



UNIVERSIDAD REGIONAL AMAZÓNICA IKIAM

Facultad de Ciencias de la Tierra y Agua

Carrera de Hidrología

**Degradación de contaminantes de preocupación
emergente mediante membranas fotocatalíticas**

Bryan Rafael Rosero Ortiz

Tena, marzo 2022

Napo, Ecuador

DECLARACIÓN DE DERECHO DE AUTOR, AUTENTICIDAD Y RESPONSABILIDAD

Tena, 05 de octubre de 2021

Yo, Bryan Rafael Rosero Ortiz con documento de identidad N° 1718421405, declaro que los resultados obtenidos en la investigación que presento en este documento final, previo a la obtención del título Ingeniería en Ciencias del Agua son absolutamente inéditos, originales, auténticos y personales.

En virtud de lo cual, el contenido, criterios, opiniones, resultados, análisis, interpretaciones, conclusiones, recomendaciones y todos los demás aspectos vertidos en la presente investigación son de mi autoría y de mi absoluta responsabilidad.

Por la favorable atención a la presente, suscribo de usted,

Atentamente,

Firma:



Bryan Rafael Rosero Ortiz

CERTIFICADO DE DIRECCIÓN DE TRABAJO DE INTEGRACIÓN CURRICULAR

Certifico que el trabajo de integración curricular titulado: “Degradación de contaminantes de preocupación emergente mediante membranas fotocatalíticas”, en la modalidad de: formato artículo original, fue realizado por: Bryan Rafael Rosero Ortiz, bajo mi dirección.

El mismo ha sido revisado en su totalidad y analizado por la herramienta de verificación de similitud de contenido; por lo tanto, cumple con los requisitos teóricos, científicos, técnicos, metodológicos y legales establecidos por la Universidad Regional Amazónica Ikiam, para su entrega y defensa.

Tena, 05 de octubre de 2021

Firma:

.....

Miguel Herrera Robledo, Ph.D.

Pasaporte: G39738569

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a Ikiam por darme la oportunidad de cumplir por permitirme cumplir con este rol fundamental en la sociedad como futuro profesional del país

A toda mi familia por ser el pilar fundamental en mi formación y crecimiento personal. A mis profesores por formar mi carácter y disciplina, herramientas que han sido fundamentales para acometer todos mis deberes como estudiante.

Finalmente, a todos los proyectos de los que he formado parte, los cuales me han brindado la experiencia para llevar mis logros y proposiciones de manera profesional. Destacar una mención especial al proyecto Hi-Water, el cual ha permitido el desarrollo de mi trabajo de titulación.

INDICE GENERAL

DECLARACIÓN DE DERECHO DE AUTOR, AUTENTICIDAD Y RESPONSABILIDAD	ii
CERTIFICADO DE DIRECCIÓN DE TRABAJO DE INTEGRACIÓN CURRICULAR	iii
AGRADECIMIENTOS	iv
INDICE DE TABLAS.....	vi
INDICE DE FIGURAS.....	vii
INDICE DE ANEXOS	viii
RESUMEN	ix
ABSTRACT.....	x
1. INTRODUCCIÓN	11
2. MÉTODOS Y MATERIALES	12
2.1. Descripción de la síntesis y deposición de $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$	12
2.2. Descripción de los experimentos conducidos usando polvos de OxBi en RCM	13
2.3. Ensayos de filtración y degradación de BFA usando Reactores de membrana fotocatalítica (RMF)	14
3. RESULTADOS	15
4. DISCUSIÓN	17
5. CONCLUSIONES	21
6. REFERENCIAS.....	22
7. ANEXOS.....	26

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Constantes de velocidad de la reacción para el RCM y el RMF.....**18**

Tabla 2. Resistencias de las membranas de las membranas fotocatalíticas.....**19**

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. a) Reactor de mezcla completa; b) Reactor de membranas fotocatalíticas.....	15
Figura 2. a) Curvas de degradación de BFA con Bi7O9I3 y TiO2 bajo luz visible en el RMC; b) Cinética de degradación de BFA con Bi7O9I3 y TiO2.....	17
Figura 3. a) Curvas de degradación de BFA con Bi7O9I3, TiO2 y la membrana sin recubrimientos (BLANCO) bajo luz visible en el RMF; b) Cinética de degradación de BFA con membranas fotocatalíticas de Bi7O9I3, TiO2 y el BLANCO.....	18
Figura 4. a) Curvas de degradación de BFA con Bi7O9I3 y TiO2 bajo luz visible en el RMF; b) Cinética de degradación de BFA con membranas fotocatalíticas de Bi7O9I3, TiO2 y una membrana sin recubrimientos (BLANCO).....	19

INDICE DE ANEXOS

Anexo 1. Datos de curvas de degradación de BFA con Bi7O9I3 y TiO2 bajo luz visible en el MC.....	25
Anexo 2. Datos de cinética de degradación de BFA con Bi7O9I3 y TiO2 en RMC.....	26
Anexo 3. Datos de curvas de degradación de BFA con Bi7O9I3, TiO2 y la membrana sin recubrimientos (BLANCO) bajo luz visible en el MF.....	26
Anexo 4. Cinética de degradación de BFA con membranas fotocatalíticas de Bi7O9I3, TiO2 y el BLANCO.....	26
Anexo 5. Datos de mecanismos de taponamiento a diferentes presiones.....	26
Anexo 6. Datos de flux para Bi7O9I3, TiO2 y BLANCO.....	28
Anexo 7. Datos de resistencia de membranas, resistencia de torta y resistencia específica de la torta para Bi7O9I3, TiO2 y BLANCO.....	30

RESUMEN

Los reactores con membranas fotocatalíticas han sido el foco de estudio en estos últimos años, ya que permiten la degradación compuestos orgánicos de difícil remoción como BFA. Estos reactores utilizan catalizadores como el TiO_2 porque descomponen contaminantes emergentes en presencia de luz UV, lo cual representa un alto consumo energético. Este estudio pretende utilizar $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$, pues desarrolla su actividad fotocatalítica bajo el espectro de luz visible. Por medio de la técnica de deposición capa por capa (CpC) se recubrieron las membranas cerámicas con fotocatalizadores TiO_2 y $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$. Adicionalmente, se utilizó una membrana sin recubrimiento como blanco. La capacidad de degradación de BFA fue cuantificada dos tipos de reactores: de mezcla completa y de membranas fotocatalíticas. Se obtuvo una remoción limitada en las membranas sin recubrimiento ($k_{\text{RMF}} = 2.7 \pm 0.6 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$) y en las membranas recubiertas con TiO_2 ($k_{\text{RMF}} = 3.3 \pm 0.1 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$). Mientras que las membranas con $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ si presentaron degradación ($k_{\text{RMF}} = 6.9 \pm 0.8 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$). Además, se evaluaron los mecanismos de taponamiento para describir la adsorción del contaminante. La presente investigación promueve el uso de membranas con recubrimientos basados en OXBi para la eliminación de contaminantes y abre el camino al desarrollo de membranas fotocatalíticas a diferentes escalas (escala piloto y escala real).

Palabras clave: Reactores de membrana fotocatalítica; Oxihalogenuros de bismuto; Diodos emisores de luz visible; Bisfenol A (BFA)

ABSTRACT

Photocatalytic membranes reactors have been the focus of study in recent years as degrade difficult-to-remove organic compounds such as BPA. These reactors use catalysts such as TiO₂ because they decompose emerging pollutants in the presence of UV light, which represents a high energy consumption. This study intends to use Bi₇O₉I₃, as it develops its photocatalytic activity under the spectrum of visible light. By means of the layer-by-layer deposition technique (LbL), the ceramic membranes were coated with TiO₂ and Bi₇O₉I₃ photocatalysts. In addition, an uncoated membrane was used as a blank. The degradation capacity of BFA was quantified in a complete mixing reactor and in a photocatalytic membrane reactor. Both the uncoated and TiO₂ membranes obtained limited removal ($k_{RMF} = 2.7 \pm 0.6 \cdot 10^{-4}$; $k_{RMF} = 3.3 \pm 0.1 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$, respectively). While the Membranes with Bi₇O₉I₃ did show degradation ($k_{RMF} = 6.9 \pm 0.8 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$). In addition, fouling mechanisms were evaluated to describe contaminant adsorption. This research promotes the use of membranes with coatings based on OXBi for the removal of contaminants and opens the way to the development of photocatalytic membranes at different scales (pilot scale and real scale).

Keywords: Photocatalytic membrane reactors; Bismuth oxyhalides; visible light emitting diodes; Bisphenol A (BFA)

1. INTRODUCCIÓN

La fotocatalisis heterogénea ha captado la atención de la comunidad científica debido a su amplio uso en la degradación de contaminantes nocivos en el agua [1], [2]. El Bisfenol-A (BPA), un disruptor endocrino considerablemente usado en la industria, forma parte de estos contaminantes [3]. Para su remoción se necesitan procesos fotocatalíticos con semiconductores.

Los fotocatalizadores basados en oxihalogenuros de bismuto (OXBi) en forma de polvos han sido utilizados para eliminar compuestos orgánicos en la última década [4]. Los OXBi son químicamente inertes, no peligrosos, resistentes a la corrosión en un medio acuoso [5] y poseen una ventaja particular sobre el catalizador comercial más utilizado (TiO_2), pues los haluros de bismuto muestran mejor absorción bajo el espectro visible y la mejor actividad fotocatalítica para la degradación de contaminantes emergente como el BPA [6]. En particular, Oxihalogenuros como los Bi_2O_3 [7], $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ [8] y BiOI [9] han proporcionado alta degradación de colorantes en reactores de mezcla completa (RMC). Concretamente, el fotocatalizador $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$, utilizado en este estudio debido a su fácil síntesis, ha obtenido tasas de degradación del 94%, en relación a un 45% correspondiente a su predecesor BiOI durante el mismo periodo de tiempo utilizando fenol como contaminante [10]. Una diferencia más marcada en la degradación se puede apreciar cuando se compara al fotocatalizador $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ con TiO_2 . El primero logra una reducción del 99% sobre la concentración del contaminante. Mientras que el TiO_2 solo obtiene un 23% utilizando Bisfenol A (BFA) [11].

Teniendo en cuenta que el estudio de los OXBi se ha venido incrementando en la última década [12], poco se conoce sobre las tasas de degradación de compuestos orgánicos mediante membranas fotocatalíticas recubiertas con OXBi. Sustratos como fibras de vidrio han sido revestidos con películas delgadas de nanopartículas de estos materiales [13]. A la par, también se ha estudiado la deposición del mismo oxihaluro en mallas de acero inoxidable [14], proporcionando luces para el desarrollo de nuevos materiales basados en OXBi. Sin embargo, todavía no existen recubrimientos de estos materiales en membranas cerámicas, a pesar del creciente interés que existe sobre este tipo de sustratos para el tratamiento de aguas contaminadas [15].

Actualmente, existen varios estudios sobre membranas fotocatalíticas [16]–[18], las cuales adsorben y degradan contaminantes orgánicos por sus características intrínsecas. Estos fenómenos intrínsecos no se encuentran totalmente descritos, por lo cual es importante evaluar los mecanismos de taponamiento y la tasa de degradación con la intención de relacionar este

sistema híbrido. Los fenómenos de taponamientos son estudiados con el modelo de resistencia en serie (RES) [19]. Este enfoque describe el ensuciamiento total de la membrana como la suma de los taponamientos específicos [20]. Aunque el modelo RES cuente con algunas limitaciones, probablemente es el más completo y sencillo de utilizar. Además, se relaciona directamente con los fenómenos de estudio [21]. Ecuaciones derivadas de este modelo también permiten comprender el taponamiento de membrana. Tal es el caso del índice modificado de taponamiento (ITM) y el cálculo de la resistencia específica de la torta (α). El primero cuantifica la susceptibilidad al ensuciamiento sobre la superficie de la membrana y el segundo ayuda a comprender la filtrabilidad de la torta taponante [22].

La mayoría de las investigaciones en el campo de las membranas fotocatalíticas funcionalizan al sustrato con recubrimientos de TiO₂, limitando la fotocátalisis bajo luz visible. Por esto, es importante generar membranas que actúen bajo espectro visible con recubrimientos de OXBi [6]. El presente estudio tiene como objetivos i) cuantificar la eficiencia de degradación de Bisfenol A mediante reactores de membrana fotocatalítica (RMF) con membranas recubiertas de microestructuras jerárquicas de Bi₇O₉I₃ en la zona de permeado, ii) evaluar la degradación del fotocatalizador en un RMC y iii) determinar los mecanismos de taponamiento y su relación con la eficiencia de degradación.

2. MÉTODOS Y MATERIALES

2.1. Descripción de la síntesis y deposición de Bi₇O₉I₃.

Para la síntesis de Bi₇O₉I₃ se utilizó una solución de 0.728 g de nitrato de bismuto pentahidratado ([Bi\(NO₃\)₃·5H₂O, CAS:10035-06-0, Sigma Aldrich, MO](#)) en 20 mL etilenglicol ([EG, CAS:107-21-1, Merck, DEU](#)) como fuente de Bi y otra solución de 0.249 g yoduro de potasio ([KI, CAS:7681-11-0, Sigma Aldrich, MO](#)) en 10 mL de EG como fuente de I. Se montó un sistema de reflujo compuesto de un condensador y un matraz de tres bocas para calentar 30 ml de EG a 160 °C en un baño de aceite mineral ([CAS: 8042-47-5, Sigma Aldrich, USA](#)). Se agregó la solución de KI preparada anteriormente sobre el sistema de reflujo por 10 min. Posteriormente, se añadió la solución de Bi(NO₃)₃·5H₂O. A esta nueva mezcla se la dejó en agitación continua durante 3h a 160°C. El precipitado obtenido fue filtrado y lavado con agua desionizada ([Mili-Q®Water, DEU](#)) y etanol (96%, Absoluto). Finalmente, se dejó al polvo reposar en la estufa ([ESCO, Isotherm®, SG](#)) a 60 °C por 12 h. [\[10\]](#).

Antes de la deposición de óxido de titanio ([TiO₂, CAS:1317-70-0, Sigma-Aldrich, MO, USA](#)) y Bi₇O₉I₃ se limpió cada membrana cerámica plana ([0.13um, TAMI Industries, FR](#)) con 20g/L

de NaOH por 30 min, seguido de un lavado de 5mL/L de HNO₃ por 15 min. Para la deposición de TiO₂ se utilizó la técnica capa por capa (CpC) basada en la atracción de polímeros con cargas opuestas [18]. El cloruro de polidialildimetilamonio ([PDADMAC, CAS:26062-79-3 Aldrich, MW 100–200 kDa](#)) y el ácido poliacrílico ([PAA, CAS:9003-01-4 Aldrich, MW, 1800 Da](#)) fueron utilizados como polímeros catiónico y aniónico, respectivamente. Se obtuvieron 5 capas en la zona del permeado de la membrana. Para la deposición de Bi₇O₉I₃ los polielectrolitos y el fotocatalizador fueron estabilizados a un pH de 5.5, ocasionado que el orden de los polímeros sea en sentido contrario a la deposición con TiO₂ [23], pues a pH > 4.7 (punto de carga cero) el fotocatalizador Bi₇O₉I₃ posee una carga negativa [1]. La membrana cerámica fue inmersa alternadamente sobre 0.02 M del polímero aniónico y catiónico hasta formar cuatro subcapas de cargas opuestas intercaladas y finalmente, se sumergió la membrana a 300 mg/L Bi₇O₉I₃. Una vez depositadas las cuatro subcapas de polielectrolitos y una capa del catalizador se formó el primer recubrimiento fotocatalítico, subsecuentemente se repitió este procedimiento 4 veces. Después de cada inmersión se enjuagaron los recubrimientos con agua desionizada. Finalmente, todas las membranas fotocatalíticas obtenidas fueron llevadas a un proceso de sinterización a 500 °C por 45 min en una mufla ([Thermo Scientific, FD1535M, USA](#)).

2.2. Descripción de los experimentos conducidos usando polvos de OxBi en RCM

Para comprobar la actividad fotocatalítica de los fotocatalizadores y las membranas se utilizaron los reactores RMC y RMF (Figura 1). Para el RMC con luz visible las microestructuras jerárquicas de Bi₇O₉I₃ fueron calentadas en la mufla a 500°C antes de cada experimento. Este reactor está compuesto de una plancha de agitación magnética ([Cimarec+™ Stirring Hotplates Series, USA](#)), un vaso de precipitación y un foco LED de 50 W con un espectro de emisión de 450-650 nm y un máximo de intensidad de 550 nm (Figura 1a). Para los ensayos en el RMC se utilizó una disolución de Bisfenol A ([BFA, CAS:80-05-7 Sigma-Aldrich, USA](#)) con concentración de 10 mg/L como contaminante blanco. En todas las reacciones fotocatalíticas se añadieron 100 ml BFA con 100 mg de cada catalizador. Durante la primera hora, los experimentos estuvieron a oscuras y en agitación hasta alcanzar el equilibrio de adsorción/desorción. Posteriormente, se encendió el foco LED y se tomaron alícuotas de la solución cada 30 min por 3 h. Las muestras recolectadas fueron analizadas en un espectrofotómetro UV-Vis ([Shimadzu, UV-3000Plus, JPN](#)) con un rango de 200 a 300 nm.

2.3. Ensayos de filtración y degradación de BFA usando Reactores de membrana fotocatalítica (RMF)

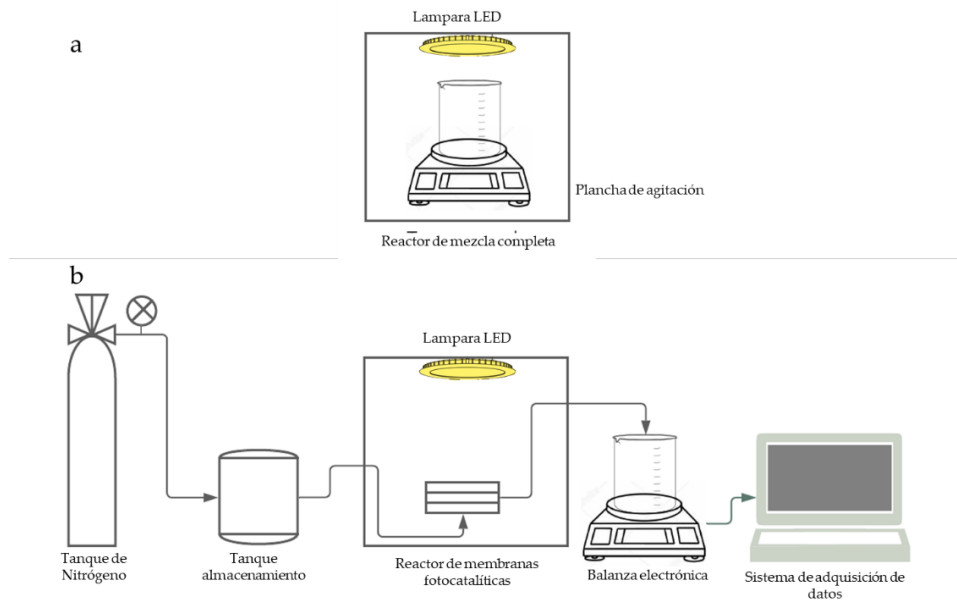


Figura 1. a) Reactor de mezcla completa; b) Reactor de membranas fotocatalíticas

El reactor de membranas fotocatalíticas está compuesto de un generador de nitrógeno, un soporte para membranas cerámicas, un foco LED, un balanza de precisión ([RADWAG, WTC600](#)), un tanque de almacenamiento de acero inoxidable ([Model XX6700P1, Millipore, USA](#)) y un sistema de adquisición de datos desarrollado en LABVIEW (Figura 1b).

Primero, se midió el flux, J , (ecuación 1) sobre las membranas fotocatalíticas [\[16\]](#). Estos ensayos fueron desarrollados dentro del RMF a tres diferentes presiones (69, 103 y 138 kPa) con 2.5 L de agua sin irradiación de luz visible.

$$J = \frac{dV}{dt \cdot A_m} \quad (1)$$

Donde, las mediciones de volumen, V , están en m^3 y tiempo, t , en segundos. A_m representa el área de la membrana en m^2 . De acuerdo con el modelo RES la resistencia total del filtrado se deriva de la ecuación (1) de Darcy:

$$R_T = \frac{P}{J_T \mu} \quad (2)$$

$$R_T = R_m + R_c \quad (3)$$

Donde J_T equivale al flux de permeado en $m^3 \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$, P es igual a la presión transmembrana en Pa, R_T es la resistencia total de la membrana m^{-1} y μ es la viscosidad del permeado en Pa·s. La ecuación (2) por otra parte describe la suma de la R_T equivalente a R_m la resistencia de la membrana no taponada y R_c la resistencia de la torta, ambas en m^{-1} . R_m se mide con el paso del agua sobre la membrana (J_w) y la R_c es la resta entre R_T y R_m . De acuerdo con la teoría de la filtración de la torta, la resistencia de la torta también puede ser expresada como [24]:

$$R_c = \frac{\alpha \cdot V \cdot C_b}{A_m} \quad (4)$$

Donde α_m es la resistencia específica de la torta, V es el volumen del permeado, C_b es la concentración del contaminante y A_m es el área de la membrana. La solución de la ecuación (1) con la ecuación (2) (teniendo en cuenta que R_T es $R_m + R_c$) y añadiendo la ecuación (4) es:

$$\frac{t}{V} = \frac{\mu \cdot R_m}{2A_m \cdot \Delta P} + \frac{\mu \cdot \alpha \cdot V \cdot C_b}{2A_m^2 \cdot \Delta P} V \quad (5)$$

La ecuación (5) se puede obtener con datos experimentales del tiempo (t) y el volumen (V), la pendiente de esta función representa la resistencia específica de la torta, ecuación (6). Adicionalmente, si esta función se ajusta a los datos obtenidos se pueden describir la susceptibilidad de la membrana para formar una torta taponante o ITM.

$$\alpha_m = \frac{180(1-\epsilon_c)}{\rho \cdot d_p^2 \epsilon_c^3} \quad (6)$$

Para evaluar la degradación de BFA en la membrana fotocatalíticas de TiO_2 y $Bi_7O_9I_3$ se utilizaron la misma concentración de BFA y luz LED que en el RMC. Los procesos de degradación con las membranas fotocatalíticas fueron evidenciados a presiones bajas (28, 41 y 55 kPa). La primera etapa de los experimentos se desarrolló en ausencia de luz hasta alcanzar un flujo estable. Posteriormente, la zona del permeado fue expuesta a luz visible. Se recolectaron muestras en intervalos de 20 min y se analizaron sus concentraciones en el espectrofotómetro.

3. RESULTADOS

La Figura 2a representa la capacidad de remoción de BFA con los catalizadores $Bi_7O_9I_3$ (calcinado a $500^\circ C$ en forma de polvo) y TiO_2 . La cinética de degradación con los fotocatalizadores fue obtenida a partir de los datos experimentales, el mejor ajuste se consiguió

con la cinética de primer orden (Figura 2b), utilizando los datos posteriores al equilibrio adsorción/desorción. La remoción de BFA también fue evaluada en un RMF (Figura 3a). En este caso, las remociones con membrana fotocatalíticas son inferiores al RMC y dependen exclusivamente de la presión. La membrana sin recubrimiento y la recubierta con TiO_2 no presentan degradación durante el periodo de flujo constante. Para representar la cinética de la reacción se ajustaron las gráficas a una reacción de primer orden (Figura 3b). Las constantes de velocidad de reacción se pueden observar en la Tabla 1. El RMC posee altas tasa de reacción con respecto al reactor de flujo de pistón (RMF). Existen diferencias significativas ($p < 0.05$) entre las cinéticas de reacción del TiO_2 y $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$, tanto para polvos de los catalizadores como para recubrimientos de las membranas, mientras que no se puede apreciar diferencias significativas entre las membranas BLANCO y las recubiertas de TiO_2 .

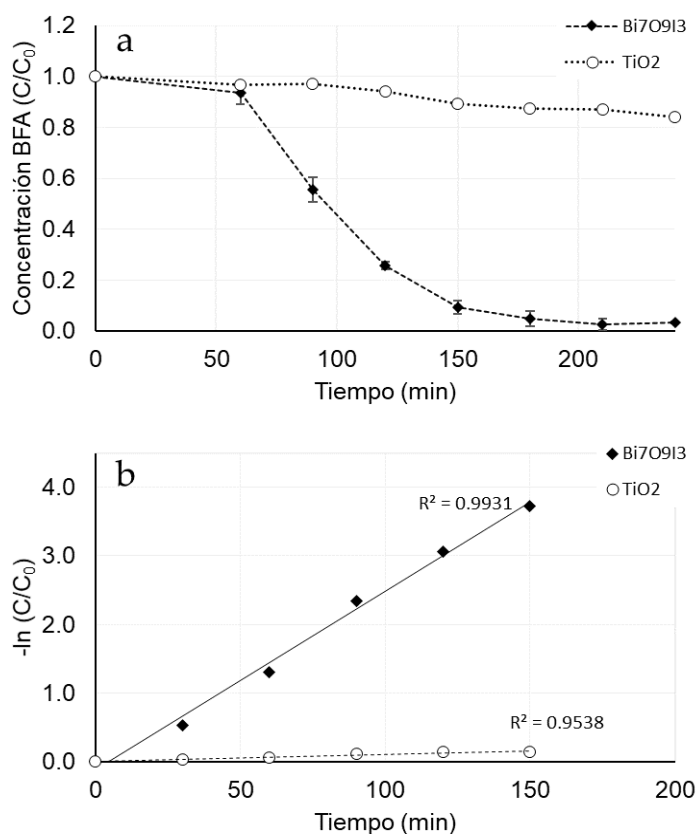


Figura 2. a) Curvas de degradación de BFA con $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ y TiO_2 bajo luz visible en el RMC; b) Cinética de degradación de BFA con $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ y TiO_2 . (Anexo 1; Anexo 2)

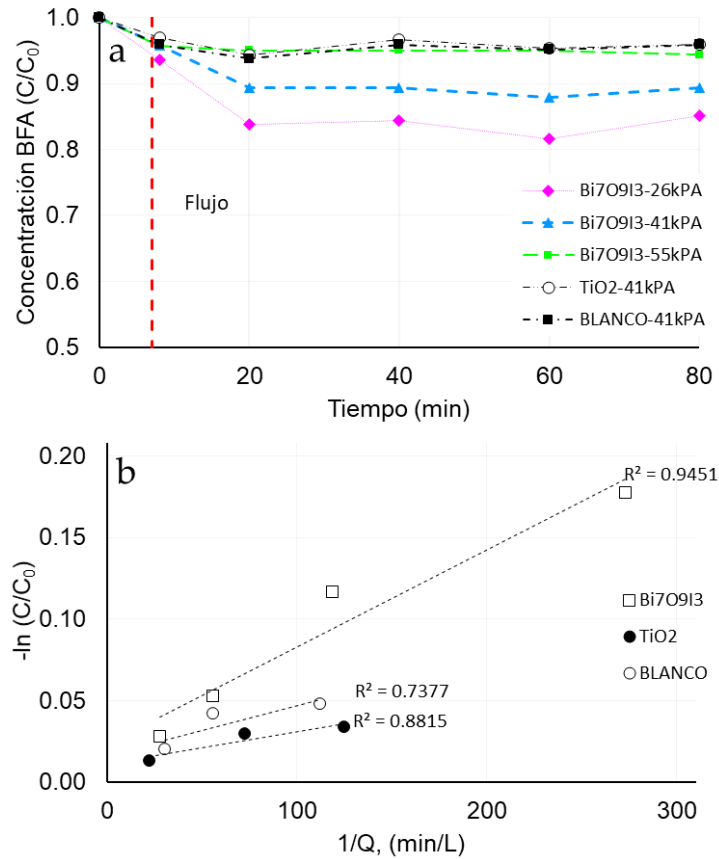


Figura 3. a) Curvas de degradación de BFA con Bi₇O₉I₃, TiO₂ y la membrana sin recubrimientos (BLANCO) bajo luz visible en el RMF; b) Cinética de degradación de BFA con membranas fotocatalíticas de Bi₇O₉I₃, TiO₂ y el BLANCO (Anexo 3; Anexo4)

Se realizaron gráficas del t/V vs V (Figura 4) a diferentes presiones para comprender el mecanismo de taponamiento en la membrana y los fenómenos de adsorción del contaminante. Mientras mejor sea el ajuste de la curva a una tendencia lineal, existirá más factibilidad a la formación del taponamiento [25].

Los Flux y las resistencias de las membranas también fueron evaluados (Tabla 2). La mayor R_m se atribuye a los recubrimientos con Bi₇O₉I₃. Por otra parte, no existen diferencias marcadas del F y la R_m entre el BLANCO y TiO₂. Para la membrana fotocatalítica de Bi₇O₉I₃ se analizó R_T , R_c , y α_m .

4. DISCUSIÓN

El ensayo en el RMC con TiO₂ presentó una leve reducción en la concentración de BFA, equivalente al 16%, mientras que el fotocatalizador Bi₇O₉I₃ alcanzó una tasa de remoción

superior al 96% (Figura 2a). Resultados similares fueron obtenidos en estudios previos [11]. La constante de velocidad de reacción para $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ es 20 veces más grande que la de TiO_2 (Tabla 1).

Tabla 1. Constantes de velocidad de la reacción para el RCM y el RMF

Fotocatalizador	Constante de velocidad de la reacción (1 ^{er} orden) $k_{\text{RCM}} \cdot 10^{-2}, \text{min}^{-1}$	Constante de velocidad de la reacción (1 ^{er} orden) $k_{\text{RMF}} \cdot 10^{-4}, \text{min}^{-1}$
$\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$	2.6 ± 0.3	6.9 ± 0.8
TiO_2	0.1 ± 0.6	3.3 ± 0.1
BLANCO	-	2.7 ± 0.6

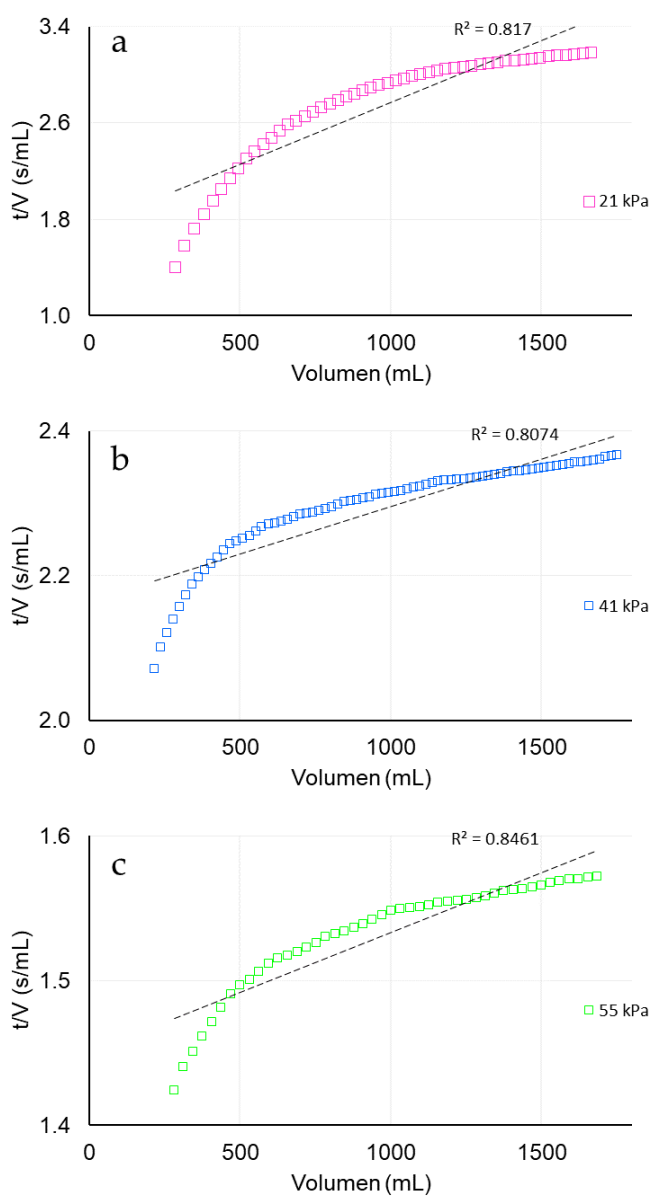


Figura 4. a) Mecanismo de taponamiento a 26 kPa; b) Mecanismo de taponamiento a 41 kPa; c) Mecanismo de taponamiento a 55 kPa. (Anexo 5).

La escasa degradación causada por TiO_2 es atribuida a su amplia banda de prohibida (~ 3.2 eV), la cual limita su fotocátalisis bajo luz visible [26]. Por otra parte, las estructuras de $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ muestran una alta degradación después de ser calcinadas a 500°C , confirmando la presencia de su actividad fotocatalítica. Varios estudios confirman el cambio de estructura cristalina del fotocatalizador después a un proceso de calcinación [27], [28]. Este cambio de fase altera la actividad catalítica del fotocatalizador, pues el tratamiento térmico puede mejorar la degradación del contaminante o reducir la capacidad de eliminar compuestos orgánicos [29]. Sin embargo, el fotocatalizador calcinado en este estudio muestra una similar actividad fotocatalítica que el de Xiao et al [11], por lo cual es necesario caracterizar las nanopartículas con XRD. La alta remoción de BFA con el catalizador $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ se debe a la estrecha banda prohibida (~ 2.14) y a la alta área superficial de las microestructuras formadas en su síntesis [10]. No obstante, se debe tener en cuenta que la posición de la banda de conducción de este catalizador limita la reacción fotocatalítica de división del agua lo que representa una deficiencia [6].

Tabla 2. Resistencias de las membranas de las membranas fotocatalíticas (Anexo 6; Anexo 7)

Recubrimientos	Flux $F \cdot 10^{-3}$, $\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s}$	Resistencia de la membrana* $R_m \cdot 10^{-11}$, 1/m	Resistencia de la torta+ $R_c \cdot 10^{-11}$, 1/m	Resistencia Total+ $R_T \cdot 10^{-11}$, 1/m	Resistencia específica+ $\alpha_m \cdot 10^{-11}$, 1/m
$\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$	2.9 ± 1.1	3.7 ± 0.3	1.1 ± 0.5	4.9 ± 0.6	3.3 ± 1.3
TiO_2	4.0 ± 2.1	2.9 ± 0.8	-	-	-
BLANCO	4.9 ± 2.4	2.3 ± 0.5	-	-	-

*Calculadas en base al promedio entre los ensayos a 69, 103 y 138 kPa

+ Calculadas en base al promedio entre los ensayos a 28, 41 y 55 kPa

En los experimentos con el reactor de flujo pistón (RMF) la constante de velocidad de reacción de $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ es el doble que las membranas sin recubrimiento y recubiertas con TiO_2 , demostrando que los RMF generan degradación del BFA bajo luz visible, a diferencia de la deposición con TiO_2 , la cual tiene una tasa de reacción similar a la membrana BLANCO (Figura 3a). La escasa degradación de TiO_2 se relaciona con el efecto de la banda prohibida mencionado anteriormente. Además, en la Figura 3b se puede observar que a presiones más altas existe mayor degradación del contaminante, lo que demuestra que las reacciones fotocatalíticas en la RMF están relacionadas con el tiempo de retención del contaminante. Sin embargo, estos valores de remoción obtenidos en el RMF son más bajos que en los RMC (Figura 3b) debido a

que no se utilizaron 100 mg del catalizador en 100 ml de la disolución como en el RMC. Además, se evaluó la degradación en un sistema sin recirculación.

Aunque exista actividad fotocatalítica durante el periodo de flujo constante, los ensayos de filtración prueban la disminución del contaminante en ausencia de luz o flujo constante (Figura 3a), demostrando la adsorción de BFA en la superficie de la membrana. Este fenómeno se puede relacionar con los mecanismos de taponamiento de la Figura 3. Para una presión de 26 kPa (Figura 4a) se evidencia el bloqueo de poro sobre la membrana cerámica, pues el crecimiento de la proporción t/V no llega a ser lineal, corroborando la presencia de actividad fotocatalítica sobre los fenómenos de adsorción en estas condiciones. Al producirse un incremento en la presión (Figura 4b), el bloqueo de poro y la formación de torta se presentan como mecanismos de taponamiento, ya que el ajuste del modelo ($R^2=0.80$) indica el desarrollo de los fenómenos de adsorción y degradación simultáneamente (Figura 2b). Finalmente, a una presión de 55 kPa se evidencia la formación y compresión de la torta taponante. Los datos de filtración para estas condiciones demuestran un buen ajuste al modelo de taponamiento, confirmando la predominancia del fenómeno de adsorción sobre la degradación. El análisis del taponamiento de membrana permite dilucidar la presencia y ausencia de degradación y adsorción teniendo en cuenta las mediciones de concentración del contaminante. A la par los fenómenos de taponamiento son relacionados con las resistencias y el flujo generados en los ensayos de filtración. Aunque el flux en todos los recubrimientos no presenta diferencias significativas ($p>0.05$), las membranas con $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ tienen la menor permeabilidad de agua. Varios estudios de recubrimientos demuestran que las incrustaciones de fotocatalizadores promueven la reducción de flux [17], [30]. A diferencia del flux, la resistencia de membranas si presenta discrepancias marcadas. En los ensayos con agua destilada la R_m del fotocatalizador $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ es la más alta, evidenciando que los recubrimientos de oxihaluros de bismuto alteran la capacidad de la membrana para proporcionar paso del agua. En particular, las estructuras de $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ poseen buen ángulo de contacto con el agua, pero al momento de incrementar la temperatura del catalizador ($>300^\circ\text{C}$) por procesos de calcinación se genera mayor hidrofobicidad [31]. Lo que nos hace pensar sobre el catalizador utilizado y su posible cambio de fase cristalina al pasar por procesos de sinterización. Las resistencias de membrana usualmente suelen ser más bajas que las resistencias de torta[32]. Debido al tamaño de partícula del contaminante se puede observar que la formación de torta no tiene gran interferencia en la exclusión por tamaño[33]. Los resultados de resistencia especifican de la membrana decaen hasta tomar el valor de $3.3 \pm 1.3 \cdot 10^{-11} \text{ m}^{-1}$ densificación de la densificación en torta[34]

5. CONCLUSIONES

Este estudio demostró la superioridad del fotocatalizador $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ en la degradación de un contaminante emergente ampliamente usado como lo es el BFA bajo condiciones de luz visible.

- Los ensayos con RMC produjeron altas tasas de degradación bajo condiciones de luz visible para las microestructuras jerárquicas de $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$. Mientras que el fotocatalizador de TiO_2 no presentó actividad fotocatalítica bajo ese rango de luz

- Tanto las membranas sin recubrimiento como las de TiO_2 presentaron degradación limitada. Por otra parte, las membranas $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ mostraron una drástica reducción del flux, pero alta remoción del contaminante bajo luz visible.

- Los mecanismos de taponamiento durante la filtración se asemejaron a taponamiento del poro dando paso a la formación de una torta taponante, sin embargo, inicialmente existe presencia de adsorción en la membrana.

El desarrollo de materiales sinérgicos es una nueva vertiente de investigación enfocada en la remoción de contaminantes orgánicos. El estudio promueve los recubrimientos basados en OXBi y abre el camino al desarrollo de membranas fotocatalíticas a diferentes escalas.

Contribuciones de autores: Conceptualización, B Rosero y.; Software, B Rosero.; Validación B Rosero.; Análisis, B Rosero.; investigación, B Rosero.; Recursos, M Herrera-Robledo.; Escritura B Rosero.; Revisión, M Herrera-Robledo.; Administración del proyecto, M Herrera-Robledo.; Adquisición de fondos, M Herrera-Robledo

Agradecimientos: Esta investigación fue llevada a cabo gracias al Proyecto Hi-Water, el cual patrocina el desarrollo de este manuscrito y permite cumplir con los objetivos a cabalidad. Complementariamente, se agradece a todos los miembros del proyecto que aportaron al desarrollo, y culminación de este trabajo.

Conflictos de interés: Los autores declaran que no hay conflictos de interés

6. REFERENCIAS

1. D. Kanakaraju, B. D. Glass, y M. Oelgemöller, «Titanium dioxide photocatalysis for pharmaceutical wastewater treatment», *Environ. Chem. Lett.*, vol. 12, n.o 1, pp. 27-47, mar. 2014, doi: 10.1007/s10311-013-0428-0.
2. A. R. Ribeiro, O. C. Nunes, M. F. R. Pereira, y A. M. T. Silva, «An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU», *Environ. Int.*, vol. 75, pp. 33-51, feb. 2015, doi: 10.1016/j.envint.2014.10.027.
3. F. S. vom Saal y C. Hughes, «An Extensive New Literature Concerning Low-Dose Effects of Bisphenol A Shows the Need for a New Risk Assessment», *Environ. Health Perspect.*, vol. 113, n.o 8, pp. 926-933, ago. 2005, doi: 10.1289/ehp.7713.
4. R. Arthur, J. Ahern, y H. Patterson, «Application of BiOX Photocatalysts in Remediation of Persistent Organic Pollutants», *Catalysts*, vol. 8, n.o 12, p. 604, dic. 2018, doi: 10.3390/catal8120604.
5. Z. Wang et al., «Multiply structural optimized strategies for bismuth oxyhalide photocatalysis and their environmental application», *Chem. Eng. J.*, vol. 374, pp. 1025-1045, oct. 2019, doi: 10.1016/j.cej.2019.06.018.
6. Z.-Y. Zhao y W.-W. Dai, «Electronic Structure and Optical Properties of BiOI Ultrathin Films for Photocatalytic Water Splitting», *Inorg. Chem.*, vol. 54, n.o 22, pp. 10732-10737, nov. 2015, doi: 10.1021/acs.inorgchem.5b01714.
7. C. Yu, C. Fan, J. C. Yu, W. Zhou, y K. Yang, «Preparation of bismuth oxyiodides and oxides and their photooxidation characteristic under visible/UV light irradiation», *Mater. Res. Bull.*, vol. 46, n.o 1, pp. 140-146, ene. 2011, doi: 10.1016/j.materresbull.2010.08.013.
8. S. Sun, W. Wang, L. Zhang, L. Zhou, W. Yin, y M. Shang, «Visible Light-Induced Efficient Contaminant Removal by Bi₅O₇I», *Environ. Sci. Technol.*, vol. 43, n.o 6, pp. 2005-2010, mar. 2009, doi: 10.1021/es8032814.
9. V. J. Babu, R. S. R. Bhavatharini, y S. Ramakrishna, «Electrospun BiOI nano/microtectonic plate-like structure synthesis and UV-light assisted photodegradation of ARS dye», *RSC Adv*, vol. 4, n.o 37, pp. 19251-19256, 2014, doi: 10.1039/C4RA00579A.
10. X. Xiao y W.-D. Zhang, «Hierarchical Bi₇O₉I₃ micro/nano-architecture: facile synthesis, growth mechanism, and high visible light photocatalytic performance», *RSC Adv.*, vol. 1, n.o 6, p. 1099, 2011, doi: 10.1039/c1ra00323b.

11. X. Xiao, R. Hao, X. Zuo, J. Nan, L. Li, y W. Zhang, «Microwave-assisted synthesis of hierarchical Bi₇O₉I₃ microsheets for efficient photocatalytic degradation of bisphenol-A under visible light irradiation», *Chem. Eng. J.*, vol. 209, pp. 293-300, oct. 2012, doi: 10.1016/j.cej.2012.07.142.
12. K. Sharma et al., «Recent advances in enhanced photocatalytic activity of bismuth oxyhalides for efficient photocatalysis of organic pollutants in water: A review», *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 78, pp. 1-20, oct. 2019, doi: 10.1016/j.jiec.2019.06.022.
13. Y. Zhang, G. Shan, F. Dong, C. Wang, y L. Zhu, «Glass fiber supported BiOI thin-film fixed-bed photocatalytic reactor for water decontamination under solar light irradiation», *J. Environ. Sci. China*, vol. 80, pp. 277-286, jun. 2019, doi: 10.1016/j.jes.2019.01.004.
14. Y. Wang, Y. Long, y D. Zhang, «Facile in Situ Growth of High Strong BiOI Network Films on Metal Wire Meshes with Photocatalytic Activity», *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 5, n.o 3, pp. 2454-2462, mar. 2017, doi: 10.1021/acssuschemeng.6b02810.
15. A. Ayrál, «Ceramic Membranes Photocatalytically Functionalized on the Permeate Side and Their Application to Water Treatment», *Membranes*, vol. 9, n.o 5, p. 64, may 2019, doi: 10.3390/membranes9050064.
16. M. Zhou, S. Roualdès, y A. Ayrál, «New photocatalytic contactors obtained by PECVD deposition of TiO₂ thin layers on the surface of macroporous supports: PECVD TiO₂ - based membranes as photocatalytic contactors», *Eur. Phys. J. Spec. Top.*, vol. 224, n.o 9, pp. 1871-1882, jul. 2015, doi: 10.1140/epjst/e2015-02506-8.
17. R. Grilli et al., «Surface characterisation and photocatalytic performance of N-doped TiO₂ thin films deposited onto 200 nm pore size alumina membranes by sol-gel methods», *Mater. Chem. Phys.*, vol. 159, pp. 25-37, jun. 2015, doi: 10.1016/j.matchemphys.2015.03.044.
18. B. J. Starr, V. V. Tarabara, M. Herrera-Robledo, M. Zhou, S. Roualdès, y A. Ayrál, «Coating porous membranes with a photocatalyst: Comparison of LbL self-assembly and plasma-enhanced CVD techniques», *J. Membr. Sci.*, vol. 514, pp. 340-349, sep. 2016, doi: 10.1016/j.memsci.2016.04.050.
19. [19] G. D. Bella y D. D. Trapani, «A Brief Review on the Resistance-in-Series Model in Membrane Bioreactors (MBRs)», *Membranes*, vol. 9, n.o 2, p. 24, feb. 2019, doi: 10.3390/membranes9020024.

20. M. Sarioglu, G. Insel, y D. Orhon, «Dynamic in-series resistance modeling and analysis of a submerged membrane bioreactor using a novel filtration mode», *Desalination*, vol. 285, pp. 285-294, ene. 2012, doi: 10.1016/j.desal.2011.10.015.
21. I.-S. Chang, R. Field, y Z. Cui, «Limitations of resistance-in-series model for fouling analysis in membrane bioreactors: A cautionary note», *Desalination Water Treat.*, vol. 8, n.o 1-3, pp. 31-36, ago. 2009, doi: 10.5004/dwt.2009.687.
22. H.-D. Park, I.-S. Chang, y K.-J. Lee, *Principles of membrane bioreactors for wastewater treatment*. Boca Raton: CRC Press/Taylor & Francis Group, 2015.
23. D. Tuba, «Activación ante luz visible del catalizador micro/nano jerárquico Bi7O9I3 y degradación de contaminantes solubles en agua: BFA y RhB», Universidad Regional Amazónica Ikiam, 2020.
24. W. R. Bowen y F. Jenner, «Theoretical descriptions of membrane filtration of colloids and fine particles: An assessment and review», *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 56, pp. 141-200, mar. 1995, doi: 10.1016/0001-8686(94)00232-2.
25. N. AlSawafthah, W. Abuwatfa, N. Darwish, y G. Hussein, «A Comprehensive Review on Membrane Fouling: Mathematical Modelling, Prediction, Diagnosis, and Mitigation», *Water*, vol. 13, n.o 9, p. 1327, may 2021, doi: 10.3390/w13091327
26. C. Dette et al., «TiO₂ Anatase with a Bandgap in the Visible Region», *Nano Lett.*, vol. 14, n.o 11, pp. 6533-6538, nov. 2014, doi: 10.1021/nl503131s.
27. J. Han, G. Zhu, M. Hojamberdiev, J. Peng, y P. Liu, «Temperature effect on phase transition and morphological transformation of BiOI microspheres to Bi5O7I microstructures», *Materials Letters*, vol. 169, pp. 122-125, abr. 2016, doi: 10.1016/j.matlet.2016.01.100.
28. C.-J. Chang, Y.-C. Chen, y Z.-T. Tsai, «Effect of calcination induced phase transition on the photocatalytic hydrogen production activity of BiOI and Bi5O7I based photocatalysts», *International Journal of Hydrogen Energy*, p. S0360319921037113, oct. 2021, doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.09.158.
29. W. W. Lee et al., «Synthesis of bismuth oxyiodides and their composites: characterization, photocatalytic activity, and degradation mechanisms», *RSC Adv.*, vol. 5, n.o 30, pp. 23450-23463, 2015, doi: 10.1039/C4RA15072D.
30. J. Luo, W. Chen, H. Song, y J. Liu, «Fabrication of hierarchical layer-by-layer membrane as the photocatalytic degradation of foulants and effective mitigation of membrane fouling for wastewater treatment», *Sci. Total Environ.*, vol. 699, p. 134398, ene. 2020, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.134398.

31. H. Cheng, B. Huang, y Y. Dai, «Engineering BiOX (X = Cl, Br, I) nanostructures for highly efficient photocatalytic applications», *Nanoscale*, vol. 6, n.o 4, p. 2009, 2014, doi: 10.1039/c3nr05529a.
32. M. Li, Y. Zhao, S. Zhou, W. Xing, y F.-S. Wong, «Resistance analysis for ceramic membrane microfiltration of raw soy sauce», *J. Membr. Sci.*, vol. 299, n.o 1-2, pp. 122-129, ago. 2007, doi: 10.1016/j.memsci.2007.04.033.
33. W. Su-Hua, D. Bing-zhi, y H. Yu, «Adsorption of bisphenol A by polysulphone membrane», *Desalination*, vol. 253, n.o 1-3, pp. 22-29, abr. 2010, doi: 10.1016/j.desal.2009.11.041.
34. H. Amjad, Z. Khan, y V. V. Tarabara, «Fractal structure and permeability of membrane cake layers: Effect of coagulation–flocculation and settling as pretreatment steps», *Sep. Purif. Technol.*, vol. 143, pp. 40-51, mar. 2015, doi: 10.1016/j.seppur.2015.01.020.

7. ANEXOS

Anexo 1. Datos de curvas de degradación de BFA con Bi₇O₉I₃ y TiO₂ bajo luz visible en el RMC

Bi7O9I3		TiO2	
Tiempo min	-Ln(C/C0)	Tiempo min	-Ln(C/C0)
0	1	0	1
60	0.93	60	0.967
90	0.55	90	0.9693
120	0.25	120	0.941
150	0.092	150	0.892
180	0.048	180	0.875
210	0.027	210	0.870
240	0.032	240	0.840

Anexo 2. Datos de cinética de degradación de BFA con Bi₇O₉I₃ y TiO₂ en RMC

Bi7O9I3		TiO2	
Tiempo min	-Ln(C/C0)	Tiempo min	-Ln(C/C0)
0	0	0	0
30	0.523	30	0.031
60	1.297	60	0.060
90	2.339	90	0.115
120	3.064	120	0.135
150	3.728	150	0.140

Anexo 3. Datos de curvas de degradación de BFA con Bi₇O₉I₃, TiO₂ y la membrana sin recubrimientos (BLANCO) bajo luz visible en el RMF

	Bi7O9I3-26kPA (C/Co)	Bi7O9I3-41kPA (C/Co)	Bi7O9I3-55kPA (C/Co)	TiO2-41kPA (C/Co)	BLANCO-41kPA (C/Co)
0	1	1	1	1	1
8	0.936	0.957	0.957	0.968	0.958
20	0.837	0.893	0.950	0.943	0.938
40	0.844	0.893	0.950	0.966	0.958
60	0.816	0.879	0.950	0.953	0.951
80	0.851	0.893	0.943	0.960	0.958

Anexo 4. Cinética de degradación de BFA con membranas fotocatalíticas de Bi₇O₉I₃, TiO₂ y el BLANCO

Bi7O9I3		BLANCO		TiO2	
1/Q min/L	-Ln(C/Co)	1/Q min/L	-Ln(C/Co)	1/Q min/L	-Ln(C/Co)

272.68	0.177	112.00	0.047	125.00	0.033
118.81	0.116	55.56	0.041	72.37	0.029
55.56	0.052	30.67	0.019	22.47	0.013
27.78	0.028				

Anexo 5. Datos de mecanismos de taponamiento a diferentes presiones

26kPa-Bi709I3		41kPa-Bi709I3		55kPa-Bi709I3	
Volumen mL	t/V s/mL	Volumen mL	t/V s/mL	Volumen mL	t/V s/mL
285.24	1.40	217.26	2.07	280.89	1.42
316.57	1.57	237.91	2.10	312.40	1.44
348.20	1.72	259.26	2.12	344.56	1.45
380.34	1.84	280.40	2.13	376.30	1.46
409.89	1.95	301.34	2.15	407.72	1.47
438.57	2.05	322.14	2.17	438.82	1.48
466.39	2.14	342.71	2.18	469.53	1.49
494.44	2.22	363.87	2.19	501.01	1.49
521.53	2.30	385.03	2.20	533.04	1.50
549.39	2.36	405.98	2.21	564.28	1.50
578.48	2.42	426.79	2.22	595.40	1.51
605.16	2.47	447.42	2.23	626.96	1.51
631.58	2.53	467.90	2.24	659.10	1.51
657.80	2.58	489.34	2.24	690.95	1.51
686.70	2.62	510.64	2.25	722.39	1.52
714.72	2.65	532.01	2.25	753.47	1.52
742.4	2.69	552.84	2.26	784.24	1.53
769.08	2.73	573.40	2.26	815.73	1.53
797.42	2.75	594.47	2.27	847.32	1.53
824.65	2.78	616.04	2.27	878.58	1.53
852.54	2.81	637.39	2.27	909.50	1.53
879.46	2.84	658.56	2.27	940.20	1.54
906.15	2.86	679.54	2.28	970.57	1.54
932.03	2.89	700.36	2.28	1000.92	1.54
960.52	2.91	721.72	2.28	1032.65	1.54
988.80	2.93	743.07	2.28	1064.27	1.55
1016.50	2.95	764.22	2.28	1096.02	1.55
1043.64	2.97	785.16	2.29	1127.34	1.55
1071.40	2.98	805.96	2.29	1158.52	1.55
1098.93	3.00	826.52	2.29	1190.11	1.55
1125.87	3.01	846.88	2.30	1221.54	1.55
1153.04	3.03	868.15	2.30	1253.21	1.55
1180.80	3.04	889.28	2.30	1284.49	1.55
1210.30	3.05	910.22	2.30	1315.49	1.55
1239.76	3.06	931.04	2.30	1346.18	1.55

1268.23	3.07	951.65	2.31	1376.60	1.56
1296.08	3.08	972.63	2.31	1407.58	1.56
1324.62	3.09	993.77	2.31	1439.02	1.56
1353.27	3.10	1014.68	2.31	1470.07	1.56
1381.13	3.11	1035.42	2.31	1500.83	1.56
1411.23	3.11	1055.97	2.32	1531.26	1.56
1439.58	3.12	1076.38	2.32	1561.40	1.56
1467.41	3.13	1097.22	2.32	1592.06	1.57
1495.88	3.14	1117.74	2.32	1623.77	1.57
1523.34	3.15	1138.22	2.32	1654.85	1.57
1551.60	3.15	1158.41	2.33	1685.90	1.57
1580.35	3.16	1179.02	2.33		
1608.40	3.17	1200.56	2.33		
1637.04	3.17	1221.33	2.33		
1665.32	3.18	1242.44	2.33		
		1263.32	2.33		
		1284.35	2.33		
		1305.16	2.33		
		1325.76	2.33		
		1346.30	2.33		
		1366.63	2.34		
		1386.79	2.34		
		1407.43	2.34		
		1428.64	2.34		
		1449.25	2.34		
		1469.79	2.34		
		1490.27	2.34		
		1510.56	2.35		
		1531.23	2.35		
		1551.77	2.35		
		1572.11	2.35		
		1592.32	2.35		
		1612.39	2.35		
		1633.32	2.35		
		1653.92	2.35		
		1674.26	2.35		
		1694.46	2.36		
		1713.01	2.36		
		1732.98	2.36		
		1752.79	2.36		

Anexo 6. Datos de flux para Bi₇O₉I₃, TiO₂ y BLANCO

69kPa-Bi709I3			103kPa-Bi709I3			138kPa-Bi709I3		
Tiempo	Flux (J)	Rm	Tiempo	Flux (J)	Rm	Tiempo	Flux (J)	Rm

s	m3/m2/s	1/m	s	m3/m2/s	1/m	s	m3/m2/s	1/m
5.0E+02	1.8E-04		2.5E+02	3.2E-04		2.5E+02	4.2E-04	
1.0E+03	1.8E-04	4.0E+11	5.0E+02	3.1E-04	3.4E+11	5.0E+02	4.2E-04	3.4E+11
1.5E+03	1.8E-04	4.0E+11	7.5E+02	3.1E-04	3.5E+11	7.5E+02	4.2E-04	3.4E+11
2.0E+03	1.8E-04	4.1E+11	1.0E+03	3.0E-04	3.4E+11	1.0E+03	4.2E-04	3.4E+11
2.5E+03	1.8E-04	4.0E+11	1.3E+03	3.0E-04	3.6E+11	1.3E+03	4.1E-04	3.4E+11
3.0E+03	1.8E-04	4.1E+11	1.5E+03	3.0E-04	3.6E+11	1.5E+03	4.1E-04	3.5E+11
3.5E+03	1.9E-04	3.9E+11	1.8E+03	3.0E-04	3.6E+11	1.8E+03	4.2E-04	3.5E+11
4.0E+03	1.9E-04	3.8E+11	2.0E+03	3.2E-04	3.6E+11	2.0E+03	4.3E-04	3.4E+11
4.5E+03	1.7E-04	3.8E+11	2.3E+03	3.0E-04	3.4E+11	2.3E+03	3.8E-04	3.3E+11
5.0E+03	1.7E-04	4.1E+11	2.5E+03	3.1E-04	3.6E+11	2.5E+03	3.9E-04	3.7E+11
5.5E+03	1.7E-04	4.3E+11	2.8E+03	2.9E-04	3.5E+11	2.8E+03	3.8E-04	3.7E+11
6.0E+03	1.8E-04	4.2E+11	3.0E+03	3.1E-04	3.7E+11	3.0E+03	3.6E-04	3.8E+11
6.5E+03	1.8E-04	4.0E+11	3.3E+03	2.9E-04	3.5E+11	3.3E+03	4.2E-04	4.0E+11
7.0E+03	1.7E-04	4.1E+11	3.5E+03	2.9E-04	3.7E+11	3.5E+03	3.8E-04	3.4E+11
7.5E+03	1.7E-04	4.2E+11	3.8E+03	3.1E-04	3.7E+11	3.8E+03	4.2E-04	3.7E+11
8.0E+03	1.8E-04	4.2E+11	4.0E+03	3.1E-04	3.5E+11	4.0E+03	4.1E-04	3.4E+11
8.5E+03	1.7E-04	4.1E+11	4.3E+03	3.0E-04	3.5E+11	4.3E+03	4.1E-04	3.5E+11
9.0E+03	1.8E-04	4.1E+11	4.5E+03	3.0E-04	3.5E+11	4.5E+03	4.1E-04	3.5E+11
9.5E+03	1.8E-04	4.1E+11	4.8E+03	2.9E-04	3.6E+11	4.8E+03	3.8E-04	3.5E+11
1.0E+04	1.8E-04	4.1E+11	5.0E+03	3.0E-04	3.7E+11	5.0E+03	4.0E-04	3.8E+11
1.1E+04	1.7E-04	4.1E+11	5.3E+03	3.0E-04	3.6E+11	5.3E+03	4.1E-04	3.6E+11
1.1E+04	1.7E-04	4.2E+11	5.5E+03	3.0E-04	3.6E+11	5.5E+03	3.7E-04	3.5E+11
1.2E+04	1.7E-04	4.1E+11	5.8E+03	3.0E-04	3.6E+11	5.8E+03	4.1E-04	3.9E+11
1.2E+04	1.7E-04	4.2E+11	6.0E+03	3.0E-04	3.6E+11	6.0E+03	3.8E-04	3.5E+11
1.3E+04	1.7E-04	4.1E+11	6.3E+03	3.1E-04	3.5E+11	6.3E+03	4.0E-04	3.8E+11
1.3E+04	1.7E-04	4.1E+11	6.5E+03	3.1E-04	3.4E+11			

69kPa-TiO2			103kPa-TiO2			138kPa-TiO2		
Tiempo	Flux (J)	Rm	Tiempo	Flux (J)	Rm	Tiempo	Flux (J)	Rm
s	m3/m2/s	1/m	s	m3/m2/s	1/m	s	m3/m2/s	1/m
0.0E+00	4.4E-04	2.5E+11	0.0E+00	2.1E-04		0.0E+00	1.4E-04	
2.5E+02	4.5E-04	2.4E+11	2.5E+02	3.3E-04	2.5E+11	2.5E+02	3.0E-04	2.4E+11
5.0E+02	4.4E-04	2.4E+11	5.0E+02	4.5E-04	2.4E+11	5.0E+02	4.6E-04	2.4E+11
7.5E+02	4.4E-04	2.4E+11	7.5E+02	5.7E-04	2.4E+11	7.5E+02	6.2E-04	2.4E+11
1.0E+03	4.5E-04	2.4E+11	1.0E+03	6.9E-04	2.4E+11	1.0E+03	7.8E-04	2.4E+11
1.3E+03	4.4E-04	2.4E+11	1.3E+03	8.1E-04	2.4E+11	1.3E+03	9.4E-04	2.4E+11
1.5E+03	4.5E-04	2.4E+11	1.5E+03	9.3E-04	2.4E+11	1.5E+03	1.1E-03	2.4E+11
1.8E+03	4.5E-04	2.4E+11	1.8E+03	1.0E-03	2.4E+11	1.8E+03	1.3E-03	2.4E+11
2.0E+03	4.4E-04	2.4E+11	2.0E+03	1.2E-03	2.4E+11	2.0E+03	1.4E-03	2.4E+11
2.3E+03	4.5E-04	2.4E+11	2.3E+03	1.3E-03	2.4E+11	2.3E+03	1.6E-03	2.5E+11
2.5E+03	4.4E-04	2.5E+11	2.5E+03	1.4E-03	2.4E+11	2.5E+03	1.7E-03	2.5E+11
2.8E+03	4.5E-04	2.4E+11	2.8E+03	1.5E-03	2.5E+11	2.8E+03	1.9E-03	2.5E+11

3.0E+03	4.6E-04	2.3E+11	3.0E+03	1.6E-03	2.4E+11	3.0E+03	2.0E-03	2.5E+11
3.3E+03	4.6E-04	2.4E+11	3.3E+03	1.8E-03	2.3E+11	3.3E+03	2.2E-03	2.5E+11
3.5E+03	4.5E-04	2.4E+11	3.5E+03	1.9E-03	2.4E+11	3.5E+03	2.4E-03	2.5E+11
3.8E+03	4.4E-04	2.4E+11	3.8E+03	2.0E-03	2.4E+11	3.8E+03	2.5E-03	2.5E+11
4.0E+03	4.3E-04	2.5E+11	4.0E+03	2.1E-03	2.4E+11	4.0E+03	2.7E-03	2.5E+11
4.3E+03	4.1E-04	2.6E+11	4.3E+03	2.3E-03	2.5E+11			
4.5E+03	4.5E-04	2.4E+11	4.5E+03	2.4E-03	2.6E+11			
4.8E+03	4.5E-04	2.4E+11	4.8E+03	2.5E-03	2.4E+11			
5.0E+03	4.4E-04	2.4E+11	5.0E+03	2.6E-03	2.4E+11			
			5.3E+03	2.7E-03	2.4E+11			
			5.5E+03	2.8E-03	2.4E+11			

69kPa-BLANCO			103kPa- BLANCO			138kPa- BLANCO		
Tiempo	Flux (J)	Rm	Tiempo	Flux (J)	Rm	Tiempo	Flux (J)	Rm
s	m3/m2/s	1/m	s	m3/m2/s	1/m	s	m3/m2/s	1/m
0.0E+00	2.4E-04		0.0E+00	5.3E-04		0.0E+00	7.3E-04	
5.0E+02	2.4E-04	3.0E+11	2.5E+02	5.3E-04	2.0E+11	2.5E+02	7.4E-04	2.0E+11
1.0E+03	2.4E-04	3.0E+11	5.0E+02	5.3E-04	2.0E+11	5.0E+02	7.4E-04	1.9E+11
1.5E+03	2.4E-04	3.0E+11	7.5E+02	5.2E-04	2.0E+11	7.5E+02	7.2E-04	1.9E+11
2.0E+03	2.3E-04	3.0E+11	1.0E+03	5.2E-04	2.1E+11	1.0E+03	7.0E-04	2.0E+11
2.5E+03	2.4E-04	3.1E+11	1.3E+03	5.2E-04	2.1E+11	1.3E+03	7.3E-04	2.1E+11
3.0E+03	2.4E-04	2.9E+11	1.5E+03	5.2E-04	2.1E+11	1.5E+03	7.2E-04	2.0E+11
3.5E+03	2.4E-04	3.0E+11	1.8E+03	5.3E-04	2.1E+11	1.8E+03	7.3E-04	2.0E+11
4.0E+03	2.4E-04	3.0E+11	2.0E+03	5.2E-04	2.0E+11	2.0E+03	7.5E-04	2.0E+11
4.5E+03	2.3E-04	2.9E+11	2.3E+03	5.3E-04	2.1E+11	2.3E+03	7.3E-04	1.9E+11
5.0E+03	2.2E-04	3.1E+11	2.5E+03	5.4E-04	2.0E+11	2.5E+03	7.2E-04	2.0E+11
5.5E+03	2.4E-04	3.3E+11	2.8E+03	5.1E-04	2.0E+11	2.8E+03	7.2E-04	2.0E+11
6.0E+03	2.4E-04	3.0E+11	3.0E+03	5.1E-04	2.1E+11	3.0E+03	7.3E-04	2.0E+11
6.5E+03	2.4E-04	3.0E+11	3.3E+03	5.0E-04	2.1E+11	3.3E+03	7.2E-04	2.0E+11
7.0E+03	2.4E-04	3.0E+11	3.5E+03	5.4E-04	2.1E+11	3.5E+03	6.9E-04	2.0E+11
7.5E+03	2.3E-04	2.9E+11	3.8E+03	5.3E-04	2.0E+11			
8.0E+03	2.4E-04	3.1E+11	4.0E+03	5.4E-04	2.0E+11			
8.5E+03	2.4E-04	3.0E+11	4.3E+03	5.4E-04	2.0E+11			
9.0E+03	2.8E-04	3.0E+11	4.5E+03	5.3E-04	2.0E+11			
			4.8E+03	5.2E-04	2.0E+11			

Anexo 7. Datos de resistencia de membranas, resistencia de torta y resistencia especifica de la torta para Bi₇O₉I₃, TiO₂ y BLANCO

26kPa-TiO2			41kPa-TiO2			55kPa-TiO2		
Rc	Rt	m	Rc	Rt	m	Rc	Rt	m
1/m	1/m	1/m	1/m	1/m	1/m	1/m	1/m	1/m
5.3E+11	1.2E+11	5.0E+13	4.7E+11	1.3E+11	1.0E+14	4.2E+11	4.0E+10	2.2E+13
5.1E+11	1.1E+11	3.3E+13	4.7E+11	1.3E+11	5.0E+13	4.1E+11	3.2E+10	8.8E+12

5.2E+11	1.1E+11	2.9E+13	4.7E+11	1.3E+11	3.4E+13	4.1E+11	3.5E+10	6.3E+12
5.7E+11	1.6E+11	3.6E+13	4.7E+11	1.3E+11	2.5E+13	4.1E+11	3.3E+10	4.5E+12
5.7E+11	1.7E+11	3.3E+13	4.7E+11	1.2E+11	2.0E+13	4.2E+11	3.8E+10	4.2E+12
5.8E+11	1.8E+11	3.1E+13	4.7E+11	1.2E+11	1.7E+13	4.1E+11	3.3E+10	3.0E+12
5.8E+11	1.8E+11	2.8E+13	4.7E+11	1.3E+11	1.5E+13	4.2E+11	3.7E+10	2.9E+12
5.7E+11	1.7E+11	2.4E+13	4.7E+11	1.3E+11	1.3E+13	4.2E+11	4.2E+10	2.9E+12
5.8E+11	1.8E+11	2.3E+13	4.8E+11	1.4E+11	1.2E+13	4.2E+11	4.0E+10	2.5E+12
5.8E+11	1.8E+11	2.2E+13	4.7E+11	1.3E+11	1.0E+13	4.2E+11	4.0E+10	2.2E+12
6.0E+11	1.9E+11	2.2E+13	4.8E+11	1.4E+11	1.0E+13	4.2E+11	3.6E+10	1.8E+12
5.7E+11	1.6E+11	1.7E+13	4.8E+11	1.4E+11	9.4E+12	4.1E+11	3.5E+10	1.6E+12
5.8E+11	1.7E+11	1.7E+13	4.9E+11	1.4E+11	9.1E+12	4.3E+11	5.1E+10	2.2E+12
5.9E+11	1.9E+11	1.7E+13	5.0E+11	1.6E+11	9.4E+12	4.3E+11	4.6E+10	1.8E+12
5.6E+11	1.5E+11	1.3E+13	5.3E+11	1.8E+11	1.0E+13	4.3E+11	4.7E+10	1.7E+12
5.6E+11	1.5E+11	1.3E+13	4.9E+11	1.4E+11	7.4E+12	4.3E+11	4.6E+10	1.6E+12
5.6E+11	1.5E+11	1.2E+13	4.8E+11	1.3E+11	6.6E+12	4.3E+11	4.8E+10	1.6E+12
5.5E+11	1.5E+11	1.1E+13	4.7E+11	1.2E+11	5.8E+12	4.4E+11	5.6E+10	1.7E+12
5.7E+11	1.6E+11	1.2E+13	4.7E+11	1.3E+11	5.7E+12	4.4E+11	5.8E+10	1.7E+12
5.7E+11	1.6E+11	1.1E+13	4.7E+11	1.3E+11	5.4E+12	4.7E+11	9.5E+10	2.7E+12
5.6E+11	1.6E+11	1.0E+13				4.4E+11	6.2E+10	1.7E+12
5.7E+11	1.6E+11	1.0E+13				4.4E+11	6.4E+10	1.6E+12