

**EVALUACIÓN DE LA DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE UN
SURFACTANTE ANIÓNICO PRESENTE EN EL AGUA DE PRODUCCIÓN DEL
PETRÓLEO USANDO S-TiO₂ SOPORTADO Y LUZ VISIBLE EN UN
FOTORREACTOR TUBULAR**

**NOHELIO EDUARDO LAITÓN ROZO
LUDY SILVANA PUENTES CORREA**

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

2015

**EVALUACIÓN DE LA DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE UN
SURFACTANTE ANIÓNICO PRESENTE EN EL AGUA DE PRODUCCIÓN DEL
PETRÓLEO USANDO S-TiO₂ SOPORTADO Y LUZ VISIBLE EN UN
FOTORREACTOR TUBULAR**

**NOHELIO EDUARDO LAITÓN ROZO
LUDY SILVANA PUENTES CORREA**

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

Director

Prof. Julio Andrés Pedraza Avella

Co-director

Ing. Juan Carlos Cardozo Gualdrón

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

2015

AGRADECIMIENTOS

A Dios

*A la UIS y al Grupo de Investigaciones en Minerales
Biohidrometalúrgica y Ambiente-GIMBA, UIS por su apoyo
económico y académico.*

*Al profesor Julio Andrés Pedraza Avella por transmitirnos sus
conocimientos sobre la catálisis heterogénea*

*A nuestro codirector Juan Cardozo (juanito), por la paciencia y
el tiempo brindado en el transcurso de la investigación*

Dedicatoria:

A Dios por la vida, las bendiciones brindadas hasta el momento y la fuerza para ser capaz de lograr un sueño.

A mi madre y mi abuela, por el amor incondicional y verdadero, por los consejos dados en los momentos indicados de mi vida, además del apoyo económico.

A mis hermanas por las locuras vividas, por la nostalgia de nuestra niñez, porque gracias a ustedes soy yo, me enseñaron a ser fuerte y a luchar por lo que quiero y por eso este sueño es mío y de ustedes.

A mi blue por todas esas aventuras de amor, por las estrellas en tu piel y los secretos de todos esos pajaritos chismosos en la hora del té. Por enseñarme a decir te amo en el momento justo con el sentir y no con los labios.

A mi sobrinito por enseñarme y recordarme lo lindo de ser niño. De disfrutar de la magia de los momentos con la imaginación; volar en el espacio sideral aunque en realidad solo estemos en el suelo.

A mis amigos lo que aún están después de tantos cambios, los que aun comparten los momentos especiales conmigo. A ellos gracias por las horas de interminables sonrisas, por los días de parciales y las horas de estudio.

A mi compañero de proyecto, porque aunque lo conocí ya terminando compartimos las ganas de culminar este sueño, por las horas habladas

del proyecto y de la vida, porque más que compañeros nos convertimos en amigos.

A los profesores por esa noble labor de enseñarnos lo académico y también a crecer en lo personal, por esas historias y por los retos que me hicieron ser capaz de más.

Al mi director de proyecto por la confianza y por darme la oportunidad de pertenecer al Gimba, donde desarrolle mi pasión por la investigación.

Finalmente a Pedro calderón de la barca porque: “toda la vida es sueño, y los sueños, sueños son.”

Clementine

Dedicatoria

Hoy termine mi tesis de grado y lo dedico a:

Dios, por darme la oportunidad de vivir y por estar conmigo en cada paso que doy, por fortalecer mi corazón e iluminar mi mente y por haber puesto en mi camino a aquellas personas que han sido mi soporte y compañía durante todo el periodo de estudio.

Mi madre Marlen Rozo Castillo, por darme la vida, quererme mucho, creer en mí y porque siempre me apoyaste. Mamá gracias por darme una carrera para mi futuro, todo esto te lo debo a tí.

Mi padre José Nohelio Laitón Hernández, por su perseverancia y constancia que lo caracterizan y que me ha infundado siempre, por el valor mostrado para salir adelante y por su amor, todo esto te lo debo a tí.

Mis hermanos, Jarol Laitón y Sebastián Laitón, por estar conmigo y apoyarme siempre, los quiero mucho.

Mis abuelos Dioselina Hernández (QEPD), Arsenio Laitón, Lucila Castillo y Salvador Rozo, mi tía Bertilde Rozo, mis primos y primas por quererme y apoyarme siempre.

Mi gran amiga y compañera de proyecto Sílvana Puentes que fue mi guía y mi apoyo en los momentos buenos y malos, por brindarme esa amistad que parece de toda la vida, muchas gracias.

*Todos mis amigos y compañeros del deporte gracias por compartir
los buenos y malos momentos.*

*Todos aquellos familiares y amigos que no recordé al momento de
escribir esto.*

*Los maestros, aquellos que marcaron cada etapa de nuestro camino
universitario, y que me ayudaron en asesorías y dudas presentadas
en la elaboración de la tesis.*

*Doña Mary que fue como una madre para mí mientras estudiaba y
me apoyo en los momentos difíciles.*

*Finalmente a Francly por llenar mi vida de alegría, paz y amor, por
qué desde que te conocí todo fue diferente.*

Nohelio Eduardo Laitón Rozo

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	19
1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	21
2. METODOLOGÍA.....	24
2.1. Síntesis de un sol estable precursor del S-TiO ₂	25
2.2. Adecuación, corte y limpieza de mallas de acero inoxidable AISI 304.	25
2.3. Preparación y tratamiento térmico de películas de S-TiO ₂	26
2.4. Evaluación de la degradación de naranja de metilo en un microfotorreactor discontinuo	27
2.5. Evaluación de la degradación del surfactante ENORDET O242 en un fotorreactor tubular con recirculación y luz visible	27
2.5.1. Diseño experimental.....	28
2.6. Fotorreactor tubular	29
2.7. Método para la cuantificación de surfactantes aniónicos.....	31
2.8. Caracterización de las películas de S-TiO ₂	31
2.8.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM- EDS).....	31
2.8.2. Difracción de rayos X (XRD)	31
2.8.3. Espectroscopía UV-VIS de reflectancia difusa (DRS).....	32
3. RESULTADOS Y ANÁLISIS.....	33
3.1. Síntesis y preparación de películas de S-TiO ₂ vía sol-gel <i>dip-coating</i>	33
3.2. Estabilidad y fotoactividad de las películas de S-TiO ₂	34
3.3. Desarrollo del diseño experimental para la evaluación de la fotodegradación del surfactante aniónico ENORDET O242 en un fotorreactor tubular.....	36
3.3.1. Análisis estadístico del diseño experimental	41

3.4. Caracterización de películas de S-TiO ₂	44
3.4.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	44
3.4.2. Difracción de rayos X (XRD)	47
3.4.3. Espectroscopia UV-VIS de reflectancia difusa (DRS)	48
CONCLUSIONES	49
RECOMENDACIONES	50
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	51
BIBLIOGRAFIA	58
ANEXOS	60

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Condiciones de operación del fotorreactor.	30
Tabla 2. Resultados del diseño experimental.	37
Tabla 3. Resultados del análisis ANOVA	42
Tabla 4. Resultados del análisis ANOVA ajustado	43

Tablas Anexos

	Pág.
Tabla C. 1. Niveles y variables del diseño experimental.	62
Tabla C. 2. Matriz de diseño experimental en el orden realizado.	62
Tabla G. 1. Porcentaje de degradación para las diferentes relaciones peso soportado S-TiO ₂ / 9 cm ²	66
Tabla H. 1. Mallas tejidas de acero inoxidable AISI 304.....	68
Tabla H. 2. Mallas expandidas de acero inoxidable AISI 304.....	68
Tabla H. 3. Porcentaje de <i>pérdida de peso soportado de S-TiO₂</i> durante un ciclo de reacción de NM.....	69

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Proceso que ocurre en la interface semiconductor-electrolito bajo iluminación.....	22
Figura 2. Metodología del trabajo de investigación.....	24
Figura 3. Esquema del reactor tubular para degradación del contaminante en solución acuosa.	30
Figura 4. Diagrama de barras de la variación de los parámetros del sol precursor de S-TiO ₂ con diferente RV AcAc/alcóxido y tiempo de añejamiento.	34
Figura 5. Fotodegradación con películas de S-TiO ₂ soportadas sobre mallas expandidas de acero inoxidable AISI 304 (8 mallas de 3 x 3cm) de NM durante tres ciclos de reacción	36
Figura 6. Concentración relativa del surfactante ENORDET O242 usando S-TiO ₂ soportado sobre mallas de acero inoxidable en un fotorreactor tubular.....	38
Figura 7. Influencia del caudal y la concentración de surfactante sobre la remoción fotocatalítica de surfactante usando un fotorreactor y luz visible.	40
Figura 8. Réplicas del experimento número 4 (30 ppm y 4 gpm).....	41
Figura 9. Efectos principales para el porcentaje de degradación.....	43
Figura 10. Micrografías SEM de las películas de S-TiO ₂ en (a) una diagonal y (b) un nodo.....	45
Figura 11. Micrografía SEM de películas de S-TiO ₂ con espesores entre 3-6 µm a 2000x y 40 µm	46
Figura 12. Espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS) de la película de S-TiO ₂ a) en zona oscura y b) en la zona clara.....	47
Figura 13. Patrones de difracción XRD para polvos de S-TiO ₂	48

Figura de anexos

	Pág.
Figura A. 1. Geometrías de las mallas de acero inoxidable AISI 304 evaluadas..	60
Figura B. 1. Curva de tiempo para la degradación de ENORDET O242	61
Figura D. 1. Cabezal de entrada de caudal en el fotorreactor.....	63
Figura D. 2. Cabezal de salida del caudal en el fotorreactor.....	63
Figura E. 1. Montaje final	64
Figura I. 1. Diagrama de Pareto estandarizada para la degradación	70
Figura I. 2. Diagrama de Pareto estandarizada ajustada para la degradación	70

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A. Mallas de acero inoxidable AISI 304.	60
Anexo B. Curva de tiempo para la degradación de ENORDET O242 en un fotorreactor tubular con S-TiO ₂ soportado sobre mallas de acero inoxidable AISI 304.....	61
Anexo C. Diseño de experimentos.....	62
Anexo D. Planos de cabezales del fotorreactor.	63
Anexo E. Montaje final del fotorreactor tubular.	64
Anexo F. Cálculos de la presión dentro del fotorreactor tubular.	65
Anexo G. Cálculo del área de la malla de acero inoxidable AISI 304, la cantidad de S-TiO ₂ soportado y el % de degradación.....	66
Anexo H. Estabilidad de películas de S-TiO ₂ sobre mallas tejidas y expandidas de acero inoxidable AISI 304.	68
Anexo I. Gráfica de Pareto para degradación de ENORDET O242 en un fotorreactor tubular con S-TiO ₂ soportado sobre mallas de acero inoxidable AISI 304 y luz visible.	70

RESUMEN

TITULO: EVALUACIÓN DE LA DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE UN SURFACTANTE ANIÓNICO PRESENTE EN EL AGUA DE PRODUCCIÓN DEL PETRÓLEO USANDO S-TiO₂ SOPORTADO Y LUZ VISIBLE EN UN FOTORREACTOR TUBULAR*

AUTORES: Nohelio Eduardo Laitón Rozo**, Ludy Silvana Puentes Correa**

PALABRAS CLAVE: Surfactante aniónico; Fotocatálisis heterogénea; Método Sol-gel; TiO₂ soportado; Sustancias Activas al Azul de metileno.

DESCRIPCIÓN:

El creciente uso de los tensoactivos en los procesos de recobro químico de petróleo genera un alto impacto ambiental en fuentes hídricas. La presencia de surfactantes aniónicos en aguas de producción limita la remoción por métodos convencionales dada la compleja estructura química y la baja biodegradabilidad. Por lo tanto, se plantea el uso de la fotocatálisis heterogénea como alternativa de tratamiento. Para eliminar la etapa de filtración en procesos fotocatalíticos en suspensión se propuso soportar el S-TiO₂ sobre mallas de acero inoxidable AISI 304 usando la metodología sol-gel; el compuesto usado como agente dopante fue tiourea. Una vez se obtuvo un sol estable se procedió a realizar los recubrimientos empleando la técnica dip-coating y posteriormente se calcinaron a 400°C. Las películas sintetizadas se caracterizaron por SEM-EDS y DRX. La actividad fotocatalítica del S-TiO₂ soportado se evaluó en la degradación del surfactante aniónico ENORDET 0242 bajo luz visible y un reactor tubular como sistema de reacción. La concentración del surfactante se determinó por el método de Sustancias Activas al Azul de metileno.

Las películas de S-TiO₂ fueron homogéneas y estables mecánicamente durante varios ciclos de reacción. Aunque el material sintetizado presenta actividad en el rango del visible durante la remoción del surfactante, la cantidad de S-TiO₂ soportada en la limitada área específica de la malla, condiciona su aplicación a mayor escala. No obstante, la implementación de un proceso fotoelectrocatalítico mejoraría la eficiencia del proceso.

*Trabajo de grado

**Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Dr. Julio Andrés Pedraza Abella. Codirector: Ing. Juan Carlos Cardozo Gualdrón.

ABSTRACT

TITLE: PHOTOCATALYTIC DEGRADATION ASSESSMENT OF A ANION SURFACTANT PRESENT IN PRODUCTION WATER OF PETROLEUM USING S-TiO₂ SUPPORTED AND VISIBLE LIGHT IN A TUBULAR PHOTOREACTOR*

AUTHOR: Nohelio Eduardo Laitón Rozo**, Ludy Silvana Puentes Correa**

KEYWORDS: Anionic surfactant; Heterogeneous catalysis; Sol-gel method; TiO₂ supported; Methylene Blue Active Substances.

DESCRIPTION:

The increasing use of surfactants in the processes of petroleum chemical recovery generates a high environmental impact on water sources. The presence of anionic surfactants in production water limits the removal by conventional methods due to the chemical structure complex and low biodegradability. Therefore, heterogeneous photocatalysis is proposed as an alternative treatment. To eliminate the filtration step in photocatalytic processes in slurry it is proposed to support the S-TiO₂ on AISI 304 stainless steel mesh using sol-gel methodology; the compound used as dopant was thiourea. Once a stable sol was obtained, the coatings were made using dip-coating technique and subsequently, were calcined at 400°C. The synthesized films were characterized by SEM-EDS and XRD. The photocatalytic activity of supported S-TiO₂ was evaluated in degradation of anionic surfactant ENORDET 0242 under visible light and a tubular reactor as reaction system. Surfactant concentration was determined by the Methylene Blue Active Substances method.

The S-TiO₂ films were homogeneous and mechanically stable for several reaction cycles. Although the synthesized material presents activity in visible range during surfactant removal, the amount of supported S-TiO₂ on the limited area specific of mesh, determines its application a larger scale. However, the implementation of a photoelectrocatalytic process would improve process efficiency.

* Grade project

** Faculty of physicochemical engineerings. Departament of chemical engineering. Director: Dr. Julio Andrés Pedraza Abella. Codirector: Ing. Juan Carlos Cardozo Gualdrón.

INTRODUCCIÓN

El aumento en la demanda energética debido al crecimiento poblacional y al desarrollo industrial promueve mayor explotación de los recursos naturales, entre los que se destaca el petróleo [1-2], lo que motiva el desarrollo y la implementación de nuevas técnicas durante los procesos de recobro para mejorar la extracción de crudo [3-4]. Una alternativa, es el uso de surfactantes dentro del agua de inyección para disminuir la tensión interfacial crudo/agua en el yacimiento y obtener un mayor factor de recobro [4-5].

El uso de surfactantes, compuestos por grupos sulfonatos, requiere especial atención cuando cumplen con su ciclo de trabajo y se desechan [6]. Los sulfonatos producen acumulación de espumas en plantas de tratamiento dificultando la operación y en ríos dificultando la dilución de oxígeno atmosférico en agua e incluso en aguas subterráneas [7].

De esta manera, los altos volúmenes de agua de producción obtenidos en superficie suponen un desafío ambiental, técnico y económico para la industria [8]. Es evidente la necesidad de alternativas de tratamiento para las aguas de producción de petróleo que contienen tensoactivos y permitan su adecuado manejo y disposición final [9].

La fotocatalisis heterogénea como opción de tratamiento resulta atractiva por permitir degradar un amplio número de compuestos en solución acuosa mediante la irradiación con luz ultravioleta y/o visible de materiales semiconductores (fotocatalizadores) para promover una serie de reacciones de óxido-reducción sobre los compuestos contaminantes hasta inclusive la completa mineralización [10-11]. Dentro de los materiales fotocatalíticos, el dióxido de titanio, TiO_2 , es uno de los más estudiados y utilizados en aplicaciones ambientales, como en tratamiento de aguas y purificación de gases, debido a su bajo costo, alta estabilidad química, nula toxicidad, estabilidad a cualquier tipo de corrosión y alta área activa [12,13].

El TiO_2 puede encontrarse en suspensión o soportado. En el primer caso, se obtiene alta área superficial activa pero problemas técnicos en el manejo de suspensiones, como aglomeración, segregación y la posterior separación del medio de reacción, han promovido estudios sobre la inmovilización del fotocatalizador, a modo de recubrimientos, sobre diferentes soportes [14].

Existen distintas metodologías para la obtención de recubrimientos de TiO_2 : método sol-gel [15], método Pechini [16], reducción fotoquímica y radioquímica [17], entre otros [18]. Se destaca el método sol-gel por la fácil aplicación, la formación de una red polimérica altamente estable, bajos costos y síntesis rápida [19].

Cabe señalar que es necesario un soporte inerte con una superficie que ayude a la fijación del material fotocatalítico y mejore la estabilidad y adherencia. Entre los materiales usados como soporte se han empleado láminas de vidrio, cuarzo y metales [20]. El uso de soportes conductores permite la aplicación de un potencial, procesos fotoelectrocatalíticos, alcanzando mayores porcentajes de remoción del contaminante en comparación a los obtenidos en procesos netamente fotocatalíticos [21].

De esta manera, el presente trabajo tuvo como objetivo evaluar la degradación del surfactante aniónico ENORDET O242 presente en aguas de producción provenientes del recobro químico del petróleo, mediante fotocatalisis heterogénea bajo luz visible con S- TiO_2 soportado sobre mallas de acero inoxidable AISI 304 vía sol-gel *dip-coating* en un fotorreactor tubular semicontinuo. Vale la pena mencionar que el estudio realizado permitió determinar la contribución netamente fotocatalítica de las películas de S- TiO_2 como un paso previo a la implementación de un proceso fotoelectrocatalítico.

1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Los procesos fotocatalíticos hacen parte de los procesos de oxidación avanzada (AOPs, *Advanced Oxidation Processes*) y pueden tratar efectivamente contaminantes orgánicos presentes en fuentes hídricas [22]. La fotocatalisis heterogénea requiere de un sólido semiconductor (fotocatalizador) y de energía radiante para dar lugar a una serie de reacciones oxido-reductoras en medio acuoso [23-24].

La energía requerida para excitar al fotocatalizador está relacionada con el ancho de banda prohibida (*band gap*) del semiconductor. Conceptualmente, es la energía que separa el máximo nivel de la banda de valencia del mínimo de la banda de conducción [25]. En los semiconductores la banda de valencia se encuentra completamente llena de electrones, mientras que en la banda de conducción existen estados energéticos que se encuentran vacíos, por ende, al iluminar el semiconductor con fotones de igual o mayor energía a la energía de *band gap* E_g ($h\nu \geq E_g$), los electrones que se encuentran en la banda de valencia se promueven a la banda de conducción generando los pares electrón-hueco (e^-/h^+) que inician reacciones de oxidación y reducción propias de la fotocatalisis [26].

Los fotohuecos migran a la superficie del fotocatalizador para iniciar la reacción de fotooxidación de las especies absorbidas como el agua o con iones OH^- generando radicales hidroxilo (OH^\bullet) que son capaces de oxidar sustancias orgánicas; por otro lado, la reacción de fotorreducción transcurre por los electrones promovidos a la banda de conducción y reaccionan con el oxígeno disuelto para generar el radical superóxido (O_2^\bullet) que cuenta con una gran capacidad oxidante [27], ver Figura 1.

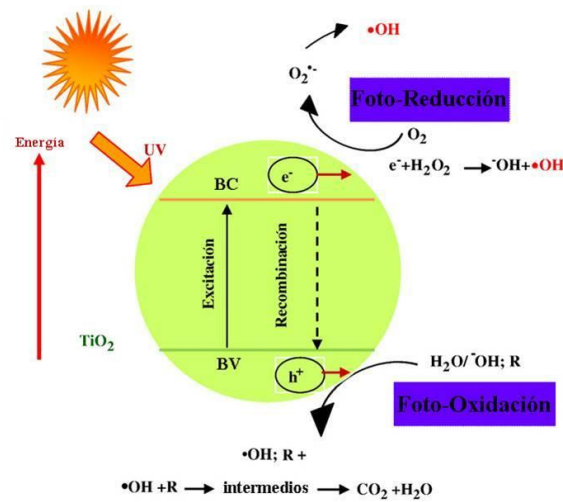


Figura 1. Proceso que ocurre en la interface semiconductor-electrolito bajo iluminación. Fuente: Ahmed, S. (2010) [28].

En el caso del TiO_2 se requiere radiación UV ($\lambda < 400 \text{ nm}$) para dar lugar a las reacciones oxido-reductoras, limitando su aplicación a una mayor escala y el aprovechamiento de la luz visible. Por tanto, es necesario modificar la estructura electrónica del TiO_2 mediante el dopaje para extender su respuesta fotocatalítica [29]. En este sentido, la utilización de azufre como dopante ha demostrado buenos resultados al producir un estrechamiento del *band gap* del TiO_2 y por ende la absorción de fotones con longitud de onda mayor a 400 nm [30].

El método sol-gel favorece el dopaje, ya que permite la interacción de una suspensión coloidal de partículas de TiO_2 generadas en el mismo medio dispersante con los iones dopantes a escala molecular [31]. Como precursores de titanio se utilizan generalmente alcóxidos. El proceso involucra las siguientes etapas: hidrólisis del alcóxido con formación de grupos OH terminales, condensación por formación de uniones $\equiv\text{Ti-O-Ti}\equiv$ con pérdida de agua, condensación cruzada con formación de polímeros o partículas submicrométricas y gelificación con formación de una estructura tridimensional [32].

El fotocatalizador a partir de un sol se puede inmovilizar por diferentes métodos como: *dip-coating*, *spray-coating* y *spin-coating*, entre otros [33-34], que permiten obtener películas con espesor controlado a través del ajuste de variables bien definidas típicas de cada método.

La técnica *dip-coating* permite obtener películas fotocatalíticas uniformes a un bajo costo y con un buen control del proceso sobre la estructura final del recubrimiento [32]. El método consiste en la inmersión del soporte dentro del sol durante un corto período para su posterior extracción a una velocidad controlada. El uso de mallas como soporte brinda las siguientes ventajas: el paso de radiación, bajo costo, promover turbulencia y versatilidad en el montaje de reactores resistentes y livianos [35].

El estudio de la implementación de procesos fotocatalíticos con TiO_2 soportado requiere de un sistema de reacción (fotorreactor). Una de las configuraciones que puede adoptar el fotorreactor es la de un reactor tubular, debido a que operan en régimen estable, por lo cual ninguna de las propiedades del sistema varía con relación al tiempo en una posición dada [36]. Además garantizan un buen contacto entre las sustancias a tratar y el fotocatalizador favoreciendo la transferencia de masa (elevada área superficial de catalizador por unidad de volumen del reactor) y permiten una eficiente exposición del fotocatalizador a la luz (distribución óptima de luz dentro del reactor). Al mismo tiempo, hay que considerar parámetros convencionales tales como distribución de flujo, mezclado, volumen a tratar y caudal [37].

2. METODOLOGÍA

La metodología seguida durante el desarrollo de la investigación se presenta en la Figura 2.

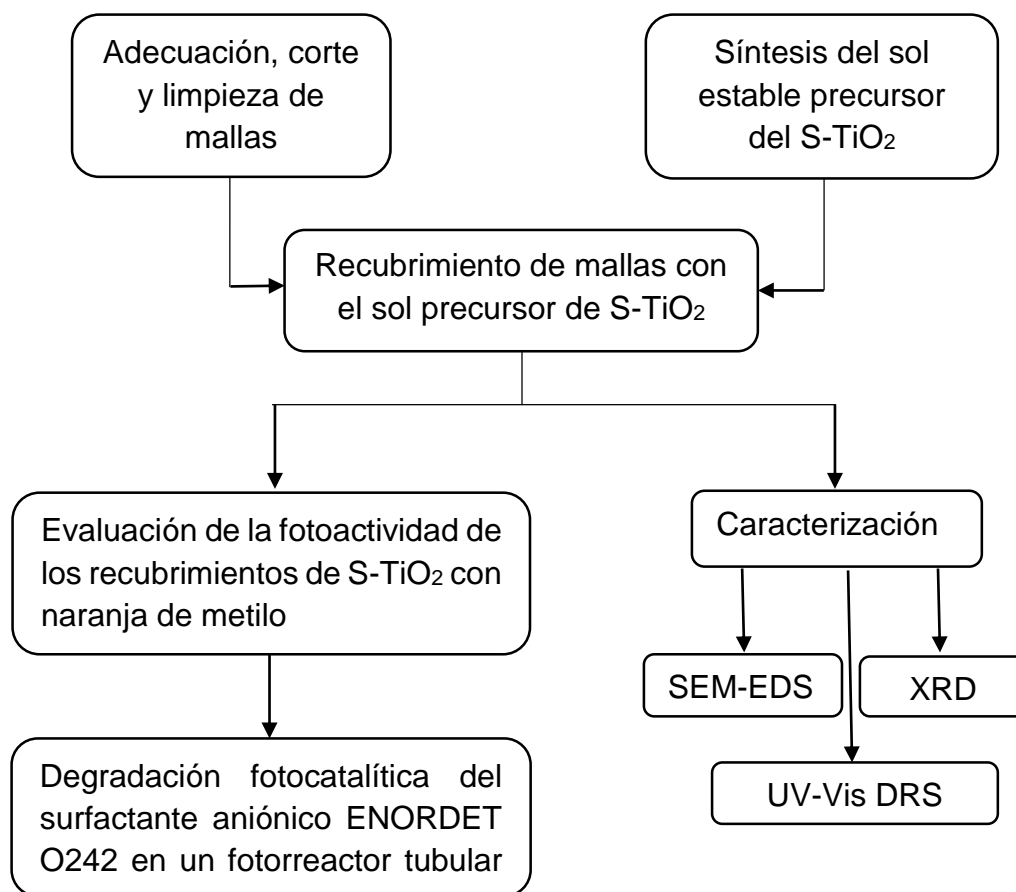


Figura 2. Metodología del trabajo de investigación.

Los anteriores pasos se explican de manera más detallada en los siguientes numerales.

2.1. Síntesis de un sol estable precursor del S-TiO₂

Con base en los trabajos realizados anteriormente en el grupo de investigación [38-39], se preparó un sol: en una solución A se mezcló 30 mL de agua destilada (necesaria para la reacción de hidrólisis), 1 mL de acetilacetona (AcAc, Aldrich, 99%, empleada como agente acomplejante) y 0,6 mL de ácido nítrico (Carlo Erba, 65%, como catalizador); simultáneamente se preparó una solución B con 5 mL de tetraisopropóxido de titanio (TTIP, Aldrich, 97%, empleado como precursor de Titanio) y 5 mL de isopropanol (Merck, 99.8%, solvente). Las soluciones se agitaron (600 rpm) durante 30 min a temperatura ambiente. Seguidamente se adicionó gota a gota la solución B en la solución A y se dejó bajo agitación durante 12 h. Posteriormente se agregó 0,033 g de tiourea (Merck, 99 %, como agente dopante de S) y la mezcla se agito por 12 h.

La cantidad de tiourea agregada permitió obtener un porcentaje de dopaje másico de azufre de 0,034% y fue determinado durante estudios realizados en el grupo de investigación [40-41].

2.2. Adecuación, corte y limpieza de mallas de acero inoxidable AISI 304

Con base en los resultados de trabajos previos se usaron mallas de acero inoxidable AISI 304 (Anexo A) [38-42]. Con el fin de generar rugosidad sobre el soporte para mejorar la adherencia entre las películas de S-TiO₂ y la malla metálica, las mallas expandidas de acero inoxidable AISI 304 se sometieron a un pretratamiento por la técnica de *sandblasting*, que permitió la abrasión de la superficie por la acción a presión de un material particulado con una granulometría pasante malla Tyler 150 (<104 micrómetros), una distancia de aplicación de 30 cm, una vez realizado se evitó el contacto con el agua debido a que la superficie de la malla requiere de un tiempo para recuperar su capa pasiva. Adicionalmente, con el fin de aumentar el área específica para soportar el S-TiO₂ se usaron mallas tejidas

de acero inoxidable AISI 304 sin pretratamiento *sandblasting* dada la débil geometría que se evidencia en la facilidad de ser deformada.

Las mallas de acero inoxidable AISI 304 se cortaron con un tamaño de 3 x 3 cm para evaluar la estabilidad de las películas de S-TiO₂. El soporte que permitió tener una mayor estabilidad de la película se cortó en dimensiones de 26 cm de largo por 20,5 cm de ancho para obtener un cilindro con un diámetro de 6,5 cm necesario para su montaje en el fotorreactor tubular. La configuración cilíndrica de la malla fue realizada con una soldadura TIG (*tungsten inert gas*) por la empresa ING & MAQUINAS ubicada en Bucaramanga, Colombia.

Finalmente, las mallas se lavaron con etanol y después con acetona en un baño ultrasónico para las mallas de dimensiones de 3 x 3 cm y usando un compresor (Elite, 3 HP, 115 psi) para las mallas cilíndricas.

2.3. Preparación y tratamiento térmico de películas de S-TiO₂

Se procedió al recubrimiento de las mallas de acero inoxidable AISI 304 con el sol precursor de S-TiO₂ empleando un equipo dip-coater DC-136 a una velocidad de inmersión y extracción de 6 cm/min. Estudios realizados en el grupo de investigación demostraron que el número óptimo de capas es tres [38-39]. Después de depositar cada capa del sol de S-TiO₂, se secó, en una estufa a 70°C por 30 min. Finalmente, las películas se calcinaron en una mufla de aire Eurothermo 3215 usando dos rampas de calentamiento: se inició desde temperatura ambiente (25°C) hasta alcanzar una temperatura de 105°C (3°C/min) y se mantuvo durante 1 h (evaporación agua y solvente), luego se aumentó a 400°C (3°C/min) y se mantuvo por 1 h para promover la formación de la fase anatasa del TiO₂.

2.4. Evaluación de la degradación de naranja de metilo en un microfotorreactor discontinuo

El comportamiento fotocatalítico de las películas de S-TiO₂ se evaluó mediante la degradación de naranja de metilo (NM) a escala laboratorio. Las mallas pequeñas recubiertas con S-TiO₂ fueron puestas en contacto con una solución de NM a 12 ppm con un volumen de reacción de 45 mL. La solución se mantuvo durante 30 min en agitación y oscuridad para garantizar una mezcla homogénea y el equilibrio de adsorción entre el colorante NM y el fotocatalizador. Cada experimento se realizó bajo las siguientes condiciones: agitación magnética, burbujeo de aire, 3 h de reacción, ventilación, temperatura < 30°C y como fuente de iluminación, 2 lámparas Philips de halogenuros metálicos MHN-TD de doble terminal (150W). Se tomaron muestras cada hora y se analizaron por espectrofotometría a una longitud de onda de 464 nm.

2.5. Evaluación de la degradación del surfactante ENORDET O242 en un fotorreactor tubular con recirculación y luz visible

Una solución acuosa de 50 ppm del surfactante aniónico ENORDET O242 se homogenizó con un agitador mecánico marca JANKE & KUNKEL a 1500 rpm por 10 min. Seguidamente, se inició el proceso de llenado del reactor. A continuación, las lámparas se encendieron para dar inicio a la reacción. El seguimiento de la concentración del surfactante aniónico se realizó por un muestreo de la solución cada 60 min durante 3 h mediante el método de Sustancias Activas al Azul de Metileno (SAAM). Finalmente, se usó un espectrofotómetro UV-VIS marca GENESYS 10S UV-Vis para leer la absorbancia de la muestra y mediante una curva de calibración previamente realizada, se determinó la concentración real del ENORDET O242.

2.5.1. Diseño experimental

Para la evaluación de la degradación del surfactante ENORDET O242 se desarrolló un diseño de experimentos y a continuación se nombran cada una de las variables:

- **Concentración del surfactante aniónico ENORDET O242:** El tensoactivo fue suministrado por el Instituto Colombiano del Petróleo (ICP) y se usó como concentración estándar 50 ppm dado que esta misma concentración se usa en el agua de producción real.
- **Caudal:** Determina el tiempo de contacto entre el compuesto a tratar y el S-TiO₂ soportado. Está condicionado por las consideraciones técnicas y de operación de las bombas y el sistema de reacción. Para nuestro caso el caudal elegido como parámetro estándar fue de 4 gpm.
- **Tiempo de reacción:** todo proceso fotocatalítico tiene un tiempo determinado donde las concentraciones de contaminante no varían significativamente. De esta manera, fue necesario realizar un experimento preliminar para determinar el mejor tiempo de reacción para el sistema de reacción usado. Se realizó una curva de tiempo durante 5 h de reacción, (ver Anexo B) donde se definió un tiempo de reacción de 3 horas para los posteriores experimentos.

Teniendo en cuenta lo anterior, se planteó un diseño experimental 3^K considerando como factores la concentración del surfactante ENORDET O242 y el caudal dentro del fotorreactor tubular. Para cada factor se definieron 3 niveles, uno superior, uno intermedio y uno inferior con el fin de observar el efecto cruzado de las variables sobre el porcentaje de remoción del surfactante. Igualmente la descripción de niveles para cada factor y su correspondiente valor se presentan en el Anexo C.

2.6. Fotorreactor tubular

El fotorreactor está compuesto por un tubo de vidrio transparente calibre 32, transmitancia 80%, diámetro 7,5 cm y longitud 25 cm. Los cabezales del fotorreactor (entrada del fluido al sistema de reacción, soporte del tubo de vidrio y de la malla recubierta con S-TiO₂, salida del fluido al sistema de tuberías) fueron mecanizadas con una ruteadora CNC (Control Numérico por Computadora) realizado por la empresa ING & MAQUINAS, ver Anexo D. La ubicación de la malla dentro del sistema de reacción estuvo a 0,3 mm del tubo de vidrio.

Por último, se acondicionó el fotorreactor a un sistema hidráulico que cuenta con dos bombas en serie modelo Little Giant 2-MD con una velocidad de 3000 rpm y un voltaje de 115 V, un tanque de almacenamiento con capacidad de 4 L de los cuales aproximadamente 1,5 L se encontraban constantemente en el sistema de reacción fotocatalítico, un rotámetro con caudal máximo de 10 gpm, un sistema de tuberías e iluminación mediante el uso de dos lámparas de luz visible Philips de halogenuros metálicos MHN-TD de doble terminal ver Figura 3.

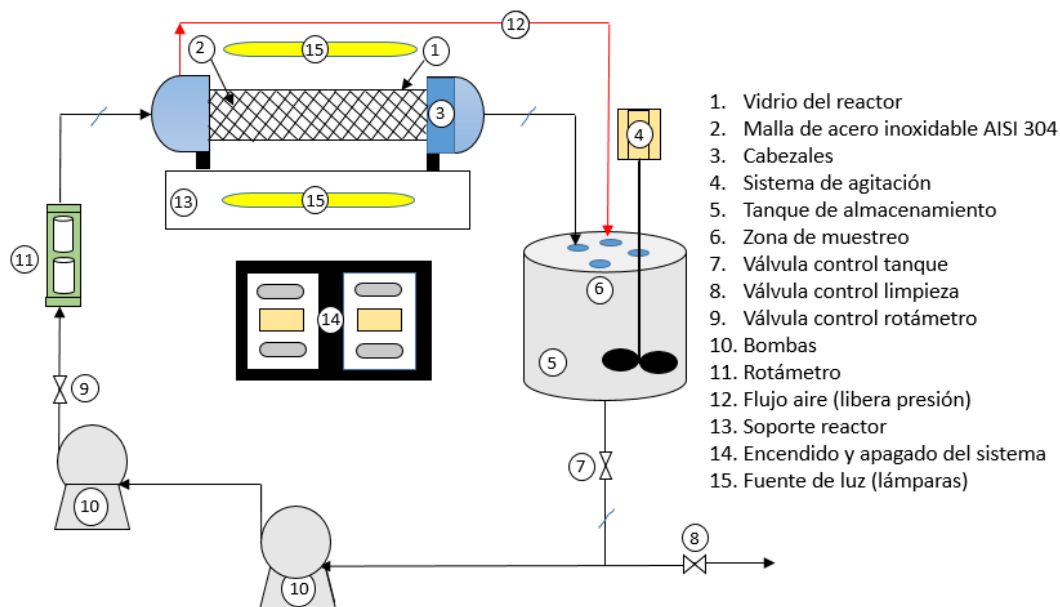


Figura 3. Esquema del reactor tubular para la degradación del contaminante en solución acuosa.

Una fotografía del montaje final del fotorreactor de muestra en el Anexo E. En la Tabla 1 se muestra las condiciones de operación del fotorreactor tubular.

Tabla 1. Condiciones de operación del fotorreactor.

Condiciones de operación	Valor
Presión reactor	1,3 atm (Anexo F)
Presión máxima soportada	6,24 atm (Anexo F)
Temperatura de trabajo	40 °C
Agitación	1500 rpm
Fuente de iluminación	150 W/lámpara
Sistema de ventilación	120 volts/ ventilador
Caudal	2-6 gpm

Comúnmente la transferencia de masa se ve favorecida por el aumento en los caudales [43].

2.7. Método para la cuantificación de surfactantes aniónicos

Para determinar la concentración del surfactante aniónico en solución acuosa se empleó el método de SAAM similar a la norma Standard Methods 5540 C/92 y ASTM D2358-89 y D2380-88 [44-45].

Este método consiste en transferir el azul de metileno (colorante catiónico) desde una solución acuosa a un líquido inmisible en equilibrio. Esto ocurre durante la formación de un par iónico entre el anión (SAAM) y el azul de metileno. La intensidad de color resultante es una medida de la concentración de sustancias activas al azul de metileno (surfactante).

2.8. Caracterización de las películas de S-TiO₂

2.8.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM- EDS)

La morfología de las películas se estudió utilizando un microscopio electrónico de barrido FEI QUANTA FEG 650 que emite un haz de electrones a la superficie de una muestra obteniendo imágenes, en blanco y negro, de alta resolución, por encima de los 100000x. Mediante EDS se realizó un análisis elemental de las muestras de S-TiO₂ soportado.

2.8.2. Difracción de rayos X (XRD)

Los análisis de difracción de rayos X (XRD) se obtuvieron mediante un difractómetro BRUKER modelo D8 DISCOVER con geometría Da vinci equipado con un tubo de cobre para generar radiación de Cu K_α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) con ángulos de *Bragg*. $23^\circ < 2\theta < 78^\circ$ en pasos de $0,01^\circ$. El análisis por XRD se realizó para verificar la presencia de las fases cristalinas del TiO₂. En nuestro caso, evidenciar la aparición de la fase anatasa.

2.8.3. Espectroscopía UV-VIS de reflectancia difusa (DRS)

El *band gap* del fotocatalizador se determinó mediante espectroscopía de reflectancia difusa (DRS) y la aproximación de la función Kubelka-Munk. La toma de datos se efectuó en un equipo UV-VIS Shimadzu PC 2401, realizando un barrido espectral de 200 a 800 nm.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1. Síntesis y preparación de películas de S-TiO₂ vía sol-gel *dip-coating*

Para obtener películas de S-TiO₂ fotoactivas a la luz visible a partir de un sol estable, se realizó una serie de experimentos donde se tuvieron en cuenta los siguientes parámetros de preparación del sol: relación volumétrica AcAc/alcóxido y tiempo de añejamiento. El efecto de las anteriores variables se estudió sobre la degradación de NM, ver Figura 4. La relación volumétrica AcAc/alcóxido se evaluó a dos relaciones diferentes (0,25:5; 0,5:5) a la relación base (1:5) para observar el efecto de la disminución de AcAc sobre la estabilidad del sol, teniendo en cuenta que su función es retardar la reacción de hidrólisis en el sol [46]. Al usar la relación 0,25:5 el sol gelificó y se descartó. Con la relación de 0,5:5 se obtuvo un sol estable pero se evidenciaron porcentajes de degradación menores a los obtenidos con películas preparadas a partir de un sol con la relación de 1:5.

Simultáneamente, se determinó un intervalo de tiempo de añejamiento para los soles preparados con las relaciones volumétricas AcAc/alcóxido de 0,5:5 y 1:5 con el fin de obtener mejores porcentajes de remoción al usar películas de S-TiO₂. Soles añejados durante 16-20 días derivaron en películas con las que se obtuvieron mejores porcentajes de degradación que películas sintetizadas antes de 16 días como se muestra en la Figura 4. *Ibrahim et al.*, [47] observaron un comportamiento similar en películas de ZnO soportadas sobre cuarzo donde el espesor de las películas aumentó con el tiempo de añejamiento y generó una mayor actividad fotocatalítica. En tiempos de añejamiento mayores a 21 días, el sol presenta aparición de precipitados, señal de la pérdida de estabilidad del sol.

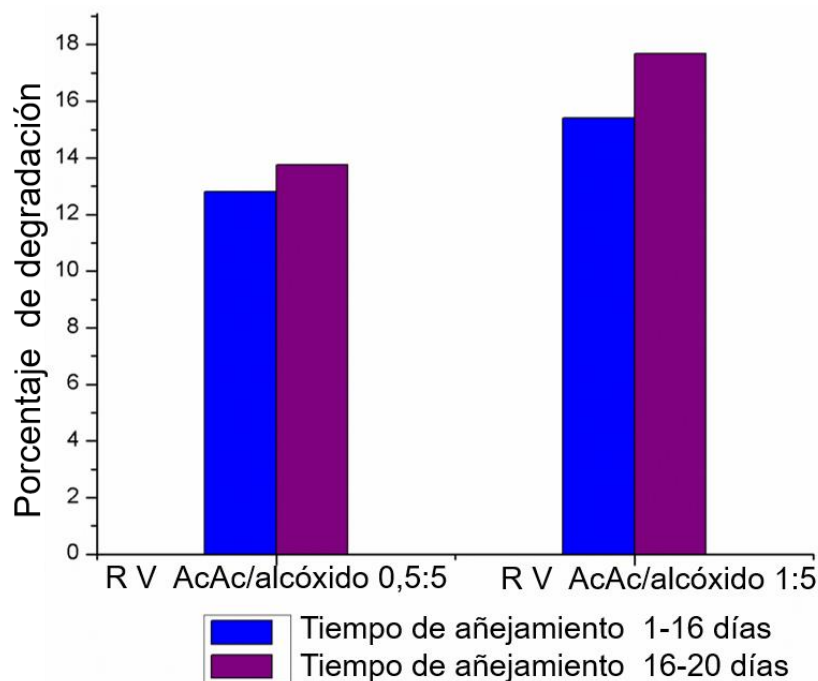


Figura 4. Diagrama de barras de la variación de los parámetros del sol precursor de S-TiO₂ con diferente RV AcAc/alcóxico y tiempo de añejamiento.

Las películas de S-TiO₂ presentaron una coloración amarilla después del secado en la estufa y finalmente con la calcinación la tonalidad se tornó grisácea debido a la evaporación de los solventes y se obtuvo un material con una coloración homogénea.

3.2. Estabilidad y fotoactividad de las películas de S-TiO₂

Se realizaron pruebas preliminares para determinar una relación peso soportado de S-TiO₂/9 cm² (área efectiva de la malla) que permitiera obtener valores de remoción en una solución de NM. Se trabajó con una malla expandida de acero inoxidable AISI 304 para una relación de 5,8 mg S-TiO₂/9 cm², dos mallas para una relación de 12,7 mg S-TiO₂/9 cm², cuatro mallas para una relación de 24,8 mg S-TiO₂/9 cm² y no se observaron valores de remoción significativos. Cuando se usaron ocho mallas correspondientes a una relación 44,6 mg S-TiO₂/9 cm² se logró

una degradación de 18 % de NM. En el caso de las mallas tejidas, cuando se usaron 8 se obtuvo una relación de 54,5 mg S-TiO₂/9 cm² y se degradó 21% de NM, ver Anexo G.

La elección final del material de soporte se realizó en términos de estabilidad de las películas sintetizadas. La estabilidad se determinó teniendo en cuenta la pérdida de peso soportado de S-TiO₂ durante 3 ciclos (4 h cada uno) de fotodegradación con NM. Las mallas expandidas de acero inoxidable AISI 304 tuvieron un promedio de pérdida de peso de 6 por ciento por reacción y las mallas tejidas un valor de 11 por ciento por reacción, ver Anexo H. Por tanto, las mallas tejidas se descartaron teniendo en cuenta la evidente pérdida. Además, la simple manipulación de las mallas tejidas producía caída del recubrimiento de S-TiO₂.

En la Figura 5, se observa la remoción de NM obtenida en cada reacción usando las mismas 8 mallas expandidas de acero inoxidable AISI 304 con películas de S-TiO₂. Se evidencia que los recubrimientos realizados son fotoactivos y estables dado que demuestran valores similares de remoción. Lo anterior, nos permite proponer su uso durante varios ciclos de reacción. *Bestetti et al.*, [48] observaron un comportamiento parecido en recubrimientos de TiO₂ soportado sobre mallas tejidas de acero inoxidable durante 4 ciclos de reacción en la remoción de azul de metileno.

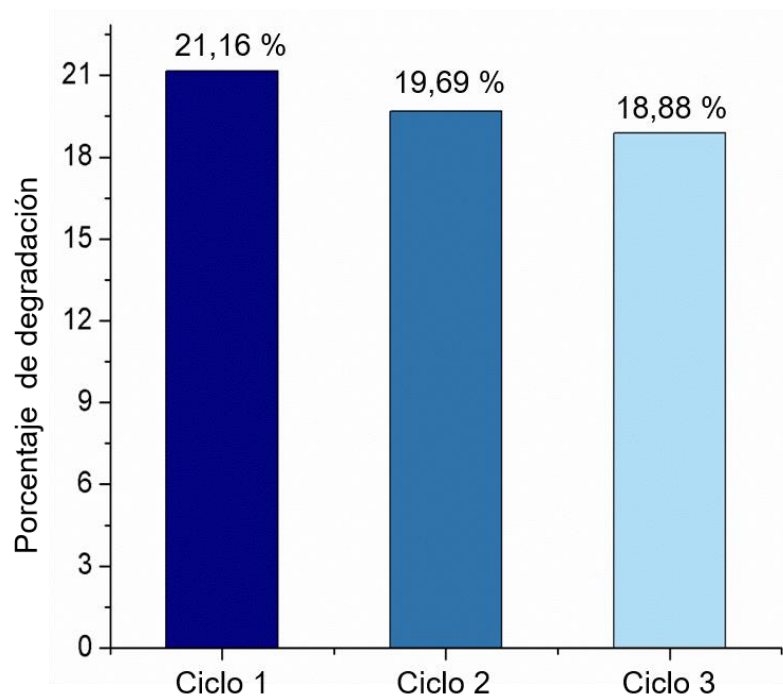


Figura 5. Fotodegradación con películas de S-TiO₂ soportadas sobre mallas expandidas de acero inoxidable AISI 304 (8 mallas de 3 x 3cm) de NM durante tres ciclos de reacción.

3.3. Desarrollo del diseño experimental para la evaluación de la fotodegradación del surfactante aniónico ENORDET O242 en un fotorreactor tubular

Se evidenció la influencia de los factores considerados sobre el porcentaje de degradación del surfactante ENORDET O242 y en todos los casos se obtuvo remoción del contaminante, ver Tabla 2. Dadas las propiedades fisicoquímicas del surfactante se determinó un error de +/- 5% para la concentración inicial.

Tabla 2. Resultados del diseño experimental.

Experimento	% Degradación	Experimento	% Degradación
1	19,7	6	15,9
2	15,6	7	22,9
3	15,1	8	20,9
4	30,8 *	9	17,1
5	21,8		

* Corresponde a las condiciones de operación 30 ppm y 4 gpm.

Durante cada experimento se pudo determinar que durante los primeros 60 min de reacción se da la mayor remoción del contaminante como se muestra en la Figura 6, puede estar relacionado a una alta capacidad de absorción de la película y a la saturación de la misma. *Saien et al.*, [49] reportaron el uso de películas de TiO₂ en un reactor fotocatalítico donde el cambio más significativo en la degradación de aguas residuales, provenientes de refinería, ocurre en la primera hora de reacción debido a la saturación de las películas.

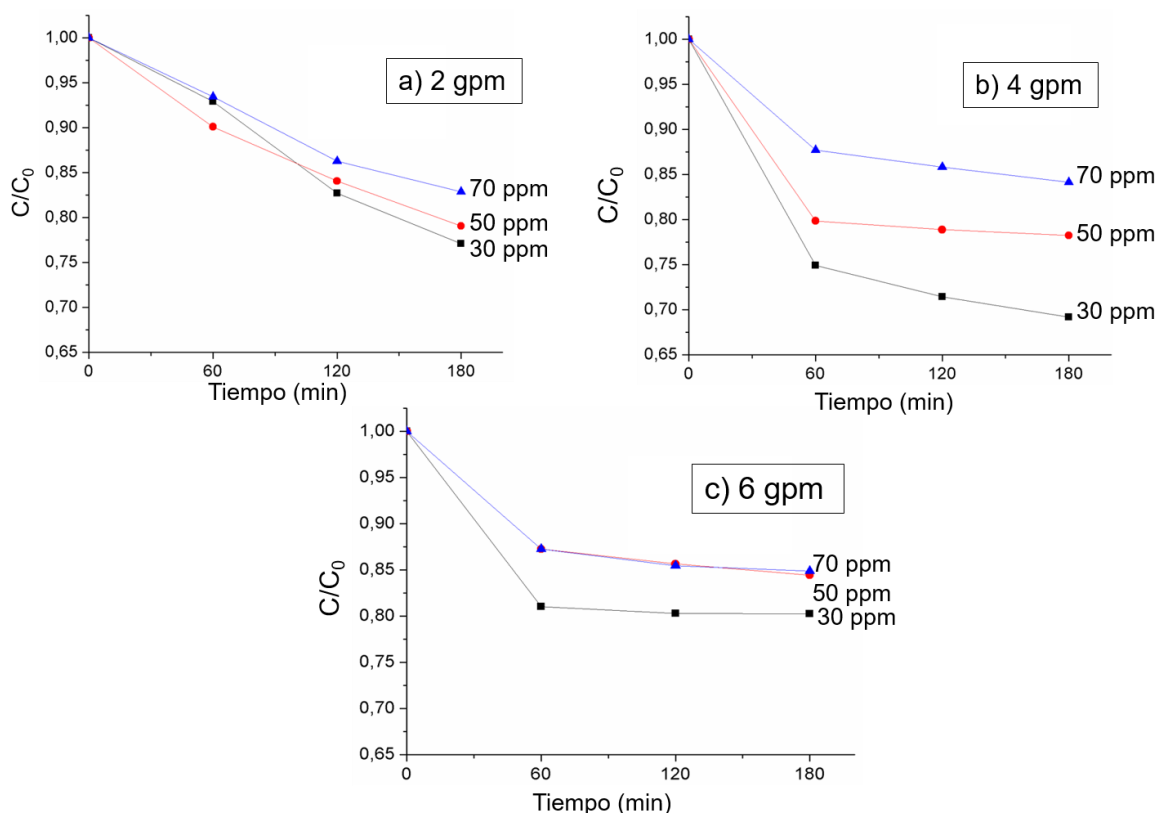


Figura 6. Concentración relativa del surfactante ENORDET O242 usando S-TiO₂ soportado sobre mallas de acero inoxidable en un fotorreactor tubular a) 2 gpm, b) 4 gpm y c) 6 gpm, variando la concentración inicial.

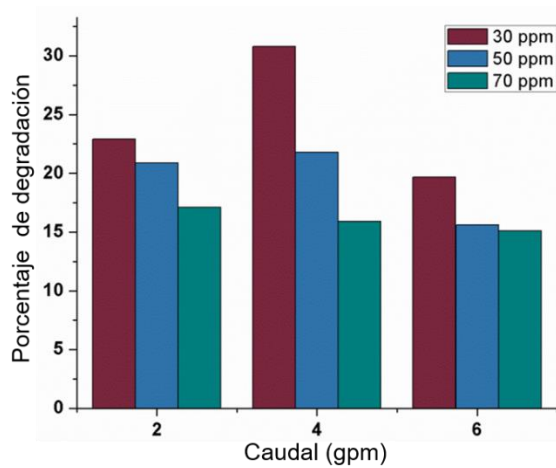
Por otra parte, los porcentajes de remoción del surfactante ENORDET O242 obtenidos oscilan entre 15,1% y 30,8% durante 3 h de reacción. Aunque la reacción puede continuar en el tiempo, se considera que tiempos mayores a 4 h no hacen factible el uso de esta tecnología a una escala mayor, si se piensa en el uso de sistemas colectores de radiación solar y el tratamiento de mayores volúmenes de agua [50]. Sin embargo, si se tiene en cuenta el uso de mallas de acero inoxidable como material de soporte de S-TiO₂ y su limitada área específica para recubrir, los mayores porcentajes de remoción del contaminante son resultados prometedores y abren la posibilidad de estudiar un proceso fotoelectrocatalítico en donde aumente significativamente la remoción de los contaminantes y haga posible la implementación de esta tecnología a mayor escala. *Panagiotis et al.*, [51]

encontraron mejoras en el porcentaje de degradación del OMP (omeprazol) al aplicar un potencial a recubrimientos de nc-TiO₂ soportado sobre un portaobjetos de microscopio en un reactor discontinuo.

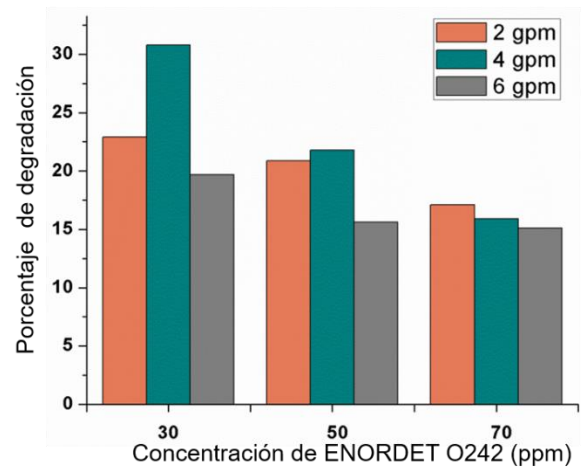
A partir de la Figura 7.a. y Figura 7.b. se concluye que la mayor remoción del surfactante se alcanzó a una concentración de 30 ppm y un caudal de 4 gpm bajo las condiciones de operación establecidas, como consecuencia de una adecuada exposición a la luz y un óptimo tiempo de contacto entre el surfactante y la película de fotocatalizador, es decir, el tiempo de residencia obtenido para 30 ppm y 4 gpm permitía el adecuado desarrollo de la reacción y la remoción de los subproductos de la superficie de la película.

En el caso de 2 gpm, el porcentaje de remoción es menor al obtenido con 4 gpm. Tal comportamiento se debe a tiempos de residencia mayores en el fotorreactor tubular favoreciendo la acumulación del surfactante sobre la película e impidiendo el contacto de nuevas moléculas de contaminante con el recubrimiento de S-TiO₂. Por el contrario, al usar un caudal de 6 gpm, el tiempo de residencia es más bajo limitando la interacción entre la película y el surfactante; además, a caudales altos, la película soportada es sometida a mayores esfuerzo que conducen a la pérdida de material fotoactivo y a la exposición del acero [40].

Con respecto a la concentración inicial del surfactante, cuando se trabaja a concentraciones bajas se alcanza mayor porcentajes de degradación ya que no se satura el fotocatalizador. A diferencia del uso de concentraciones altas donde hay mayor número de moléculas del contaminante lo cual conduce a la acumulación del surfactante sobre la película e impide la irradiación del S-TiO₂. Este comportamiento es similar al obtenido por *Dobrosz et al.*, [52] debido que a mayor concentración del contaminante se generan más subproductos y compiten por los sitios activos en la superficie del catalizador.



a) Concentración de surfactante a diferentes caudales



b) Caudal a diferentes concentraciones de surfactante

Figura 7. Influencia del caudal y la concentración de surfactante sobre la remoción fotocatalítica de surfactante usando un fotorreactor y luz visible.

En la Figura 8 se muestran las réplicas realizadas del experimento número 4 dado que a estas condiciones se obtuvo el mejor porcentaje de degradación. Lo que permite concluir la obtención de un porcentaje de degradación de 30,82 con un error de +/- 4%. El error estimado está vinculado con las posibles fuentes de error sistemáticas y no sistemáticas dentro del caso estudiado.

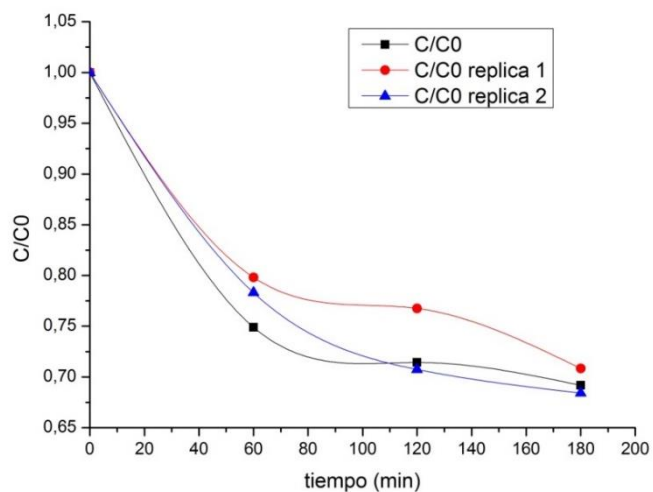


Figura 8. Réplicas del experimento número 4 (30 ppm y 4 gpm).

3.3.1. Análisis estadístico del diseño experimental

Los datos experimentales se estudiaron estadísticamente usando el software STATGRAPHICS Centurión y la ecuación del modelo con un coeficiente de correlación de 82,64 % se presenta a continuación:

$$D = 25,8014 - 0,445 \cdot C + 7,31667 \cdot Q + 0,00204167 \cdot C^2 + 0,0075 \cdot C \cdot Q + 1,07083 \cdot Q^2$$

Ecuación 1.

Dónde: D es el porcentaje de degradación, C es la concentración del surfactante y Q es el caudal.

Se realizó el análisis ANOVA proporcionando la variabilidad del porcentaje de degradación de surfactante en piezas separadas para cada uno de los efectos y la determinación de la significancia. Cabe aclarar, que valores p menores a 0,05 son significativos, ver Tabla 3.

Tabla 3. Resultados del análisis ANOVA.

Fuente	Suma de Cuadrados	Valor-P
A:Concentración de surfactante	106,682	0,0553
B:Caudal	18,375	0,2945
AA	1,33389	0,7553
AB	0,36	0,8705
BB	36,6939	0,1713

Debido a que ningún factor del modelo matemático es significativo, se realizó un ajuste al modelo descartando los factores de la interacción caudal-caudal y caudal-concentración inicial, ya que afectan poco a la variable de respuesta dado a que sus coeficientes en la ecuación del modelo son los menores.

Del ajuste del modelo se obtuvo la ecuación 2 con un coeficiente de correlación de 81,79%.

$$D = 19,7417 - 0,210833 * C + 7,69167 * Q - 1,07083 * Q^2 \quad \text{Ecuación 2.}$$

El análisis ANOVA del modelo ajustado determinó que el factor más significativo en la variable de respuesta fue la concentración inicial de ENORDET O242, ver Tabla 4.

Tabla 4. Resultados del análisis ANOVA ajustado.

Fuente	Suma de Cuadrados	Valor-P
A:Concentración de surfactante	106,682	0,0120
B:Caudal	18,375	0,1712
BB	36,6939	0,0737

Lo anterior se observa con el diagrama de Pareto estandarizado donde se aprecia como el efecto más significativo pasa la recta, mientras que los menos significativos se sitúan antes, ver Anexo I.

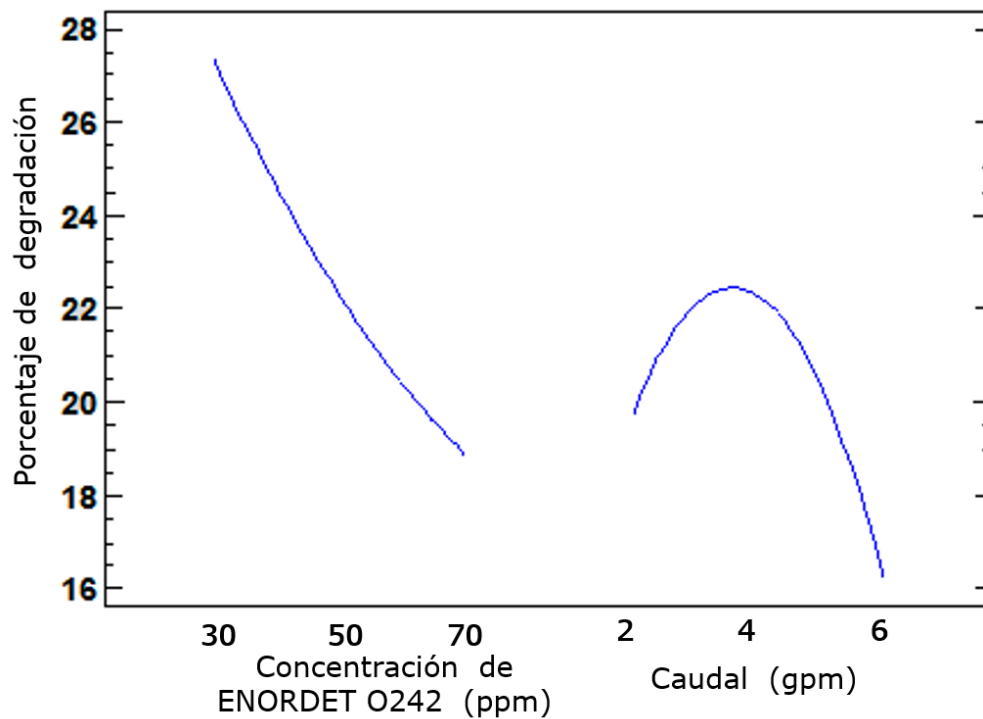


Figura 9. Efectos principales para el porcentaje de degradación

La significancia de la concentración inicial del ENORDET O242 sobre la variable de respuesta se puede asociar a que la película de S-TiO₂ siempre estuvo

expuesta a radiación constante, por lo cual siempre se favorece la reacción fotocatalítica.

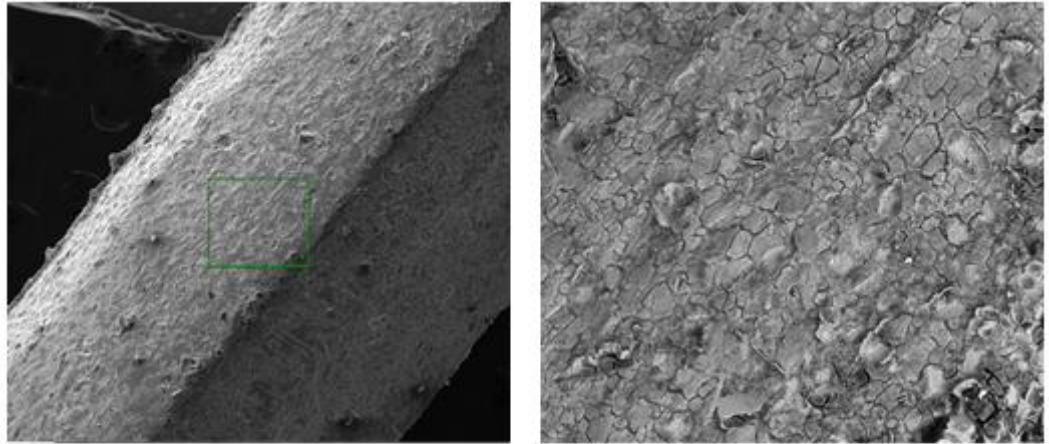
Cuando se trabajó a menores concentraciones se obtuvo mayor porcentaje de degradación dado que la molécula del ENORDET O242 es muy grande y ocupa todos los sitios activos disponibles, a medida que se aumenta la concentración del contaminante no hay sitios activos disponibles por lo cual el porcentaje de degradación decrece.

La poca significancia del caudal posiblemente se atribuye a los valores usados tan cercanos entre sí, debido a la presencia de efectos combinados de transferencia de masa como la difusión y la reacción.

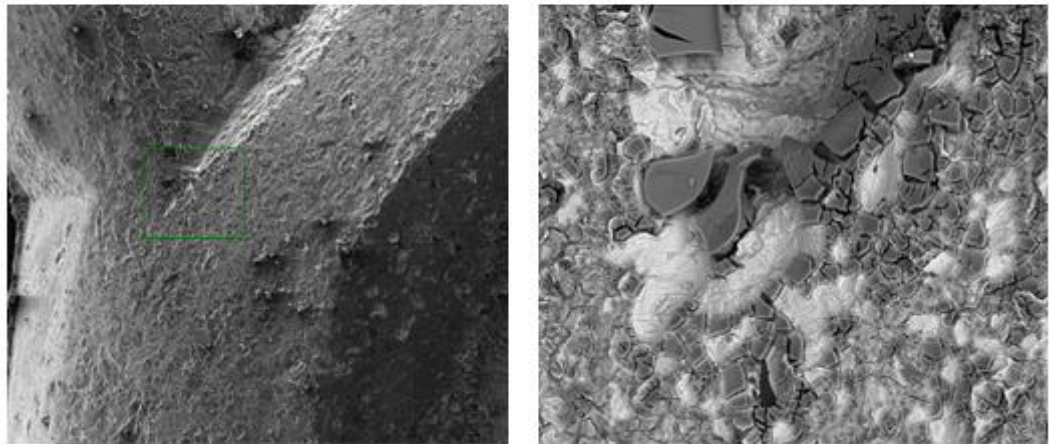
3.4. Caracterización de películas de S-TiO₂

3.4.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

En la Figura 10 se observa que la homogeneidad de las películas de S-TiO₂ varía dependiendo del lugar de la malla analizado. Por ejemplo, la Figura 10.a. muestra la micrografía de una diagonal de la malla y permite observar un recubrimiento homogéneo a diferencia de lo observado en un nodo de la malla (Figura 10.b) donde la película es menos homogénea y menos gruesa (cambio de tonalidades) por el desprendimiento del material soportado a causa de la evaporación de solventes durante la calcinación y a la forma cóncava del nodo.



a) Película de S-TiO₂ de una diagonal de la malla a 200x y 2000x



b) Película de S-TiO₂ de un nodo de la malla a 200x y 2000x

Figura 10. Micrografías SEM de las películas de S-TiO₂ en (a) una diagonal y (b) un nodo.

Los espesores de las películas sintetizadas están dentro del orden de los 3-6 μm y están determinados por las heterogeneidades presentes en el soporte usado, ver Figura 11. Además, se determinó que las películas son compactas.

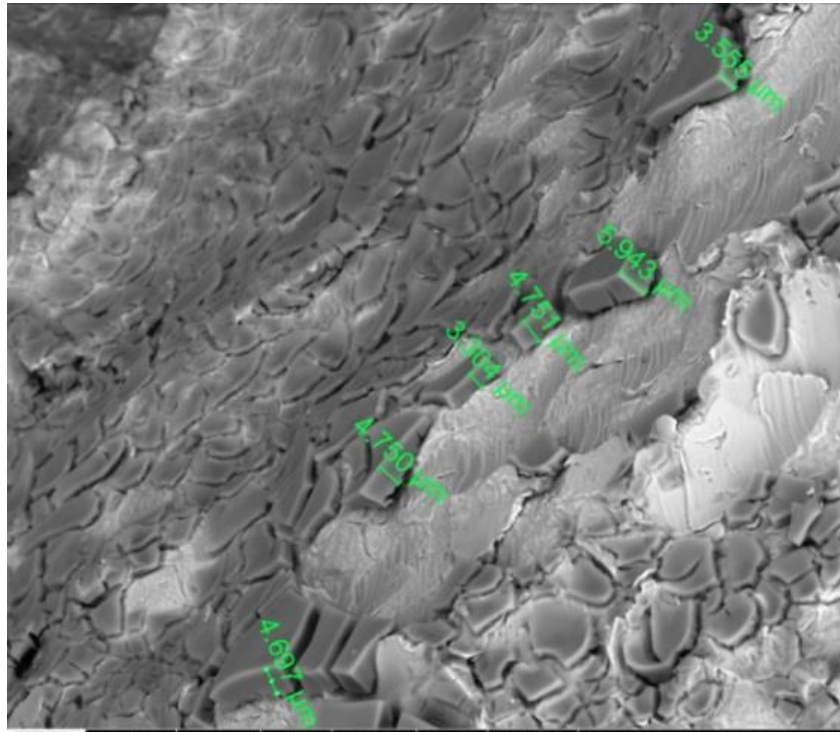


Figura 11. Micrografía SEM de películas de S-TiO₂ con espesores entre 3-6 μm a 2000x y 40 μm.

Por otro lado, las micrografías SEM permitieron identificar dos zonas con diferentes tonalidades. En la Figura 12.a se muestra el análisis por espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS) de la zona oscura y se asocia a los recubrimientos de S-TiO₂ debido a la intensidad de los picos correspondientes al Ti, O y S. La tonalidad más clara está relacionada a la malla de acero inoxidable AISI 304 dada la presencia en mayor proporción de los elementos químicos propios del soporte (Fe, Ni, C, Cr, Mn) y de trazas de Si provenientes del pretratamiento *sandblasting* como se observa en la Figura 12.b. Sin embargo se evidenció la presencia de Ti y O en menor proporción lo que podría estar asociado a un recubrimiento delgado de S-TiO₂.

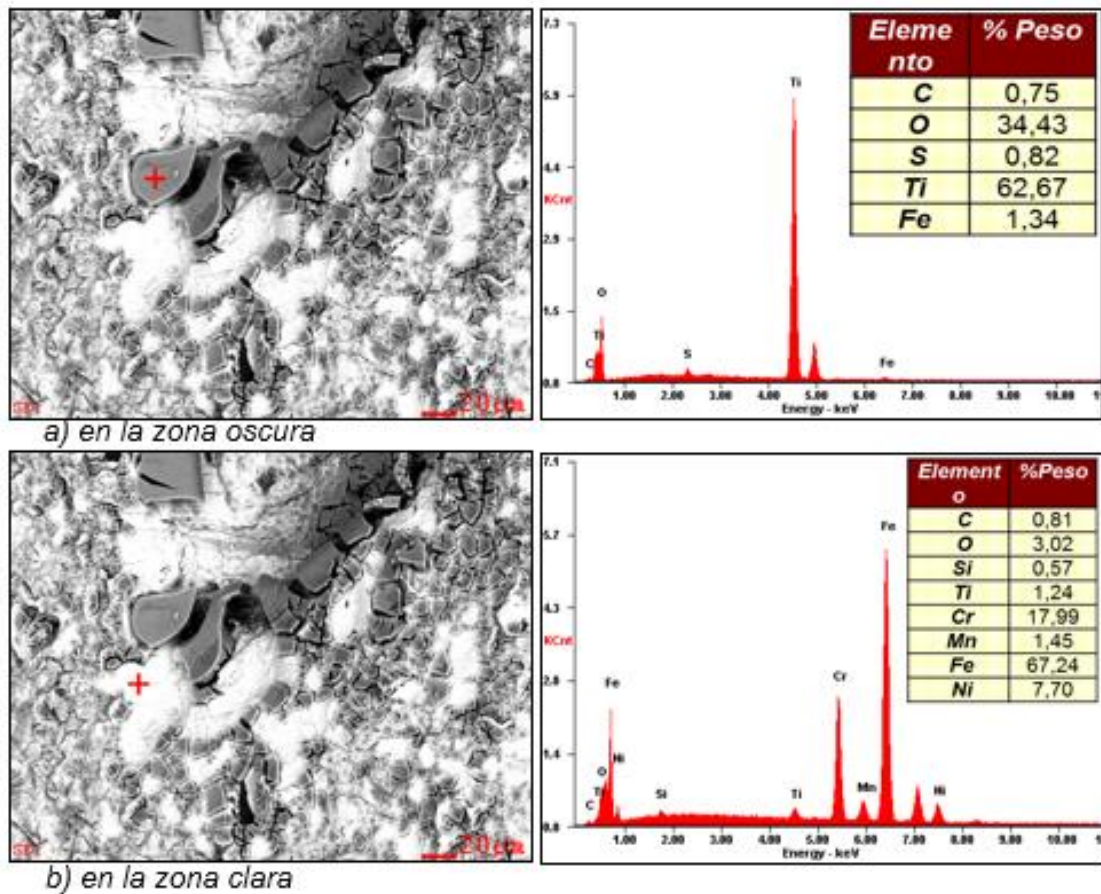


Figura 12. Espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS) de la película de S-TiO₂ a) en zona oscura y b) en la zona clara

3.4.2. Difracción de rayos X (XRD)

La fase cristalina del fotocatalizador soportado no fue posible determinar mediante análisis por haz rasante dada la geometría irregular del soporte. Finalmente, el sol precursor de S-TiO₂ se llevó a polvos y se analizaron. La intensidad de los picos obtenidos en $2\theta = 25,3^\circ$, son característicos de la fase cristalina anatasa reportados en la literatura. Además, no se observó presencia de rutilo [40-41], ver Figura 13.

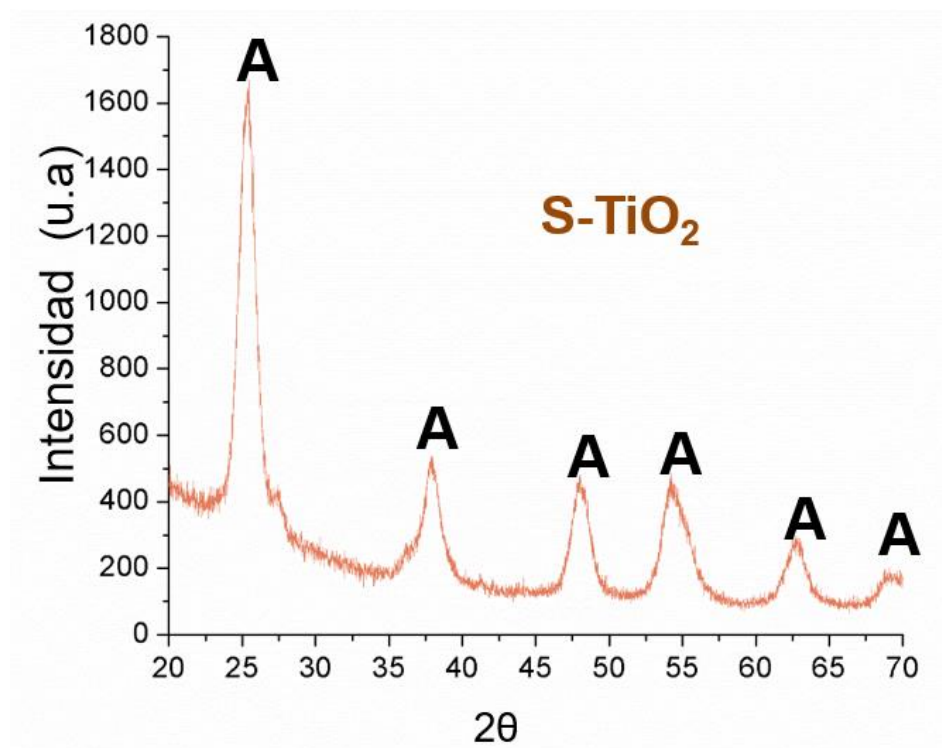


Figura 13. Patrones de difracción XRD para polvos de S-TiO₂

3.4.3. Espectroscopia UV-VIS de reflectancia difusa (DRS)

Para poder determinar el *band gap* del material sintetizado fue necesario obtener polvos puesto que incidir el haz sobre la superficie de la malla se dificultó por la geometría seleccionada en el material de soporte. Los valores del *band gap* para el TiO₂ y el S-TiO₂ fueron 3,2 y 3,0 eV respectivamente. Un comportamiento semejante obtuvo *Liu et al.*, [53] que al dopar con azufre disminuyeron el *band gap* del TiO₂ de 3,15 eV a 2,83 eV. Cabe aclarar que para la obtención del polvo se utilizó el mismo tratamiento térmico usado en la preparación de los recubrimientos.

CONCLUSIONES

La estabilidad de las películas obtenidas a partir de un sol precursor de S-TiO₂ fue mejorada usando la relación volumétrica AcAc/Alcóxido 1:5 y un tiempo de añejamiento de 16-20 días.

El uso de la malla expandida de acero inoxidable AISI 304 demostró un menor porcentaje de pérdida de S-TiO₂ soportado en comparación a las mallas tejidas. Por tanto se propuso como material de soporte para las pruebas realizadas en el fotorreactor tubular.

El mayor porcentaje de degradación de surfactante aniónico ENORDET O242 usando un fotorreactor tubular semicontinuo y luz visible se obtuvo a las siguientes condiciones de operación: 4 gpm y 30 ppm del surfactante como consecuencia de la adecuada interacción entre la radiación, la película y la molécula contaminante.

RECOMENDACIONES

Aunque el método *dip-coating* permite obtener películas estables y homogéneas, se dificulta su uso para el recubrimiento de soportes a gran escala. Por lo tanto, se recomienda estudiar nuevos métodos físicos de deposición.

El máximo caudal evaluado dependió de la potencia de las bombas y limitó el intervalo de operación. Por lo cual, es conveniente realizar estudios de fotodegradación usando caudales mayores con el fin de evaluar su efecto sobre la degradación de contaminantes.

El uso de la titulación potenciométrica se propone como método de seguimiento de la concentración de surfactantes debido al complejo procedimiento en el método de Sustancias Activas al Azul de Metileno.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Paul, C., Kamiar, M., Maziar, R., and Mehdi, R, (2012) The Differential Effects of Oil Demand and Supply Shocks on the Global Economy. International Monetary Fund, 253, 1-41.
- [2] Pathma, J., Jun, L., Gayani, W., Upali, P., Gary, A, (2015) A novel class of large-hydrophobe tristyrilphenol (TSP) alkoxy sulfate surfactants for chemical enhanced oil recovery. Journal of Petroleum Science and Engineering, 128, 73-85.
- [3] Komaiko, J., McClements, D, (2014) Optimization of isothermal low-energy nanoemulsion formation: Hydrocarbon oil, non-ionic surfactant, and water systems. J Colloid Interface Sci, 425, 59-66.
- [4] Stefan, I., Yongfu, W., Patrick, S., Yongchun, T., William, A., Goddard, L, (2010) New surfactant classes for enhanced oil recovery and their tertiary oil recovery potential. Journal Journal of Petroleum Science and Engineering, 71, 23-29.
- [5] Kim, J., Jung, J., Kang, Y, (2006) Absorption performance enhancement by nanoparticles and chemical surfactants in binary nanofluids. International Journal of Refrigeration, 30, 50-57.
- [6] Arvind, M., Pradeep, K, (2009) Fate of linear alkylbenzene sulfonates in the environment: A review. International Biodeterioration & Biodegradation, 63, 981-987.
- [7] Sánchez., M. Martínez, M., Rodelas, M., Pozo, C, (2007) Efectos Biológicos de los Sulfonatos de Alquibenceno Lineales (LAS) en Suelo Agrícola: Biotransformacion y Estudios de Biodiversidad. Tesis Doctoral. Universidad de Granada. Granada.
- [8] Abass, O, (2014) Review of ASP EOR (alkaline surfactant polymer enhanced oil recovery) technology in the petroleum industry: Prospects and challenges. Energy, 77, 963-982.

- [9] Salatiel, S., Klauck, C., Siqueira, M., Bernardes, A, (2015) Degradation of the commercial surfactant nonylphenoethoxylate by advanced oxidation processes. *Journal of Hazardous Materials*, 282, 241-248.
- [10] Garcés, L., Mejia, E., Santamaria, J, (2012) La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. *Revista Lasallista de Investigación*, 1, 83-92.
- [11] Wenny I, Soetaredjo, F., Ayucitra, A, (2014) Understanding the Relationship between Organic Structure and Mineralization Rate of TiO₂-mediated Photocatalysis. *Procedia Chemistry*, 9, 131-138.
- [12] Pirila, N., Martikainen, M., Ainassaari, K., Kuokkanen, T., Keiski, R, (2011) Removal of aqueous As(III) and As(V) by hydrous titanium dioxide. *Journal of Colloid and Interface Science*, 353, 257-262.
- [13] Rodríguez, J., Candal, R., Solís, J., Estrada, W., Blesa, M, . (2009) El Fotocatalizador: Síntesis Propiedades y Limitaciones. *Solar Safe Water*, 1, 135-152
- [14] Marin, J., Navio, J., Rios, L., Restrepo, G, (2008) Soporte de Nuevas Películas de TiO₂ y TiO₂/SiO₂ sobre Gránulos de Poliéster para Aplicación en Fotocatalisis. *Información Tecnológica*, 19, 9-20.
- [15] Porras, C., Terán, A., Becerra, O., Yoshida, M., Rojas, M., García, M., Aguilar, A, (2015) Low-temperature synthesis and characterization of anatase TiO₂ nanoparticles by an acid assisted sol–gel method. *Journal of Alloys and Compounds*, 647, 627-635.
- [16] Ochoa, Y., Ortegón, Y., Vargas, M., Rodríguez, J, (2009) Síntesis de TiO₂, Fase Anatasa, Por el Método Pechini, *Revista Latinoamericana de Metalúrgica y Materiales*, 3, 931-937.

- [17] Zanella, R, (2012) Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño. *Mundo Nano*, 5, 69-81
- [18] Perumal, S., Gnana, C., Monicanda, K., Ananthakumar, S, (2014) Synthesis and Charecterization Studies of Nano TiO₂ Prepared Via Sol-Gel Method. *International Journal of Research in Engineering and Technology*, 3, 651-657.
- [19] Carballo, L., Galindo, H, (2001) Estudio de los Procesos Sol-gel para la Obtención de un Aglutinante Apropriado para el Peletizado de Alúmina. *Revista Ingeniería e Investigación*, 48, 57-63.
- [20] Shan, A., Mohd, T., Rashid, S, (2010) Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review. *Applied Catalysis A: General*, 389, 1-8.
- [21] Bessegato, G., Cardoso, J., Silva, B., Boldrin, M, (2015) Combination of photoelectrocatalysis and ozonation: A novel and powerful approach applied in Acid Yellow 1 mineralization. *Applied Catalysis B: Environmental*, 180, 161-168.
- [22] Mora, L., Sanabria, J, (2007) Desinfección de Agua con Procesos Fotocatalíticos: Estado del Arte y Perspectivas. *Revista Ion*, 20, 37-43.
- [23] Yasmina, M., Mourad, K., Mohammed, S, (2014) Treatment Heterogeneous Photocatalysis; Factors Influencing the Photocatalytic Degradation by TiO₂. *Energy Procedia*, 50, 559-566.
- [24] Jaramillo, C., Toborda, G, (2006) La Fotocatálisis: Aspectos Fundamentales Para una Buena Remoción de Contaminantes. *Revista Universidad de Caldas*, 1, 71-88.
- [25] Candal, R., Bilmes, S., Blesa, M, (2001) Semiconductores con Actividad Fotocatalítica. *CYTED*, 79-101.

- [26] Egerton, T, (2011) Does Photoelectrocatalysis By TiO_2 Work. *Journal Chemical Technology and Biotechnology*, 86, 1024-1031.
- [27] Alcántara, A., Mirasol, J, (2008) Catalizadores Para la Protección del Medio Ambiente. *Universidad Internacional de Andalucía*, 65-77.
- [28] Ahmed, S., Rasul, M., Brown, R., Hashib, M, (2011) Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review". *J. Environ Manag*, 92, 311-330.
- [29] Fernandez, P., Blanco, J., Sichel, C., Malato, S, (2005) Water disinfection by solar photocatalysis using compound parabolic collectors. *Catalysis Today*, 101, 345-352.
- [30] Esquivel, K., Nava, R., Mendez, A., Vega, M., Acuña, O., Escobar, L., Peralta, J., Pawelec, B., Fieroo, J, (2013) Microwave-assisted synthesis of (S)Fe/ TiO_2 systems: Effects of synthesis conditions and dopant concentration on photoactivity. *Applied Catalysis B: Environmental*, 140-141, 213-224.
- [31] García, D, (2009) Desarrollo de Cerámicos Nanoestructurados De TiO_2 Dopados Con Pd y Pt por Sol-Gel y su Evaluación Fotocatalítica en la Degradación de 4-Clorofenol. Tesis de maestria. Instituto politécnico Nacional. Altamira, Tamaulipas.
- [32] Candal, R., Rodríguez, J., Colon, G., Gelover, S., Vigil, E., Jimenez, A., Blesa, M, (2009) Materiales Para Fotocatálisis y Electrofotocatálisis. *Surface and colloid science*, 128, 303-308.
- [33] Lopez, A, (2007) Comportamiento frente a corrosión y desgaste de recubrimientos de sílice sol-gel sobre material compuesto a Al-SiC. Tesis Doctoral. Universidad Rey Juan Carlos. Móstoles.

- [34] Guzenda, A., Pietrzyk, B., Szymanowski, H., Gazicki, M., Jakubowski, W, (2013) Photocatalytic activity of thin TiO₂ films deposited using sol-gel and plasma enhanced chemical vapor deposition methods. *Ceramics International*, 39, 2787-2794.
- [35] Del Rio, L., Marbán, G, (2012) Stainless steel wire mesh-supported potassium-doped cobalt oxide catalysts for the catalytic decomposition of nitrous oxide. *Applied catalysis B: environmental*, 126, 39-46.
- [36] Ballari, M., Brandi, R., Alfano, O., Casano, A, (2008) Mass transfer limitations in photocatalytic reactors employing titanium dioxide suspensions I. Concentration profiles in the bulk. *Chemical Engineering Journal*, 136, 50-65.
- [37] Wang, J., Li, T., Zhou, M., Li, X., Yu., J, (2015) Characterization of hydrodynamics and mass transfer in two types of tubular electrochemical reactors. *Electrochimica Acta*, 173, 698-704.
- [38] Garcia, S, (2014) 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. Tesis de maestría, Universidad Industrial de Santander, Bucaramana.
- [39] Castellanos, E, (2015) Estudio Electroquímico De Las Propiedades Fotoelectrocatalíticas Bajo Luz Visible De Películas De Óxido De Titanio Dopado Con Nitrógeno Y Flúor En La Oxidación De Cianuro. Tesis de maestría, Universidad Industrial de Santander, Bucaramana.
- [40] Cardozo-Gualdrón, J.C, (2015) Evaluación de la estabilidad y fotoactividad de recubrimientos de S-TiO₂ soportados sobre mallas metálicas para el tratamiento de aguas de producción de petróleo en un reactor tubular utilizando luz visible. Trabajo de investigación Maestría. Universidad Industrial de Santander, Bucaramana.

- [41] Espinosa, S., Monsalve, M, (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. Trabajo de investigación Pregrado. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga.
- [42] Jaramillo, M, (2014) Estudio de factibilidad de un proceso fotoelectroquímico para la producción de hidrogeno a partir del agua asociada a la producción de petróleo [recurso electrónico. Trabajo de investigación Maestría. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga.
- [43] BIRD, Byron., STEWART, Warrent., LIGHTFOOT, Edwin. Fenómenos de transporte en ingeniería química. Segunda edición, (2006) cap. 17.
- [44] Standard Methodos: For the examination of water and wastewater, edición 18, Whashington DC, 1992. 8 p. (APHA method 5540).
- [45] Standard Test Methodos: For separation of active ingredient from surfactant and syndet compositions, ASTM International, 2009. (ASTM D258-89).
- [46] Guzmán, A., Fernández, A., Franco, Y., Bautista, J., Rodríguez, J, (2007) Estudio de las reacciones de hidrólisis y condensación del titanio en presencia de acetilacetona, Revista Académica Colombiana de Ciencia, 31, 529-536.
- [47] Ibrahim, N., AL-Shomar, S., Ahmad, S, (2013) Effect of aging time on the optical, structural and photoluminescenceproperties of nanocrystalline ZnO films prepared by a sol–gel method. Applied Surface Science, 283, 599-602.
- [48] Bestetti, M., Saccoa, D., Brunellaa, M., Franza, S., Amadellib, R., Samiolob, L, (2010) Photocatalytic degradation activity of titanium dioxide sol–gel coatings on stainless steel wire meshes. Materials Chemistry and Physics, 124, 1225-1231.

[49] Saien, J., Nejati, H, (2007) Enhanced photocatalytic degradation of pollutants in petroleum refinery wastewater under mild conditions. *Journal of Hazardous Materials*, 148, 491-495.

[50] Pineda, C., A. Jiménez, A., Silva, S., Salgado, I., Pérez, C, (2013) Enhanced mineralization of atrazine by means of photodegradation processes using solar energy at pilot plant scale. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 272, 21-27.

[51] Tantisa, L., Bousiakoub, L., Frontistis, Z., Mantzavinosa, D., Konstantinoud, I., Antonopouloud, M., Karikase, G, (2015) Panagiotis Lianos, Photocatalytic and photoelectrocatalytic degradation of the drug omeprazole on nanocrystalline titania films in alkaline media: Effect of applied electrical bias on degradation and transformation products, *Journal of Hazardous Materials*, 294, 57-63.

[52] López, S., GilPavas, E., Gómez, M., Dobrosz, I, (2014) Foto-Degradación de Fenol sobre Catalizadores de TiO₂ y Mo/TiO₂. La Metodología de Superficie de Respuesta como Herramienta de Optimización, *Información Tecnológica*, 25, 3-12.

[53] Wanga, Z., Liua, X., Li, W., Wanga, H., Li, H, (2014) Enhancing the photocatalytic degradation of salicylic acid by using molecular imprinted S-doped TiO₂ under simulated solar light. *Ceramics International*, 40, 8863–8867.

BIBLIOGRAFIA

Bessegato, G., Cardoso, J., Silva, B., Boldrin, M, (2015) Combination of photoelectrocatalysis and ozonation: A novel and powerful approach applied in Acid Yellow 1 mineralization. *Applied Catalysis B: Environmental*, 180, 161-168.

Bestetti, M., Saccoa, D., Brunellaa, M., Franza, S., Amadellib, R., Samiolob, L, (2010) Photocatalytic degradation activity of titanium dioxide sol-gel coatings on stainless steel wire meshes. *Materials Chemistry and Physics*, 124, 1225-1231.

Cardozo-Gualdrón, J.C, (2015) Evaluación de la estabilidad y fotoactividad de recubrimientos de S-TiO₂ soportados sobre mallas metálicas para el tratamiento de aguas de producción de petróleo en un reactor tubular utilizando luz visible. Trabajo de investigación Maestría. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga.

Castellanos, E, (2015) Estudio Electroquímico De Las Propiedades Foelectrocatalíticas Bajo Luz Visible De Películas De Óxido De Titanio Dopado Con Nitrógeno Y Flúor En La Oxidación De Cianuro. Tesis de maestría, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanaga.

Garcia, S, (2014) Estudio De La Factibilidad De Un Proceso Foelectroquímico Para La Reduccion De Mercurio Y La Oxidacion De Cianuro En Efluentes Provenientes De La Minería Del Oro. Tesis de maestría, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanaga.

Fernandez, P., Blanco, J., Sichel, C., Malato, S, (2005) Water disinfection by solar photocatalysis using compound parabolic collectors. *Catalysis Today*, 101, 345-352.

Ibrahim, N., AL-Shomar, S., Ahmad, S, (2013) Effect of aging time on the optical, structural and photoluminescence properties of nanocrystalline ZnO films prepared by a sol-gel method. *Applied Surface Science*, 283, 599-602.

López, S., GilPavas, E., Gómez, M., Dobrosz, I, (2014) Foto-Degradación de Fenol sobre Catalizadores de TiO₂ y Mo/TiO₂. La Metodología de Superficie de Respuesta como Herramienta de Optimización, Información Tecnológica, 25, 3-12.

Pathma, J., Jun, L., Gayani, W., Upali, P., Gary, A, (2015) A novel class of large-hydrophobe tristyrylphenol (TSP) alkoxy sulfate surfactants for chemical enhanced oil recovery. Journal of Petroleum Science and Engineering, 128, 73-85.

Rodríguez, J., Candal, R., Solís, J., Estrada, W., Blesa, M, (2009) El Fotocatalizador: Síntesis Propiedades y Limitaciones. Solar Safe Water, 1, 135-152.

Saien, J., Nejati, H, (2007) Enhanced photocatalytic degradation of pollutants in petroleum refinery wastewater under mild conditions. Journal of Hazardous Materials, 148, 491-495.

Salatiel, S., Klauck, C., Siqueira, M., Bernardes, A, (2015) Degradation of the commercial surfactant nonylphenoethoxylate by advanced oxidation processes. Journal of Hazardous Materials, 282, 241-248.

Tantisa, L., Bousiakoub, L., Frontistis, Z., Mantzavinosa, D., Konstantinoud, I., Antonopouloud, M., Karikase, G, . (2015) Panagiotis Lianosa, Photocatalytic and photoelectrocatalytic degradation of the drug omeprazole on nanocrystalline titania films in alkaline media: Effect of applied electrical bias on degradation and transformation products, Journal of Hazardous Materials, 294, 57-63.

Wanga, Z., Liua, X., Li, W., Wanga, H., Li, H. (2014). Enhancing the photocatalytic degradation of salicylic acid by using molecular imprinted S-doped TiO₂ under simulated solar light. Ceramics International, 40, 8863–8867.

ANEXOS

Anexo A

MALLAS DE ACERO INOXIDABLE AISI 304.

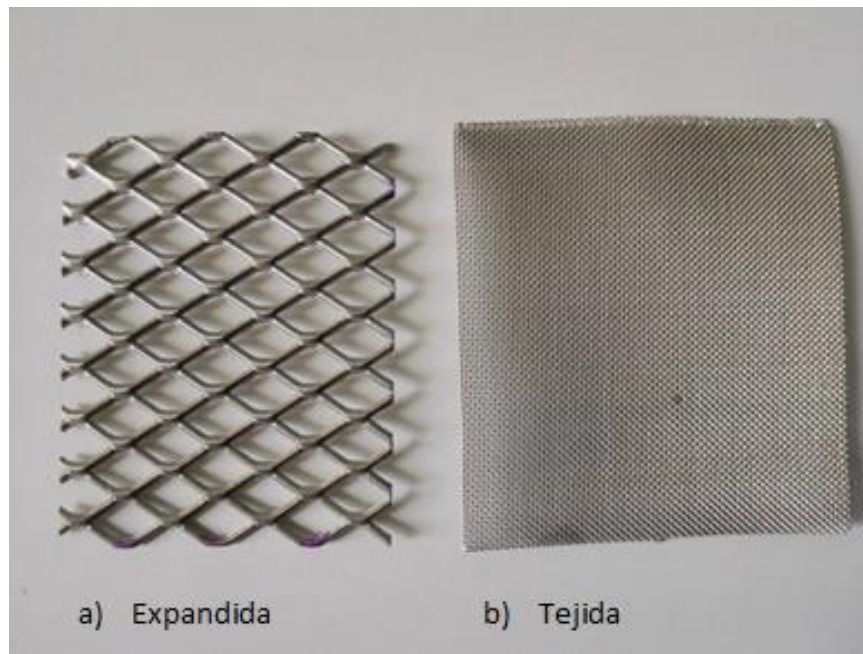


Figura A. 1. Geometrías de las mallas de acero inoxidable AISI 304 evaluadas

Anexo B

CURVA DE TIEMPO PARA LA DEGRADACIÓN DE ENORDET O242 EN UN FOTORREACTOR TUBULAR CON S-TIO₂ SOPORTADO SOBRE MALLAS DE ACERO INOXIDABLE AISI 304.

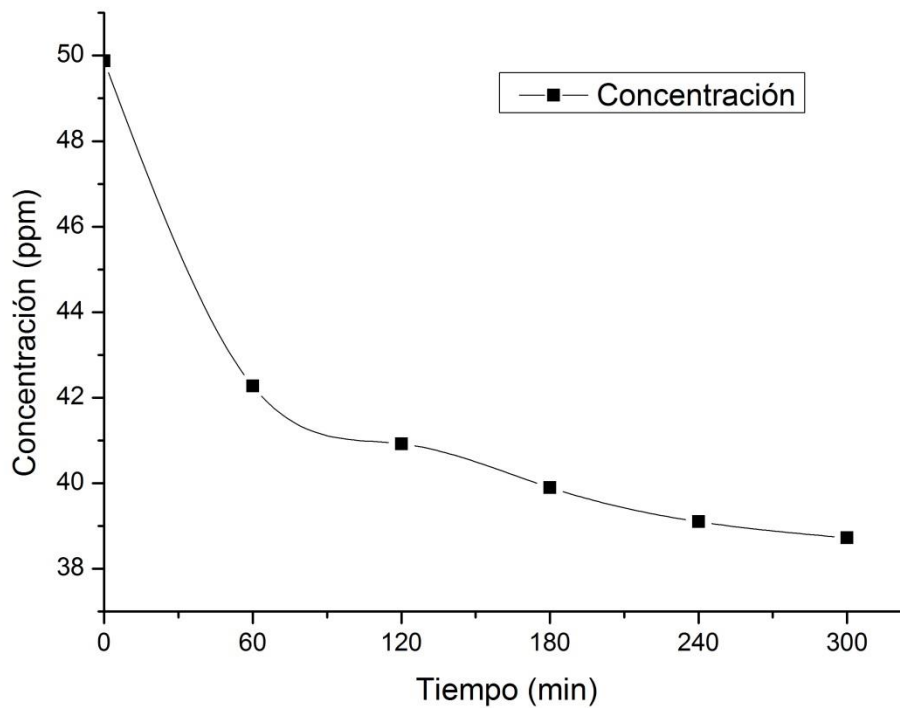


Figura B. 1. Curva de tiempo para la degradación de ENORDET O242

Anexo C

DISEÑO DE EXPERIMENTOS

Tabla C. 1. Niveles y variables del diseño experimental.

Factores	Nivel Bajo (-1)	Nivel Medio (0)	Nivel Alto (1)
Caudal [gpm]	2	4	6
Concentración de surfactante [ppm]	30	50	70

Tabla C. 2. Matriz de diseño experimental en el orden realizado.

Matriz de experimentos			
Experimento	No. Aleatorio	Caudal	Concentración de ENORDET O242
5	0,942	0	0
7	0,940	-1	-1
6	0,931	0	1
4	0,891	0	-1
2	0,843	1	0
1	0,839	1	-1
8	0,422	-1	0
9	0,200	-1	1
3	0,198	1	1

Anexo D

PLANOS DE CABEZALES DEL FOTORREACTOR.

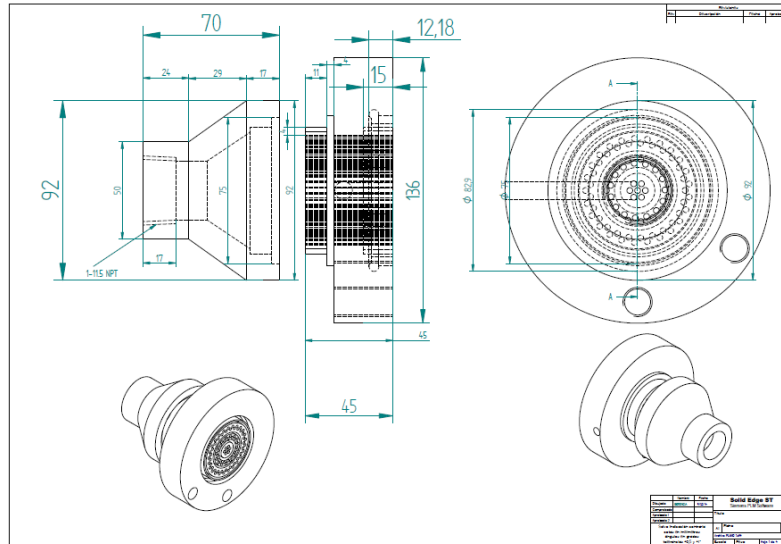


Figura D. 1. Cabezal de entrada de caudal en el fotorreactor. Fuente: ING & MAQUINAS

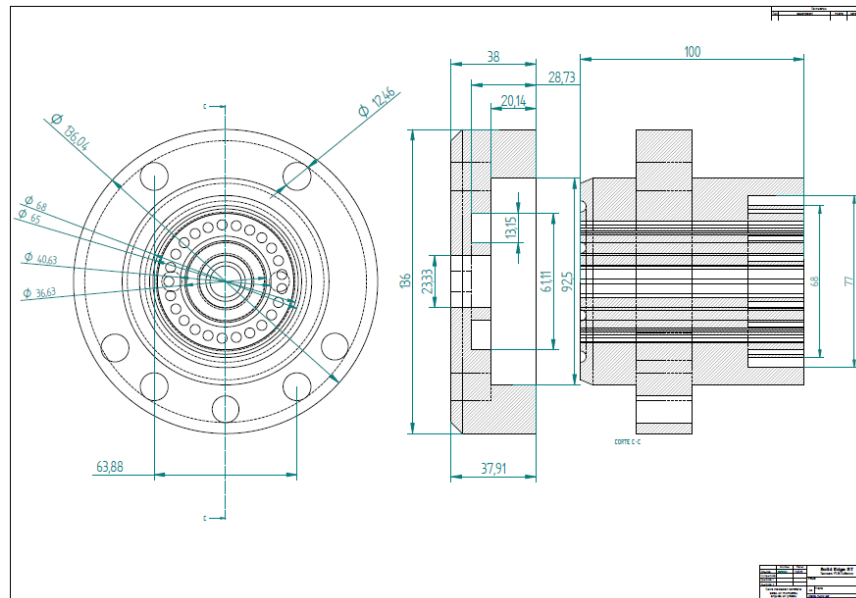


Figura D. 2. Cabezal de salida de caudal en el fotorreactor. Fuente: ING & MAQUINAS

Anexo E

MONTAJE FINAL DEL FOTORREACTOR TUBULAR.

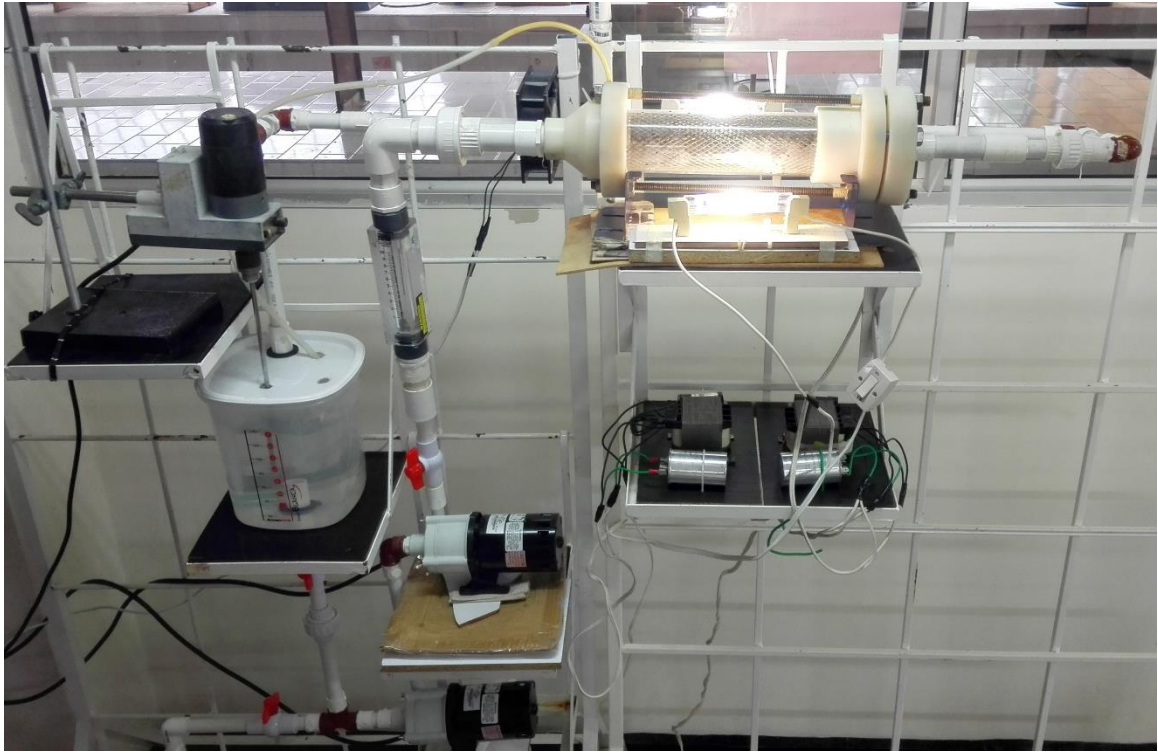


Figura E. 1. Montaje final

Anexo F

CÁLCULOS DE LA PRESIÓN DENTRO DEL FOTORREACTOR TUBULAR.

El cálculo de la presión máxima soportada en el fotorreactor se halló por medio de la ecuación F.1:

$$P = \frac{\delta * 20 * \frac{R}{S}}{D_{ext} - \delta} \quad \text{F.1}$$

Dónde:

δ = espesor de la pared (3,2 mm)

$\frac{R}{S}$ = carga admitida según la norma DIN en 1595, este valor es de $7 \frac{N}{mm^2}$

p = presión dentro del tubo

D_{ext} = diámetro exterior del tubo (75 mm)

$$P = \frac{3,2 * 20 * 7}{75 - 3,2} = \mathbf{6,24 atm}$$

Cálculo de la Presión en el fotorreactor utilizando la ecuación F.2:

$$P = P_{atm} + (\rho * g * h) \quad \text{F.2}$$

$$P = 101325 Pa + (1000 \frac{Kg}{m^3} * 9,8 \frac{m}{s^2} * 0,3 m)$$

$$p = 104265 Pa = 1,3 atm$$

Anexo G

CÁLCULO DEL ÁREA DE LA MALLA DE ACERO INOXIDABLE AISI 304, LA CANTIDAD DE S-TiO₂ SOPORTADO Y EL % DE DEGRADACIÓN.

Suposiciones: una malla 3x3 cm contiene 15 rombos; cada diagonal de los rombos se asemeja a una geometría cilíndrica, es decir, cada rombo está compuesto por 4 cilindros de diámetro 1 mm y altura 5 mm.

Área de uno de los cilindros = $\pi d h$ (d: diámetro; h: altura); la base no se tiene en cuenta porque los rombos comparten esa zona, nodos.

$A = \pi(1\text{mm})(5\text{mm}) = 15,7 \text{ mm}^2$ para un diagonal; se multiplica por 4 para hallar el área de un rombo.

$A = 15,7 \text{ mm}^2 \times 4 = 62,8 \text{ mm}^2$ para un rombo; se multiplica por 15 para hallar el área comprendida en una sección de 3x3 cm de malla.

$A = 62,8 \text{ mm}^2 \times 15 = 942 \text{ mm}^2$ para una malla de dimensiones de 3x3 cm; como se usaron ocho mallas se multiplica por 8.

$$A = 942 \text{ mm}^2 \times 8 = \mathbf{7536 \text{ mm}^2 = 75,36 \text{ cm}^2}$$

Por otro lado se determinó la relación S-TiO₂ soportado/área geométrica de malla para soportar:

$$\text{Relación S-TiO}_2 \text{ soportado/área efectiva de malla} = 54,5\text{mg} / 75,36 \text{ cm}^2$$

Relación S-TiO₂ soportado/área efectiva de malla = **0,723 mg / cm²**. La anterior relación se usó para una reacción con un volumen de 45 ml de solución naranja.

Tabla G. 1. Porcentaje de degradación en las diferentes relaciones peso soportado S-TiO₂/ Área geométrica.

Número de mallas	Área (cm²)	Peso de S-TiO₂ soportado (mg)	% de Degradación
1	9,42	5,8	
2	18,84	12,7	0,8
4	37,68	24,8	5,8
8	75,36	54,5	17
8 tejidas	**	42,6	21

** El cálculo del área de la malla tejida se dificulta por la configuración geométrica que presenta.

Anexo H

ESTABILIDAD DE PELÍCULAS DE S-TIO₂ SOBRE MALLAS TEJIDAS Y EXPANDIDAS DE ACERO INOXIDABLE AISI 304

Tabla H. 1. Mallas tejidas de acero inoxidable AISI 304.

Número	Peso malla	Peso soportado	Peso perdido después 1 rxn (g)	Peso perdido después 2 rxn (g)	Peso perdido después 3 rxn (g)	Promedio de peso perdido
1	1,3312	0,0065	0,0016	0,0004	0,0000	0,0007
2	1,3623	0,0075	0,0015	0,0003	0,0003	0,0007
3	1,3032	0,007	0,0020	0,0002	0,0001	0,0008
4	1,3308	0,0068	0,0012	0,0003	0,0000	0,0005
5	1,4252	0,0072	0,0026	0,0003	0,0001	0,0010
6	1,3669	0,0062	0,0014	0,0005	0,0000	0,0006
7	1,3826	0,0065	0,0022	0,0002	0,0001	0,0008
8	1,3679	0,0068	0,0018	0,0003	0,0001	0,0007
Promedio total peso perdido						0,001

Tabla H. 2. Mallas expandidas de acero inoxidable AISI 304.

Número	Peso malla	Peso soportado	Peso perdido después 1 rxn (g)	Peso perdido después 2 rxn (g)	Peso perdido después 3 rxn (g)	Promedio de peso perdido
1	2,3382	0,0052	0,0003	0,0004	0,0001	0,0003
2	2,3105	0,0058	0,0005	0,0008	0,0000	0,0004
3	2,3903	0,0051	0,0004	0,0006	0,0001	0,0004
4	2,4365	0,0055	0,0004	0,0006	0,0001	0,0004
5	2,3507	0,0058	0,0003	0,0004	0,0000	0,0002
6	2,3076	0,0056	0,0004	0,0005	0,0003	0,0004
7	2,3555	0,0057	0,0003	0,0005	0,0001	0,0003
8	2,3782	0,0059	0,0005	0,0005	0,0000	0,0003
Promedio total peso perdido						0,0003

Tabla H. 3. Porcentaje de pérdida de peso soportado de S-TiO₂ durante un ciclo de reacción de NM.

	Malla tejida	Malla expandida
Porcentaje de pérdida de peso por reacción	11	6

Anexo I

GRÁFICA DE PARETO PARA DEGRADACIÓN DE ENORDET O242 EN UN FOTORREACTOR TUBULAR CON S-TIO₂ SOPORTADO SOBRE MALLAS DE ACERO INOXIDABLE AISI 304 Y LUZ VISIBLE.

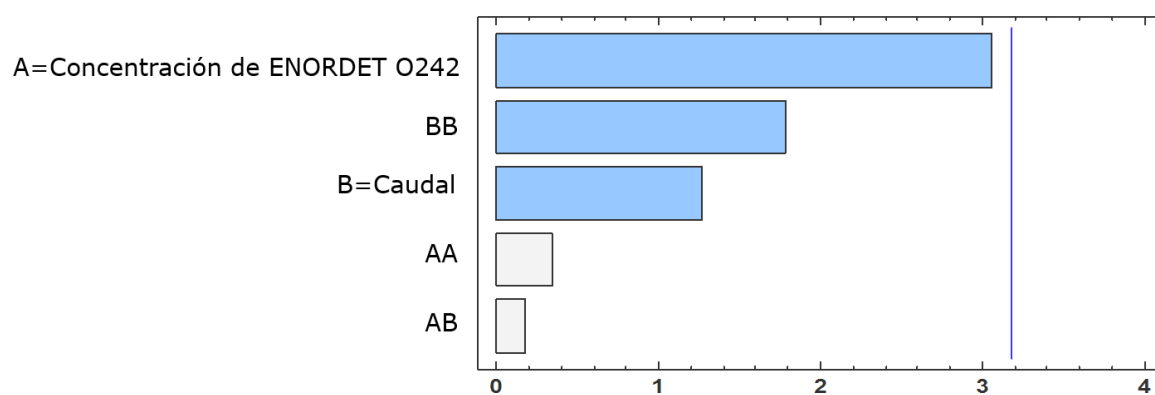


Figura I. 1. Diagrama de Pareto estandarizada para la degradación

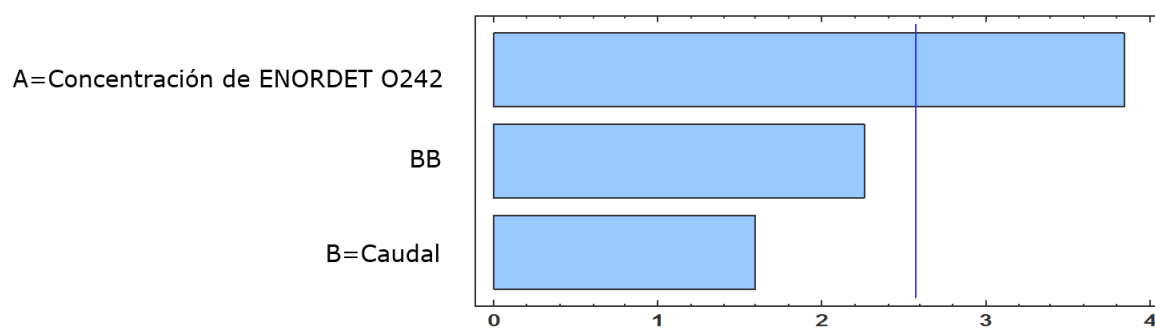


Figura I. 2. Diagrama de Pareto estandarizada ajustada para la degradación