suspensión de polvos (Capítulo 2) o vía sol-gel (Capítulo 3).

El mayor porcentaje de fotodegradación de Shell ENORDET O242 (32,5%) al usar recubrimientos preparados por *spray coating* en el fotorreactor UIS-GIMBA 02 fue satisfactorio teniendo en cuenta que como material de soporte se usaron mallas metálicas con una limitada área superficial específica. Por lo tanto, es factible el planteamiento de la técnica de *spray coating* para posteriores estudios con soportes de grandes dimensiones y con configuraciones más complejas.

Los porcentajes de fotodegradación de Shell ENORDET O242 obtenidos usando recubrimientos de S-TiO<sub>2</sub>, luz visible y el fotorreactor tubular UIS-GIMBA 02 permiten proponer el estudio de la aplicación de un potencial eléctrico (fotoelectrocatalisis) en aras de aumentar el rendimiento del proceso.

---

## CAPITULO 6

### RECOMENDACIONES

Estudiar la relación volumen de agua desionizada e isopropanol/masa de fotocatalizador para la obtención de una suspensión de polvo prefabricado que pueda aumentar la distribución del polvo en el soporte.

Determinar el efecto de la aplicación de un proceso de sinterización una vez se finalizan los ciclos de deposición del polvo cuando se usan las técnicas de *dip coating*, *paint coating* y *spray coating* para generar el recubrimiento.

Preparar recubrimientos de S-TiO<sub>2</sub> vía sol-gel sobre mallas de acero inoxidable variando la temperatura de sinterización ó calcinación, con el fin de mejorar la adherencia del recubrimiento y no promover la difusión de elementos químicos desde el soporte metálico hacia el S-TiO<sub>2</sub>.

Con el fin de mejorar la adherencia del S-TiO<sub>2</sub> soportado a las mallas se recomienda incursionar en la síntesis de películas híbridas dado que según reportes bibliográficos, se obtienen películas más flexibles aptas no solo para procesos de tratamiento de aguas sino también para aplicaciones como superficies autolimpiantes.



Evaluar la idoneidad de adicionar partículas de fotocatalizador prefabricadas a un sol sin disminuir la estabilidad del mismo y del material soportado, con el objetivo de aprovechar las capas de fotocatalizador generadas vía sol-gel en la protección del soporte y la significativa área específica de los polvos para la reacción de fotodegradación.

Realizar estudios de hidrodinámica al reactor UIS-GIMBA 02 mediante CFD (*Computational Fluid Dynamics*) para determinar la influencia de variables como el régimen de flujo y la transferencia de masa.

## BIBLIOGRAFÍA

Addamo, M., Augugliaro, V., Di Paola, A., García-López, E., Loddo, V., Marci, G., Palmisano, L. (2005). Preparation and photoactivity of nanostructured TiO<sub>2</sub> particles obtained by hydrolysis of TiCl<sub>4</sub>. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 265, 23-31.

Addamo, M., Bellardita, M., Carriazo, D., Di Paola, A., Milioto, S., Palmisano, L., Rives, V. (2008). Inorganics gels as precursors of TiO<sub>2</sub> photocatalysts prepared by low temperature microwave or thermal treatment. *Applied Catalysis B: Environmental*, 84, 742-748.

Aegerter, MA., Menning, M. Sol-gel technologies for glass producers and users. Kluwer Academic Publishers. (2004). 493 p.

Ahmadun, FR., Pendashteh, A., Chuah Abdullah, L., Awang Biak, DR., Siavash Madaeni, S., Zainal Abidin, Z. (2009). Review of technologies for oil and gas produced water treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 170, 530-551.

Akpan, UG., Hameed, BH. (2010). The advancements in sol-gel method of doped-TiO<sub>2</sub> photocatalysts. *Applied Catalysis A: General*, 375, 1-11.

Alterach, MA., Favilla, PC. Obtención de films de TiO<sub>2</sub> mediante sol gel y análisis de sus propiedades. Asociación Argentina de Materiales. 2<sup>do</sup> Encuentro de Jóvenes Investigadores en Ciencia y Tecnología de Materiales-Posadas-Misiones. (2008). 1-6.

Angelo, J., Andrade, L., Madeira, L., Mendes, A. (2013). Review: An overview of photocatalysis phenomena applied to NO<sub>x</sub> abatement. *Journal of Environmental Management*, 129, 522-539.



Anpo, M. (2000). Use of visible light. Second-generation titanium oxide photocatalysts prepared by the application of an advanced metal ion-implantation method. *Pure and Applied Chemistry*, 72 (9), 1787-1792.

Arabatzis, IM., Stergiopoulos, T., Bernard, MC., Labou, D., Neophytides, SG., Falaras, P. (2003). Silver-modified titanium dioxide thin films for efficient photodegradation of methyl orange. *Applied Catalysis B: Environmental*, 42, 187-201.

Arnold, R., Burnett, DB., Elphick, J., Feeley, TJ., Galbrun, M., Hightower, M., Jiang, Z., Khan, M., Lavery, M., Luffery, F., Verbeek, P. (2004). Manejo de la producción de agua: de residuo a recurso. *Oilfield Review (Schlumberger)*, 30-45.

ASTM, Standard test method for methylene blue active substances. ASTM International. United States.

ASTM D3359-09e2, Standard test methods for measuring adhesion by tape test. ASTM International. West Conshohocken PA. (2009). 8 p.

ASTM D3363-00, Standard test method for film hardness by pencil test. ASTM International. West Conshohocken PA. (2000). 2 p.

Augugliaro, V., Loddo, V., Pagliaro, M., Palmisano, G., Palmisano, L. *Clean by Light Irradiation Practical Applications of Supported TiO<sub>2</sub>*. RSC publishing (2010) 267 p.

Bagheri, S., Muhd Julkapli N., Bee Abd Hamid, S. (2014). Review article Titanium dioxide as a catalyst support in heterogeneous catalysis. *The Scientific World Journal*, 1-21.

Balza, JC., Zujur, D., Gil, L., Subero, R., Dominguez, E., Delvasto, P., Alvarez, J. Sandblasting as a surface modification technique on titanium alloys for biomedical

applications: abrasive particle behavior. Third Congress on Materials Science and Engineering (CNCIM-Mexico2012) IOP Publishing 45. (2013). 1-5.

Bannier, E., Darut, G., Sánchez, E., Denoirjean, A., Bordes, MC., Salvador, MD., Rayón, E., Ageorges, H. (2011). Microstructure and photocatalytic activity of suspension plasma sprayed TiO<sub>2</sub> coatings on steel and glass substrates. *Surface & Coatings Technology*, 206, 378-386.

Bellardita, M., Di Paola, A., Palmisano, L., Parrino, F., Buscarino, G., Amadelli, R. (2011). Preparation and photoactivity of samarium loaded anatase, brookite and rutile catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 104, 291-299.

Berger-Keller, N., Bertrand, G., Filiatre, C., Meunier, C., Coddet, C. (2003). Microstructure of plasma-sprayed titania coatings deposited from spray-dried powder. *Surface and Coatings Technology*, 168, 281-290.

Bestetti, M., Sacco, D., Brunella, MF., Franz, S., Amadelli, R., Samiolo, L. (2010). Photocatalytic degradation activity of titanium dioxide sol-gel coatings on stainless steel wire meshes. *Materials Chemistry and Physics*, 124, 1225-1231.

Bozorgtabar, M., Rahimpour, M., Salehi, M. (2010). Effect of thermal spray processes on anatase-rutile phase transformation in nano-structured TiO<sub>2</sub> photo-catalyst coatings. *Surface Engineering*, 26 (6), 422-427.

Butterfield, IM., Christensen, PA., Hamnett, A., Shaw, KE., Walker, GM., Walker, SA., Howarth, CR. (1997). Applied studies on immobilized titanium dioxide films as catalysts for the photoelectrochemical detoxification of water. *Journal of Applied Electrochemistry*, 27, 385-395.

Cao, L., Gao, Z., Suib, SL., Obee, TN., Hay, SO., Freihaut, JD. (2000). Photocatalytic oxidation of toluene on nanoscale TiO<sub>2</sub> catalysts: studies of deactivation and regeneration. *Journal of Catalysis*, 196, 253-261.



Carneiro, JT., Moulijn, JA., Mul, G. (2010). Photocatalytic oxidation of cyclohexane by titanium dioxide: Catalyst deactivation and regeneration. *Journal of Catalysis*, 273, 199-210.

Carreño-Lizcano, MI. Desarrollo de películas de N-TiO<sub>2</sub>/OGr soportadas en acero inoxidable y su caracterización fotoelectroquímica en la oxidación de fenol bajo luz visible. (Dir. Niño-Gómez, ME., Pedraza-Avella, JA). Trabajo de investigación (Maestría en Ingeniería Química). (2009). Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.

Castellanos-Leal, EL., Rey-Velosa, ML. Obtención de fotoanodos de N-TiO<sub>2</sub> con actividad fotocatalítica bajo luz visible para uso en la reducción fotoelectrolítica de mercurio. (Dir. Córdoba-Tuta, EM., Codir. Meléndez-Reyes, AM.). Trabajo de grado (Ingeniería Metalúrgica). (2012). Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.

Cernigoj, U., Stangar, L., Trebse, P. (2007). Evaluation of a novel Carberry type photoreactor for the degradation of organic pollutants in water. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 188, 169-176.

Chen, HL., Lucas, LR., Nogaret, LAD., Yang, HD., Kenyon, DE. (2000). Laboratory monitoring of surfactant imbibition using computerized tomography. *Society of Petroleum Engineers*, SPE-59006-MS, 1-14.

Chen, J., Yao, M., Wang, X. (2008). Investigation of transition metal ion doping behaviors on TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research*, 10, 163-171.

Chen, X. (2009). Titanium dioxide nanomaterials and their energy applications. *Chinese Journal of Catalysis*, 30 (8), 839-851.

Chen, Y., Dionysiou, DD. (2006). Effect of calcination temperature on the photocatalytic activity and adhesion of TiO<sub>2</sub> films prepared by the P-25

powder-modified sol-gel method. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 244, 73-82.

Chen, Y., Dionysiou, DD. (2006). TiO<sub>2</sub> photocatalytic films on stainless steel: The role of Degussa P-25 in modified sol-gel methods. *Applied Catalysis B: Environmental*, 62, 255-264.

Chen, Z., Wu, LYL., Chwa, E., Tham, O. (2008). Scratch resistance of brittle thin films on compliant substrates. *Materials Science and Engineering: A*, 493, 292-298.

Choi, W., Termin, A., Hoffmann, MR. (1994). The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO<sub>2</sub>: correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics. *The Journal of Physical Chemistry*, 98 (51), 13669-13679.

Corradi, AB., Bondioli, F., Focher, B., Ferrari, AM., Grippo, C., Mariani, E., Villa, C. (2005). Conventional and microwave-hydrothermal synthesis of TiO<sub>2</sub> nanopowders. *Journal of the American Ceramic Society*, 88, 2639-2641.

Crisan, M., Braileanu, A., Raileanu, M., Zaharescu, M., Crisan, D., Dragan, N., Anastasescu, M., Lanculescu, A., Nitoi, I., Marinescu, VE., Hodorogea, SM. (2008). Sol-gel S-doped TiO<sub>2</sub> materials for environmental protection. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354, 705-711.

Cserhádi, T., Forgács, E., Oros, G. (2002). Biological activity and environmental impact of anionic surfactants. *Environment International*, 28, 337-348.

Daghrir, R., Drogui, P., Robert, D. (2012). Photoelectrocatalytic technologies for environmental applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 238, 41-52.



Daneshvar, N., Salari, D., Behnasuady, M. (2002). Decomposition of anionic sodium dodecylbenzene sulfonate by UV/TiO<sub>2</sub> and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes a-comparison of reaction rates. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 21, 55-62.

Danion, A., Disdier, J., Guillard, C., Abdelmalek, F., Jaffrezic-Renault, N. (2004). Characterization and study of a single-TiO<sub>2</sub>-coated optical fiber reactor. *Applied Catalysis B: Environmental*, 52, 213-223.

Diya'uddeen, BH., Wan Daud, WMA., Abdul Aziz, AR. (2011). Treatment technologies for petroleum refinery effluents: A review. *Process Safety and Environmental Protection*, 89, 95-105.

Dosher, TM., Wise, FA. (1976). Enhanced Crude Oil Recovery Potential-An Estimate. *Society of Petroleum Engineers*, SPE-5800-PA, 28 (5), 1-12.

Ebraheem, S., El-Saied, A. (2013). Band Gap determination from diffuse reflectance measurements of irradiated lead borate glass system doped with TiO<sub>2</sub> by using diffuse reflectance technique. *Materials Sciences and Applications*, 4, 324-329.

Ekins, P., Vanner, R., Firebrace, J. (2007). Zero emissions of oil in water from offshore oil and gas installations: economic and environmental implications. *Journal of Cleaner Production*, 15, 1302-1315.

Espino-Estévez, MR., Fernández-Rodríguez, C., González-Díaz, OM., Navío, JA., Fernández-Hevia, D., Doña-Rodríguez, JM. (2015). Enhancement of stability and photoactivity of TiO<sub>2</sub> coatings on annular glass reactors to remove emerging pollutants from waters. *Chemical Engineering Journal*, 279, 488-497.

Espinosa-Rojas, SS., Monsalve-Osorio, MT. Evaluación de la degradación de un surfactante aniónico empleado en el recobro químico del petróleo con S-TiO<sub>2</sub> en suspensión y luz visible en un fotorreactor tubular. (Dir. Pedraza-Avella, JA., Codir.

Cardozo-Gualdrón, JC.).Trabajo de grado (Ingeniería Química). (2015). Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.

Esquivel, K., Arriaga, LG., Rodríguez, FJ., Martínez, L., Godínez, LA. (2009). Development of a  $\text{TiO}_2$  modified optical fiber electrode and its incorporation into a photoelectrochemical reactor for wastewater treatment. *Water Research*, 43, 3593-3603.

Esquivel, K., Nava, R., Zamudio-Méndez, A., Vega, M., Jaime-Acuña, OE., Escobar-Alarcón, L., Peralta-Hernández, JM., Pawelec, B., Fierro, JLG. (2013). Microwave-assisted synthesis of (S)  $\text{Fe}/\text{TiO}_2$  systems: Effect of synthesis conditions and dopant concentration on photoactivity. *Applied Catalysis B: Environmental*, 140-141, 213-224.

Faksness, LG., Grini, PG., Daling, PS. (2004). Partitioning of semi-soluble organic compounds between the water phase and oil droplets in produced water. *Marine Pollution Bulletin*, 48, 731-742.

Faraldos, M., Bahamonde, A., Iglesias, A., Carbajo, J., Rovito, G., Almazán, D. Guía práctica de la fotocatalisis aplicada a infraestructuras urbanas. CONAMA 2012 Congreso Nacional del Medio Ambiente. Asociación Ibérica de Fotocatalisis (AIF). (2012). 77 p.

Feng, S., XU, R. (2001). New materials in hydrothermal synthesis. *Accounts of Chemical Research*, 34 (3), 239-247.

Fernández-Alba, AR., Letón-García, P., Rosal-García, R., Dorado-Valiño, M., Villar-Fernández, S. Tratamientos avanzados de aguas residuales industriales. Informe de vigilancia tecnológica. Universidad de Alcála del Círculo de Innovación en Tecnologías Medioambientales y Energía (CITME) (2006) 137 p.

Fernandez-Ibañez, P., Malato, S., Enea, O. (1999). Photoelectrochemical reactors for the solar descontamination of water. *Catalysis Today*, 54, 329-339.



Fujishima, A., Rao, T., Tryk, D. (2000). Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 1, 1-21.

García-Buitrago, SM. Estudio de la factibilidad de un proceso fotoelectroquímico para la reducción de mercurio y la oxidación de cianuro en efluentes provenientes de la minería del oro. (Dir. Pedraza-Avella, JA., Codir. Niño-Gomez, ME.). Trabajo de investigación (Maestría en Ingeniería Química). (2014). Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.

Gelover, S., Mondragón, P., Jimenez, A. (2004). Titanium dioxide sol-gel deposited over glass and its application as a photocatalyst for water decontamination. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 165, 241-246.

Golabi, E., Azad, FS., Ayatollahi, SS., Hosseini, SN., Dastanian, M. (2012). Experimental study of anionic and cationic surfactants effects on reduce of IFT and wettability alteration in carbonate rock. *International Journal of Scientific & Engineering Research*, 3(7), 1-8.

Gumy, D., Rincón, AG., Hajdu, R., Pulgarin, C. (2006). Solar photocatalysis for detoxification and disinfection of water: Different types of suspended and fixed TiO<sub>2</sub> catalysts study. *Solar Energy*, 80, 1376-1381.

Hamadani, M., Reisi-Vanani, A., Majedi, A. (2009). Preparation and characterization of S-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles, effect of calcination temperature and evaluation of photocatalytic activity. *Materials Chemistry and Physics*, 116, 376-382.

Hamadani, M., Reisi-Vanani, A., Razi, P., Hoseinifard, S., Jabbari, V. (2013). Photodeposition-assisted synthesis of novel nanoparticulate In, S-codoped TiO<sub>2</sub> powders with high visible light-driven photocatalytic activity. *Applied Surface Science*, 285, 121-129.

Han, G., Lu, Z., Ru, X., Chen, J., Xiao, Q., Tian, Y. (2015). Improving the oxidation resistance of 316L stainless steel in simulated pressurized water reactor primary water by electropolishing treatment. *Journal of Nuclear Materials*, 467, 194-204.

Herbig, B., Lobmann, P. (2004). TiO<sub>2</sub> photocatalysts deposited on fiber substrates by liquid phase deposition. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 163, 359-365.

Herrera, E. (2005). Fracagos en la adhesión. *Avances en Odontoestomatología*, 21(2), 63-69.

Ho, W., Yu, J.C., Lee, S. (2006). Synthesis of hierarchical nanoporous F-doped TiO<sub>2</sub> spheres with visible light photocatalytic activity. *Chemical Communications*, 10, 1115-1117.

Hoffmann, M.R., Martin, S.T., Choi, W., Bahnemann, D.W. (1995). Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chemical Reviews*, 95 (1), 69-96.

Holliday, G.H. (2007). A need for converting produced waters to useable waters. *Society of Petroleum Engineers*, SPE-105094-MS, 1-5.

Horikoshi, S., Watanabe, N., Onishi, H., Hidaka, H., Serpone, N. (2002). Photodecomposition of a nonylphenol polyethoxylate surfactant in a cylindrical photoreactor with TiO<sub>2</sub> immobilized fiberglass cloth. *Applied Catalysis B: Environmental*, 37, 117-129.

Huang, C.H., Yang, Y.T., Doong, R.A. (2011). Microwave-assisted hydrothermal synthesis of mesoporous anatase TiO<sub>2</sub> via sol-gel process for dye-sensitized solar cells. *Microporous and Mesoporous Materials*, 142, 473-480.

Ibhadon, A.O., Fitzpatrick, P. (2013). Heterogeneous photocatalysis: Recent advances and applications. *Catalysts*, 3, 189-218.



ISO 15184:2012, Paints and varnishes: Determination of film hardness by pencil test. ISO. (2012). 7 p.

Jaramillo-Gutiérrez, MI. Estudio de factibilidad de un proceso fotoelectroquímico para la producción de hidrogeno a partir del agua asociada a la producción de petróleo. (Dir. Pedraza-Avella, JA., Codir. Niño-Gomez, ME.). Trabajo de investigación (Maestría en Ingeniería Química). (2014). Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.

Justicia, I., Vázquez, L., Santiso, J., Ordejón, P., Battiston, G., Gerbasi, R., Figueras, A. (2005). Self-doped titanium oxide thin films for efficient visible light photocatalysis. An example: Nonylphenol photodegradation. *Sensor and Actuators B*, 109, 52-56.

Kesmez, O., Camurlu, HE., Burunkaya, E., Arpac, E. (2009). Sol-gel preparation and characterization of anti-reflective and self-cleaning  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  double-layer nanometric films. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 93, 1833-1839.

Khaleel, A. (2009). Sol-gel synthesis, characterization, and catalytic activity of Fe(III) titanates. *Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 346, 130-137.

Khalilian, H., Behpour, M., Atouf, V., Hosseini, SN. (2015). Immobilization of S, N-codoped  $\text{TiO}_2$  nanoparticles on glass beads for photocatalytic degradation of methyl orange by fixed bed photoreactor under visible and sunlight irradiation. *Solar Energy*, 112, 239-245.

Khatib, Z., Verbeek, P. (2002). Water to Value - Produced water management for sustainable field development of mature and green fields. *Society of Petroleum Engineers*, SPE-73853-MS, 1-4.

Khraisheh, M., Wu, L., Al-Muhtaseb, AH., Albadarin, AB., Walker, GM. (2012). Phenol degradation by powdered metal ion modified titanium dioxide photocatalysts. *Chemical Engineering Journal*, 213, 125–134.

Kim, SC., Moon, BK., Park, JH., Chung, ST., Son, SM. (2003). Synthesis of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> in toluene by a solvothermal route. *Journal of Crystal Growth*, 254, 405-410.

Korosi L, Dékány I. (2006). Preparation and investigation of structural and photocatalytic properties of phosphate modified titanium dioxide. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 280, 146-154.

Kumar, D., Wu, X., Fu, Q., Ho, JWC., Kanhere, PD., Li, L., Chen, Z. (2015). Development of durable self-cleaning coatings using organic-inorganic hybrid sol-gel method. *Applied Surface Science*, 344, 205-212.

Laitón-Rozo, NE., Puentes-Correa, LS. Evaluación de la degradación fotocatalítica de un surfactante aniónico presente en el agua de producción del petróleo usando S-TiO<sub>2</sub> soportado y luz visible en un fotorreactor tubular. (Dir. Pedraza-Avella, JA., Codir. Cardozo-Gualdrón, JC.). Trabajo de grado (Ingeniería Química). (2015). Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.

Lazar, MA., Varghese, S., Nair, SS. (2012). Photocatalytic water treatment by titanium dioxide: Recent updates. *Catalysts*, 2, 572-601.

Lee, JH., Nam, W., Kang, M., Han, GY., Yoon, KJ., Kim, MS., Ogino, K., Miyata, S., Chung, SJ. (2003). Design of two types of fluidized photo reactors and their photo-catalytic performances for degradation of methyl orange. *Applied Catalysis A: General*, 244, 49-57.

Lee, SC., Lee, JH., Oh, TS., Kim, YH. (2003). Fabrication of tin oxide film by sol-gel method for photovoltaic solar cell system. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 75, 481-487.



Li, Y., Hwang, DS., Lee, NH., Kim, SJ. (2005). Synthesis and characterization of carbon-doped titania as an artificial solar light sensitive photocatalyst. *Chemical Physics Letters*, 404, 25-29.

Ling, CM., Mohamed, AR., Bhatia, S. (2004). Performance of photocatalytic reactors using immobilized TiO<sub>2</sub> film for the degradation of phenol and methylene blue dye present in water stream. *Chemosphere*, 57, 547-554.

Liu, T., Zhang, F., Xue, C., Li, L., Yin, Y. (2010). Structure stability and corrosion resistance of nano-TiO<sub>2</sub> coatings on aluminum in seawater by a vacuum dip-coating method. *Surface & Coatings Technology*, 205, 2335-2339.

Liu, ZY., Li, ZQ., Song, XW., Zhang, JC., Zhang, L., Zhang, L., Zhao, S. (2014). Dynamic interfacial tensions of binary nonionic-anionic and nonionic surfactant mixtures at water-alkane interfaces. *Fuel*, 135, 91-98.

Lopez, L., Daoud, WA., Dutta, D., Panther, BC., Turney TW. (2013). Effect of substrate on surface morphology and photocatalysis of large-scale TiO<sub>2</sub> films. *Applied Surface Science*, 265, 162-168.

López-Zamora, SM., Gilpavas, E., Gómez-García, MA., Dobrosz-Gómez, I. (2014). Foto-Degradación de fenol sobre catalizadores de TiO<sub>2</sub> y Mo/TiO<sub>2</sub>. La metodología de superficies de respuesta como herramienta de optimización. *Información Tecnológica*, 25, 3-12.

Ma, Y., Qiu, JB., Cao, Ya., Guan, ZS., Yao, JN. (2001). Photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> films grown on different substrates. *Chemosphere*, 44, 1087-1092.

Macwan, DP., Dave, PN., Chaturvedi, S. (2011). A review on nano-TiO<sub>2</sub> sol-gel type syntheses and its applications. *Journal of Materials Science*, 46, 3669-3686.

Maggos, Th., Bartzis, JG., Liakou, M., Gobin, C. (2007). Photocatalytic degradation of  $\text{NO}_x$  gases using  $\text{TiO}_2$ -containing paint: A real scale study. *Journal of Hazardous Materials*, 146, 668-673.

Mahmodi, G., Sharifnia, S., Rahimpour, F., Hosseini, SN. (2013). Photocatalytic conversion of  $\text{CO}_2$  and  $\text{CH}_4$  using  $\text{ZnO}$  coated mesh: Effect of operational parameters and optimization. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 111, 31-40.

Malato, S., Fernandez, P., Maldonado, M., Blanco, J., Gernjak, W. (2009). Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today*, 147, 1-59.

Malato-Rodríguez, S., Blanco-Gálvez, J., Maldonado-Rubio, MI., Fernández-Ibáñez, P., Alarcón-Padilla, D., Collares-Pereira, M., Farinha-Mendes, J., Correia de Oliveira, J. (2004). Engineering of solar photocatalytic collectors. *Solar Energy*, 77, 513-524.

Mallak, M., Bockmeyer, M., Lobmann, P. (2007). Liquid phase deposition of  $\text{TiO}_2$  on glass: Systematic comparison to films prepared by sol-gel processing. *Thin Solid Films*, 515, 8072-8077.

Marcasuzaa, P., Reynaud, S., Grassl, B., Preud'homme, H., Desbrieres, J., Trchova, M., Donard, OFX. (2011). Microwave synthesis: An alternative approach to synthesize conducting end-capped polymers. *Polymer*, 52, 33-39.

Marcilly, C. (2003). Present status and future trends in catalysis for refining and petrochemicals. *Journal of Catalysis*, 216, 47-62.

Martínez, AI., Acosta, D., López, A. (2003). Efecto del contenido de Sn sobre las propiedades físicas de películas delgadas de  $\text{TiO}_2$ . *Superficies y Vacío*, 16 (1), 5-9.



Martínez-Huitle, CA., Chianca de Moura, D., Ribeiro da Silva, D. (2014). Applicability of electrochemical oxidation process to the treatment of petrochemical effluents. *Chemical Engineering Transactions*, 41, 373-378.

Mascolo G., Comparelli, R., Curri, ML., Lovecchio, G., Lopez, A., Agostino, A. (2007). Photocatalytic degradation of methyl red by TiO<sub>2</sub>: Comparison of the efficiency of immobilized nanoparticles versus conventional suspended catalyst. *Journal of Hazardous Materials*, 142, 130-137.

McCullagh, C., Skillen, N., Adam, M., Robertson, PKJ. (2011). Photocatalytic reactors for environmental remediation: a review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 86 (8), 1002–1017.

Menéndez-Flores, VM., Bahnemann, D., Ohno, T. (2011). Visible light photocatalytic activities of S-doped TiO<sub>2</sub>-Fe<sup>3+</sup> in aqueous and gas phase. *Applied Catalysis B: Environmental*, 103, 99-108.

Miranda-García, N., Maldonado, MI., Coronado, JM., Malato, S. (2010). Degradation study of 15 emerging contaminants at low concentration by immobilized TiO<sub>2</sub> in a pilot plant. *Catalysis Today*, 151, 107-113.

Miranda-García, N., Suárez, S., Maldonado, MI., Malato, S., Sánchez, B. (2014). Regeneration approaches for TiO<sub>2</sub> immobilized photocatalyst used in the elimination of emerging contaminants in water. *Catalysis Today*, 230, 27-34.

Mittal, KL. (1976). Adhesion measurement of thin films. *Electrocomponent Science and Technology*, 3, 21-42.

Mohseni, E., Zalnezhad, E., Bushroa, AR. (2014). Comparative investigation on the adhesion of hydroxyapatite coating on Ti-6Al-4V implant: A review paper. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 48, 238-257.

Molchan, IS., Thompson, GE., Walton, J., Skeldon, P., Tempez, A., Legendre, S. (2015). Passivation behaviour of 304 stainless steel in an ionic liquid with a fluorinated anion. *Applied Surface Science*, 357, 37-44.

Moon, BH., Sung, YM., Han, CH. (2013). Titanium oxide films prepared by sputtering, sol-gel and dip-coating methods for photovoltaic application. *Energy Procedia*, 34, 589-596.

Morales, ER., Mathews, NR., Reyes-Coronado, D., Magaña, CR., Acosta, DR., Alonso-Nunez, G., Martinez, OS., Mathew, X. (2012). Physical properties of the CNT:TiO<sub>2</sub> thin films prepared by sol-gel dip coating. *Solar Energy*, 86, 1037-1044.

Mozia, S., Brozek, P., Przepiórski, J., Tryba, B., Morawski, AW. (2012). Immobilized TiO<sub>2</sub> for phenol degradation in a pilot-scale photocatalytic reactor. *Journal of Nanomaterials*, 1-10.

Nabzar, L., Duplan, LJ. (2011). Water in fuel production Oil production and refining. *Panorama 2011. IFP Energies nouvelles, Francia*, 10 p.

Nakata, K., Fujishima, A. (2012). TiO<sub>2</sub> photocatalysis: Design and applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 13, 169-189.

Natarajan, K., Natarajan, TS., Bajaj, HC., Tayade, RJ. (2011). Photocatalytic reactor based on UV-LED/TiO<sub>2</sub> coated quartz tube for degradation of dyes. *Chemical Engineering Journal*, 178, 40-49.

Neff, JM. (2002). Bioaccumulation in marine organisms: Effect of contaminants from oil well produced water. *Elsevier Science*, 472 p.

Ni, M., Leung MKH, Leung DYC, Sumathy, K. (2007). A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO<sub>2</sub> for hydrogen production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11, 401-425.



Ohno, T., Akiyoshi, M., Umebayashi, T., Asai, K., Mitsui, T., Matsumura, M. (2004). Preparation of S-doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts and their photocatalytic activities under visible light. *Applied Catalysis A –General*, 265, 115-121.

Olajire, AA. (2014). Review of ASP EOR (alkaline surfactant polymer enhanced oil recovery) technology in the petroleum industry: Prospects and challenges. *Energy*, 77, 963-982.

Ou, HH., Lo, SL., Liao, CH. (2011). N-doped TiO<sub>2</sub> prepared from microwave-assisted titanate nanotubes (Na<sub>x</sub>H<sub>2-x</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>): The effect of microwave irradiation during TNT synthesis on the visible light photoactivity of N-doped TiO<sub>2</sub>. *Journal of Physical Chemistry C*, 115 (10), 4000-4007.

Pedraza-Avella, JA. Oxidación fotocatalítica de cianuro con nanopartículas de óxido de titanio (IV) dopado con metales de transición sintetizadas por el método sol-gel. (Dir. Páez-Mozo, EA., Gómez-Romero, JR., Martínez-Ortega, F.). Tesis (Doctorado en Química). (2009). Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.

Pelaez, M., Nolan, NT., Pillai, SC., Seery, MK., Falaras, P., Kontos, AG., Dunlop, PSM., Hamilton, JWJ., Byrne, JA., O'Shea, K., Entezari, MH., Dionysiou, DD. (2012). A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. *Applied Catalysis B: Environmental*, 125, 331-349.

Pestana, CJ., Robertson, PKJ., Edwards, C., Wilhelm, W., McKenzie, C., Lawton, LA. (2014). A continuous flow packed bed photocatalytic reactor for the destruction of 2-methylisoborneol and geosmin utilising pelletised TiO<sub>2</sub>. *Chemical Engineering Journal*, 235, 293-298.

Plataforma solar de Almería. Annual report (2014). España. En línea disponible en <http://www.psa.es/webesp/index.php>

Portela, R. Eliminación fotocatalítica de  $\text{H}_2\text{S}$  en aire mediante  $\text{TiO}_2$  soportado sobre sustratos transparentes en el UV-A (Dir. Sánchez, B., Tutor. Méndez, R.). Tesis (Doctorado en Ingeniería Química) (2008) Universidad de Santiago de Compostela, Santiago de Compostela, España.

Pozzo, RL., Baltanás, MA., Cassano, AE. (1997). Supported titanium oxide as photocatalyst in water decontamination: State of the art. *Catalysis Today*, 39, 219-231.

Qiu, W., Zheng, Y. (2007). A comprehensive assessment of supported titania photocatalysts in a fluidized bed photoreactor: Photocatalytic activity and adherence stability. *Applied Catalysis B: Environmental*, 71, 151-162.

Qu, X., Alvarez, PJJ., Li, Q. (2013). Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment. *Water Research*, 47, 3931-3946.

Reynolds, RR., Kiker, RD. (2003). Produced water and associated Issues. A Manual for the Independent Operator. Oklahoma Geological Survey, 3, 56 p.

Roach, RW., Carr, RS., Howard, CL., Cain, B. (1992). An assessment of produced water impacts at two sites in the galveston bay system. *Environmental Institute of Houston Annual Report*, 38 p.

Rojas, M. Diseño y síntesis de materiales "a medida" mediante el método sol-gel. Librería UNED (2012) 187 p.

Rubio, D., Casanueva, JF., Nebot, E. (2013). Improving UV seawater disinfection with immobilized  $\text{TiO}_2$ : Study of the viability of photocatalysis ( $\text{UV}_{254}/\text{TiO}_2$ ) as seawater disinfection technology. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 271, 16-23.

Sakthivel, S., Kisch, H. (2003). Daylight photocatalysis by carbon-modified titanium dioxide. *Angewandte Chemie International Edition*, 42, 4908-4911.



Salager, JL. Recuperación mejorada del petróleo. Cuaderno FIRP S357-C. (2005). Universidad de los Andes, Mérida, Venezuela, 35 p.

Sánchez, B., Coronado, JM., Candal, R., Portela, R., Tejedor, I., Anderson, MA., Tompkins, D., Lee, T. (2006). Preparation of TiO<sub>2</sub> coatings on PET monoliths for the photocatalytic elimination of trichloroethylene in the gas phase. Applied Catalysis B: Environmental, 66, 295-301.

Schwankl, M., Kellner, R., Singer, RF., Körner, C. (2013). The influence of sandblasting on the morphology of electroless deposited zinc layers on aluminum sheets. Applied Surface Science, 283, 202-208.

Shang, J., Li, W., Zhu, Y. (2003). Structure and photocatalytic characteristics of TiO<sub>2</sub> film photocatalyst coated on stainless steel webnet. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 202, 187-195.

Shell Chemicals. (2013). Surfactantes ENORDET para recuperación mejorada de petróleo 12 p.

Sheng, JJ. Modern Chemical Enhanced Oil Recovery: Theory and Practice. Cap 13 Alkaline-Surfactant-Polymer. Flooding Gulf Professional Publishing 1<sup>Ed</sup> (2011) 648 p

Sims, JJ., Puckorius, PR. (1995). A Practical guide to water recycle reuse. NACE International, 484, 1-2.

Society of Petroleum Engineers. Challenges in reusing produced water. (2011). En línea disponible en: <http://www.spe.org/industry/challenges-in-reusing-produced-water.php>

Somasundaran, P., Zhang, L. (2006). Adsorption of surfactants on minerals for wettability control in improved oil recovery processes. Journal of Petroleum Science and Engineering, 52, 198-212.

Straka, L., Kawakami, H., Romu, J., Ilola, R., Mahlberg, R., Heikkila, M., Hanninen, H. (2009). Effect of substrate deformation on functional properties of atomic-layer-deposited TiO<sub>2</sub> coatings on stainless steel. *Thin solid films*, 517, 3797-3805.

Strataki, N., Bekiari, V., Lianos, P. (2007). Study of the conditions affecting dye adsorption on titania films and of their effect on dye photodegradation rates. *Journal of Hazardous Materials*, 146, 514-519.

Su, C., Hong, B-Y., Tseng, C-M. (2004). Sol-gel preparation and photocatalysis of titanium dioxide. *Catalysis Today*, 96, 119-126.

Subrahmanyam, M., Boule, P., Durga-Kumari, V., Naveen-Kumar, D., Sancelme, M., Rachel, A. (2008). Pumice stone supported titanium dioxide for removal of pathogen in drinking water and recalcitrant in wastewater. *Solar Energy*, 82, 1099-1106.

Sui, X., Chu, Y., Xing, S., Yu, M., Liu, C. (2004). Self-organization of spherical PANI/TiO<sub>2</sub> nanocomposites in reverse micelles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 251, 103-107.

Sun, RD, Nakajima, A., Watanabe, T., Hashimoto, K. (2003). Decomposition of gas-phase octamethyltrisiloxane on TiO<sub>2</sub> thin film photocatalysts-catalytic activity, deactivation, and regeneration. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 154, 203-209.

Szatmáry, L., Bakardjieva, S., Subrt, J., Bezdicka, P., Jirkovský, J., Bastl, Z., Brezová, V., Korenko, M. (2011). Sulphur doped nanoparticles of TiO<sub>2</sub>. *Catalysis Today*, 161, 23-28.

Tandon, SP., Gupta JP. (1970). Measurement of forbidden energy gap of semiconductors by diffuse reflectance technique. *Physica Status Solidi (b)*, 38, 363-367.



Tantis, I., Bousiakou, L., Frontistis, Z., Mantzavinos, D., Konstantinou, I., Antonopoulou, M., Karikas, GA. Lianos, P. (2015). Photocatalytic and photoelectrocatalytic degradation of the drug omeprazole on nanocrystalline titania films in alkaline media: Effect of applied electrical bias on degradation and transformation products. *Journal of Hazardous Materials*, 294, 57-63.

Tasbihi, M., Ngah, CR., Aziz, N., Mansor, A., Abdullah, AZ., Teong, LK., Mohamed, AR. (2007). Lifetime and regeneration studies of various supported TiO<sub>2</sub> photocatalysts for the degradation of phenol under UV-C light in a batch reactor. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46, 9006-9014.

Tong, T., Zhang, J., Tian, B., Chen, F., He, D. (2008). Preparation of Fe<sup>3+</sup>-doped TiO<sub>2</sub> catalysts by controlled hydrolysis of titanium alkoxide and study on their photocatalytic activity for methyl orange degradation. *Journal of Hazardous Material*, 155, 572-579.

Umebayashi, T., Yamaki, T., Itoh, H., Asai, K. (2002). Band gap narrowing of titanium dioxide by sulfur doping. *Applied Physics Letters*, 81, 454-456.

Uzunova-Bujnova, M., Todorovska, R., Milanova, M., Kralchevska, R., Todorovsky, D. (2009). On the spray-drying deposition of TiO<sub>2</sub> photocatalytic films. *Applied Surface Science*, 256, 830-837.

Veil, JA., Puder, MG., Elcock, D., Redweik, RJ. (2004). A white paper describing produced water from production of crude oil, natural gas, and coal bed methane. Argonne National Laboratory Estados Unidos, 79 p.

Verma, A., Kar, M., Agnihotry, SA. (2007). Aging effect of diethanolamine stabilized sol on different properties of TiO<sub>2</sub> films: Electrochromic applications. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 91, 1305-1312.

Wang, H., Chu, J., Ou, H., Zhao, R., Han, J. (2009). Analysis of TiO<sub>2</sub> photocatalysis in a pulsed discharge system for phenol degradation. *Journal of Electrostatics*, 67, 886-889.

Yaghoubi, H., Taghavinia, N., Alamdari, EK. (2010). Self cleaning TiO<sub>2</sub> coating on polycarbonate: Surface treatment, photocatalytic and nanomechanical properties. *Surface & Coatings Technology*, 204, 1562-1568.

Yang, K., Dai, Y., Huang, B. (2007). Understanding photocatalytic activity of S and P-doped TiO<sub>2</sub> under visible light from first-principles. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111, 18985-18994.

Yu, H., Zhang, K., Rossi, C. (2007). Theoretical study on photocatalytic oxidation of VOCs using nano-TiO<sub>2</sub> photocatalyst. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 188, 65-73.

Yu, H., Zheng, X., Yin, Z., Tao, F., Fang, B., Hou, K. (2007). Preparation of nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticle catalyst and its catalytic activity under visible light. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 15 (6), 802-807.

Yu, J., Zhao, X., Du, J., Chen, W. (2000). Preparation, microstructure and photocatalytic activity of the porous TiO<sub>2</sub> anatase coating by sol-gel processing. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 17, 163-171.

Yu, L., Evje, S., Kleppe, H., Karstad, T., Fjelde, I., Skjaeveland, SM. (2009). Spontaneous imbibition of seawater into preferentially oil-wet chalk cores - Experiments and simulations. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 66, 171-179.

Zaleska, A. (2008). Doped-TiO<sub>2</sub>: A Review. *Recent Patents on Engineering*, 2, 157-164.



Zhang, J., Yan, S., Fu, L., Wang, F., Yuan, M., Luo, G., Xu, Q., Wang, X., Li, C. (2011). Photocatalytic degradation of rhodamine B on anatase, rutile, and brookite TiO<sub>2</sub>. *Chinese Journal of Catalysis*, 32, 983-991.

Zhang, N., Ma, B., Li, J., Zhang Z. (2013). Factors affecting formation of chemical by-products during ballast water treatment based on an advanced oxidation process. *Chemical Engineering Journal*, 231, 427-433.

Zhang, T., Oyama, T., Horikoshi, S., Zhao, J., Serpone, N., Hidaka, H. (2003). Photocatalytic decomposition of the sodium dodecylbenzene sulfonate surfactant in aqueous titania suspensions exposed to highly concentrated solar radiation and effects of additives. *Applied Catalysis B: Environmental*, 42, 13–24.

Zhang, Z., Anderson, WA., Moo-Young, M. (2004). Experimental analysis of a corrugated plate photocatalytic reactor. *Chemical Engineering Journal*, 99, 145-152.

Zhu, Y., Zhang, L., Wang, L., Fu, Y., Cao, L. (2001). The preparation and chemical structure of TiO<sub>2</sub> film photocatalysts supported on stainless steel substrates via the sol-gel method. *Journal of Materials Chemistry*, 11, 1864-1868.

## ANEXO A

FOTOGRAFÍAS DE LOS RECUBRIMIENTOS PREPARADOS A PARTIR DE UNA SUSPENSIÓN DE POLVO SOBRE MALLAS EXPANDIDAS DE ACERO INOXIDABLE AISI 304 (COLMALLAS IMT-10, *COLD ROLLED*)





## ANEXO B

### MÉTODO DE SUSTANCIAS ACTIVAS AL AZUL DE METILENO (SAAM)

La norma *Standard Methods 5540C* permite la cuantificación de surfactantes aniónicos mediante análisis colorimétrico y los resultados se reportan como sustancias activas al azul de metileno (SAAM) [1].

#### Fundamento

El método se basa en la formación de pares iónicos entre la parte aniónica del surfactante soluble en agua (sulfonatos) y un compuesto catiónico como el azul de metileno en solución acuosa. Como el par iónico es neutro se puede extraer dentro de un solvente orgánico insoluble en agua (cloroformo) y las posibles interferencias en la medición por compuestos extraños se eliminan usando una solución de lavado.

Finalmente, la absorbancia del extracto de color azul es medida por espectrofotometría UV-Vis ( $\lambda=653$  nm) y mediante una curva de calibración se determina la concentración de las SAAM. El rango de sensibilidad está en 0,4-2,0 ppm.

En el caso de estudio, la concentración inicial de surfactante aniónico fue 50 ppm por lo cual siempre se requirió usar un factor de dilución de 25 para estar en el rango de detección del método. El factor se aplicó desde la realización de la

misma curva de calibración hasta el final del estudio.

#### Equipos y materiales

- Balones aforados de 25 mL
- Balones de decantación de 50 mL
- Balanza digital
- Espectrofotómetro
- Micro pipeta
- Balones

#### Reactivos

- Solución de fenolftaleína
- Solución de hidróxido de sodio 1 N
- Ácido sulfúrico 1 y 6 N
- Agua Tipo I
- Cloroformo
- Azul de metileno
- Fosfato de sodio monobásico monohidratado

#### Preparación de la solución de Azul de Metileno

Disolver 10 mg de azul de metileno en 10 mL de agua, transferir

3 ml a un balón de 100 mL y adicionar 50 mL de agua, 4,1 mL de  $H_2SO_4$  6 N y 5 g de  $(NaH_2PO_4 \cdot H_2O)$ . Agitar y aforar con agua Tipo I.

### Preparación de la solución de Lavado

Adicionar 21,5 mL de  $H_2SO_4$  6 N a 250 mL de agua en un balón de 500 mL. Adicionar 25 g de  $(NaH_2PO_4 \cdot H_2O)$ , agitar y aforar con agua Tipo I.

### Construcción de la curva de calibración de Sustancias Activas al Azul de Metileno SAAM

Iniciar con la preparación de 100 mL de solución acuosa del surfactante aniónico con concentraciones estándares de 0,4, 0,8, 1,2, 1,6 y 2,0 ppm en balones de 25 mL y aforar. A cada balón agregar 1 gota de fenolftaleína y 1 o 2 gotas de  $NaOH$  1N. Proceder a neutralizar/acidificar con  $H_2SO_4$  1N y una vez obtenida la solución transparente adicionar 7 ml de la solución de azul de metileno y 10 ml de cloroformo. Agitar y dejar que las fases se separen para extraer la capa inferior (fase orgánica). Nuevamente, adicionar 5 mL de cloroformo a la fase inorgánica, agitar y dejar que las fases se separen. Extraer la capa inferior (fase orgánica) y llevar a un nuevo balón de decantación. Adicionar 25 mL de solución de lavado, agitar para permitir una adecuada separación de las fases y extraer la capa inferior evitando gotas de la fase acuosa. A partir de la solución obtenida, determinar la

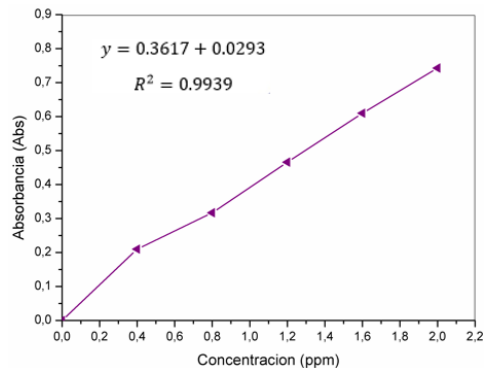
absorbancia a 653 nm usando como blanco el cloroformo puro.

Finalmente, construir una curva patrón de absorbancia vs ppm de surfactante.

**TABLA B.1.** Concentración de ENORDET vs absorbancia.

Concentración [ppm]	Absorbancia [Abs]
0	0
0,4	0,21
0,8	0,317
1,2	0,466
1,6	0,61
2	0,743

**FIGURA B.1.** Curva de calibración de azul de metileno.



De la Figura B.1. se obtuvo la ecuación lineal:

$$[Abs] = 0,3617 [ppm] - 0,0293$$

Ecuación B.1.

Cabe señalar que en los experimentos realizados en el presente estudio en cuanto a la determinación de la concentración real del ENORDET se consideró el











factor de dilución y la concentración  
leída a partir de la Ecuación B.1.

[1] Standard test method for methylene blue  
active substances. ASTM Internacional.  
United States.

## REFERENCIAS

## ANEXO C

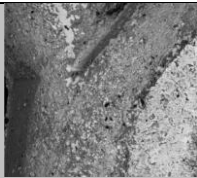
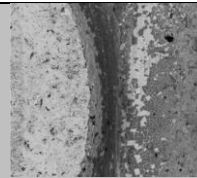
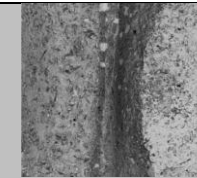
FOTOGRAFÍAS DE LOS RECUBRIMIENTOS PREPARADOS VÍA SOL-GEL  
 SOBRE MALLAS EXPANDIDAS DE ACERO INOXIDABLE AISI 304  
 (COLMALLAS IMT-10, COLD ROLLED)

Tipo	Soporte	<i>Dip coating</i>	<i>Paint coating</i>	<i>Spray coating</i>
<b>Con <i>sandblasting</i></b>				
<b>Sin <i>sandblasting</i></b>				



## ANEXO D

MICROGRAFÍAS SEM A 200x DE LOS RECUBRIMIENTOS DE S-TiO<sub>2</sub>  
TOMADAS EN LOS NODOS DE LA MALLA

Tipo	<i>Dip coating</i>	<i>Paint coating</i>	<i>Spray coating</i>
<b>Con <i>sandblasting</i></b>			
<b>Sin <i>sandblasting</i></b>	