

**EVALUACIÓN DE LA DEGRADACIÓN DE UN SURFACTANTE ANIÓNICO
EMPLEADO EN EL RECOBRO QUÍMICO DEL PETRÓLEO CON S-TiO₂ EN
SUSPENSIÓN Y LUZ VISIBLE EN UN FOTORREACTOR TUBULAR**

**SNEIDY STHEFANIE ESPINOSA ROJAS
MÓNICA TATIANA MONSALVE OSORIO**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2015

**EVALUACIÓN DE LA DEGRADACIÓN DE UN SURFACTANTE ANIÓNICO
EMPLEADO EN EL RECOBRO QUÍMICO DEL PETRÓLEO CON S-TiO₂ EN
SUSPENSIÓN Y LUZ VISIBLE EN UN FOTORREACTOR TUBULAR**

**SNEYDY STHEFANIE ESPINOSA ROJAS
MÓNICA TATIANA MONSALVE OSORIO**

**Trabajo de grado presentado como requisito para optar al título de:
Ingeniera Química**

Director:

Julio Andrés Pedraza Avella, Dr.

Co-director:

Juan Carlos Cardozo Gualdrón, Ing.

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2015

Dedicatoria:

A Dios porque guía mis pasos y me permite crecer en todos los ciclos de mi vida. Porque él me da la fortaleza y sabiduría de seguir adelante y superar los pequeños obstáculos que me desvían de mis metas.

A mi querida madre, que me enseñó a ser una guerrera y no desfallecer, por su esfuerzo constante y sus muchas muestras de inmenso amor. A mi papí, que con sus enseñanzas me muestra los caminos firmes de la vida, por todas sus muestras de cariño, apoyo y en especial por sentirse orgulloso de mí.

A mi hermano por soportar mi carácter con tanta nobleza y demostrarme su cariño en todos los momentos que compartimos.

A mi tía Sarela, por su apoyo incondicional. Por tener ese corazón tan grande, porque siempre me escucha y siempre ha creído en mí.

A mis queridas amigas, Angie, Marce, Yadi porque son personas inolvidables que siempre van a permanecer en mi mente y mi corazón, gracias por todo su apoyo y por todos los momentos, risa y celebraciones que hemos compartido.

A mi amiga y compañera Mónica, por aprender y afrontar juntas los retos de la vida, por su cariño y apoyo a lo largo de toda nuestra carrera.

Sneidy Sthefanie Espinosa Rojas.

A Dios, por darme la sabiduría, por llenarme de amor y fortaleza para vencer los obstáculos para cumplir esta meta, pero sobre todo por darme la motivación más grande, mis padres.

A mis padres, Floralba Osorio y Hernan Monsalve, por darme la vida, por ser el pilar fundamental en lo que soy, por sus consejos, sus valores, por ser la motivación constante que me ha permitido ser una persona de bien, por la confianza puesta en mí, en mis sueños y metas, pero más que nada, por su amor sincero. Los amo inmensamente, este triunfo es de ustedes y para ustedes.

A mis hermanos, Claudia, Daniela y Edgar, muchas gracias por apoyarme siempre, por hacerme reír en los momentos que más necesitaba, por estar siempre para mí y por ser simplemente como son. Por ser más que mis hermanos mis amigos. Los amo.

A Sthefy, mi amiga, mi cómplice y mi compañera de proyecto por todas las aventuras que pasamos y que hicieron más fuerte nuestra amistad.

A maya y goya, por estar a mi lado, por representar una gran compañía, por el apoyo incondicional, por ser casi como mis hermanas.

A Camilo, por su incondicional apoyo y amor, por enseñarme a ver el lado positivo a las situaciones, por ser parte de mi proceso de formación como ingeniera, por ser parte de mi vida y ser una motivación más para seguir y alcanzar nuestros sueños juntos.

Finalmente a Marcela, Julián, yadí, Angélica, Iván, al mejor grupo de amigos, por brindarme su amistad, por estar siempre conmigo, dándome una voz de aliento, por que hicieron parte de esta etapa de mi vida, pero sobre todo gracias por hacer de mi vida universitaria una de las mejores experiencias, de todos he aprendido algo.

Mónica Tatiana Monsalve Osorio.

AGRADECIMIENTOS

Como autoras de este trabajo queremos reconocer la colaboración recibida de todas y cada una de las personas que nos brindaron su apoyo durante la realización de este proyecto. Nuestros más sinceros agradecimientos:

A Dios, por darnos la vida, la fortaleza, la salud y el amor para seguir adelante sin decaer.

A nuestras familias y amigos, por el apoyo que siempre hemos recibido.

A el profesor Julio Andrés Pedraza Avella, por el voto de confianza que nos otorgó para la realización de este proyector, por orientarnos y ayudarnos en todo momento.

Al Ing. Juan Carlos Cardozo Gualdrón, por dedicar parte de su tiempo a nuestro trabajo de grado, a su vez, por ayudarnos desinteresadamente, su aporte y colaboración fueron de gran importancia para nosotras, por su orientación, por ser un excelente codirector y recordarnos una y otra vez que las cosas tienen su sentido y cada resultado nos enseña cómo llegar a la meta.

A todos los integrantes del grupo GIMBA por los buenos momentos y por los conocimientos que nos brindaron durante nuestra permanencia y participación en el grupo, porque nos acogieron y nos guiaron en la realización de este trabajo.

A Yury López, por la colaboración prestada a lo largo del proyecto.

A la universidad industrial de Santander y a la Escuela de Ingeniería Química por los conocimientos transmitidos, por formar profesionales con alta calidad humana, académica y competitiva.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	18
2. MARCO TEÓRICO.....	20
2.1 FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA CON TiO ₂	20
2.2 ÓXIDO DE TITANIO DOPADO CON AZUFRE (S-TiO ₂)	21
2.3 MÉTODO SOL-GEL.....	22
2.4 TRATAMIENTO HIDROTÉRMICO	23
2.5 FOTORREACTOR TUBULAR.....	23
3 METODOLOGÍA.....	25
3.1 EVALUACIÓN PRELIMINAR DE LA FOTOACTIVIDAD DEL FOTOCATALIZADOR DE S-TiO ₂ BAJO LUZ VISIBLE.....	26
3.1.1 Síntesis de polvos de S-TiO ₂ vía sol-gel	26
3.1.2 Selección del mejor porcentaje de dopaje de azufre.....	27
3.1.3 Efecto del tratamiento hidrotérmico sobre la obtención del fotocatalizador de S-TiO ₂	28
3.1.4 Caracterización de los fotocatalizador de S-TiO ₂	28

3.2	EVALUACIÓN DE LA FOTODEGRADACIÓN DEL SURFACTANTE ANIÓNICO ENORDET O242 EN UN FOTORREACTOR TUBULAR CON LUZ VISIBLE.	29
3.2.1	Elección del diseño de experimentos y la matriz experimental para la fotodegradación del surfactante aniónico Enordet O242 variando caudal y concentración de S-TiO ₂	29
3.2.2	Montaje experimental y acondicionamiento del fotorreactor.	30
3.2.3	Cuantificación del surfactante aniónico Enordet O242 por el método de Sustancias Activas al Azul de Metileno (SAAM)..	30
3.2.4	Selección del tiempo de reacción para la fotodegradación del surfactante aniónico Enordet O242.....	31
4	RESULTADOS Y ANÁLISIS.....	32
4.1	DETERMINACIÓN DEL PORCENTAJE DE DOPAJE DE AZUFRE (S)...	32
4.2	EFFECTO DEL TRATAMIENTO HIDROTÉRMICO SOBRE LA OBTENCIÓN DEL FOTOCATALIZADOR DE S-TiO ₂	33
4.3	CARACTERIZACIÓN DE POLVOS DE S-TiO ₂	34
4.3.1	Difracción de rayos X (DRX)..	34
4.3.2	Espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa (UV-Vis DRS).....	35
4.3.3	Adsorción-Desorción de N ₂	36
4.3.4	Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS).....	38

4.5	DESARROLLO DEL DISEÑO EXPERIMENTAL PARA LA FOTODEGRADACIÓN DEL SURFACTANTE ANIÓNICO ENORDET O242.	40
4.5.1	Análisis de la fotodegradación del surfactante aniónico Enordet O242.....	40
4.5.2	Análisis estadístico del modelo.	41
4.5.3	Análisis gráfico del modelo.....	41
4.5.4	Efectos de las principales variables.	43
5.	CONCLUSIONES.....	45
6.	RECOMENDACIONES	46
	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	47
	ANEXOS	69

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Mecanismo de reacción del proceso fotocatalítico con dióxido de titanio.	21
Figura 2. Reducción del ancho de banda prohibida para el fotocatalizador de S-TiO ₂	22
Figura 3. Diagrama metodológico para la evaluación de la fotodegradación del surfactante aniónico Enordet O242.....	25
Figura 4. Curva de tiempo de reacción para la degradación del surfactante aniónico Enordet O242.	31
Figura 5. Degradación de naranja de metilo para los diferentes porcentajes de dopaje de S usando luz visible.....	32
Figura 6. Fotodegradación de naranja de metilo empleando S-TiO ₂ en suspensión obtenido por el método sol-gel, con y sin tratamiento hidrotérmico.	33
Figura 7. Patrones de difracción de rayos X (XDR) para polvos de (a).TiO ₂ , (b).S-TiO ₂ con tratamiento hidrotérmico y (c).S-TiO ₂ sin tratamiento hidrotérmico.	34
Figura 8. Espectros de reflectancia difusa de TiO ₂ y S-TiO ₂ con y sin tratamiento hidrotérmico.	36
Figura 9. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ para los fotocatalizadores.....	37
Figura 10. Micrografías SEM (a) TiO ₂ sin dopar (b) S-TiO ₂ con tratamiento hidrotérmico y (c) S-TiO ₂ sin tratamiento hidrotérmico.	38
Figura 11. Espectroscopía de dispersión de energía de rayos X, de (a) TiO ₂ sin dopar (b) S-TiO ₂ con tratamiento hidrotérmico y (c) S-TiO ₂ sin tratamiento hidrotérmico.	39

Figura 12.Comportamiento del caudal de operación y concentración de S-TiO₂ en la fotodegradación del surfactante aniónico Enordet O242.40

Figura 13.Diagrama de Pareto estandarizado para el porcentaje de degradación del surfactante aniónico Enordet O242.....42

Figura 14.Efectos de las principales variables sobre el porcentaje de degradación.43

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Relaciones volumétricas para la preparación del sol de S-TiO ₂ vía sol-gel.	26
Tabla 2. Descripción de factores y niveles del diseño experimental.....	29
Tabla 3. Área superficial BET y diámetro de poro para los fotocatalizadores sintetizados vía sol-gel.....	37

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A. Curva de calibración de naranja de metilo.....	69
ANEXO B. Matriz de experimentos aleatoria para el desarrollo experimental.....	71
ANEXO C. Descripción detallada del montaje experimental.....	72
ANEXO D. Método de Sustancias Activas al Azul de Metileno SAAM	74
ANEXO E. FUnción modificada de <i>KUBELKA-MUNK</i> para obtener las curvas de F(R) VS Energía	76
ANEXO F. Curvas para obtener la energía <i>BAND GAP</i>	77
ANEXO G. Composición elemental de los fotocatalizadores de TiO ₂ Y S-TiO ₂ con y sin tratamiento hidrotérmico	78
ANEXO H. Datos del análisis de varianza (anova) y coeficientes de regresión	79

RESUMEN

TITULO: EVALUACIÓN DE LA DEGRADACIÓN DE UN SURFACTANTE ANIÓNICO EMPLEADO EN EL RECOBRO QUÍMICO DEL PETRÓLEO CON S-TiO₂ EN SUSPENSIÓN Y LUZ VISIBLE EN FOTOREACTOR TUBULAR. *

AUTORES: Sneidy Sthefanie Espinosa Rojas**, Mónica Tatiana Monsalve Osorio.

PALABRAS CLAVES: Fotocatálisis, TiO₂, Dopaje de S, fotodegradación, surfactante aniónico, fotorreactor.

DESCRIPCIÓN:

Actualmente, las industrias petroleras buscan implementar técnicas de recobro mejorado inyectando una solución acuosa de surfactante a los pozos para aumentar la extracción del crudo. Sin embargo, las grandes cantidades de agua de producción y su mezcla con tensoactivos aniónicos suponen un nuevo reto ambiental.

En este trabajo, se evaluó la fotoactividad de polvos de TiO₂, dopados con azufre al 0,034 % m/m, 0,068 % m/m y 0,102 % m/m, y mediante la fotodegradación de naranja de metilo (NM) se seleccionó un dopaje del 0,034 % m/m de S para las posteriores etapas. Además, se propuso un tratamiento hidrotérmico sobre los materiales de S-TiO₂ sintetizados vía sol-gel. Los materiales se caracterizaron mediante SEM-EDS, DRX, Análisis BET, adsorción/desorción de N₂ y Espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa (UV-Vis DRS). Los fotocatalizadores asistidos con tratamiento hidrotérmico (117,2 KPa y 124°C) presentaron una fotodegradación similar de NM (98%) a comparación de los sintetizados sin este tratamiento. Polvos de S-TiO₂ (0,034 % m/m) vía sol-gel sin tratamiento hidrotérmico se usaron para la degradación del surfactante aniónico ENORDET O242, empleado en el recobro químico del petróleo, y cuya cuantificación se realizó por el método de Sustancias Activas al Azul de Metileno (SAAM). Se estudió el efecto del caudal y la concentración de S-TiO₂ a partir de un diseño de experimentos 3^k. El análisis estadístico arrojó un modelo de segundo orden para predecir el porcentaje de degradación del ENORDET O242 en función de la concentración de S-TiO₂, variable con alta significancia estadística (p-Valor=0.0018). En conclusión, la mayor remoción de ENORDET O242, 78%, se obtuvo con una concentración de S-TiO₂ de 0,6 g/L y un caudal de 2 gpm.

*Trabajo de grado.

**Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Dr. Julio Andrés Pedraza Avella. Ing. Juan Carlos Cardozo Gualdrón. Universidad Industrial de Santander.

ABSTRACT

TITLE: EVALUATION OF DEGRADATION OF AN ANIONIC SURFACTANT CHEMICAL USED IN OIL RECOVERY WITH S-TiO₂ SUSPENDED AND LIGHT TUBULAR VISIBLE IN PHOTOREACTOR.*

AUTHORS: Sneidy Sthefanie Espinosa Rojas**, Mónica Tatiana Monsalve Osorio.

KEYWORDS: Photocatalysis, TiO₂ Doping S, photodegradation, anionic surfactant, photoreactor.

DESCRIPTION:

Currently, the oil industry to implement techniques of enhanced recovery, which uses surfactants into the well, increasing the amount of crude oil that can be extracted from an oil field. These methods involve a new environmental challenge considering the effects that are generated due to the fact that large quantities of water contaminate is obtained as a result of extraction.

In this work, the photoactivity of TiO₂ doped with sulfur to 0,034% m/m, 0,068% m/m and 0,102% m/m on the photodegradation of methyl orange was evaluated by selecting the S-TiO₂ at 0,034% m/m of S, because it is the one with a higher percentage of degradation. The effect of the hydrothermal synthesis on S-TiO₂ proved that the photoactivity of materials synthesized via sol-gel and hydrothermal synthesis, having a similarity in term of degradation with 98%. The characterization of the materials was made through techniques such as SEM-EDS, XRD, Adsorption/Desorption N₂, using the BET method and UV Vis diffuse reflectance spectroscopy (DRS). Concluded that the conditions of hydrothermal synthesis at 117,2 KPa and 124 °C does not generate S-TiO₂ powders with greater photoactivity than those synthesized without treatment. The sol-gel method was chosen in the synthesis of S-TiO₂ for degradation ENORDET O242 used in the chemical oil recovery. Following-up of ENORDET O242 was performed by the methylene blue active substances method (MBAS); with designed 3^k experiments to determinate the influence of caudal and dust concentration of S-TiO₂ on the percentage of removal of ENORDET O242. A model of second order was obtained using statistical analysis to predict the percentage of degradation of the ENORDET O242 as a function on the concentration of S-TiO₂, showed high statistical significance (p-value=0,0018). In conclusion, a concentration of S-TiO₂ of 0.6 g/L and caudal of 2 gpm produced the greatest removal of anionic surfactants with 78%.

*Bachelor thesis.

**Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Dr. Julio Andrés Pedraza Avella. Ing. Juan Carlos Cardozo Gualdrón. Universidad Industrial de Santander.

INTRODUCCIÓN

En Colombia, durante el año 2012 por cada barril de crudo se produjeron 9,2 barriles de agua equivalentes a 7,7 millones de barriles de agua de producción/día [1]. Actualmente, la industria del petróleo busca incrementar el factor de recobro a través de la implementación de técnicas de recuperación mejorada (EOR, *Enhanced oil recovery*), que involucran por ejemplo, el uso de agentes químicos como surfactantes dentro del agua de inyección [2]. Generalmente, los más utilizados son tensioactivos aniónicos, especialmente los sulfonatos de olefina interna, debido a que disminuyen la tensión interfacial crudo/agua hasta un nivel bajo, logrando que los glóbulos de petróleo presentes en el yacimiento fluyan a través de los poros de la roca y se unan para formar un banco de petróleo [3-4]. No obstante, el uso de surfactantes aniónicos trae consigo problemas como la formación de espuma y la acumulación de otros contaminantes, impactando negativamente la biodiversidad de los cuerpos de agua de descarga y la salud de las comunidades cercanas a los campos petroleros [5].

Por tanto, se hace evidente la necesidad de implementar alternativas de tratamiento del agua de producción de petróleo en superficie que disminuyan la carga contaminante de los efluentes a descargar y hagan posible su reinyección dentro del proceso de recobro u otro uso local, como por ejemplo, la agricultura [6].

Durante las últimas décadas, numerosas publicaciones sobre la descontaminación de aguas mediante la eliminación fotocatalítica de contaminantes, han permitido pasar de estudios de ciencia básica a su implementación a mayor escala debido a ventajas como: la escasa o nula selectividad del proceso fotocatalítico, viabilidad técnica y económica [7-8]. Además, el uso de radiación solar la convierte en una tecnología sostenible, particularmente en aplicaciones medioambientales [9-10].

Uno de los fotocatalizadores más estudiado y aplicado es el dióxido de titanio (TiO_2) debido a su alta capacidad oxidante, buen desempeño fotocatalítico, elevada estabilidad química, baja toxicidad, alta durabilidad a lo largo del tiempo y bajo costo [11-12]. Desafortunadamente, el dióxido de titanio puro (TiO_2) en su fase cristalina más activa (anatasa) presenta un ancho de banda prohibida de 3,2 eV que solo responde al rango UV del espectro y para efectos del uso de luz solar sólo aprovechara entre 4-5% de la radiación que llega a la superficie terrestre [13]. Con el objetivo de disminuir el ancho de banda prohibida y extender la respuesta al rango visible (absorción de $\lambda > 400\text{nm}$) diversos autores propone el dopaje del TiO_2 con elementos metálicos [14] o no metálicos [15] mediante metodologías como precipitación controlada [16], tratamiento hidrotérmico [17-18] y método sol-gel [19-20]. Por ejemplo, el dopaje de TiO_2 con elementos no metálicos como el azufre (S) vía sol-gel ha permitido obtener fotoactividad bajo luz visible para el tratamiento de aguas [21-22].

En este sentido, el presente trabajo de investigación tuvo como objetivo evaluar la fotodegradación bajo luz visible del surfactante aniónico Enordet O242 empleado en el recobro químico del petróleo en un fotorreactor tubular variando la concentración de polvos de S- TiO_2 y el caudal de operación.

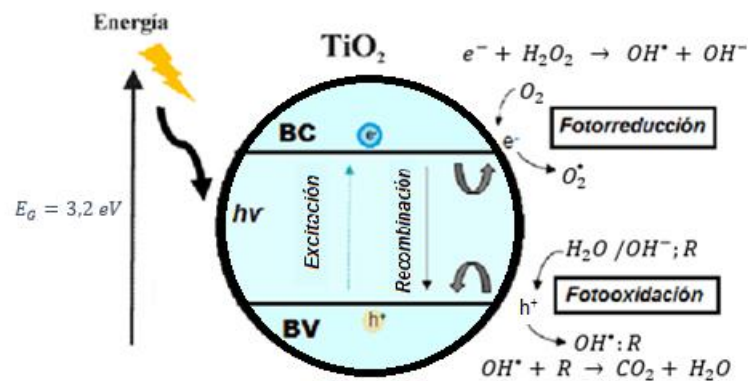
2. MARCO TEÓRICO

2.1 FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA CON TiO₂

La fotocatalisis heterogénea es un proceso de oxidación avanzada (AOP, *Advanced Oxidation Processes*) que se basa en la excitación con luz UV y/o visible de un semiconductor de tipo calcogenuro (óxidos o sulfuros) como: ZnO [23], ZrO₂ [24], CeO₂ [25], ZnS [26], CdS [27], Fe₂O₃ [28], TiO₂ [29-30]. Específicamente, el mecanismo de reacción empleando TiO₂ involucra la iluminación del sólido semiconductor con fotones de energía mayor o igual a su ancho de banda prohibida ($E_{\text{gap}} = 3,2 \text{ eV}$) [31].

Para favorecer el salto energético de los electrones que se encuentran en la banda de valencia (BV) hacia la banda de conducción (BC) es necesario iluminar el sólido con longitudes de onda menores a 400 nm y de esta manera formar pares electrón (e^-)/ (h^+) hueco que pueden desplazarse a la superficie del catalizador y promover reacciones de óxido-reducción, o por el contrario, perder estabilidad y terminar en su recombinación [32-33]. Particularmente, en los foto-huecos (h^+) tiene lugar la fotooxidación de las moléculas de agua formando radicales hidroxilo (OH^\bullet), mientras los fotoelectrones liberados reducen las moléculas de oxígeno para formar radicales superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$), Figura 1 [34-35]. Las anteriores especies tienen una alta capacidad oxidante permitiendo degradar sustancias que se encuentran en contacto con la superficie del catalizador [36-37].

Figura 1. Mecanismo de reacción del proceso fotocatalítico con dióxido de titanio.

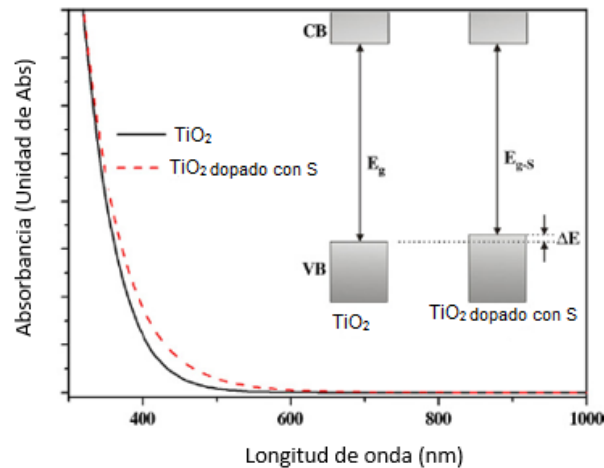


Fuente: Macwan y col. [38]. Modificado por Autoras.

2.2 ÓXIDO DE TITANIO DOPADO CON AZUFRE (S-TiO₂)

El uso de elementos no metálicos como el azufre dentro de la red de TiO_2 ha permitido tener respuesta fotocatalítica al ser irradiado por luz visible [22,39-40]. La literatura indica que la inserción de átomos de S en la molécula de TiO_2 se da mediante el mecanismo sustitucional, donde átomos de oxígeno son reemplazados por átomos de azufre generando estados S_{3p} justo por encima de la banda de valencia (compuesta principalmente de orbitales O_{2p}) [41]. Lo anterior, produce el solapamiento de los niveles S_{3p} y O_{2p} , la ampliación de la banda de valencia y por consiguiente la disminución del ancho de banda prohibida para la absorción de luz visible ($\lambda > 400 \text{ nm}$), Figura 2 [42].

Figura 2. Reducción del ancho de banda prohibida para el fotocatalizador de S-TiO₂.



Fuente: *Cui y col* [41]. Modificado por Autoras.

2.3 MÉTODO SOL-GEL.

El método sol-gel se destaca por obtener productos con una elevada pureza y con gran estabilidad química y térmica [20,43-44]. El sol es una suspensión coloidal de partículas sólidas con tamaño nanométrico y para su preparación es necesaria la selección adecuada del precursor, el cual generalmente es del tipo alcóxido (compuestos orgánicos metálicos) [45], representados de modo general por la fórmula química $M(OR)_x$; donde M es el metal, R es el grupo alquil y X es el estado de valencia del metal.

La obtención de un sol involucra reacciones de hidrólisis entre el precursor del alcóxido con el agua en presencia de un disolvente común (normalmente alcohol), dado que el agua y el alcóxido son inmiscibles. Posteriormente las reacciones de policondensación (formación de cadenas poliméricas) se favorecen por un adecuado añejamiento del sol, definido por el fenómeno de colisión aleatoria de

especies nanométricas, en donde los choques entre todos y cada uno de los monómeros originan cadenas más largas de polímeros [46]. El resultado final es una dispersión coloidal de partículas extremadamente pequeñas que forman finalmente una red tridimensional del óxido inorgánico correspondiente [47-49].

2.4 TRATAMIENTO HIDROTÉRMICO

Generalmente, el tratamiento hidrotérmico se centra en un proceso heterogéneo en presencia de disolventes (acuosos o no acuosos) mediante el empleo de alta temperatura o presión para disolver y recristalizar (recuperar) materiales que no son solubles en condiciones normales [50-51]. Lo anterior deriva en polvos fotoactivos a escala micro y con alto nivel de control de la morfología. *Byrappa* define hidrotérmico como cualquier cosa que implica la reacción heterogénea en una solución acuosa realizada por encima de la temperatura ambiente y presión mayor que 1 atm [51]. Así mismo, *Rabenau* precisó como hidrotérmico, el proceso heterogéneo en medio acuoso con la temperatura por encima de 100°C y presión por encima de 1 bar [52].

2.5 FOTORREACTOR TUBULAR.

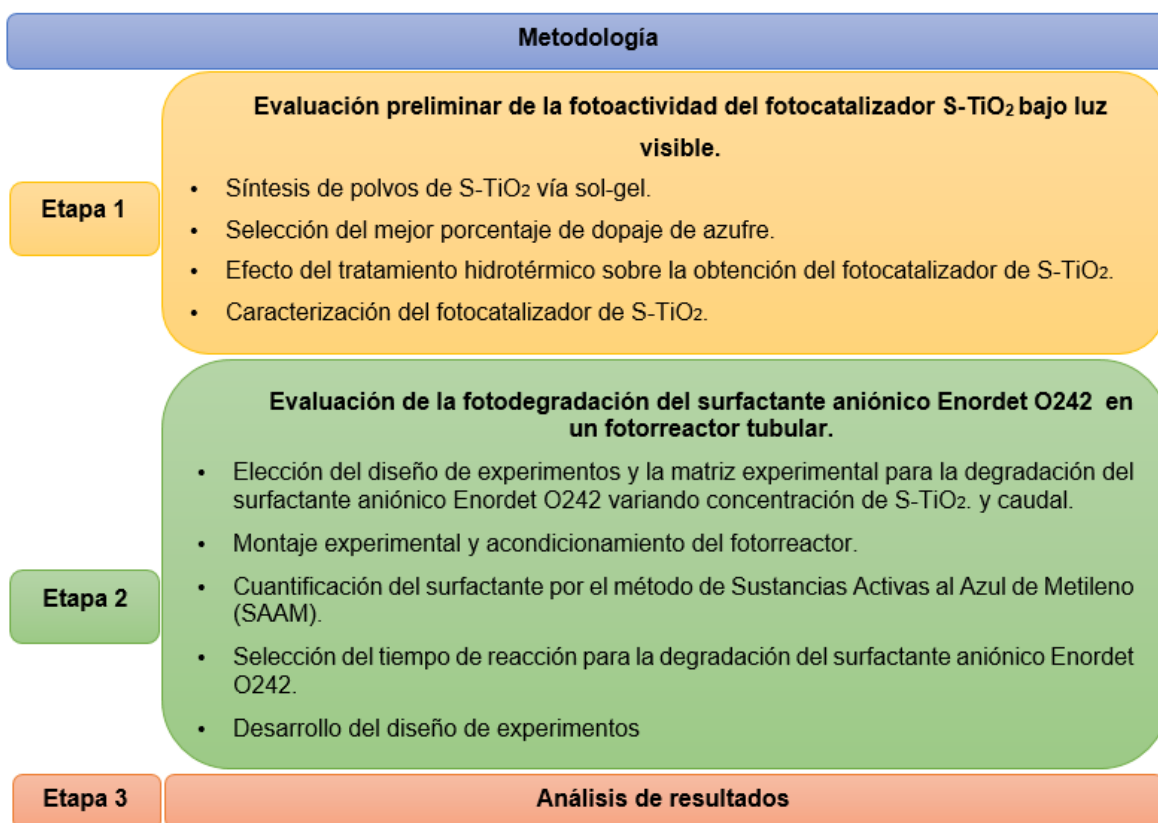
Su diseño se basa en reactores de tipo flujo tapón, en donde la mezcla se desplaza por el interior de un material con configuración cilíndrica, a unas condiciones de presión y temperatura específicas para que ocurra la reacción deseada [53]. Actualmente, la plataforma solar de Almería (PSA) es un claro ejemplo del tratamiento solar de aguas basado en procesos fotoquímicos y fotocatalíticos mediante el uso de reactores tubulares acoplados a sistemas de radiación [54]. El uso de reactores tubulares permite una mayor interacción del agua a tratar de una manera continua y uniforme [55-56], y facilita la recirculación del efluente para alcanzar una parcial o completa mineralización [57-58]. Además, es de resaltar que

los reactores tubulares operan en estado estacionario y tanto la temperatura como la concentración permanecen constantes longitudinalmente permitiendo tener un mayor control de las reacciones [59]

3. METODOLOGÍA

En la Figura 3 se ilustra la metodología seguida en la investigación:

Figura 3. Diagrama metodológico para la evaluación de la fotodegradación del surfactante aniónico Enordet O242.



3.1 EVALUACIÓN PRELIMINAR DE LA FOTOACTIVIDAD DEL FOTOCATALIZADOR DE S-TiO₂ BAJO LUZ VISIBLE.

3.1.1 Síntesis de polvos de S-TiO₂ vía sol-gel. Basados en trabajos anteriores [60-61] se obtuvieron las relaciones volumétricas con respecto al precursor de titanio para la preparación de soles precursores de S-TiO₂, Tabla 1.

Tabla 1. Relaciones volumétricas para la preparación del sol de S-TiO₂ vía sol-gel.

Relaciones volumétrica	
TTIP/isopropanol	1
TTIP/AcAc	5
TTIP/Ácido Nítrico	8,333
TTIP/Agua	0,167

La preparación de los soles precursores del S-TiO₂ se realizó a temperatura ambiente y se inició con la adición de tetraisopropóxido de titanio (TTIP, Aldrich, 97%) en isopropanol (99,8%, Merck). La mezcla anterior se adicionó gota a gota a una solución acuosa de acetilacetona (AcAc, Aldrich, 99%) y ácido nítrico (HNO₃, Merck, 65%). La solución obtenida se mantuvo bajo agitación constante (800 rpm) durante 12 h. Seguidamente, se adiciona una cantidad específica del agente dopante (Tiourea, AnalaR, 99,5%), y se mantuvo bajo agitación durante 12 h para continuar la hidrólisis del TTIP, así como para permitir la sustitución de oxígeno por el azufre. Posteriormente, se determinó que el tiempo de añejamiento del sol debe ser de 16-20 días [62-63].

Una vez concluido el tiempo de añejamiento del sol se procede con el tratamiento de secado a 120°C durante 20 h en una estufa (Memmert, U10). El sólido obtenido

fue macerado y se sometido a calcinación en la mufla. Durante la calcinación, la temperatura se llevó desde 25°C hasta 105°C (3°C/min), se mantuvo durante 1 h (evaporación de agua y solvente) y posteriormente se aumentó a 400°C (3°C/min), manteniéndola 1 h para favorecer la formación de la fase cristalina anatasa en los polvos de S-TiO₂.

3.1.2 Selección del mejor porcentaje de dopaje de azufre. Durante pruebas preliminares de la investigación, se probó el porcentaje de dopaje en peso de azufre reportado por *Esquivel y col.* se obtuvieron soles inestables y polvos de S-TiO₂ sin fotoactividad bajo luz visible [64].

Por otra parte, se lograron obtener polvos sintetizados vía sol-gel fotoactivos a la luz visible con porcentajes de dopaje de 0,034% m/m, 0,068% m/m y 0,102 %m/m basados en la razón molar S/alcóxido de titanio igual a 0,051 reportada por Crisan y col. [65].

La actividad fotocatalítica de los polvos de S-TiO₂ se evaluó en la degradación de una solución acuosa de 5 ppm de naranja de metilo (Merck, 99,9%) en un volumen de reacción de 100 mL empleando lámparas de halogenuros metálicos (Philips, MHN-TD 150 W-842). La relación p/v usada fue de 1 g de S-TiO₂/L de solución. En ausencia de luz, las soluciones fueron agitadas magnéticamente durante 15 min para establecer el equilibrio de adsorción-desorción. Seguidamente, se encendieron las lámparas e inició el seguimiento de la reacción fotocatalítica. Se realizó un muestreo cada 60 min durante 3 h y las muestras fueron filtradas usando un microfiltro de 0,2 µm de PTFE para su posterior análisis a una longitud de onda de 464 nm en un espectrofotómetro (GENESYS 10S UV-Vis). De acuerdo con la absorción de la muestra y la curva de calibración (Anexo A), se calculó la concentración relativa (C/C₀) y se indicó la remoción obtenida durante el proceso.

3.1.3 Efecto del tratamiento hidrotérmico sobre la obtención del fotocatalizador de S-TiO₂. Una vez terminado el tiempo de añejamiento, el sol se llevó a una autoclave (All american, 50X) bajo las siguientes condiciones: tiempo de 4 h, presión de 117,2 KPa y temperatura de 124°C [61]. Seguidamente se procedió a realizar el tratamiento de secado a 120°C durante 20 h y calcinación a 400°C durante 5 h.

3.1.4 Caracterización de los fotocatalizador de S-TiO₂. El análisis morfológico de la superficie de los polvos de TiO₂ y S-TiO₂ con y sin síntesis hidrotérmica se llevó a cabo empleando un microscopio electrónico de barrido (FEI QUANTA FEG 650). El análisis elemental de las muestras se realizó mediante espectroscopia por dispersión de energía de rayos X (EDS). Los valores de band gap (E_g) se determinaron a partir de mediciones de espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa (UV-Vis DRS) (UV-Vis Shimadzu PC 2401, realizando un barrido de 200 a 800 nm) mediante la aplicación de la función Kubelka-Munk, F(R) [63]. Las isothermas de adsorción-desorción de N₂ se registraron utilizando un equipo 3FLEX. La superficie específica y la distribución de tamaño de poro se calcularon aplicando la ecuación BET y el método de Barret-Joyner-Halender (BJH) a la desorción de N₂, respectivamente. Los análisis de Difracción de rayos X (DRX) se obtuvieron mediante un difractómetro BRUKER modelo D8 DISCOVER con geometría Da VINCI equipado con un tubo de Cu para generar radiación Cu K_α (λ=1.5406 Å) con ángulos de *Bragg* 23°<2θ<78° en pasos de 0.01°.

3.2 EVALUACIÓN DE LA FOTODEGRADACIÓN DEL SURFACTANTE ANIÓNICO ENORDET O242 EN UN FOTORREACTOR TUBULAR CON LUZ VISIBLE.

3.2.1 Elección del diseño de experimentos y la matriz experimental para la fotodegradación del surfactante aniónico Enordet O242 variando caudal y concentración de S-TiO₂. Para determinar las mejores condiciones de fotodegradación del surfactante (variable de respuesta) se utilizó un diseño factorial general 3^K con el fin de proponer un modelo matemático para el comportamiento del proceso. Se seleccionaron dos factores principales: la concentración de fotocatalizador y el caudal de operación. Los niveles para cada factor, se determinaron a partir de experiencias preliminares, condiciones técnicas del montaje y referencias bibliográficas [66-67] y se ilustran en la Tabla 2.

Tabla 2. Descripción de factores y niveles del diseño experimental.

Factores	Rangos y niveles		
	-1	0	1
Caudal (gpm)	2	4	6
Concentración (g/L)	0,2	0,4	0,6

Seguidamente, se procedió con la construcción de la matriz de experimentos (Anexo B). Con el fin de disminuir el porcentaje de error se aleatorizaron los experimentos. Los datos experimentales fueron analizados utilizando el software estadístico *Statgraphics Centurion XVII.I - X64*. Licencia, Edición de evaluación gratuita.

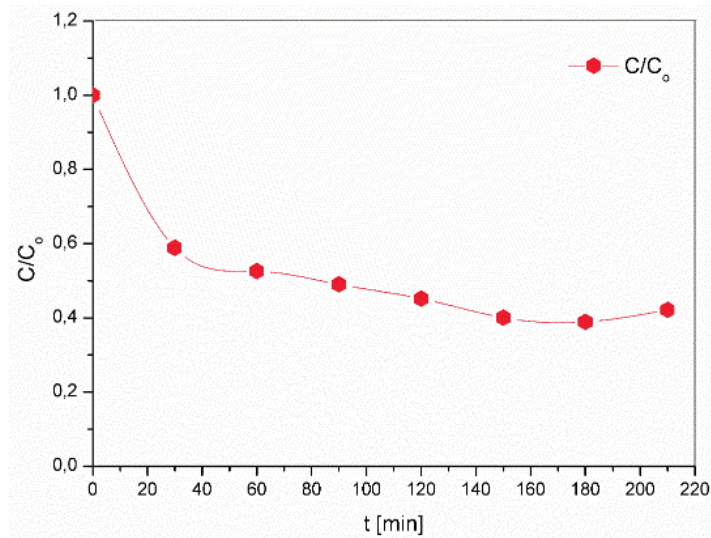
3.2.2 Montaje experimental y acondicionamiento del fotorreactor. El sistema de reacción para evaluar el efecto de los factores seleccionados sobre la fotodegradación del surfactante aniónico Enordet O242 consistió en un fotorreactor tubular de vidrio tipo *Pyrex* (diámetro interno de 6,8 cm y una longitud de 22,5 cm). El volumen del efluente dentro del fotorreactor fue 0,86 L proveniente de un tanque de almacenamiento con capacidad de 4 L. El sistema funciona en un circuito cerrado con recirculación impulsado por una bomba centrífuga. El montaje experimental se basó en lo reportado en literatura [68-70] y en el diseño preliminar de un Colector Cilindro Parabólico (CCP) por parte de estudiantes de la escuela de Ingeniería Mecánica de la Universidad industrial de Santander [71] cuyas dimensiones principales y características se resumen en el Anexo C.

3.2.3 Cuantificación del surfactante aniónico Enordet O242 por el método de Sustancias Activas al Azul de Metileno (SAAM). El Instituto Colombiano del Petróleo – ICP suministró el surfactante aniónico Enordet O242 y reportó una concentración de 50 ppm del surfactante en el agua de producción real al finalizar el proceso de recobro, por lo cual se eligió dicho valor como parámetro para nuestro estudio. La metodología seleccionada para el seguimiento de la concentración del surfactante fue el *standard methods 5540C*. Este método de análisis colorimétrico utiliza como indicador el azul de metileno (colorante catiónico) para detectar la presencia de agentes aniónicos (sustancias activas al azul de metileno) como carboxilatos, fosfatos, sulfatos y sulfonatos [72].

Finalmente, se procedió con la construcción de la curva de calibración con ayuda de un espectrofotómetro (GENESYS 10S UV-Vis) y una longitud de onda de 653 nm (Anexo D).

3.2.4 Selección del tiempo de reacción para la fotodegradación del surfactante aniónico Enordet O242. Se realizó una curva de tiempo vs. porcentaje de remoción del surfactante aniónico utilizando los niveles intermedios (4 gpm y 0,4 g/L) de las variables involucradas en el diseño experimental durante 210 min. En la Figura 4 se observa que el tiempo adecuado de reacción es de 150 min, debido a que a partir de este tiempo no se logra un cambio representativo en el porcentaje de remoción.

Figura 4. Curva de tiempo de reacción para la degradación del surfactante aniónico Enordet O242.

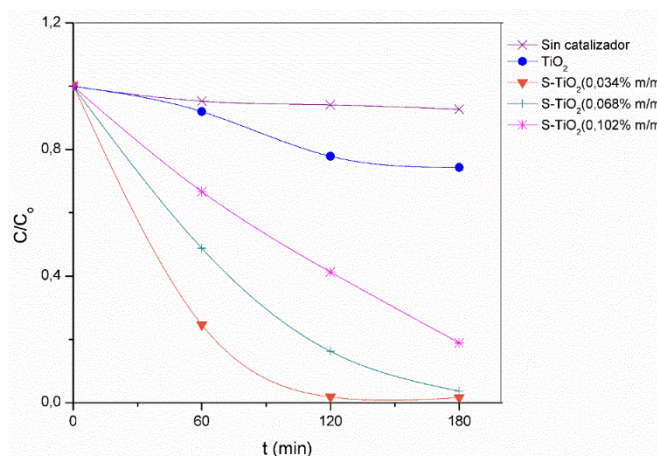


4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

4.1 DETERMINACIÓN DEL PORCENTAJE DE DOPAJE DE AZUFRE (S).

La remoción obtenida usando los diferentes porcentajes de dopaje de azufre se presentan en la Figura 5.

Figura 5. Degradación de naranja de metilo para los diferentes porcentajes de dopaje de S usando luz visible.



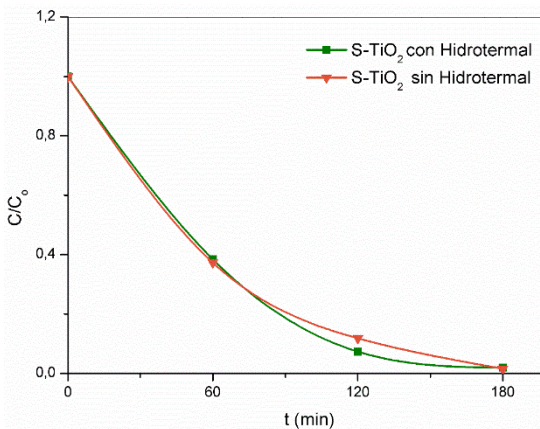
Usando luz visible los fotocatalizadores modificados con azufre al 0,034 %m/m, 0,068 %m/m y 0,102 %m/m mostraron remociones de naranja de metilo del de 98, 84 y 59 % respectivamente, en comparación, al 22 % obtenido por el TiO₂ sin dopar. Adicionalmente, se evidenció que al cabo de 120 min el fotocatalizador dopado al 0,034 %m/m presentó un porcentaje de degradación de naranja de metilo de 98%, siendo mayor respecto a los demás fotocatalizadores. Lo anterior, permitió disminuir el tiempo de reacción.

Hamadaniyan y col. (2009) observaron que un aumento en la concentración de azufre genera menos grupos hidroxilos superficiales y aumenta los sitios para la recombinación electrón-hueco disminuyendo la actividad fotocatalítica [73]. Así mismo, *McManamon y col* (2015) reportaron un aumento bajo luz visible de la degradación del colorante verde de malaquita con un porcentaje de remoción del 100% al dopar la microestructura de TiO_2 con azufre al 0,5 %m/m [74].

4.2 EFECTO DEL TRATAMIENTO HIDROTÉRMICO SOBRE LA OBTENCIÓN DEL FOTOCATALIZADOR DE S-TiO₂.

En la Figura 6 se presenta el efecto del fotocatalizador S-TiO₂ al 0,034 %m/m de S, sintetizado vía sol-gel con y sin tratamiento hidrotérmico sobre la fotodegradación de naranja de metilo.

Figura 6. Fotodegradación de naranja de metilo empleando S-TiO₂ en suspensión obtenido por el método sol-gel, con y sin tratamiento hidrotérmico.



Se evidencia que el comportamiento de la fotodegradación del colorante (NM) no se ve influenciado por el tratamiento hidrotérmico, ya que se obtiene un porcentaje de degradación del 98 % bajo luz visible durante 3 h de reacción, para ambos

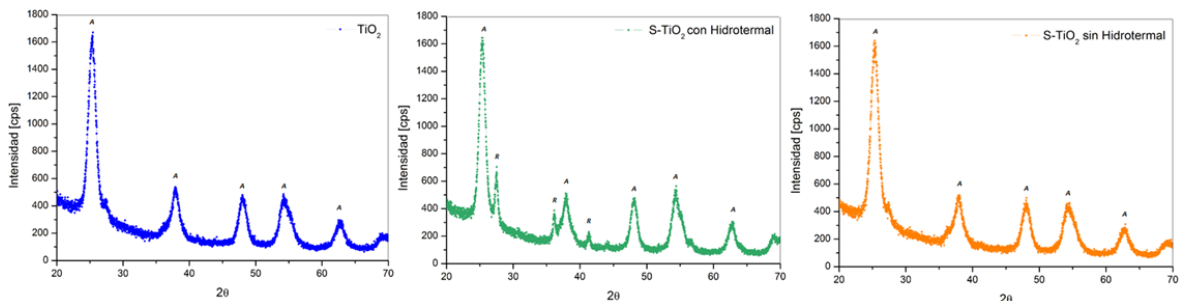
materiales. Por lo tanto, se infiere que los valores de presión y temperatura (17 psi y 124°C) aplicados en el tratamiento hidrotérmico durante 4 h no son suficientes para generar polvos de S-TiO₂ con mejor respuesta fotocatalítica en comparación con los obtenidos sin este procedimiento.

Sin embargo, cabe resaltar que otros autores como *Ho y col. (2006)* reportaron la obtención de polvos de S-TiO₂ con tratamiento hidrotérmico a una temperatura de 180°C por 6 h y la consecuente obtención de material particulado más fotoactivo durante la degradación de 4-clorofenol [75]. Igualmente, *Tian y col. (2009)* concluyeron que se pueden obtener cristales a escala nanométrica de S-TiO₂ mediante el tratamiento hidrotérmico, a una temperatura de 180°C durante 20 h, con excelentes propiedades fotocatalíticas en la degradación de naranja de metilo [76].

4.3 CARACTERIZACIÓN DE POLVOS DE S-TiO₂

4.3.1 Difracción de rayos X (DRX). La Figura 7 muestra los patrones de difracción de rayos X de las muestras de polvos de TiO₂ y S-TiO₂, con y sin tratamiento hidrotérmico calcinados a 400°C.

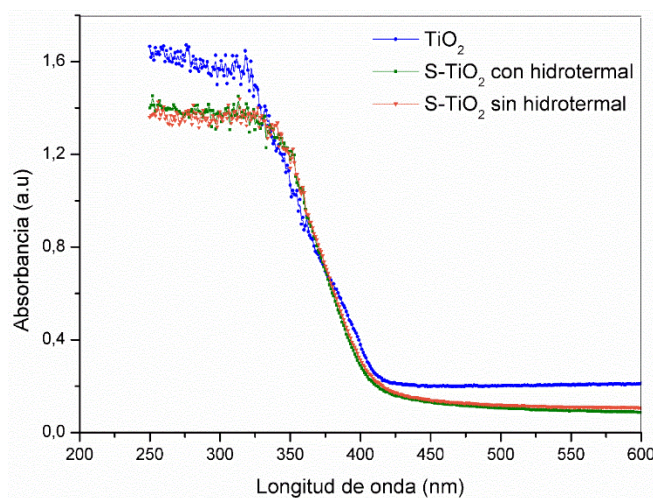
Figura 7. Patrones de difracción de rayos X (XDR) para polvos de (a).TiO₂, (b).S-TiO₂ con tratamiento hidrotérmico y (c).S-TiO₂ sin tratamiento hidrotérmico.



La calcinación es un tratamiento común utilizado para mejorar la cristalinidad de los polvos de TiO_2 puro o dopado [77]. Se logra observar e identificar que todos los fotocatalizadores exhiben picos de anatasa en ángulos (2θ) iguales a $25,2^\circ$, $37,8^\circ$, 48° , $53,8^\circ$ y 62° , correspondientes a las reflexiones $\{1\ 0\ 1\}$, $\{0\ 0\ 4\}$, $\{2\ 0\ 0\}$, $\{1\ 0\ 5\}$, $\{2\ 1\ 1\}$ y $\{2\ 0\ 4\}$, planos cristalinos de la fase anatasa, respectivamente. Además, la muestra de polvo de S- TiO_2 con tratamiento hidrotérmico, presenta picos asociados a la fase anatasa y revela algunos picos de rutilo marcados con la letra R en ángulos (2θ) iguales a $27,5^\circ$, 36° y 41° , correspondiente a las reflexiones $\{1\ 1\ 0\}$, $\{1\ 0\ 1\}$ y $\{2\ 0\ 0\}$ planos cristalinos de la fase rutilo, respectivamente. El análisis cualitativo de las fases presentes en las muestras se realizó mediante la comparación de los perfiles de difracción reportados en la base de datos PDF-2 del *International Centre for Diffraction Data (ICDD)*. Esto indica que los polvos amorfos de TiO_2 , han logrado la cristalización a la fase anatasa a una temperatura de calcinación de 400°C [78]. El tamaño del cristal de las muestras analizadas fue calculado a partir de la ecuación de *Debye-Scherrer* [64] y se determinó un resultado de 6,35 nm.

4.3.2 Espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa (UV-Vis DRS). Los espectros de reflectancia difusa de los polvos de TiO_2 y S- TiO_2 , con y sin tratamiento hidrotérmico, se presentan en la Figura 8. Se observa que los perfiles de absorción del TiO_2 y del TiO_2 dopado con azufre al 0,034 %m/m presentan un comportamiento similar con una disminución de la absorbancia en el mismo intervalo de longitud de onda (300-400 nm). No existen diferencias significativas entre los valores de *band gap* para el fotocatalizador de S- TiO_2 con tratamiento hidrotérmico (2,96 eV) respecto al S- TiO_2 sin tratamiento hidrotérmico (2,97 eV), lo cual se refleja en los porcentajes de remoción obtenidos en la fotodegradación de naranja de metilo. De esta manera, se pudo determinar que la presencia de azufre permitió disminuir el *band gap* de los polvos, S- TiO_2 , en comparación al obtenido para el TiO_2 (3,2 eV). Los diferentes valores de energía de banda prohibida (E_g) fueron calculados usando la función Kubelka-Munk (Anexo E y F).

Figura 8. Espectros de reflectancia difusa de TiO_2 y S-TiO_2 con y sin tratamiento hidrotérmico.



4.3.3 Adsorción-Desorción de N_2 . Las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno, correspondientes a las muestras de TiO_2 y S-TiO_2 , con y sin tratamiento hidrotérmico, se muestran en la Figura 9. Las isothermas obtenidas son del tipo IV típicas de materiales mesoporosos con un ciclo de histéresis tipo H_2 característico en materiales con una amplia distribución de tamaños de poro y morfología indefinida. Para efectos de comparación, en la Tabla 3, se resumen las propiedades texturales obtenidas para cada uno de los materiales sintetizados. Se evidencia un aumento en el área superficial BET del fotocatalizador de S-TiO_2 sin tratamiento hidrotérmico en comparación con el fotocatalizador de TiO_2 sin dopar. También se evidenció un aumento no muy significativo en el área del material sintetizado vía sol-gel asistido con tratamiento hidrotérmico ($146,29 \text{ m}^2/\text{g}$) comparado con el área del fotocatalizador sin tratamiento hidrotérmico ($136,56 \text{ m}^2/\text{g}$); lo cual, permite entender la similitud con los datos de remoción de naranja de metilo reportados en el numeral 4.1.

Figura 9. Isotermas de adsorción-desorción de N₂ para los fotocatalizadores.

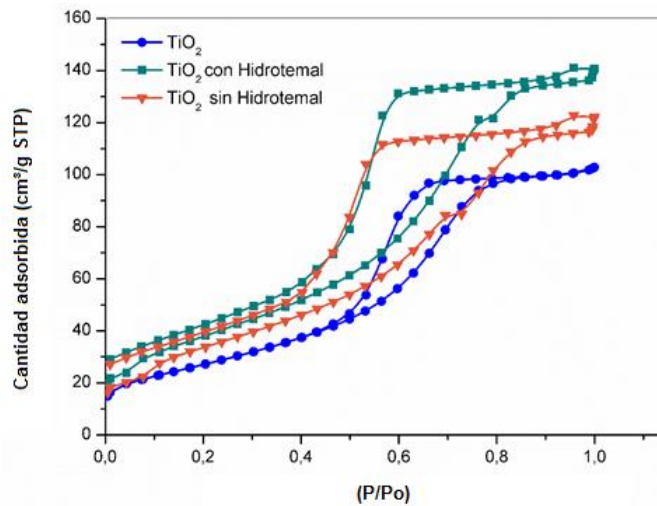
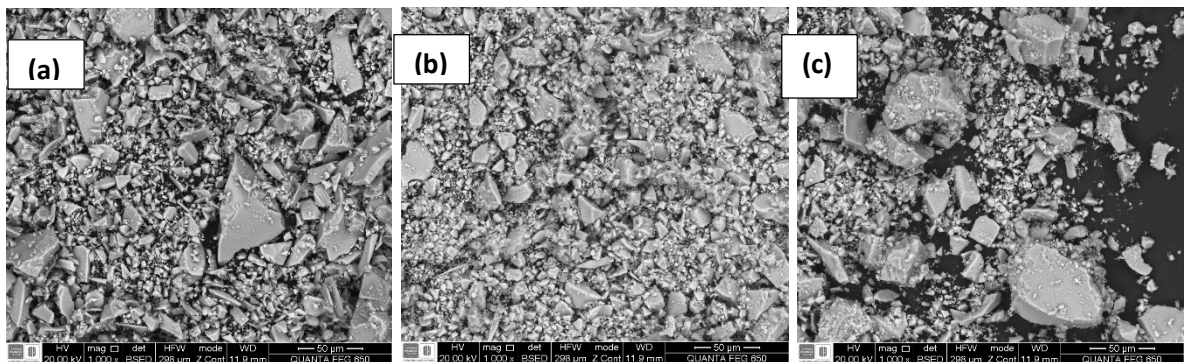


Tabla 3. Área superficial BET y diámetro de poro para los fotocatalizadores sintetizados vía sol-gel.

	Área Superficial BET [m ² /g]	Diámetro de poro [nm]	BJH [cm ³ /g]
TiO₂	98,45	5,45	0,16
S-TiO₂ con Hidrotérmico	146,29	5,29	0,22
S-TiO₂ sin Hidrotérmico	136,56	5,05	0,19

4.3.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS). En la Figura 10 se presentan las micrografías SEM del TiO₂ sin dopar y del TiO₂ dopado con S preparado por vía sol-gel, con y sin tratamiento hidrotérmico. En las tres micrografías se observan partículas amorfas con superficies rugosas y bordes irregulares. El fotocatalizador de TiO₂ preparado vía sol-gel muestra partículas más grandes en comparación con el fotocatalizador de S-TiO₂ sin tratamiento hidrotérmico (Figura 10. c). Sin embargo, el fotocatalizador de S-TiO₂ asistido con tratamiento hidrotérmico (Figura 10. b) presenta algunas partículas grandes debido a la presencia de rutilo como se evidencio en la técnica de difracción de rayos X.

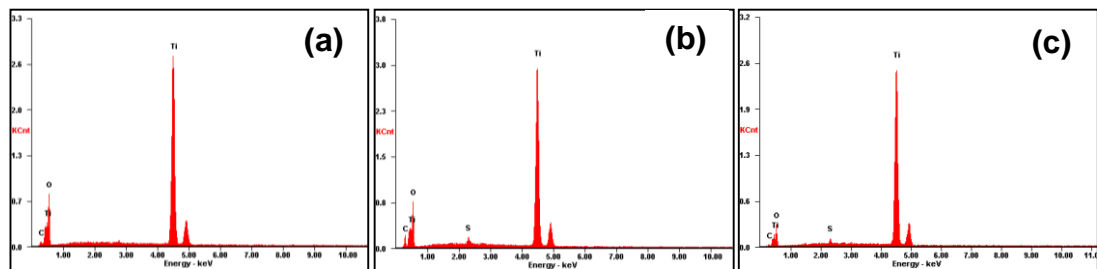
Figura 10. Micrografías SEM (a) TiO₂ sin dopar (b) S-TiO₂ con tratamiento hidrotérmico y (c) S-TiO₂ sin tratamiento hidrotérmico.



Por otra parte, con el análisis de EDS se obtuvo la composición elemental de las muestras, Figura 11. Se determinó la presencia de azufre, carbono, oxígeno y titanio en mayor proporción, elementos ligados a la estructura del fotocatalizador. Todas las muestras poseen un pico intenso a 4,5 keV relacionado con el Ti [73]. Además, se pueden observar picos de baja intensidad correspondientes al carbono por la presencia de remanentes del proceso de síntesis. Los picos entre 2 y 2,3 keV en las figuras 11.b y 11.c se deben a la presencia de azufre y efectivamente demuestran

el dopaje del material dado que para la muestra de TiO_2 no existe tal señal. La intensidad de los picos de azufre es distinta para los fotocatalizadores de S-TiO_2 con y sin tratamiento hidrotérmico debido al porcentaje en masa de azufre en cada muestra. El fotocatalizador obtenido a partir del tratamiento hidrotérmico presenta más porcentaje en peso de azufre (1,07 %m/m) en comparación con el fotocatalizador de S-TiO_2 sin tratamiento hidrotérmico (0,91 %m/m) (Anexo G Lo anterior, puede atribuirse al efecto de la presión y la temperatura en la síntesis hidrotérmica, que aunque no mejora la respuesta fotocatalítica posiblemente a la presencia de otra fase cristalina, favorece la morfología del material.

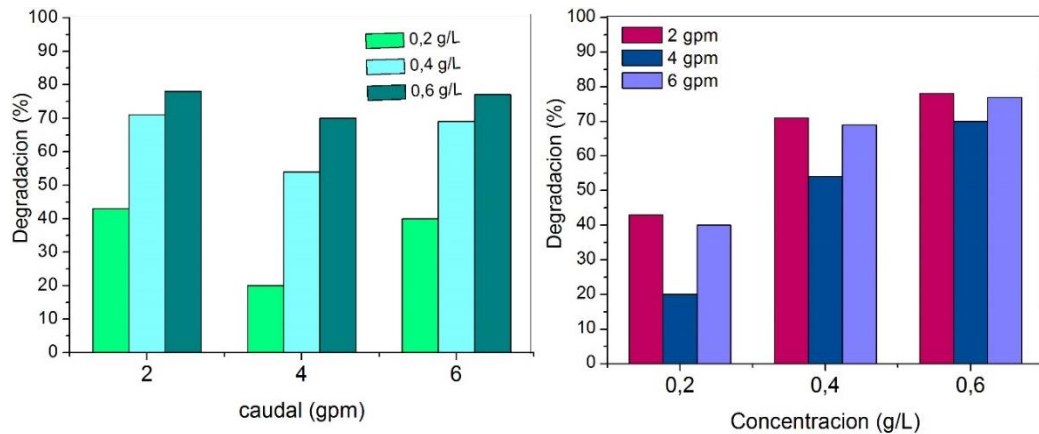
Figura 11. Espectroscopía de dispersión de energía de rayos X, de **(a)** TiO_2 sin dopar **(b)** S-TiO_2 con tratamiento hidrotérmico y **(c)** S-TiO_2 sin tratamiento hidrotérmico.



4.5 DESARROLLO DEL DISEÑO EXPERIMENTAL PARA LA FOTODEGRADACIÓN DEL SURFACTANTE ANIÓNICO ENORDET O242.

4.5.1 Análisis de la fotodegradación del surfactante aniónico Enordet O242. A continuación se presenta el porcentaje de degradación del surfactante Enordet O242 obtenida durante cada uno de los experimentos propuestos en el diseño experimental (Figura 12).

Figura 12. Comportamiento del caudal de operación y concentración de S-TiO₂ en la fotodegradación del surfactante aniónico Enordet O242.



En la investigación, se comprobó la ausencia de fotólisis del surfactante. Además, en todos los experimentos, se observó que con caudal de 4 gpm a los diferentes niveles de concentración se generan los menores porcentajes de remoción (20%, 54%, 70%), lo cual se atribuye a la disminución de los tiempos de residencia afectando la absorción del surfactante sobre la superficie del TiO₂. En cambio, a una concentración de 0,6 g/L se logran los más altos porcentajes de degradación (78%,70%,77%) del surfactante a diferentes niveles de caudal, debido a la mayor

presencia de polvo disponible para interactuar con el surfactante. Por tanto, la mayor remoción del surfactante aniónico, 78%, se obtuvo con una concentración de S-TiO₂ de 0,6 g/L y un caudal de 2 gpm.

Además, durante los primeros 30 min de reacción se logró la mayor parte de la degradación del surfactante, lo cual se puede atribuir principalmente, a la presencia de mesoporos que promueven una alta tasa de adsorción sobre la superficie del fotocatalizador y junto a la presencia de fotones se logra dar inicio a la reacción fotocatalítica.

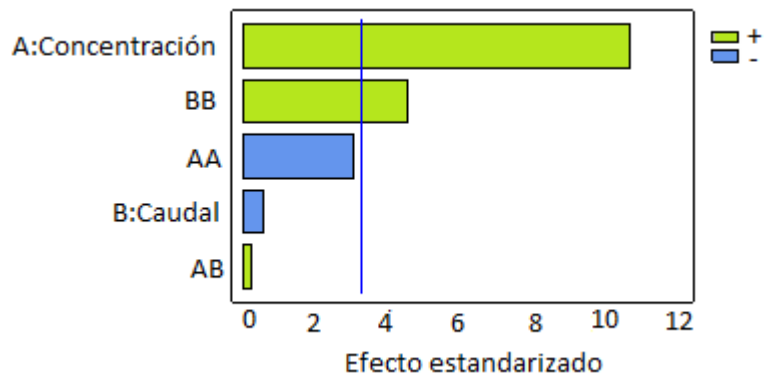
4.5.2 Análisis estadístico del modelo. El análisis de varianza (ANOVA) permite evidenciar si un efecto o las interacciones entre efectos presentan significancia estadística en el modelo, cuando el valor-P es menor a 0,05 con un nivel de confianza del 95%. De esta manera, los resultados obtenidos del análisis ANOVA realizado muestran a la concentración de S-TiO₂ como la variable más influyente con un valor-P = 0,0018. Sin embargo, la interacción caudal-caudal muestra un valor de P menor a 0,05 (valor-P=0,0204) debido a que a pequeños cambios en el caudal, se ve afectado el porcentaje de degradación del surfactante aniónico. Se obtuvo un modelo matemático con un coeficiente de determinación $R^2 = 97,93\%$ (Anexo H).

4.5.3 Análisis gráfico del modelo. La influencia sobre la respuesta del sistema ante cambios en las variables puede ser observada de manera estandarizada en el diagrama de Pareto, en donde se tienen cada uno de los efectos estimados en orden decreciente de importancia (Figura 13).

La longitud de cada barra es proporcional al efecto estimado dividido entre su error estándar, conocido como efecto estandarizado. Cualquier barra que se extienda

más allá de la línea corresponde a efectos que son estadísticamente significativos con un 95% de nivel de confianza.

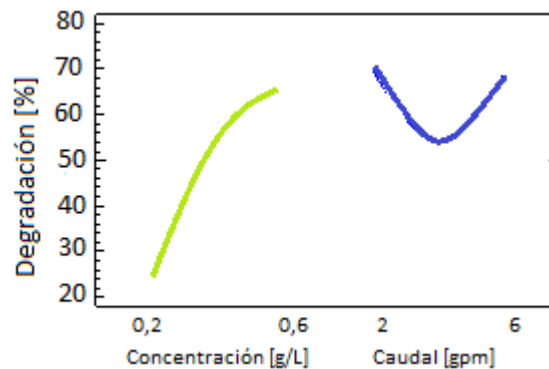
Figura 13. Diagrama de Pareto estandarizado para el porcentaje de degradación del surfactante aniónico Enordet O242.



Como se puede observar en la Figura 13, se reafirmó la influencia de los dos efectos son significativos: por un lado la concentración de S-TiO₂ afecta en mayor medida la variable de respuesta (porcentaje de degradación de surfactante aniónico) y por otra parte, la interacción caudal-caudal que se considera como un aporte al ajuste matemático del modelo, tal como lo evidenció el análisis de varianza.

4.5.4 Efectos de las principales variables. Los estimados del porcentaje de degradación como una función de cada factor experimental pueden observarse en la Figura 14. Esta gráfica nos permite observar la tendencia de cada factor, en la cual, a medida que se obtiene una mayor pendiente, es decir, que la diferencia entre el nivel alto respecto al bajo sea representativa, se demuestra que el efecto sobre la variable de respuesta es más influyente.

Figura 14. Efectos de las principales variables sobre el porcentaje de degradación.



La figura anterior permite reafirmar que la concentración del fotocatalizador tiene una mayor influencia sobre la variable de respuesta (porcentaje de degradación del surfactante), ya que muestra una mayor pendiente al aumentar la concentración de S-TiO₂ respecto al caudal. Esta tendencia fue observada por otros investigadores, como *Daneshvar y col* (2002) [79] mostrando un aumento en la degradación del sulfonato de alquibenceno lineal con TiO₂ en suspensión cuando aumentaba la cantidad del fotocatalizador.

A partir de la Figura 14, se puede observar que el caudal tiene una influencia cuadrática sobre la variable de respuesta. Las diferencias en los porcentajes de

degradación del surfactante aniónico por los cambios en el caudal, se pueden atribuir a la presencia de efectos combinados de transferencia de masa, asociados posiblemente con la difusión y la reacción. De esta manera, es probable que a 2 gpm exista una mayor exposición de las especies a la radiación, dado que la molécula contaminante y el fotocatalizador siempre están en contacto, y se favorece la reacción. Cuando se aumenta el caudal a 4 gpm es evidente la disminución en la tasa de degradación debido probablemente a limitaciones difusionales. Finalmente, cuando se aumenta el caudal a 6 gpm se observa un incremento en el porcentaje de fotodegradación del surfactante, posiblemente atribuido a menores tiempos de exposición a la luz pero con mayores pasos por la sección irradiada. Además, es posible que la desorción de subproductos y productos desde el fotocatalizador hacia el fluido se favorezca y disponga una mayor cantidad de sitios activos para posteriores ciclos de reacción [80].

5. CONCLUSIONES

- El dopaje con azufre al 0.034% m/m permitió disminuir el *band gap* del fotocatalizador de TiO₂ y de esta manera mejoró considerablemente su respuesta fotocatalítica bajo el rango de luz visible.
- Con el fin de proponer mejoras para la preparación de polvos de S-TiO₂, se determinó que las condiciones aplicadas en el tratamiento hidrotérmal del sol precursor del S-TiO₂ dopado al 0,034% m/m no permitieron obtener materiales con mayor fotoactividad bajo luz visible.
- Usando un fotorreactor tubular con luz visible y recirculación, fue posible degradar 78% del surfactante aniónico Enordet O242, empleado en el recobro químico de petróleo, a una concentración de S-TiO₂ de 0.6 g/L y un caudal de 2 gpm. El análisis estadístico permitió identificar la concentración del fotocatalizador como el factor más influyente sobre el proceso de remoción del contaminante aunque no se descarta la influencia del caudal si se trabajan valores mayores.

6. RECOMENDACIONES

- Modificar las condiciones para el tratamiento hidrotérmico de S-TiO₂ y mediante la caracterización del material seleccionar un semiconductor con una mayor área específica y con mayor fotoactividad bajo luz visible.
- Para futuros proyectos sobre tratamiento de aguas, se recomienda estudiar la hidrodinámica del fotorreactor a través de CFD (Dinámica de fluidos computacional) con el fin de mejorar el régimen de flujo y obtener una mejor distribución del efluente.
- La respuesta fotocatalítica de los polvos de S-TiO₂ bajo luz visible permite proponer su aplicación a una mayor escala mediante el aprovechamiento de la luz solar usando por ejemplo, colectores cilindro parabólicos (CCP).

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] ECOPETROL, Vicepresidencia de HSE y Sostenibilidad Operativa. Captación de Aguas. (2014) [en línea]. <http://www.ecopetrol.com.co/wps/portal/es/ecopetrol-web/medio-ambiente/gestion-ambiental-proactiva/ecoeficiencia/agua/captacion-de-aguas/>.

[2] OLAJIRE, A. Review of ASP EOR (alkaline surfactant polymer enhanced oil recovery) technology in the petroleum industry: Prospects and challenges. *Energy*. Vol. 77, (2014); p. 963-982.

[3] SHELL CHEMICALS EUROPE B.V., Surfactantes Enordet para recuperación mejorada de petróleo. (2013) [en línea]. <http://www.shell.com/chemicals/enordet>

[4] LIU, Zi-Yu. *et al.* Dynamic interfacial tensions of binary nonionic–anionic and nonionic surfactant mixtures at water–alkane interfaces. *Fuel*. Vol. 135. (2014); p. 91-98.

[5] CSERHÁTI, Tibor; FORGÁCS, Esther and OROS, Gyula. Biological activity and environmental impact of anionic surfactants. *Environment International*. Vol. 28, (2002); p. 337-348.

[6] PARIS de FERRER, M. Inyección de agua y gas en yacimientos petrolíferos. Ediciones astro data S.A. Maracaibo, Venezuela. (1984).

[7] HIDAKA, Hisao. *et al.* Photodegradation of surfactants. V. photocatalytic degradation of surfactants in the presence of semiconductor particles by solar exposure. *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*. Vol. 47, (1989); p. 103-112.

[8] ZANGENEH, H. *et al.* Photocatalytic oxidation of organic dyes and pollutants in wastewater using different modified titanium dioxides: A comparative review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. Vol. 26, (2015); p. 1-36.

[9] BAHNEMANN, Detlef. Photocatalytic water treatment: solar energy applications. *Solar Energy*. Vol. 77, (2004); p. 445-459.

[10] NAKATA, Kazuya and FUJISHIMA, Akira. TiO₂ photocatalysis: Design and applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. Vol.13, (2012); p.169-189.

[11] HASHIMOTO, kazuhito; IRLE, Hiroshi; and FUJISHIMA, Akira. TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects. *Japanese Journal of Applied Physics*. Vol. 44, No. 12. (2005); p. 8269-8285.

[12] CHONG, Meng Nan, *et al.* Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *water research*. Vol. 44, (2010); p. 2997-3027.

[13] PELAEZ, Miguel, *et al.* A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. *Applied Catalysis B: Environmental*. Vol. 125, (2012); p. 331-349.

[14] ARABATZIS, I.M., *et al.* Silver-modified titanium dioxide thin films for efficient photodegradation of methyl orange. *Applied Catalysis B: Environmental*. Vol. 42, (2003); p. 187–201.

[15] LV, Yingying., *et al.* Preparation, characterization of P-doped TiO₂ nanoparticles and their excellent photocatalytic properties under the solar light irradiation. *Journal of Alloys and Compounds*. Vol. 488, (2009); p. 314-319.

- [16] SU, C. and HONG, C.M. Sol-gel preparation and photocatalysis of titanium dioxide. *Catalysis Today*. Vol. 119, (2004); p. 96.
- [17] FENG, S. and XU, R. *New Materials in Hydrothermal Synthesis*. *Accounts of Chemical Research*. (2000); p. 239-247.
- [18] CHEN, Xiaobo. *Titanium Dioxide Nanomaterials and Their Energy Applications*. *Chin J Catal*. Vol. 30, No.8. (2009); p. 839-851.
- [19] ANTONELLI, D.M. and YING, J.Y. Synthesis of Hexagonally Packed Mesoporous TiO₂ by a Modified Sol-Gel Method. *Angewandte Chemie International Edition English*. (2014); p. 34.
- [20] VENKATACHALAM, N.; PALANICHAMY M. and MURUGESAN, V. Sol-gel preparation and characterization of nanosize TiO₂: Its photocatalytic performance. *Materials Chemistry and Physics*. Vol. 104, (2007); p. 454-459.
- [21] ROCKAFELLOW, Erin M.; STEWART, Laine K. and JENKS, William S. Is sulfur-doped TiO₂ an effective visible light photocatalyst for remediation?. *Applied Catalysis B: Environmental*. Vol. 91, (2009); p. 554-562.
- [22] BAEISSA, E.S. Synthesis and characterization of sulfur-titanium dioxide nanocomposites for photocatalytic oxidation of cyanide using visible light irradiation. *Chinese Journal of Catalysis*. Vol.36, (2015); p. 698-704.
- [23] CORZO, L.A y VEGA, B.J. Estudio cinético de la degradación fotocatalítica oxidativa de colorantes empleados en la industria textilera. *Revista Iberoamericana de Polímeros*. Vol. 13, (2012); p.2.

- [24] KARUNAKARAN C. and SENTHILVELAN S. Photocatalysis with ZrO_2 : oxidation of aniline. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. Vol. 233, (2005); p.1-8.
- [25] CHANNEI, D., *et al.* Photocatalytic Degradation of Methyl Orange by CeO_2 and Fe-doped CeO_2 Films under Visible Light Irradiation. *Scientific Reports*. Vol. 4, (2014); p.1-7.
- [26] MOHAMMAD GHARIBSHAHI, Elham. Photocatalytic degradation of methylene blue under visible light using PVP-capped ZnS and CdS nanoparticles. *Solar Energy*. Vol.97, (2013); p.147-154.
- [27] YANG, Xiaoyun., *et al.* Synthesis and photocatalysis of Al doped CdS templated by non-surfactant hypocrellins. *Procedia Environmental Sciences*. Vol.18, (2013); p. 572-578.
- [28] KARUNAKARAN, C and SENTHILVELAN, S. Fe_2O_3 -photocatalysis with sunlight and UV light: Oxidation of aniline. *Electrochemistry Communications*. Vol. 8, (2006); p. 95-101.
- [29] DIANCU, Jiang. Characterization of photoelectrocatalytic processes at nanoporous TiO_2 . *The journal of physical chemistry*. Vol. 107, (2003); p. 127-128.
- [30] FUJISHIMA, Akira; RAO, Tata N. and TRYK, Donald A. Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. Vol. 1, (2000); p.1-21.
- [31] YUAN, Gao; HAN QUIN, Liv and AN, W. The preparation characterization and their photocatalytic activities of doped TiO_2 nanoparticles. *Catal*. Vol. 207, (2002); p. 151-157.

[32] QU, Xiaolei; ALVAREZ, Pedro J.J. and LI, Qilin. Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment. *water research*. Vol.47, (2013); p. 3931-3946.

[33] JIAGUO, Y; ZHAO, X and CHEN, W. Preparation, Microstructure and photocatalytic activity of the porous TiO₂ anatase coating by Sol-Gel processing. *Journal of sol-gel science and technology*. (2000); p. 163-171.

[34] MOKHBI, Yasmina., *et al* Treatment heterogeneous photocatalysis; Factors influencing the photocatalytic degradation by TiO₂. *Energy Procedia*. Vol. 50, (2014); p. 559-566.

[35] YONG YONG, E; VIRENDER, Sherma and AJAG, K. Photocatalytic degradation of anionic surfactant, Brij 35 in aqueous TiO₂ suspension. *Science Direct*. (2010); p. 205-209.

[36] GAYA, Umar Ibrahim; ABDULLAH, Abdul Halim. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. Vol. 9, (2008); p. 1-12.

[37] GUARÍN, C. y MERA B. Fotocatálisis heterogénea con TiO₂ para el tratamiento de desechos líquidos con presencia del indicador verde de bromocresol. *Revista ingenierías Universidad de Medellin*. Vol. 28, (2011).

[38] MACWAN, D.P. and PRAGNESH, D. A review on nano-TiO₂ sol-gel type syntheses and its applications. *Springer Science + Business*. Vol. 46, (2011); p.69-86.

- [39] PARIDA, K.M., *et al.* Preparation, characterization, and photocatalytic activity of sulfate-modified titania for degradation of methyl orange under visible light. *Journal of Colloid and Interface Science*. Vol. 318, (2008); p. 231-237.
- [40] HERRMANN, J. M. Destrucción de contaminantes orgánicos por fotocátalisis heterogénea. *Solar Safe wáter, laboratorio de química y medio ambiente*. Vol. 48, (1998); p.11.
- [41] CUI, Ying; DU, Hao and WEN, Lishi. Origin of visible-light-induced photocatalytic properties of S-doped anatase TiO₂ by first-principles investigation. *Solid State Communications*. Vol. 149, (2009); p. 634-637.
- [42] LIU, Rujun., *et al.* Combination study of DFT calculation and experiment for photocatalytic properties of S-doped anatase TiO₂. *Applied Surface Science*. Vol.319, (2014); p. 50-59
- [43] DAI, Q., *et al.* Preparation and characterization of mesostructured titanium dioxide its application as a photocatalyst for the wastewater treatment. *Materials Science and Engineering C*. (1999); p. 8-9.
- [44] JONGPRATEEP, Oratai; PURANASAMRIDDHI, Rachata and PALOMAS, Jednupong. Nanoparticulate titanium dioxide synthesized by sol-gel and solution combustion techniques. *Ceramics International*. Vol.41, (2015); p. S169–S173.
- [45] SEGOTA, Suzana., *et al.* Synthesis, characterization and photocatalytic properties of sol-gel TiO₂ films. *Ceramics International*. Vol.37, (2011); p.1153-1160.
- [46] FRÖBA, M.; MUTH, O. and RELLER, A. Mesostructured TiO₂: ligand-stabilized synthesis and characterization. *Solid State Ionics*. (1997); p. 101-103:249.

[47] BAGHERI, Samira., *et al.* Progress on mesoporous titanium dioxide: Synthesis, modification and applications. *Microporous and Mesoporous Materials*. (2015); p. 1-17.

[48] BORJA, S.M. Síntesis y caracterización de materiales híbridos porosos de potencial uso en catálisis. Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Ciencias. Medellín (2008); p. 93.

[49] BRINKER, C. Jeffrey; SCHERER, George W. *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. Academic press, (2013).

[50] BYRAPAA, K.; YOSHIMURA, M. *Handbook of hydrothermal technology*, ed. L. William Andrew Publishing. Norwich, New York (2001).

[51] BYRAPPA, K. *Hydrothermal Growth of Crystals, Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*. Pergamon Press, Oxford (1991)

[52] RABENAU, Albrecht. The Role of Hydrothermal Synthesis in Preparative Chemistry. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, Vol.24, (1985); p. 1026-1040

[53] CASSANO, Alberto E and ALFANO, Orlando M. Reaction engineering of suspended solid heterogeneous photocatalytic reactors. *Catalysis Today*. Vol.58, (2000); p. 167-197.

[54] HERRMANN, J. Solar photocatalytic detoxification of used waters in 'Plataforma Solar de Almeria' (Spain). *Catalysis B: environmental*. Vol. 12, (1997); p. 1-16.

[55] GUMY, D., *et al.* Solar photocatalysis for detoxification and disinfection of water: Different types of suspended and fixed TiO₂ catalysts study. Solar Energy. Vol.80, (2006); p.1376-1381

[56] MCLOUGHLIN, O.A., *et al.* Photocatalytic disinfection of water using low cost compound parabolic collectors. Solar Energy. Vol. 77, (2004); p.625-633.

[57] MALATO RODRIGUEZ, A.; BLANCO GALVEZ, J. and MALDONADO RUBIO, A. Engineering of solar photocatalytic collectors. Solar Energy. Vol. 77, (2004); p. 513–524.

[58] RODRIGUEZ, S. Malato., *et al.* Engineering of solar photocatalytic collectors. Solar Energy. Vol.77,(2004); p. 513-524.

[59] FERNÁNDEZ, P., *et al.* Water disinfection by solar photocatalysis using compound parabolic collectors. Catalysis Today. Vol. 101, (2005); p. 345–352.

[60] 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.

[61] CASTELLANOS LEAL, E.L. y REY VELOZA, M.L. Obtención de fotoanodos de N-TiO₂ con actividad fotocatalítica bajo luz visible para uso en la reducción fotoelectrolítica de mercurio. (Dra. Córdoba Tuta, E.M., Codir. Melendez Reyes, A.M.).Trabajo de grado (Ingeniería Metalúrgica) (2012). Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.

[62] CARDOZO GUALDRÓN, J.C. Evaluación de la estabilidad y foto-actividad de recubrimientos de S-TiO₂ soportadas sobre mallas metálicas para el tratamiento de aguas de producción de petróleo en un reactor tubular utilizando luz visible. (Dir. Pedraza Avella, J.A., Codir. Niño Gomez, M.E.). Trabajo de investigación (Maestría en Ingeniería Química) (2015). Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.

[63] LAITON N.E. y PUENTES S. Evaluación de la degradación de un surfactante aniónico presente en el agua de producción de petróleo usando S-TiO₂ soportado y luz visible en un fotorreactor tubular. (Dir. Pedraza Avella, J.A., Codir. Cardozo Gualdrón J.C.). Trabajo de grado (Ingeniería Química) (2015). Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.

[64] ESQUIVEL, K. *et al.* Microwave-assisted synthesis of (S) Fe/TiO₂ systems: Effects of synthesis conditions and dopant concentration on photoactivity Applied Catalysis B: Environmental. Vol. 140, No. 14, (2013); p. 213-224.

[65] CRISAN, Maria. *et al.* Sol-gel S-doped TiO₂ materials for environmental protection. Journal of Non-Crystalline Solids. Vol. 354, (2008); p.705-711.

[66] NAGESWARA Rao, N and DUBE, Sangeeta. Photocatalytic degradation of mixed surfactants and some commercial soap /detergent products using suspended TiO₂ catalysts. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. Vol. 104, (1996); p. L197-L199.

[67] ZHANG, Tianyong., *et al.* 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. Vol.42, (2003); p. 13-24.

[68] ENG, Yong Yong; SHARMA, Virender K and RAY Ajay K. Degradation of anionic and cationic surfactants in a monolithic swirl-flow photoreactor. *Separation and Purification Technology*. Vol.92, (2012); p. 43-49.

[69] HIDAKA Hisao; ZHAO, Jincui. Photodegradation of surfactants catalyzed by a TiO₂ semiconductor. *Colloids and Surfaces*. Vol. 67, (1992); p. 165-182.

[70] MAZZARINO, Italo; PICCININI, Paola and SPINELLI, Luca. Degradation of organic pollutants in water by photochemical reactors. *Catalysis Today*. Vol. 48, (1999); p. 315-321.

[71] BLANQUICETH PEREIRA, J. y VARGAS SANDOVAL, S.A. Diseño y construcción de un concentrador solar de radiación UV cilindro-parabólico para el estudio de la descontaminación de aguas residuales de la extracción de petróleo y producción de hidrógeno a partir de este proceso. (Dir. Martínez Ortega, F; Dir. Paez Mozo, E.A., Codir. Pedraza Avella, J.A.). Trabajo de grado (Ingeniería Mecánica) (2007). Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.

[72] ASTM INTERNATIONAL. Standard Test Method for Methylene Blue Active Substances. United States. P. 19428-2959.

[73] HAMADANIAN, M.; REISI-VANANI, A. and MAJEDI, A. Preparation and characterization of S-doped TiO₂ nanoparticles, effect of calcination temperature and evaluation of photocatalytic activity. *Materials Chemistry and Physics*. Vol. 116, (2009); p. 376-382.

[74] MCMANAMON, C., *et al.* A facile route to synthesis of S-doped TiO₂ nanoparticles for photocatalytic activity. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. Vol. 14, (2015); p. 51-57.

[75] HO, Wingkei; YU, Jimmy C. and LEE, Shuncheng; Low-temperature hydrothermal synthesis of S-doped TiO₂ with visible light photocatalytic activity. *Journal of Solid State Chemistry*. Vol. 179, (2006); p.1171-1176.

[76] TIAN, Hua; *et al.* Hydrothermal synthesis of S-doped TiO₂ nanoparticles and their photocatalytic ability for degradation of methyl orange. *Ceramics International*. Vol. 35, (2009); p. 1289-1292.

[77] ZHANG, Qinghong; GAO, Lian and GUO, Jingkun. Effects of calcination on the photocatalytic properties of nanosized TiO₂ powders prepared by TiCl₄ hydrolysis. *Applied Catalysis B: Environmental*. Vol. 26, (2000); p. 207–215

[78] YOU, Y.F., *et al.* Structural characterization and optical property of TiO₂ powders prepared by the sol–gel method. *Ceramics International* Vol.40, No.6, (2014); p. 8659-8666.

[79] DANESHVAR, Nezameddin; SALARI, Daryoosh and BEHNASUADY, Mohammad Ali. Decomposition of Anionic Sodium Dodecylbenzene Sulfonate by UV/TiO₂ and UV/H₂O₂ Processes a- Comparison of Reaction Rates. *J. Chem. & Chem. Eng.* Vol. 21, No. 1, (2002); p. 51-61.

[80] YU, Huili; ZHANG, Kaili and ROSSI, Carole. Theoretical study on photocatalytic oxidation of VOCs using nano-TiO₂ photocatalyst. *Journal of photochemistry and photobiology A: chemistry*. Vol. 188, (2007); p. 65-73.

BIBLIOGRAFIA

ANTONELLI, D.M. and YING, J.Y. Synthesis of Hexagonally Packed Mesoporous TiO₂ by a Modified Sol-Gel Method. *Angewandte Chemie International Edition English*. (2014); p. 34.

ARABATZIS, I.M., *et al.* Silver-modified titanium dioxide thin films for efficient photodegradation of methyl orange. *Applied Catalysis B: Environmental*. Vol. 42, (2003); p. 187–201.

ASTM INTERNATIONAL. Standard Test Method for Methylene Blue Active Substances. United States. P. 19428-2959.

BAEISSA, E.S. Synthesis and characterization of sulfur-titanium dioxide nanocomposites for photocatalytic oxidation of cyanide using visible light irradiation. *Chinese Journal of Catalysis*. Vol.36, (2015); p. 698-704.

BAGHERI, Samira., *et al.* Progress on mesoporous titanium dioxide: Synthesis, modification and applications. *Microporous and Mesoporous Materials*. (2015); p. 1-17.

BAHNEMANN, Detlef. Photocatalytic water treatment: solar energy applications. *Solar Energy*. Vol. 77, (2004); p. 445-459.

BLANQUICETH PEREIRA, J. y VARGAS SANDOVAL, S.A. Diseño y construcción de un concentrador solar de radiación UV cilindro-parabólico para el estudio de la descontaminación de aguas residuales de la extracción de petróleo y producción de hidrógeno a partir de este proceso. (Dir. Martínez Ortega, F; Dir. Paez Mozo, E.A.,

Codir. Pedraza Avella, J.A.).Trabajo de grado (Ingeniería Mecánica) (2007). Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.

BORJA, S.M. Síntesis y caracterización de materiales híbridos porosos de potencial uso en catálisis. Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Ciencias. Medellín (2008); p. 93.

BRINKER, C. Jeffrey; SCHERER, George W. Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing. Academic press, (2013).

BYRAPAA, K.; YOSHIMURA, M. Handbook of hydrothermal technology, ed. L. William Andrew Publishing. Norwich, New York (2001).

BYRAPPA, K. Hydrothermal Growth of Crystals, Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials. Pergamon Press, Oxford (1991).

CARDOZO GUALDRÓN, J.C. Evaluación de la estabilidad y foto-actividad de recubrimientos de S-TiO₂ soportadas sobre mallas metálicas para el tratamiento de aguas de producción de petróleo en un reactor tubular utilizando luz visible. (Dir. Pedraza Avella, J.A., Codir. Niño Gomez, M.E.).Trabajo de investigación (Maestría en Ingeniería Química) (2015). Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.

CASSANO, Alberto E and ALFANO, Orlando M. Reaction engineering of suspended solid heterogeneous photocatalytic reactors. Catalysis Today. Vol.58, (2000); p. 167-197.

CASTELLANOS LEAL, E.L. y REY VELOZA, M.L. Obtención de fotoanodos de N-TiO₂ con actividad fotocatalítica bajo luz visible para uso en la reducción fotoelectrolítica de mercurio. (Dra. Córdoba Tuta, E.M., Codir. Melendez Reyes, A.M.). Trabajo de grado (Ingeniería Metalúrgica) (2012). Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.

CHANNEI, D., *et al.* Photocatalytic Degradation of Methyl Orange by CeO₂ and Fe-doped CeO₂ Films under Visible Light Irradiation. Scientific Reports. Vol. 4, (2014); p.1-7.

CHEN, Xiaobo. Titanium Dioxide Nanomaterials and Their Energy Applications. Chin J Catal. Vol. 30, No.8. (2009); p. 839-851.

CHONG, Meng Nan, *et al.* Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. water research. Vol. 44, (2010); p. 2997-3027.

CORZO, L.A y VEGA, B.J. Estudio cinético de la degradación fotocatalítica oxidativa de colorantes empleados en la industria textilera. Revista Iberoamericana de Polímeros. Vol. 13, (2012); p.2.

CRISAN, Maria. *et al.* Sol-gel S-doped TiO₂ materials for environmental protection. Journal of Non-Crystalline Solids. Vol. 354, (2008); p.705-711.

CSERHÁTI, Tibor; FORGÁCS, Esther and OROS, Gyula. Biological activity and environmental impact of anionic surfactants. Environment International. Vol. 28, (2002); p. 337-348.

CUI, Ying; DU, Hao and WEN, Lishi. Origin of visible-light-induced photocatalytic properties of S-doped anatase TiO₂ by first-principles investigation. Solid State Communications. Vol. 149, (2009); p. 634-637.

DAI, Q., *et al.* Preparation and characterization of mesostructured titanium dioxide its application as a photocatalyst for the wastewater treatment. *Materials Science and Engineering C.* (1999); p. 8-9.

DANESHVAR, Nezameddin; SALARI, Daryoosh and BEHNASUADY, Mohammad Ali. Decomposition of Anionic Sodium Dodecylbenzene Sulfonate by UV/TiO₂ and UV/H₂O₂ Processes a- Comparison of Reaction Rates. *J. Chem. & Chem. Eng.* Vol. 21, No. 1, (2002); p. 51-61.

DIANCU, Jiang. Characterization of photoelectrocatalytic processes al nanoporous TiO₂. *The journal of physical chemistry.* Vol. 107, (2003); p. 127-128.

ECOPETROL, Vicepresidencia de HSE y Sostenibilidad Operativa. Captación de Aguas. (2014) [en línea]. <http://www.ecopetrol.com.co/wps/portal/es/ecopetrol-web/medio-ambiente/gestion-ambiental-proactiva/ecoeficiencia/agua/captacion-de-aguas/>.

ENG, Yong Yong; SHARMA, Virender K and RAY Ajay K. Degradation of anionic and cationic surfactants in a monolithic swirl-flow photoreactor. *Separation and Purification Technology.* Vol.92, (2012); p. 43-49.

ESQUIVEL, K. *et al.* Microwave-assisted synthesis of (S) Fe/TiO₂ systems: Effects of synthesis conditions and dopant concentration on photoactivity *Applied Catalysis B: Environmental.* Vol. 140, No. 14, (2013); p. 213-224.

FENG, S. and XU, R. New Materials in Hydrothermal Synthesis. *Accounts of Chemical Research.* (2000); p. 239-247.

FERNÁNDEZ, P., *et al.* Water disinfection by solar photocatalysis using compound parabolic collectors. *Catalysis Today*. Vol. 101, (2005); p. 345–352.

FRÖBA, M.; MUTH, O. and RELLER, A. Mesostructured TiO₂: ligand-stabilized synthesis and characterization. *Solid State Ionics*. (1997); p. 101-103:249.

FUJISHIMA, Akira; RAO, Tata N. and TRYK, Donald A. Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. Vol. 1, (2000); p.1-21.

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.

GAYA, Umar Ibrahim; ABDULLAH, Abdul Halim. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. Vol. 9, (2008); p. 1-12.

GUARÍN, C. y MERA B. Fotocatálisis heterogénea con TiO₂ para el tratamiento de desechos líquidos con presencia del indicador verde de bromocresol. *Revista ingenierías Universidad de Medellin*. Vol. 28, (2011).

GUMY, D., *et al.* Solar photocatalysis for detoxification and disinfection of water: Different types of suspended and fixed TiO₂ catalysts study. *Solar Energy*. Vol.80, (2006); p.1376-1381.

HAMADANIAN, M.; REISI-VANANI, A. and MAJEDI, A. Preparation and characterization of S-doped TiO₂ nanoparticles, effect of calcination temperature and evaluation of photocatalytic activity. *Materials Chemistry and Physics*. Vol. 116, (2009); p. 376-382.

HASHIMOTO, kazuhito; IRLE, Hiroshi; and FUJISHIMA, Akira. TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects. *Japanese Journal of Applied Physics*. Vol. 44, No. 12. (2005); p. 8269-8285.

HERRMANN, J. M. Destrucción de contaminantes orgánicos por fotocátalisis heterogénea. *Solar Safe wáter, laboratorio de química y medio ambiente*. Vol. 48, (1998); p.11.

HERRMANN, J. Solar photocatalytic detoxification of used waters in 'Plataforma Solar de Almeria' (Spain). *Catalysis B: environmental*. Vol. 12, (1997); p. 1-16.

HIDAKA Hisao; ZHAO, Jincui. Photodegradation of surfactants catalyzed by a TiO₂ semiconductor. *Colloids and Surfaces*. Vol. 67, (1992); p. 165-182.

HIDAKA, Hisao. *et al.* Photodegradation of surfactants. V. photocatalytic degradation of surfactants in the presence of semiconductor particles by solar exposure. *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*. Vol. 47, (1989); p. 103-112.

HO, Wingkei; YU, Jimmy C. and LEE, Shuncheng; Low-temperature hydrothermal synthesis of S-doped TiO₂ with visible light photocatalytic activity. *Journal of Solid State Chemistry*. Vol. 179, (2006); p.1171-1176.

JIAGUO, Y; ZHAO, X and CHEN, W. Preparation, Microstructure and photocatalytic activity of the porous TiO₂ anatase coating by Sol-Gel processing. *Journal of sol-gel science and technology*. (2000); p. 163-171.

JONGPRATEEP, Oratai; PURANASAMRIDDHI, Rachata and PALOMAS, Jednupong. Nanoparticulate titanium dioxide synthesized by sol-gel and solution combustion techniques. *Ceramics International*. Vol.41, (2015); p. S169–S173.

KARUNAKARAN C. and SENTHILVELAN S. Photocatalysis with ZrO₂: oxidation of aniline. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. Vol. 233, (2005); p.1-8.

KARUNAKARAN, C and SENTHILVELAN, S. Fe₂O₃-photocatalysis with sunlight and UV light: Oxidation of aniline. *Electrochemistry Communications*. Vol. 8, (2006); p. 95-101.

LAITON N.E. y PUENTES S. Evaluación de la degradación de un surfactante aniónico presente en el agua de producción de petróleo usando S-TiO₂ soportado y luz visible en un fotorreactor tubular. (Dir. Pedraza Avella, J.A., Codir. Cardozo Gualdron J.C.). Trabajo de grado (Ingeniería Química) (2015). Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.

LIU, Rujun., *et al.* Combination study of DFT calculation and experiment for photocatalytic properties of S-doped anatase TiO₂. *Applied Surface Science*. Vol.319, (2014); p. 50-59.

LIU, Zi-Yu. *et al.* Dynamic interfacial tensions of binary nonionic–anionic and nonionic surfactant mixtures at water–alkane interfaces. *Fuel*. Vol. 135. (2014); p. 91-98.

LV, Yingying., *et al.* Preparation, characterization of P-doped TiO₂ nanoparticles and their excellent photocatalytic properties under the solar light irradiation. *Journal of Alloys and Compounds*. Vol. 488, (2009); p. 314-319.

MACWAN, D.P. and PRAGNESH, D. A review on nano-TiO₂ sol-gel type syntheses and its applications. *Springer Science + Business*. Vol. 46, (2011); p.69-86.

MALATO RODRIGUEZ, A.; BLANCO GALVEZ, J. and MALDONADO RUBIO, A. Engineering of solar photocatalytic collectors. *Solar Energy*. Vol. 77, (2004); p. 513-524.

MAZZARINO, Italo; PICCININI, Paola and SPINELLI, Luca. Degradation of organic pollutants in water by photochemical reactors. *Catalysis Today*. Vol. 48, (1999); p. 315-321.

MCLOUGHLIN, O.A., *et al.* Photocatalytic disinfection of water using low cost compound parabolic collectors. *Solar Energy*. Vol. 77, (2004); p.625-633.

MCMANAMON, C., *et al.* A facile route to synthesis of S-doped TiO₂ nanoparticles for photocatalytic activity. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. Vol. 14, (2015); p. 51-57.

MOHAMMAD GHARIBSHAHI, Elham. Photocatalytic degradation of methylene blue under visible light using PVP-capped ZnS and CdS nanoparticles. *Solar Energy*. Vol.97, (2013); p.147-154.

MOKHBI, Yasmina., *et al.* Treatment heterogeneous photocatalysis; Factors influencing the photocatalytic degradation by TiO₂. *Energy Procedia*. Vol. 50, (2014); p. 559-566.

NAGESWARA Rao, N and DUBE, Sangeeta. Photocatalytic degradation of mixed surfactants and some commercial soap /detergent products using suspended TiO₂ catalysts. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. Vol. 104, (1996); p. L197-L199.

NAKATA, Kazuya and FUJISHIMA, Akira. TiO₂ photocatalysis: Design and applications. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews. Vol.13, (2012); p.169-189.

OLAJIRE, A. Review of ASP EOR (alkaline surfactant polymer enhanced oil recovery) technology in the petroleum industry: Prospects and challenges. Energy. Vol. 77, (2014); p. 963-982.

PARIDA, K.M., *et-al.* Preparation, characterization, and photocatalytic activity of sulfate-modified titania for degradation of methyl orange under visible light. Journal of Colloid and Interface Science. Vol. 318, (2008); p. 231-237.

PARIS de FERRER, M. Inyección de agua y gas en yacimientos petrolíferos. Ediciones astro data S.A. Maracaibo, Venezuela. (1984).

PELAEZ, Miguel, *et al.* A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. Applied Catalysis B: Environmental. Vol. 125, (2012); p. 331-349.

QU, Xiaolei; ALVAREZ, Pedro J.J. and LI, Qilin. Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment. water research. Vol.47, (2013); p. 3931-3946.

RABENAU, Albrecht. The Role of Hydrothermal Synthesis in Preparative Chemistry. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., Vol.24, (1985); p. 1026-1040

ROCKAFELLOW, Erin M.; STEWART, Laine K. and JENKS, William S. Is sulfur-doped TiO₂ an effective visible light photocatalyst for remediation?. *Applied Catalysis B: Environmental*. Vol. 91, (2009); p. 554-562.

RODRIGUEZ, S. Malato., *et al.* Engineering of solar photocatalytic collectors. *Solar Energy*. Vol.77,(2004); p. 513-524.

SEGOTA, Suzana., *et al.* Synthesis, characterization and photocatalytic properties of sol-gel TiO₂ films. *Ceramics International*. Vol.37, (2011); p.1153-1160.

SHELL CHEMICALS EUROPE B.V., Surfactantes Enordet para recuperación mejorada de petróleo. (2013) [en línea]. <http://www.shell.com/chemicals/enordet>

SU, C. and HONG, C.M. Sol-gel preparation and photocatalysis of titanium dioxide. *Catalysis Today*. Vol. 119, (2004); p. 96.

TIAN, Hua; *et al.* Hydrothermal synthesis of S-doped TiO₂ nanoparticles and their photocatalytic ability for degradation of methyl orange. *Ceramics International*. Vol. 35, (2009); p. 1289-1292.

VENKATACHALAM, N.; PALANICHAMY M. and MURUGESAN, V. Sol-gel preparation and characterization of nanosize TiO₂: Its photocatalytic performance. *Materials Chemistry and Physics*. Vol. 104, (2007); p. 454-459.

YANG, Xiaoyun., *et al.* Synthesis and photocatalysis of Al doped CdS templated by non-surfactant hypocrellins. *Procedia Environmental Sciences*. Vol.18, (2013); p. 572-578.

YONG YONG, E; VIRENDER, Sherma and AJAG, K. Photocatalytic degradation of anionic surfactant, Brij 35 in aqueous TiO₂ suspension. Science Direct. (2010); p. 205-209.

YOU, Y.F., et al. Structural characterization and optical property of TiO₂ powders prepared by the sol–gel method. Ceramics International Vol.40, No.6, (2014); p. 8659-8666.

YU, Huili; ZHANG, Kaili and ROSSI, Carole. Theoretical study on photocatalytic oxidation of VOCs using nano-TiO₂ photocatalyst. Journal of photochemistry and photobiology A: chemistry. Vol. 188, (2007); p. 65-73.

YUAN, Gao; HAN QUIN, Liv and AN, W. The preparation characterization and their photocatalytic activities of doped TiO₂ nanoparticles. Catal. Vol. 207, (2002); p. 151-157.

ZANGENEH, H. *et al.* Photocatalytic oxidation of organic dyes and pollutants in wastewater using different modified titanium dioxides: A comparative review. Journal of Industrial and Engineering Chemistry. Vol. 26, (2015); p. 1-36.

ZHANG, Qinghong; GAO, Lian and GUO, Jingkun. Effects of calcination on the photocatalytic properties of nanosized TiO₂ powders prepared by TiCl₄ hydrolysis. Applied Catalysis B: Environmental. Vol. 26, (2000); p. 207–215

ZHANG, Tianyong., *et al.* 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. Vol.42, (2003); p. 13-24.

ANEXOS

ANEXO A. CURVA DE CALIBRACIÓN DE NARANJA DE METILO.

Para el análisis de las pruebas de fotodegradación con naranja de metilo fue necesaria la preparación de la curva de calibración.

Equipos y materiales

- Balón aforado de 1000 ml.
- Balones aforados de 25 ml.
- Balanza digital.
- Espectrofotómetro.
- Micro pipeta.

Reactivos

- Naranja de Metilo.
- Agua Destilada

Preparación de la solución de Naranja de Metilo.

Para la obtención de la solución es necesario pesar 12 mg de Naranja de metilo y transferirlo a un balón de 1000 ml, agregar, agitar y aforar con agua destilada.

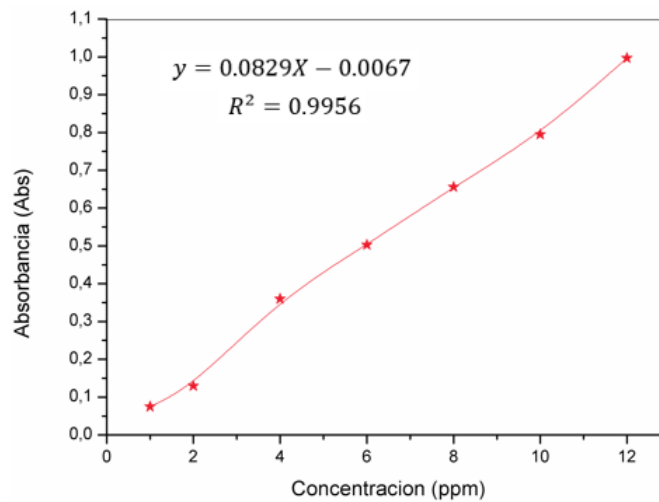
Construcción de la curva de Naranja de Metilo

Se inicia con la preparación de patrones de 1, 2, 4, 6, 8, 10 y 12 ppm en balones de 25 ml a partir de la solución inicial de NM. Cada patrón es aforado con agua destilada, la absorbancia es medida a una longitud de onda de 464 nm, y se procede graficar absorbancia vs concentración de naranja de metilo.

Tabla A1. Concentración de NM Vs Absorbancia.

Concentración [ppm]	Absorbancia [Abs]
1	0,075
2	0,130
4	0,360
6	0,503
8	0,656
10	0,795
12	0,997

Gráfica A1. Curva de calibración de Naranja de metilo.



En la gráfica A1. se obtuvo una ecuación lineal (ver Ecuación A1) que describe la relación entre la absorbancia y la concentración del Naranja de Metilo.

Ecuación A1. $[Abs] = 0,0829 [Concentracion] - 0,0067$

**ANEXO B. MATRIZ DE EXPERIMENTOS ALEATORIA PARA EL
DESARROLLO EXPERIMENTAL.**

Tabla B1. Matriz de experimentos aleatoria

Matriz de Experimentos			
N° de Experimento	N° Aleatorio	Caudal	Concentración
8	360	6	0.4
1	658	2	0.2
4	668	4	0.2
7	773	6	0.2
6	876	4	0.6
5	953	4	0.4
3	960	2	0.6
9	966	6	0.6
2	975	2	0.4

ANEXO C. DESCRIPCIÓN DETALLADA DEL MONTAJE EXPERIMENTAL

Reactor Tubular: Está compuesto por un tubo de vidrio tipo Pyrex, cuyos extremos están, uno conectado a un cabezal de entrada de fluido que funciona como dispersor y el otro conectado a un cabezal de salida diseñado para aumentar el tiempo de residencia dentro del reactor. Todo lo anterior se ajusta perfectamente para evitar fugas. Los extremos de los cabezales que no están en contacto con el tubo de vidrio se conectaron al sistema de tuberías. Por último, la fuente de radiación fueron dos lámparas de halogenuros metálicos MHN-TD PHILIPS 150 W-842.

Tabla C1. Características del reactor tubular.

Parámetro	Descripción
longitud	22,5 cm
Diámetro Int.	6,8 cm
Diámetro Ext.	7,5 cm
Volumen Total	4 L
Volumen Rxn	0,82 L
Material	Vidrio

Sistema de homogeneización y recirculación: La homogeneización de la solución fue mecánicamente en un tanque de plástico que está integrado al sistema de tuberías. Además, el equipo cuenta con un flujómetro con una capacidad máxima de 10 GPM y un sistema en serie de dos bombas con el objetivo de aumentar el caudal y conducir la solución a tratar desde el tanque de almacenamiento hacia el reactor.

Tabla C2. Características de sistema de homogeneización y recirculación.

Parámetro	Descripción
Volumen	4 Litros
Velocidad de agitación	2000 rpm
Bomba	<ul style="list-style-type: none">• Modelo Little Giant 2-MD• Input 60 Hz – 100 Watts<ul style="list-style-type: none">• Voltaje 115• Potencia 1/30 HP

Figura C1. Montaje experimental del fotorreactor tubular



ANEXO D. MÉTODO DE SUSTANCIAS ACTIVAS AL AZUL DE METILENO

SAAM

La realización de curva de calibración para el análisis de la concentración de surfactantes aniónicos en solución acuosa mediante la metodología de Sustancias Activas al Azul de Metileno se determinó mediante la norma Standard Methods 5540 C.

El método consiste en transferir un catión coloreado de azul de metileno hacia un líquido orgánico inmiscible con agua. Lo anterior ocurre a través de la formación de un par iónico compuesto por el anión del surfactante y el catión del azul de metileno. La intensidad del color azul resultante en la fase orgánica es una medida de la concentración de surfactante aniónico en la muestra. El método se aplica a concentraciones de SAAM por encima de 0,025 ppm y por debajo de 2 ppm.

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

Para la obtención de la solución es necesario disolver 10 mg de azul de metileno en 10 ml de agua, de esta mezcla se transfieren 3 ml a un balón de 100 ml se adicionan 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

Para su preparación se adicionan 21,5 ml de H_2SO_4 6 N a 250 ml de agua en un balón de 500 ml y adicione 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

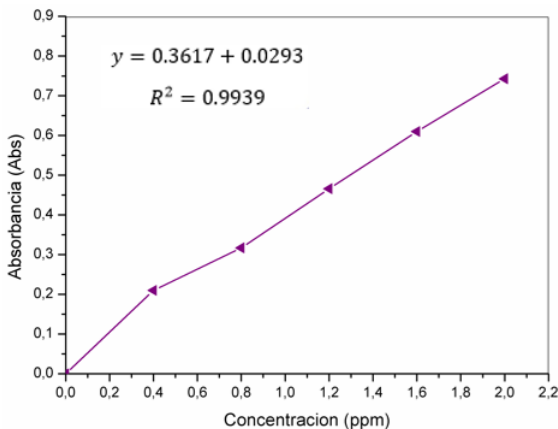
Se inicia con la preparación de 100 ml de sln acuosa del surfactante aniónico y se preparan estándares de 0,4, 0,8, 1,2, 1,6 y 2,0 ppm en balones de 25 ml y aforar. A cada balón se le agrega 1 gota de fenolftaleína y 1 o 2 gotas de NaOH 1N, se procede a neutralizar/acidificar con H_2SO_4 1N una vez obtenida la solución transparente se adicionan 7 ml de la solución de azul de metileno y 10 ml de cloroformo, se agitar y dejar que las fases se separen, se extraer la capa inferior (fase orgánica). Nuevamente

se adicionan 5 ml de cloroformo a la fase inorgánica, agitar y dejar que las fases se separen, se extraer y descartar capa superior (fase inorgánica). La fase orgánica se adiciona en un nuevo balón de decantación y se adicionan 25 ml de solución de lavado y agitar a continuación se permite que se separen las dos fases y nuevamente se extraer la capa inferior evitando gotas de fase acuosa. A partir de la solución obtenida se determina la absorbancia a 653 nm, usando como blanco el cloroformo puro y se elabora una curva patrón de absorbancia vs ppm de surfactante.

Tabla D1. Concentración de surfactante aniónico 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

Gráfica D1. Curva de calibración de Azul de metileno.



De la gráfica D1 se obtuvo la ecuación lineal (ver Ecuación D1) que describe la relación entre la absorbancia y la concentración del Surfactante aniónico.

Ecuación D1. $[Abs] = 0,3617 [Concentracion] - 0,0293$

ANEXO E. FUNCIÓN MODIFICADA DE KUBELKA-MUNK PARA OBTENER LAS CURVAS DE F(R) VS ENERGÍA

Fórmulas para calcular la energía *BAND-GAP*.

1. Convertir la longitud de onda en nm (λ_{nm}) a m (λ_m)

$$\lambda_m = \lambda(nm) * 0.000000001$$

2. Calcular las energías de *Band-Gap* por medio de la ecuación de Planck a partir de la longitud de onda.

$$E(eV) = hv = h * \frac{c}{\lambda(m)}$$

$$h = 4.13566733(10) * 10^{-15} eV.s$$

$$c = 2,99779245810^8 \frac{m}{s}$$

3. Corregir el porcentaje de reflectancia:

$$R(\infty) = \frac{\%R * 0.99}{100}$$

4. Aplicar la función de Kubelka-Munk (F(R))

$$F(R(\infty)) = \frac{(1 - R(\infty))^2}{2R(\infty)}$$

5. Graficar la función Kubelka-Munk Vs la energía de excitación de luz

$F(R(\infty)) \times E^n$ Vs E Donde: $n = \frac{1}{2}$ es la transmisión directa

ANEXO F. CURVAS PARA OBTENER LA ENERGÍA *BAND GAP*

Figura F1. Curva del *band gap* para el TiO_2 sin dopar preparado vía sol-gel.

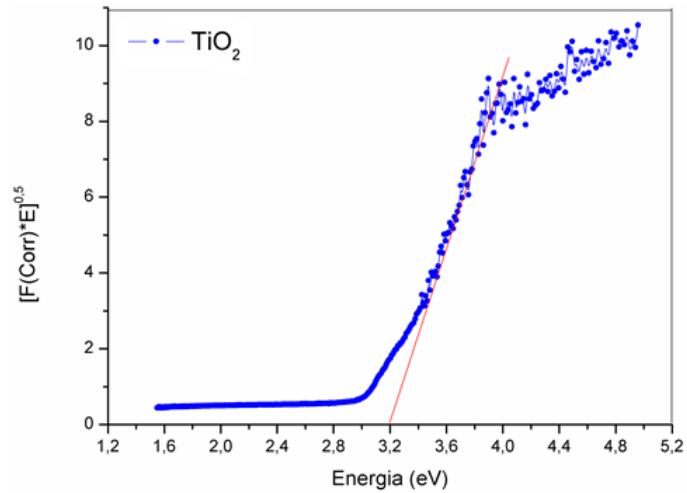
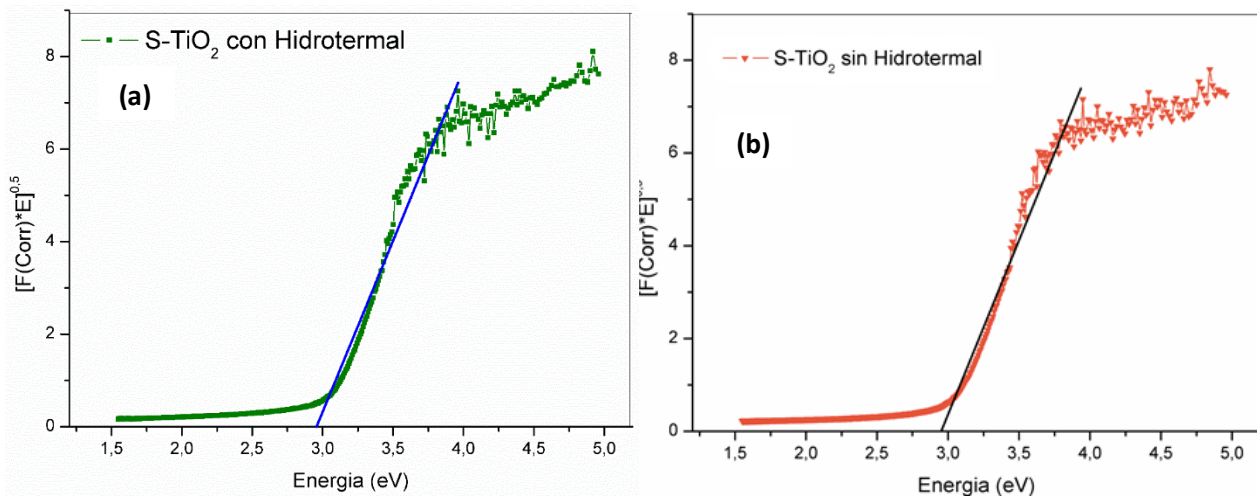


Figura F2. (a) Efecto del tratamiento hidrotérmico sobre el *Band gap* del fotocatalizador de S-TiO_2 preparado vía sol-gel. **(b)** Curva para determinar el *Bang gap* del fotocatalizador de S-TiO_2 preparado vía sol-gel sin tratamiento hidrotérmico.



**ANEXO G. COMPOSICIÓN ELEMENTAL DE LOS FOTOCATALIZADORES DE
TiO₂ Y S-TiO₂ CON Y SIN TRATAMIENTO HIDROTÉRMICO**

Tabla G1. Análisis elemental obtenido por el método EDS para el TiO₂ sin dopar, S-TiO₂ con tratamiento hidrotérmico (CH) y S-TiO₂ sin tratamiento hidrotérmico (SH)

Elemento	TiO ₂		S-TiO ₂ (CH)		S-TiO ₂ (SH)	
	Wt%	At%	Wt%	At%	Wt%	At%
C	1,35	3,05	4,34	9,74	0,71	1,92
O	36,26	61,56	32,22	54,27	22,34	45,47
Ti	62,39	35,38	62,37	35,09	76,04	51,69
S	-	-	1,07	0,90	0,91	0,92

ANEXO H. DATOS DEL ANÁLISIS DE VARIANZA (ANOVA) Y COEFICIENTES DE REGRESIÓN

El estadístico R^2 o coeficiente de determinación, que puede calcularse mediante la ecuación de regresión múltiple ajustada a los datos experimentales la cual mide la proporción de la variabilidad de los datos de respuesta que es explicada en el modelo de regresión.

Tabla H1. Análisis de Varianza para el porcentaje de degradación

Fuente	Sumas de cuadrados	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A: Concentración de S-TiO₂	2480,67	2480,67	112,19	0,0018
B: Caudal	6	6	0,27	0,6384
AA	200	200	9,05	0,0573
AB	1	1	0,05	0,8452
BB	450	450	20,35	0,0204
Error total	63,3333	22,1111		
Total (corr)		3204		
R²		97,9297%		
R² ajustada (g/l)		94,4791%		
Error estándar		4,7023		
Error absoluto		2,222		

- **MODELO AJUSTADO PARA EL DISEÑO 3²**

El análisis estadístico del modelo de superficie de respuesta, tuvo un ajuste adecuado con una función de tipo cuadrático representado en la siguiente ecuación:

Ecuación H1: ecuación de regresión múltiple ajustada a los datos experimentales.

$$\begin{aligned} \% \text{ Degradación} = & 38 + (296,667 * [g/l]) - (31 * [gpm]) - (250 * [g/l]^2) + (1,25 * [g/l] * [gpm]) \\ & + (3,75 * [gpm]^2) \end{aligned}$$

Dónde: Caudal = [gpm] y la Concentración de S-TiO₂ = [g/l]

A continuación se presentan los valores de los coeficientes estimados para cada variable y para cada interacción entre ellas.

Tabla H2. Coeficientes de regresión para el porcentaje de degradación

COEFICIENTES	ESTIMADO
constante	38
A: Concentración de S-TiO₂	296,667
B: Caudal	-31,0
AA	-250,0
AB	1,25
BB	3,75