

**EVALUACIÓN MICROELECTROLÍTICA DE LA DEGRADACIÓN DE UN  
POLÍMERO HIDROSOLUBLE PRESENTE EN AGUA DE PRODUCCIÓN DE  
PETRÓLEO USANDO FOTOÁNODOS DE TiO<sub>2</sub>/ACERO INOXIDABLE**

**BRENDA ESTEPHANIE FORERO ORTEGA**

**LUIS LEONARDO GUEVARA PEREZ**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2015**

**EVALUACIÓN MICROELECTROLÍTICA DE LA DEGRADACIÓN DE UN  
POLÍMERO HIDROSOLUBLE PRESENTE EN AGUA DE PRODUCCIÓN DE  
PETRÓLEO USANDO FOTOÁNODOS DE TiO<sub>2</sub>/ACERO INOXIDABLE**

**BRENDA ESTEPHANIE FORERO ORTEGA**

**LUIS LEONARDO GUEVARA PEREZ**

**Trabajo de grado presentado para optar al título de Ingeniero Químico**

**Director**

**Dr. JULIO ANDRÉS PEDRAZA AVELLA**

**Codirector**

**Mg. SANDRA MILENA GARCIA BUITRAGO**

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

**2015**

## **AGRADECIMIENTOS**

Los autores del siguiente trabajo de investigación expresan sus más sinceros agradecimientos a las siguientes personas y/o dependencias:

Al Profesor Julio Andrés Pedraza, director de este proyecto, por su apoyo, conocimiento y tiempo aportado a lo largo de este, pero en especial por su amistad brindada.

Al profesor Ángel Meléndez, por su contribución, orientación y enseñanzas en nuestra formación en el área de electroquímica.

A nuestra codirectora Sandra Milena García, por su permanente disponibilidad, indicaciones y directrices.

A la magister María Isabel Carreño por su colaboración y consejos.

Al laboratorio de Electroquímica del Centro de Materiales y Nanociencias (CMN) por su colaboración en la prestación de sus instalaciones durante el desarrollo de las pruebas electroquímicas.

Al Grupo de Investigación en Minerales, Biohidrometalurgia y Ambiente (GIMBA) y a sus integrantes por su compañía.

Al laboratorio GIMAT, por su colaboración en el préstamo del equipo para el proceso del recubrimiento de las mallas por el método dip-coating.

Al Ingeniero Guillermo Acero por su compañía y colaboración durante las pruebas de medición de viscosidad.

## DEDICATORIA

A Dios por su amor y compañía indispensable, por permitirme una vez más alcanzar un logro donde Él es el autor.

A mis padres, Beatriz Ortega y Jorge Forero, por su amor sin ningún tipo de límites, por su aliento cuando creía caer, por su compañía permanente, por trasnocharse conmigo cada noche que fue necesaria y por su berraquera, son mi ejemplo; porque siempre han sido primero sus hijos que ellos, porque nunca han negado un tiempo para escucharlos y siempre dan lo mejor. A ellos, este título.

A mis hermanas, Anny y Betsy, mis grandes amores.

A Kuzco y Malina, por esa felicidad tan infinita que llegaron a brindar el día que menos esperamos.

A Jefferson y Yenifer, mis amigos, por su cariño, fuerza, presencia y apoyo incondicional.

A Wilmar Cadena por darle a mi vida mil colores y ser mi bastón.

*Brenda Forero*

Para mis padres Alba Gueyler y Santiago, con su apoyo económico y moral, además de su atención desinteresada, pudieron ayudarme a culminar este proyecto.

*Leonardo Guevara*

## CONTENIDO

INTRODUCCIÓN .....	15
1 OBJETIVOS .....	17
1.1 OBJETIVO GENERAL .....	17
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	17
2 MARCO TEÓRICO .....	18
2.1 PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA .....	18
2.2 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS .....	19
2.2.1 Voltamperometría lineal de barrido .....	19
2.2.2 Voltamperometría cíclica.....	20
2.2.3 Cronoamperometría .....	21
2.3 POLÍMEROS USADOS EN EL RECOBRO TERCARIO.....	22
3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL .....	24
4 DESARROLLO EXPERIMENTAL .....	25
4.1 SISTEMA FOTOELECTROQUÍMICO .....	25
4.1.1 Agua de producción sintética. ....	25
4.1.2 Electrodo.....	26
4.1.2.1 Fotoánodo.....	26
4.1.2.2 Cátodo. ....	27
4.1.3 Caracterización electroquímica y fotoelectroquímica.....	27
4.1.4 Evaluación de la degradación del polímero Flopaam 3430 .....	28
5 ANALISIS Y RESULTADOS .....	29
5.1 FOTOACTIVIDAD DE LA PELÍCULA SEMICONDUCTORA TiO <sub>2</sub> .....	29
5.2 DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE POLÍMERO EN AGUA SINTÉTICA .....	30
5.3 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA Y FOTOELECTROQUÍMICA .....	31
5.3.1 Reacción anódica: degradación del polímero Flopaam 3430.....	31

5.3.1.1	Determinación preliminar del intervalo de potencial .....	31
5.3.1.2	Curvas de densidad de corriente muestreadas. ....	33
5.3.1.3	Electropolimerización. ....	34
5.3.2	Reacción catódica: producción de hidrógeno .....	36
5.3.2.1	Determinación del intervalo de potencial. ....	36
5.4	EVALUACIÓN DE LA DEGRADACIÓN DEL POLÍMERO FLOPAAM 3430 .....	37
6	CONCLUSIONES .....	38
	RECOMENDACIONES.....	39
	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	40
	BIBLIOGRAFÍA .....	44
	ANEXOS .....	48

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Señal de excitación del potencial aplicado sobre el electrodo de trabajo: a) variación lineal con el tiempo iniciando en un potencial $E_i$ y b) voltamperograma característico de LSV. Tomado de: [Bontempelli & Toniolo, 2009] .....	20
<b>Figura 2.</b> Señal de excitación del potencial aplicado sobre el electrodo de trabajo: a) con forma de onda triangular y b) voltamperograma característico de VC. Tomado de: [Bontempelli & Toniolo, 2009]. .....	20
<b>Figura 3.</b> a) Perfil característico del potencial en CA y b) resultado estándar de la corriente en CA. Tomado de: [Asdlib, 2011]. .....	22
<b>Figura 4.</b> Estructura química de la poliacrilamida. Tomado de: SNF FLOERGER. (2004). FLOPAAM For Enhanced Oil Recovery.....	23
<b>Figura 5.</b> Secuencia de la metodología experimental realizada. ....	24
<b>Figura 6.</b> Variación del OCP sobre una malla de acero inoxidable AISI/SAE 304 recubierta con una película de $TiO_2$ bajo iluminación intermitente con luz visible. ....	29
<b>Figura 7.</b> Voltamperogramas lineales empleando una malla de acero inoxidable AISI/SAE 304 recubierta con la película de $TiO_2$ a una velocidad de barrido de 10 mV/s. a) con iluminación y b) en oscuridad. ....	32
<b>Figura 8.</b> Curva de corriente Vs. potencial sobre una malla de acero inoxidable AISI/SAE 304 dopada con $TiO_2$ bajo iluminación a diferentes pulsos de potencial. ....	33
<b>Figura 9.</b> Voltamperogramas cíclicos empleando una malla de acero inoxidable AISI/SAE 304 recubierta con la película de $TiO_2$ en agua de producción sintética, obtenidos a una velocidad de barrido de 10 mV/s bajo iluminación .....	34
<b>Figura 10.</b> Solución de trabajo después de someterse a microelectrólisis, donde se distingue una zona de color amarillo claro.....	35
<b>Figura 11.</b> Voltamperograma lineal empleando una malla de acero inoxidable AISI/SAE 304 niquelada a una velocidad de barrido de 10 mV/s.....	36

## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Mediciones de viscosidad a diferentes concentraciones de polímero Flopaam 3430 en agua de producción sintética y agua residual real.....	31
--	----

## LISTA DE ANEXOS

ANEXO A: MÉTODO DE CUANTIFICACIÓN DE POLÍMERO DEGRADADO....	48
ANEXO B: DETERMINACIÓN CONCENTRACIÓN ELECTROLITO SOPORTE..	50
ANEXO C: PRUEBA DE ELECTROPOLIMERIZACIÓN.....	52

## RESUMEN

**Título:** Evaluación microelectrolítica de la degradación de un polímero hidrosoluble presente en agua de producción de petróleo usando fotoánodos de  $\text{TiO}_2$ /Acero inoxidable \*

**Autores:** FORERO ORTEGA, Brenda Estephanie y GUEVARA PÉREZ, Luis Leonardo \*\*

**Palabras clave:** HPAM, Flopaam 3430, microelectrólisis, voltamperometría de barrido lineal, cronoamperometría.

### Resumen

Se estudió la degradación del polímero Flopaam 3430, un tipo poliacrilamida parcialmente hidrolizada HPAM, presente en el agua de producción de petróleo, aplicando microelectrólisis a una celda de dos compartimientos separados por una membrana de intercambio iónico, con incidencia de luz visible. Los electrodos usados para la experimentación fueron: un fotoánodo constituido por una malla de acero inoxidable dopada con  $\text{TiO}_2$  (preparado por el método sol-gel) usando la técnica de dip-coating, un cátodo compuesto por una malla de acero inoxidable niquelada por electrodeposición y un electrodo de referencia calomel 3M.

Previo al montaje de celda, hubo estudios para determinar el rango de potenciales y corriente asociada donde ocurre la oxidación del Flopaam 3430 en el fotoánodo y la producción de hidrógeno en el cátodo. Dichos intervalos se encontraron mediante pruebas de voltamperometría de barrido lineal LSV en el fotoánodo y el cátodo, y la técnica de cronoamperometría CA se realizó para tener con mejor precisión la franja de potencial de la degradación del polímero en el fotoánodo.

Después, se procedió a realizar la conexión del sistema de tres electrodos, donde al cabo de una hora de reacción se logró degradar el 27,43% de HPAM. La cual fue cuantificada por un procedimiento suministrado por el Instituto Colombiano del Petróleo ICP.

---

\* Proyecto de grado

\*\* Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director Dr. Julio Andrés Pedraza Avella. Codirectora Mg. Sandra Milena García

## ABSTRACT

**Title:** Micro electrolytic degradation assessment of water soluble polymer in oil production water using TiO<sub>2</sub>/Stainless steel photoanodes.

**Authors:** FORERO ORTEGA, Brenda Estephanie and GUEVARA PÉREZ, Luis Leonardo.

**Keywords:** HPAM, Flopaam 3430, microelectrolysis, linear sweep voltammetry, chronoamperometry.

### Abstract

Degradation of Flopaam 3430 polymer, a kind of partially hydrolyzed polyacrylamide HPAM present in oil production water, was studied applying micro electrolysis to a two compartments cell separated by an ionic exchange membrane with incidence of light. The electrodes used for the experimentation were: a photoanode constituted by a stainless steel mail doped with TiO<sub>2</sub> (prepared with the sol-gel method) using the dip-coating technique, a cathode made up by a electroplated nickel stainless steel mail and a reference calomel 3M electrode.

Before assembly cell, there were studies to determine the potential range and associated currents both, Flopaam 3430 oxidation on the photoanode and hydrogen production on the cathode occur. Those intervals were found by linear sweep voltammetry LSV tests in photoanode and cathode, and chronoamperometry CA technique was applied to get with better precision polymer degradation potential band in the photoanode.

Afterward, was proceed to make the three electrode system connection, where after an hour reaction was reach a 27,43% HPAM degradation. What was quantified by a procedure provided by Oil Colombian Institute ICP.

---

\* Degree Project

\*\*Physicochemical engineering department. Chemical engineering school. Director PhD. Julio Andrés Pedraza Avella. Co-director Mg. Sandra Milena García

## INTRODUCCIÓN

El recobro de petróleo se divide en varias etapas diferenciadas en las técnicas aplicadas y en los porcentajes de recuperación de cada una de ellas. Durante la recuperación primaria, el diferencial de presión al interior del yacimiento es suficiente para forzar la salida natural del petróleo a través del pozo. Posteriormente, cuando la presión desciende se debe aplicar la recuperación secundaria, en la cual se inyecta agua o gas para compensar la pérdida de presión [1]. En estas dos etapas se logra una recuperación hasta del 25-30% en promedio del petróleo en sitio [2]. Por tanto, permanecen aún grandes cantidades por recuperar, es por ello, que se requiere la implementación de una recuperación terciaria o mejorada [1].

En el recobro mejorado de petróleo se han desarrollado distintos procesos químicos, los cuales se inyectan fluidos diferentes a los presentes en el yacimiento, modificando propiedades del fluido y/o la roca y optimizando el desplazamiento del crudo. La inyección de polímeros representa uno de los métodos más eficientes, modificando procesos de inyección de agua y aumentando la viscosidad del mismo por medio del uso de soluciones poliméricas. Por ende aumentando la recuperación del petróleo entre un 10-20% del petróleo original [1, 3].

Se ha desarrollado una amplia gama de polímeros con capacidad de adaptarse a diferentes condiciones de campos de petróleo en todo el mundo. Estos incluyen a las poliacrilamidas parcialmente hidrolizadas (HPAM). Esta clase de poliacrilamida ha sido utilizada para control de movilidad de pozos desde la década de 1960 [4]. Sin embargo, la inyección de polímeros aun a bajas cantidades puede ocasionar un efecto negativo en el agua de producción, debido a que la HPAM en el agua residual se degrada lentamente en el monómero de acrilamida, el cual es altamente tóxico [5].

Los efectos de la toxicidad del monómero ha sido objeto de numerosos estudios, por tanto, se hace necesario un tratamiento previo para una posterior reutilización de las aguas de producción provenientes de procesos de recobro mejorado [6,7]. En el área de purificación ambiental y remediación, numerosos métodos de oxidación avanzada han sido desarrollados para degradar varios contaminantes orgánicos. Tanto la oxidación fotocatalítica (utilizando una energía fotónica para lograr una reacción química objetivo) como la oxidación electroquímica (utilizando una energía eléctrica para conducir una reacción química deseada), han sido objeto de estudio como tecnologías complementarias en la descontaminación del medio ambiente [8]. La fusión de estas dos técnicas da como resultado la fotocatalisis asistida por potencial eléctrico o fotoelectrocatalisis, la cual es una tecnología promisoría, que ha sido investigada ampliamente en la aplicación de numerosas áreas, especialmente, en la descontaminación de efluentes contaminados con compuestos orgánicos e inorgánicos, en la producción de hidrógeno, fotosíntesis artificial y reducción de CO<sub>2</sub> [9].

El presente trabajo tiene como finalidad evaluar mediante un estudio de microelectrólisis empleando agua de producción sintética la degradación del polímero Flopaam 3430 (SNF-FLOGGER) y la producción de hidrógeno.

# 1 OBJETIVOS

## 1.1 OBJETIVO GENERAL

Evaluar mediante el uso de técnicas electroquímicas la degradación del polímero hidrosoluble Flopaam 3430 presente en agua de producción de petróleo empleando como fotoánodo una malla de acero inoxidable AISI/SAE 304 recubierta con  $\text{TiO}_2$ .

## 1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estudiar mediante pruebas electroquímicas y fotoelectroquímicas la contribución de la luz empleando mallas de acero inoxidable AISI/SAE 304 recubierta con  $\text{TiO}_2$ .
- Determinar los rangos de potencial para llevar a cabo el proceso de oxidación del polímero Flopaam 3430 empleando como fotoánodo una malla de acero inoxidable AISI/SAE 304 recubierta con  $\text{TiO}_2$ .
- Establecer intervalos de potencial para llevar a cabo la producción de hidrógeno empleando como cátodo una malla de acero inoxidable AISI/SAE 304 niquelada.

## 2 MARCO TEÓRICO

### 2.1 PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

La fotocatalisis heterogénea forma parte de los llamados Procesos de Oxidación Avanzados o Tecnologías de Oxidación Avanzadas, estos procesos producen especies de oxígeno activo las cuales son altamente oxidantes en cantidades suficientes como para mineralizar la materia orgánica a dióxido de carbono, agua e iones inorgánicos. Este proceso se ha empleado en tratamientos de agua y aire, en el aprovechamiento de fuentes alternas de energía como la generación de hidrógeno y la conversión de la energía solar mediante celdas fotovoltaicas [10].

En el área de purificación ambiental y remediación, numerosos métodos de oxidación avanzada han sido desarrollados para degradar varios contaminantes orgánicos. Tanto la oxidación fotoquímica (utilizando una energía fotónica para lograr una reacción química objetivo) como la oxidación electroquímica (utilizando una energía eléctrica para conducir una reacción química deseada), han sido objeto de estudio como tecnologías complementarias en la descontaminación del medio ambiente [8].

La fotocatalisis electro-asistida o fotoelectrocatalisis, es una técnica de purificación que facilita y mejora el proceso de degradación de contaminantes. Esta tecnología combina la acción de la fotocatalisis y la electrólisis. Algunas ventajas de la fotocatalisis electro-asistida con respecto a la fotocatalisis son:

- El fotoánodo empleado, en este caso  $\text{TiO}_2$ , está soportado sobre un sustrato conductor, generalmente acero. De esta manera la etapa de separación y purificación del catalizador no se hace necesaria.
- Al estar separadas las zonas anódicas de las catódicas se evita la recombinación del par electrón-hueco generado por la activación del

fotocatalizador.

- El potencial utilizado es menor porque al iluminar el fotoánodo se genera una fotocorriente adicional [11].

En la fotocatalisis heterogénea, el esquema de reacción implica la formación previa de una interfase entre un fotocatalizador sólido (metal o semiconductor) y un electrolito que contiene los reactivos y los productos de la reacción [12].

## 2.2 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS

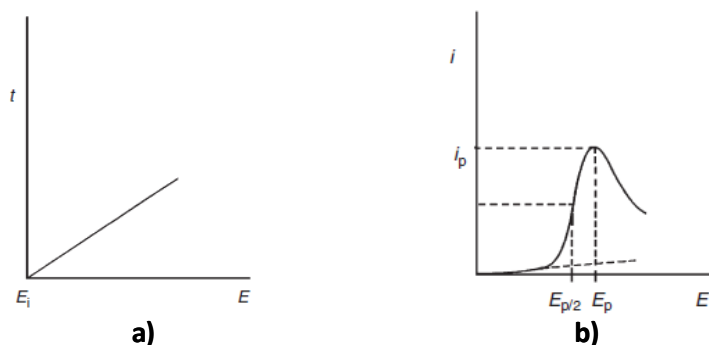
**2.2.1 Voltamperometría lineal de barrido.** En la técnica de voltamperometría líneas de barrido (LSV, *linear sweep voltammetry*), un electrodo de trabajo es sumergido en una solución con exceso de un electrolito soporte para garantizar una transferencia de especies electroactivas únicamente mediante difusión. El potencial en esta técnica incrementa de manera lineal con el tiempo, como se muestra en la Figura 1.a, comenzando en el potencial  $E_i$ , donde no ocurre ningún tipo de reacción en el electrodo, hasta potenciales donde pueda ocurrir la reducción u oxidación del analito estudiado. Por lo tanto el potencial instantáneo aplicado puede ser dado por la Ecuación E.1:

$$E_t = E_i \pm vt \quad (\text{E.1})$$

Siendo  $v$  el valor absoluto de la velocidad de barrido programada, la cual se mantiene constante, y el signo depende si se quiere aplicar un potencial de barrido anódico (positivo) o catódico (negativo).

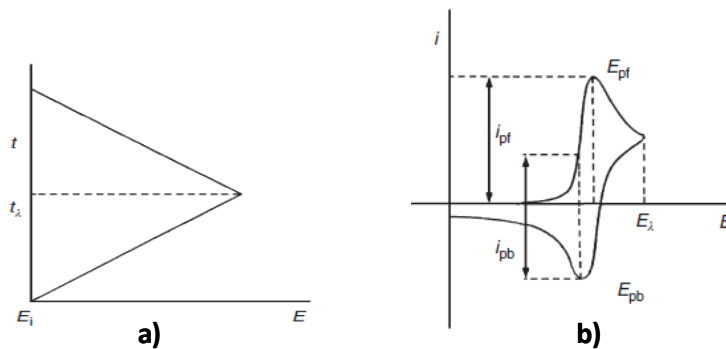
El equipo se encarga de medir la corriente a lo largo del experimento y arroja curvas típicas como las de la Figura 1.b, donde se pueden observar parámetros principales como  $i_p$  y  $E_p$ . Las cuales se relacionan con la corriente y el potencial de reacciones electroquímicas tipo redox que suceden en la superficie del electrodo [13].

**Figura 1.** Señal de excitación del potencial aplicado sobre el electrodo de trabajo: a) variación lineal con el tiempo iniciando en un potencial  $E_i$  y b) voltamperograma característico de LSV. Tomado de: [Bontempelli & Toniolo, 2009]



**2.2.2 Voltamperometría cíclica.** El voltaje aplicado al electrodo de trabajo en la voltamperometría cíclica (CV) se puede observar en la Figura 2.a. Hasta  $t_\lambda$ , el incremento en el potencial es lineal como en LSV, cuando llega a este tiempo la dirección de barrido se invierte, por lo tanto esta prueba consiste en la unión de dos barridos lineales en sentidos opuestos.

**Figura 2.** Señal de excitación del potencial aplicado sobre el electrodo de trabajo: a) con forma de onda triangular y b) voltamperograma característico de VC. Tomado de: [Bontempelli & Toniolo, 2009].



El potencial de cambio  $E_\lambda$  es representa el final del barrido hacia adelante y el inicio del barrido en dirección contraria. Además el potencial del primer barrido puede describirse con la ecuación para el LSV, mientras dicho potencial para el barrido de regreso se puede formular como la Ecuación 2:

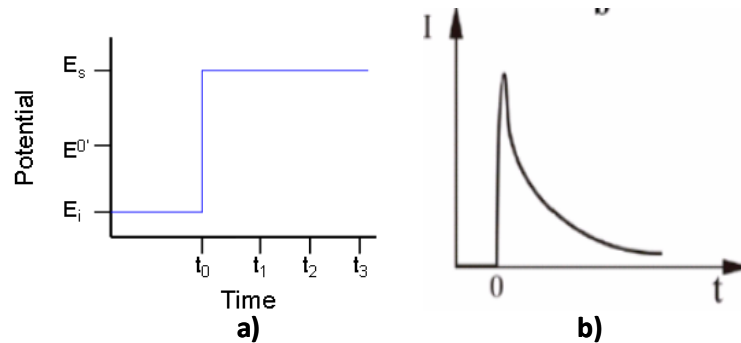
$$E_t = E_i \pm 2vt_\lambda \mp vt \quad (\text{E.2})$$

Donde el tiempo debe estar entre  $t_\lambda$  y  $2t_\lambda$ , y los signos superiores corresponden a un barrido anódico hacia adelante y los inferiores al catódico en la misma dirección. La gráfica típica de un voltamperograma cíclico después de una prueba se representa en la Figura 2.b [13].

**2.2.3 Cronoamperometría.** La cronoamperometría (CA) es una técnica que permite medir la corriente contra el tiempo como respuesta a un potencial o series de pulsos de potencial aplicados sobre el electrodo de trabajo. Dicho de otra forma, la respuesta en corriente se registra para analizar su comportamiento respecto al tiempo [14].

En el experimento el electrodo de trabajo se mantiene en un potencial  $E_i$ , para nuestro caso corresponde al potencial de equilibrio en la prueba de circuito abierto (OCP) y cuando inicia la técnica (tiempo cero), el potencial se incrementa instantáneamente hasta  $E_t$ , que se mantiene por el tiempo requerido de estudio. En la Figura 3 se muestran los perfiles de potencial característicos de este método [15].

**Figura 3.** a) Perfil característico del potencial en CA y b) resultado estándar de la corriente en CA. Tomado de: [Asdlib, 2011].



### 2.3 POLÍMEROS USADOS EN EL RECOBRO TERCIARIO

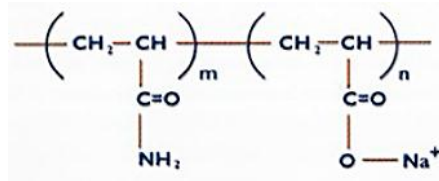
Se ha diseñado una amplia gama de polímeros para adaptarse a una gran variedad de condiciones para diferentes campos de petróleo. En estos se encuentran:

- Poliacrilamidas hidrolizadas de diferentes pesos moleculares, para temperaturas hasta  $80^{\circ}\text{C}$ .
- Poliacrilamidas sulfonadas, para temperaturas hasta de  $120^{\circ}\text{C}$ .
- Goma xantana líquida, con alto grado de salinidad.

Las poliacrilamida de serie Flopaam's (Sólido), se han empleado para control de movilidad desde la década de 1960. Tienen un peso molecular inferior a 2 millones hasta 22 millones de Daltons, el peso molecular es dependiente del nivel de hidrólisis (con rangos de carga iónica de 0 a 100%). Su rendimiento depende de los pesos moleculares y del grado de hidrólisis. Es un polímero sintético de cadena lineal de monómeros de acrilamida. La molécula tiene una estructura de cadena flexible conocido como un espiral aleatorio, además siendo un polielectrolito, los iones en solución interactúan con ella. El Flopaam 3430 hace

parte de estas, presenta un peso molecular de aproximadamente 12 millones de daltons y un porcentaje de hidrólisis en mol de 25-30% (ver Figura 4) [4].

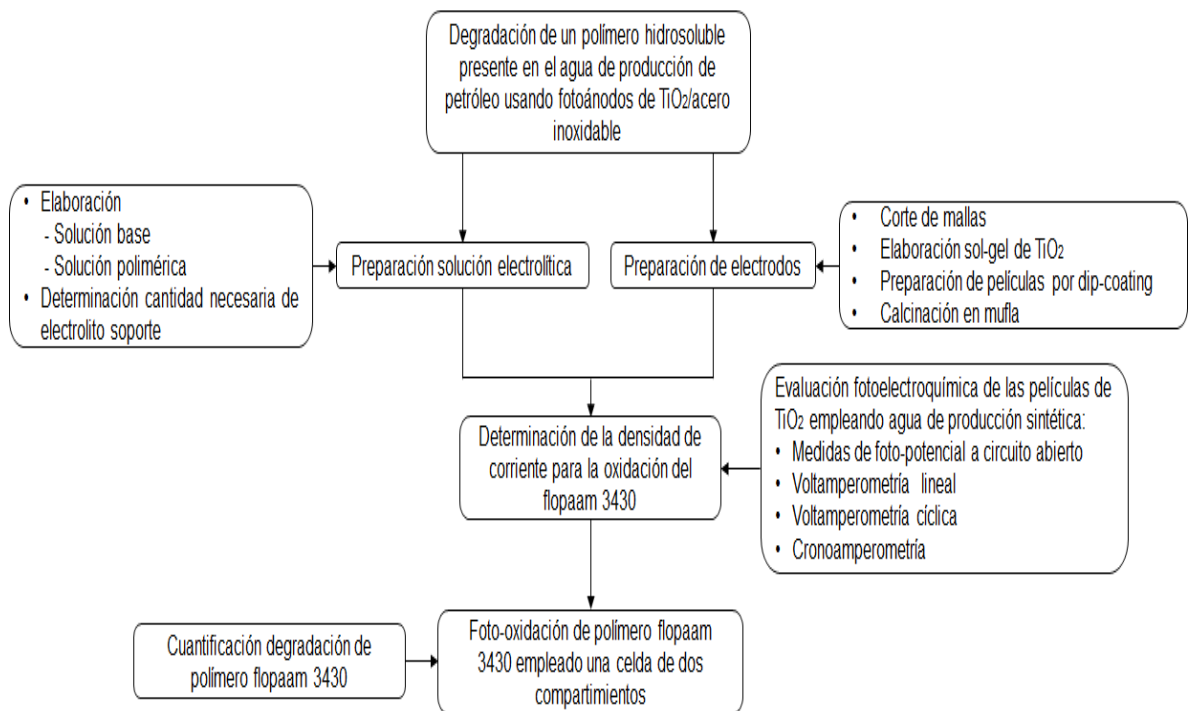
**Figura 4.** Estructura química de la poliacrilamida. Tomado de: SNF FLOERGER. (2004). FLOPAAM For Enhanced Oil Recovery



### 3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

La siguiente metodología mostrada en la Figura 5 fue empleada para establecer el intervalo de potencial requerido para lograr la degradación del polímero hidrosoluble Flopaam 3430 presente en agua de producción de petróleo, por vía electroquímica y fotoelectroquímica.

**Figura 5.** Secuencia de la metodología experimental realizada.



## 4 DESARROLLO EXPERIMENTAL

### 4.1 SISTEMA FOTOELECTROQUÍMICO

**4.1.1 Agua de producción sintética.** Para estudiar la degradación del polímero Flopaam 3430, fue necesario preparar una solución sintética con la misma salinidad y concentración de polímero que el agua de producción real suministrada por el Instituto Colombiano del Petróleo (ECOPETROL-ICP).

La salmuera se preparó empleando las siguientes concentraciones de reactivos en agua desionizada, 6,4904 g/L de NaCl (Merck, 99,9%), 0,1367 g/L de KCl (Panreac, 99,0%), 0,4252 g/L de  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  (Merck, 99,0%) y 1,387 g/L de  $CaCl_2 \cdot 2H_2O$  (Analar, 96,0%).

Con el fin de ajustar la concentración de polímero, se preparó una solución de 3000 ppm de Flopaam 3430 en la salmuera. Para evitar la aglomeración del polímero sólido, éste se agregó en el hombro del vórtice originado por la agitación vigorosa de la salmuera. La agitación se mantuvo por 24 horas para asegurar la disolución completa. Posteriormente, se realizó una dilución a una concentración equivalente a la del agua de producción real, la cual se estimó conjuntamente por espectrofotometría UV-Vis (ver Anexo 1) y a través de pruebas de viscosidad.

Finalmente, se empleó sulfato de sodio ( $Na_2SO_4$ ) como electrolito de soporte con el fin de evitar el efecto de migración eléctrica y conducir adecuadamente la corriente eléctrica durante los experimentos de microelectrólisis [16]. La concentración de  $Na_2SO_4$  se estimó realizando pruebas de voltamperometría lineal en 100 mL de solución empleando 1,5, 2,0, 2,5 y 3,0 g de electrolito de soporte (ver Anexo 2).

## 4.1.2 Electroodos.

**4.1.2.1 Fotoánodo.** Se empleó malla expandida IMT-10 calibre 20 de acero inoxidable AISI/SAE 304 recubierta con una película de  $\text{TiO}_2$ , preparada por el método sol-gel empleando la técnica dip-coating.

Antes de soportar la película, las mallas fueron pulidas con una descarga de arena (sandblasting) a semejanza de trabajos anteriores [17]. Posteriormente, las mallas fueron lavadas primero con etanol y luego con acetona en un baño ultrasónico durante 20 min con el fin de lograr una superficie libre de impurezas.

El sol se preparó mezclando 30 mL de 1-butanol (Merck, 99,5%), 2,69 mL de acetilacetona (Sigma-Aldrich, 99%) con agitación durante 15 min, posteriormente se agregó 6,83 mL de butóxido de titanio (IV) (Aldrich, 97%) con agitación a 600 rpm durante una hora. Las relaciones molares empleadas fueron 1-butanol:acetilacetona (1,0:0,08) y para el 1-butanol:butóxido (1,0:0,06). Una vez preparado el sol-gel, esta se dejó añejar durante una semana para su posterior uso en recubrimiento de mallas. A continuación, con el sol preparado se recubrieron las mallas en acero inoxidable AISI/SAE 304 por la técnica dip-coating a una velocidad de inmersión de 3 cm/min, secando a temperatura ambiente (25°C) durante 20 min y repitiendo el proceso para un total de 2 capas. Finalmente, las mallas recubiertas con la película de  $\text{TiO}_2$  fueron calcinadas en una mufla, alcanzando inicialmente una temperatura de 110°C a una velocidad de incremento de 3°C/min y manteniéndose durante una hora, Seguidamente, se incrementó la temperatura hasta alcanzar los 400°C a la misma razón de incremento (3°C/min) y manteniéndose de igual forma durante una hora [18].

**4.1.2.2 Cátodo.** Se empleó malla de acero inoxidable AISI/SAE 304 niquelada por electrodeposición. De igual manera, estas fueron lavadas primero con etanol y luego con acetona en un baño ultrasónico durante 20 min con el fin de lograr una superficie libre de impurezas antes de someterlas al proceso de niquelado a semejanza de trabajos anteriores [15].

**4.1.3 Caracterización electroquímica y fotoelectroquímica.** Las mediciones electroquímicas y fotoelectroquímicas se realizaron empleando un potenciostato-galvanostato Autolab 302N en una celda convencional de tres electrodos.

Para estudiar la reacción anódica se empleó como electrodo de trabajo una malla de acero inoxidable AISI/SAE 304 recubierta con una película de  $\text{TiO}_2$ . Para estudiar la reacción catódica se empleó como electrodo de trabajo una malla de acero inoxidable AISI/SAE 304 niquelada. El área geométrica del electrodo de trabajo fue de  $4 \text{ cm}^2$ , la cual fue delimitada con esmalte y teflón. Como contraelectrodo se empleó una barra de grafito de  $6,15 \times 102 \text{ mm}$  (Alfa Aesar, 99,9995%) y finalmente, como electrodo de referencia se empleó un electrodo de  $\text{Ag/AgCl}$  3 M. Con el fin de evaluar la contribución de la luz al proceso, se realizaron experimentos en ausencia y presencia de luz, empleando una lámpara de halogenuros metálicos de doble terminal y doble envoltura de 150 W con filtro de luz UV (Philips MHN-TD 150W/842 Rx7s).

Las reacciones anódica y catódica se estudiaron mediante técnicas de voltamperometría lineal, empezando el barrido de potencial desde el potencial a circuito abierto (OCP, *Open Circuit Potential*) a una velocidad de barrido de  $10 \text{ mV/s}$ . Estas pruebas se realizaron con la finalidad de determinar el intervalo de potencial en cual se puede oxidar la especie polimérica y el intervalo de potencial en el cual se puede llevar a cabo la producción de hidrógeno.

Por último, se realizaron pruebas de cronoamperometría para determinar las condiciones operacionales bajo las cuales es posible la degradación del polímero hidrosoluble Flopaam 3430 presente en agua de producción de petróleo.

Cabe resaltar que el agua de producción sintética empleada en dichos estudios, se burbujeó con  $N_2$  durante 15 minutos antes de iniciar las pruebas para eliminar el oxígeno disuelto y lograr una atmosfera inerte.

**4.1.4 Evaluación de la degradación del polímero Flopaam 3430.** Se evaluó la degradación de polímero Flopaam 3430 y la producción de hidrogeno en una celda de dos compartimientos con capacidad de 80 mL durante una hora, empleando agua de producción sintética. Los respectivos electrodos se ubicaron en cada compartimiento, separados por una membrana de intercambio iónico Ionac MA-7500, y se conectaron con cables de cobre a una fuente de poder Agilent E3620A. El potencial aplicado fue medido con un multímetro de alta impedancia equipado con un electrodo de tierra flotante Agilent 34410A, utilizando como electrodo de referencia un electrodo de calomel saturado. La corriente fue monitoreada con un multímetro digital Amprobe 30XR-A.

Finalmente, se realizaron mediciones de concentración de polímero en el compartimiento anódico tomando un volumen de muestra de 5 mL a los 15, 30 y 60 min. La degradación de concentración de polímero se determinó por espectrofotometría UV-Vis a 470 nm, con un equipo Genesys 10S UV-VIS, empleando una curva de calibración construida con patrones de 10, 20, 30, 40 y 50 ppm. (Ver Anexo 1)

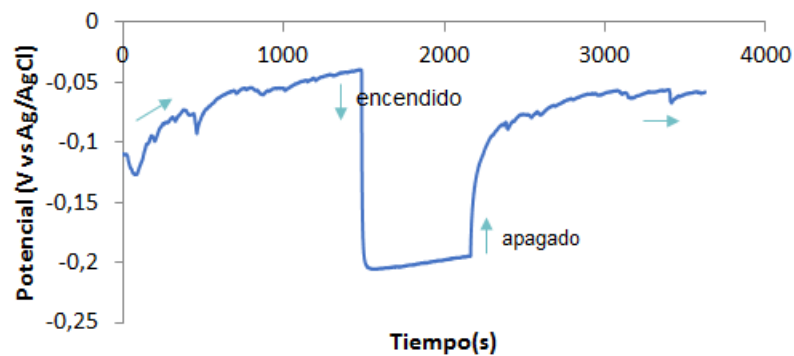
## 5 ANALISIS Y RESULTADOS

### 5.1 FOTOACTIVIDAD DE LA PELÍCULA SEMICONDUCTORA $\text{TiO}_2$

La medición del OCP constituye un indicativo de la fotoactividad de las películas semiconductoras, pues su valor en presencia de luz está asociado a los portadores de carga fotogenerados [19].

Los cambios en el OCP sobre una malla de acero inoxidable AISI/SAE 304 recubierta con una película semiconductor de  $\text{TiO}_2$  bajo iluminación intermitente con luz visible se muestran en la Figura 6.

**Figura 6.** Variación del OCP sobre una malla de acero inoxidable AISI/SAE 304 recubierta con una película de  $\text{TiO}_2$  bajo iluminación intermitente con luz visible.



En la Figura 6 se puede observar que al iluminar la película semiconductor ocurre un aumento del potencial hacia valores negativos, fenómeno que es atribuido a la generación de portadores de carga en el semiconductor en presencia de luz (par electrón-hueco) [20,21]. El sistema se estabiliza a un nuevo potencial al mantener la iluminación durante un tiempo determinado. Al suspender la iluminación, el OCP alcanza un valor de potencial cercano a la condición energética inicial, indicando que las películas son estables a pesar del cambio en las condiciones de la interfase.

Aunque teóricamente la película de  $\text{TiO}_2$  requiere radiación UV para su activación, el comportamiento observado con iluminación visible podría ser atribuido a que el hierro o el cromo presentes en las mallas de acero inoxidable han migrado durante la calcinación dopando al  $\text{TiO}_2$  [22,23] o el carbono del alcóxido remanente utilizado en la preparación de las películas ha dopado al  $\text{TiO}_2$  [24,25].

## **5.2 DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE POLÍMERO EN AGUA SINTÉTICA**

La determinación espectrofotométrica de HPAM en dos muestras de agua de producción real provenientes del campo San Francisco suministradas por el Instituto Colombiano del Petróleo indicó una concentración promedio de 500 ppm. Sin embargo, al preparar una solución sintética con una concentración equivalente de polímero ésta presentaba, a simple vista, características viscosas superiores a las muestras reales. Cabe señalar que el método espectrofotométrico cuantifica grupos amida tanto del polímero como de sus fragmentos de degradación.

Por tanto, fue necesaria la aplicación de pruebas de viscosidad a diferentes concentraciones de polímero Flopaam 3430 en agua de producción sintética y agua de producción real se muestran en la Tabla 1.

**Tabla 1.** Mediciones de viscosidad a diferentes concentraciones de polímero Flopaam 3430 en agua de producción sintética y agua residual real.

Velocidad	Viscosidad (Cp)						
	Agua Residual 1	Agua Residual 2	50 ppm	100 ppm	200 ppm	300 ppm	500 ppm
100	1,41	1,47	1,41	1,28	1,60	1,73	2,50
110	1,45	1,51	1,51	1,51	1,63	1,75	2,56
120	1,44	1,55	1,55	1,65	1,65	1,65	2,51
130	1,53	1,67	1,67	1,72	1,87	1,72	2,51
140	1,65	1,74	1,69	1,78	1,97	1,92	2,56
Promedio	1,49	1,59	1,57	1,59	1,74	1,75	2,53

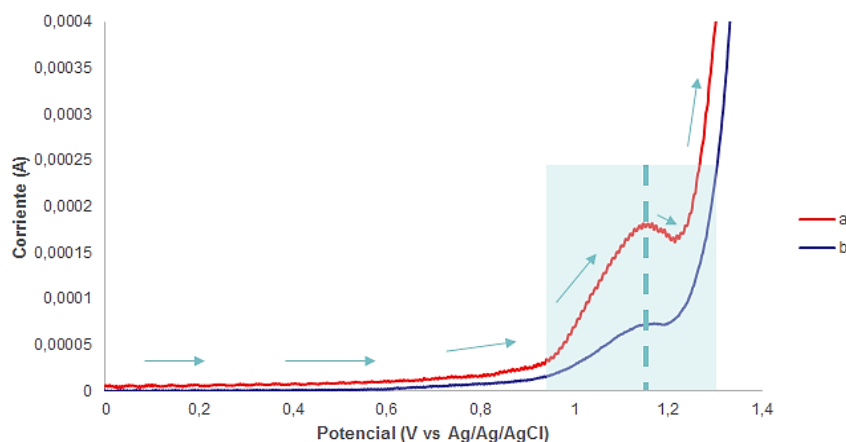
En la Tabla 1 se presentan las pruebas de viscosidad que se realizaron a diferentes concentraciones de polímero Flopaam 3430 en agua de producción sintética para comparar los resultados con el agua de producción real, datos suministrados por el Instituto Colombiano de Petróleo (ECOPETROL-ICP). Allí se evidencia que el promedio de la viscosidad del agua de producción real con valor de 1,54 Cp, se asemeja al agua de producción sintética con una concentración de polímero Flopaam 3430 de 50 ppm. Por ende, se establece que las condiciones adecuadas para trabajar las pruebas electroquímicas y fotoelectroquímicas deben ser a una concentración de 50 ppm.

### 5.3 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA Y FOTOELECTROQUÍMICA

#### 5.3.1 Reacción anódica: degradación del polímero Flopaam 3430.

**5.3.1.1 Determinación preliminar del intervalo de potencial.** Los voltamperogramas lineales empleando una malla de acero inoxidable AISI/SAE 304 recubierta con la película de TiO<sub>2</sub> en agua de producción sintética en ausencia y presencia de luz se presentan en la Figura 7.

**Figura 7.** Voltamperogramas lineales empleando una malla de acero inoxidable AISI/SAE 304 recubierta con la película de TiO<sub>2</sub> a una velocidad de barrido de 10 mV/s. a) con iluminación y b) en oscuridad.

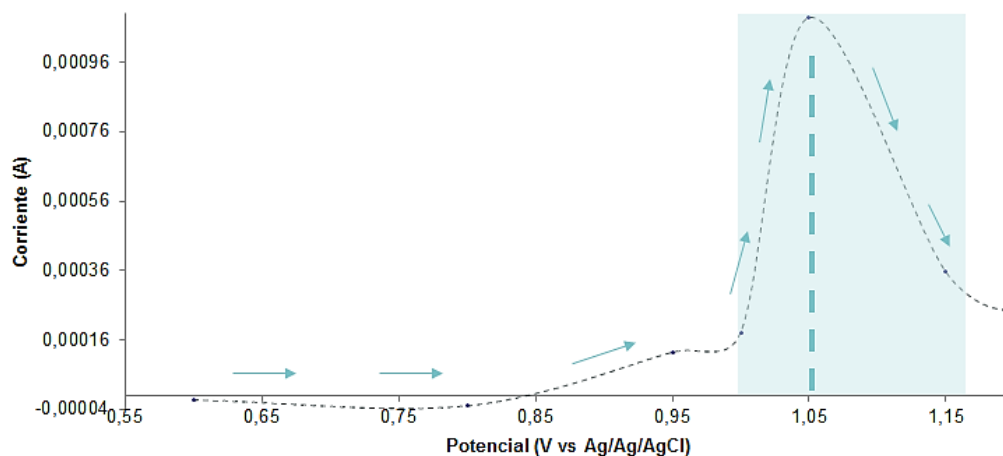


En la Figura 7 se puede observar que bajo iluminación se alcanzan corrientes significativamente mayores que las alcanzadas en la oscuridad. En ambos casos la densidad de corriente comienza a incrementarse en potenciales próximos a 0,9 V vs Ag/AgCl y continua aumentando a medida que el potencial se incrementa hacia potenciales mayores. El pico característico atribuido a la degradación del polímero Flopaam 3430 se alcanza en 1,15 V vs Ag/AgCl. Cabe resaltar que la corriente en ausencia de luz alcanza un valor de 0,0000727 A, mientras que en presencia de luz, se logra un valor de 0,000175 A (alcanzando un valor aproximado de 41% mayor). A potenciales mayores de 1,25 V vs Ag/AgCl ocurre la evolución del medio. El aumento presentado de la densidad de corriente a medida que se incrementa el potencial aplicado es atribuido a los electrones fotogenerados en el semiconductor [26].

Estos resultados permitieron seleccionar un intervalo de potencial entre 1,15 y 1,25 V vs Ag/AgCl para estudiar la oxidación del polímero Flopaam 3430.

**5.3.1.2 Curvas de densidad de corriente muestreadas.** Con el fin de determinar con mayor precisión el rango de potencial en el cual la especie polimérica Flopaam 3430 se oxida, se aplicó la técnica de cronoamperometría sobre el electrodo de trabajo a diferentes pulsos de potencial (0,60, 0,80, 0,95, 1,00, 1,05, 1,15, 1,20 V vs Ag/AgCl) bajo iluminación durante 10 s representada en la Figura 8.

**Figura 8.** Curva de corriente Vs. potencial sobre una malla de acero inoxidable AISI/SAE 304 dopada con  $\text{TiO}_2$  bajo iluminación a diferentes pulsos de potencial.

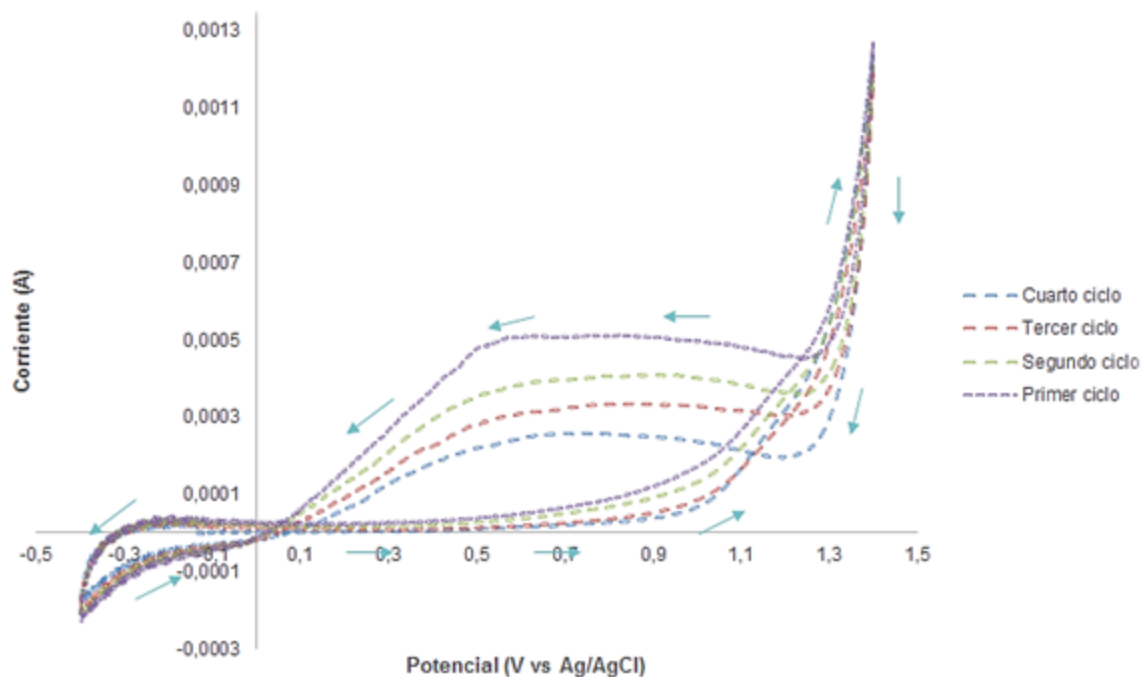


En la Figura 8 se puede observar un intervalo de potencial entre 1,00 y 1,15 V vs. Ag/AgCl la cual es atribuida a la oxidación del polímero Flopaam 3430.

Finalmente se establece que las condiciones operacionales más favorables para llevar a cabo la oxidación del polímero Flopaam 3430 son las siguientes: potencial anódico de 1,05 V vs. Ag/AgCl, y corriente 0,00109 A.

**5.3.1.3 Electropolimerización.** Con el fin de determinar la pasivación del fotoánodo en el tiempo, se realizaron estudios de voltamperometría cíclica empleando una malla de acero inoxidable AISI/SAE 304 recubierta con la película de  $\text{TiO}_2$ . Este experimento se realizó en presencia de luz visible, partiendo desde el OCP hasta un potencial de 1,4 V vs. Ag/AgCl e invirtiendo el barrido en dirección catódica hasta un potencial de -0,45 vs. Ag/AgCl, la cual es representada en la Figura 9.

**Figura 9.** Voltamperogramas cíclicos empleando una malla de acero inoxidable AISI/SAE 304 recubierta con la película de  $\text{TiO}_2$  en agua de producción sintética, obtenidos a una velocidad de barrido de 10 mV/s bajo iluminación



En la Figura 9 se puede observar, a medida que se realizan repeticiones del ciclo, una disminución en la corriente, este hecho es atribuido a la pasivación del electrodo de trabajo puesto que el cambio en la magnitud, posición o forma es una manifestación de dicho fenómeno [27].

Dicho comportamiento de inhibición electrolítica y el cambio de color en la solución de trabajo presentado en algunas pruebas (ver Figura 10), además de la

aparición de precipitados en pocos casos (ver Anexo 3) se atribuye a la electropolimerización de monómeros acrilamida AM, los cuales son un producto de la degradación del Flopaam 3430.

**Figura 10.** Solución de trabajo después de someterse a microelectrólisis, donde se distingue una zona de color amarillo claro.

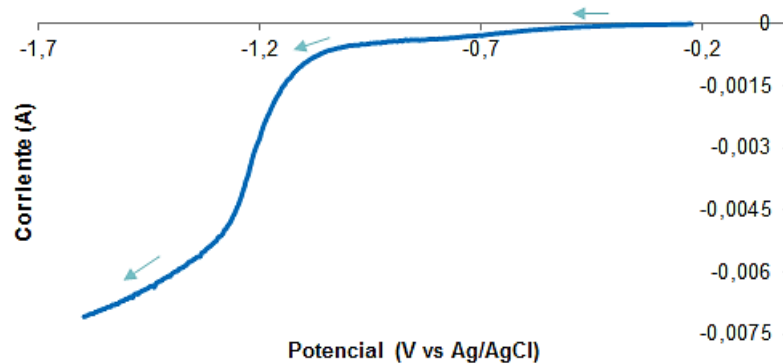


Debido a que se ha comprobado que someter soluciones de AM bajo un potencial o barridos de potencial en un sistema de tres electrodos provocan una serie de reacciones de polimerización en cadena, donde ocurre principalmente la inhibición electrolítica del ánodo y el recubrimiento tipo aislante de poli(acrilamida) en el mismo ánodo [28]. Igualmente, esta reacción se ve favorecida por condiciones en las que se estudia la degradación de HPAM, como lo son la agitación cercana a 200 rpm, una temperatura ambiente, la adición de una especie tipo sulfato como electrolito de soporte y la disolución en medio acuoso [27, 29,30]. Por lo tanto, esto indica que en el sistema estudiado pueden ocurrir dos eventos simultáneamente: la degradación del Flopaam 3430 y la electropolimerización de AM.

### 5.3.2 Reacción catódica: producción de hidrógeno

**5.3.2.1 Determinación del intervalo de potencial.** Los voltamperogramas lineales empleando una malla de acero inoxidable AISI/SAE 304 niquelada en agua de producción sintética se presentan en la Figura 11.

**Figura 11.** Voltamperograma lineal empleando una malla de acero inoxidable AISI/SAE 304 niquelada a una velocidad de barrido de 10 mV/s.



En la Figura 11 se evidencia un aumento negativo en la corriente a partir de -1,00 V vs Ag/AgCl, el cual es asociado con la evolución del medio. Cabe resaltar que la reacción catódica no está limitada por la transferencia de masa (el agua que es la especie que se reduce siempre está disponible en el cátodo) a diferencia de la reacción anódica (el polímero Flopaam 3430 que es la especie que se oxida debe migrar a la superficie del ánodo).

Estos resultados permitieron seleccionar un intervalo de potencial entre -0,69 hasta -1,016 V vs Ag/AgCl para estudiar la producción de hidrógeno.

## 5.4 EVALUACIÓN DE LA DEGRADACIÓN DEL POLÍMERO FLOPAAM 3430

Para garantizar la oxidación del polímero Flopaam 3430, se debe imponer una diferencia de potencial de celda que garantice una corriente equivalente para los dos electrodos, como se indica en la Ecuación 4:

$$I_{Cátodo} [A] = I_{Ánodo} [A] \quad (E.4)$$

Con el fin de satisfacer este requerimiento es necesario determinar una relación de áreas entre el ánodo y cátodo adecuado.

Durante la prueba de oxidación del polímero Flopaam 3430 se empleó un electrodo de  $TiO_2$ , suministrando una corriente de 1,09 mA. De manera similar para la producción de hidrogeno se empleó una malla niquelada por electrodeposición consiguiendo una corriente de 0,4 mA. Seleccionando la magnitud de corriente dada en la oxidación del polímero para llevar a cabo la degradación del Flopaam 3430, se determinó que el área geométrica del cátodo es aproximadamente 3 veces más grande que el del  $TiO_2$ .

Una vez determinadas las condiciones operacionales, se evalúa la oxidación de polímero en una celda de dos compartimientos, empleando agua de producción sintética durante 1 hora de reacción.

La variación de la concentración del polímero durante una hora de reacción al aplicar una diferencia de potencial que garantiza una corriente de celda de 1,09 mA evidencia una disminución a 36 ppm del polímero y fragmentos de polímero, logrando una degradación final de Flopaam 3430 en el agua de producción sintética de aproximadamente un 27,43%.

El método mediante el cual se pudo conocer la concentración del polímero estudiado se describe en el Anexo 1.

## 6 CONCLUSIONES

- Las pruebas de potencial a circuito abierto (OCP) sobre las películas semiconductoras de  $\text{TiO}_2$  registraron una respuesta positiva a la luz visible, lo que indica una modificación en la estructura del  $\text{TiO}_2$ .
- Los experimentos de microelectrólisis permitieron evidenciar las condiciones operaciones en que es posible la degradación del polímero Flopaam 3430: potencial (1,05 V vs Ag/AgCl), corriente de celda (1,09 mA) y densidad de corriente (2,87 mA/cm<sup>2</sup>).
- Mediante el análisis de la reacción catódica se estableció un intervalo de potencial para estudiar la producción de hidrógeno entre -0,69 hasta -1,016 V vs Ag/AgCl.
- La técnica de voltamperometría cíclica reveló una pasivación en el fotoánodo dopado con una película de  $\text{TiO}_2$ , este fenómeno puede ser atribuido a la complejidad de la molécula en disolución y su adhesión a la malla o en su defecto a la electropolimerización en el mismo ánodo que ocurre a lo largo del tiempo.
- El sistema de celda de dos compartimientos, donde la relación de áreas entre el ánodo y cátodo es de 1 a 3 y donde la corriente de celda aplicada es de 1,09 mA, se logró degradar el 27,6% del polímero Flopaam 3430 después de una hora de reacción.

## RECOMENDACIONES

- Profundizar en el método de la agitación a diferentes regímenes de flujo al desarrollo de pruebas realizadas con Flopaam 3430 en soluciones que simulen el agua de producción, al observarse que se debe trabajar con agitación garantizando un régimen laminar, evitando así la acumulación de moléculas de polímero sobre la superficie del fotoánodo y la pasivación del electrodo de trabajo.
- Trabajar como electrolito soporte el ácido perclórico en lugar del sulfato de sodio, debido a que este posee un alto poder oxidante, con el fin de evitar una posible electropolimerización.
- Estudiar el método de cuantificación del HPAM, debido a una posible medición del monómero acrilamida en lugar de la poliacrilamida hidrolizada.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Zapata, R. P. (s.f.). Recuperación Mejorada de Petróleo. *Energía Global*, 54-59.
- [2] Salager, J. L. (2005). *Recuperación Mejorada del Petróleo*. Mérida-Venezuela: Universidad de los Andes. Escuela de Ingeniería Química. Lab. Formulación, Interfases, Reología y Procesos.
- [3] Dingwei Zhu, J. Z. (2013). Laboratory Study on the Potential EOR Use of HPAM/VES Hybrid in High-Temperature and High-Salinity Oil Reservoirs. *Journal of Chemistry*.
- [4] FLOPAAM, S. (2004). Flopaam For Enhanced Oil Recovery.
- [5] Mutai Bao, Q. C. (2010). Biodegradation of partially hydrolyzed polyacrylamide by bacteria isolated from production water after polymer flooding in an oil field. *Journal of Hazardous Materials*, 105-110.
- [6] Rochelle W. Tyl, M. A. (2003). Effects of acrylamide on rodent reproductive performance. *Reproductive Toxicology*, 1-13.
- [7] Richard Arnold, D. B. (s.f.). Manejo de la producción de agua: De residuo a recurso. 30-45.
- [8] Yibing Xie, D. F. (2010). Photoelectrocatalysis reactivity of independent titanium nanotubes.
- [9] Sacota, D. (2010). Foelectroquímica de electrodos semiconductores nanocristalinos: procesos de transferencia de carga y estrategias de mejora de la fotoactividad. Universidad de Alicante, Departamento de Química Física.
- [10] Flórez Carlos, S. M. (2009). FOTO-OXIDACIÓN CATALÍTICA DE R-(+)-LIMONENO POR EL DIOXO-DIBROMO (4,4'-DICARBOXILATO-2,2'-BIPYRIDINA) DE Mo(VI) SOPORTADO EN DIÓXIDO DE TITANIO (DEGUSSA P-

25) (MoO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> P-25). Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Escuela de Química. Centro de investigaciones en catálisis.

[11] González Nóruda, P. C. (2012). EFECTO DE LAS VARIABLES DE PREPARACIÓN DE FOTOÁNODOS DE TiO<sub>2</sub>-N SOBRE SU ACTIVIDAD FOTOELECTROCATALÍTICA EN LA OXIDACIÓN DE NARANJA DE METILO . Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de ingeniería Química.

[12] Kondarides, D. I. (2006). PHOTOCATALYSIS. Department of Chemical Engineering, University of Patras, Greece.

[13] Bontempelli, G., & Toniolo, R. (2009). Electrochemical: Linear Sweep and Cyclic Voltammetry. Elsevier B.V, 12.

[14] asdlib. (s.f.). Analytical Electrochemistry: The Basic Concepts. Recuperado el 8 de 01 de 2015, de [http://www.asdlib.org/onlineArticles/ecourseware/Kelly\\_Potentiometry/PDF-6-Chronoamp.pdf](http://www.asdlib.org/onlineArticles/ecourseware/Kelly_Potentiometry/PDF-6-Chronoamp.pdf)

[15] FUDISS. (2011). diss.fu-berlin. Recuperado el 8 de 1 de 2015, de [http://www.diss.fu-berlin.de/diss/servlets/MCRFileNodeServlet/FUDISS\\_derivate\\_000000003216/03\\_chapter3.pdf](http://www.diss.fu-berlin.de/diss/servlets/MCRFileNodeServlet/FUDISS_derivate_000000003216/03_chapter3.pdf)

[16] Buitrago, S. M. (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*. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas.

[17] Gutiérrez, M. I. (2014). Estudio de factibilidad de un proceso fotoelectroquímico para la producción de hidrógeno a partir del agua asociada a la producción de petróleo. *Universidad Industrial de Santander. Escuela de Ingeniería Química*.

- [18] Lizcano, M. I. (2014). *Desarrollo de Películas de N-TiO<sub>2</sub>/OGr soportadas en acero inoxidable y su caracterización fotoelectroquímica en la oxidación de fenol bajo luz visible*. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química.
- [19] Antoniadou, M., Lianos, P., Production of electricity by photoelectrochemical oxidation of ethanol in a PhotoFuelCell, *Appl. Catal. B: Environ.* (2010), 99, 307-313.
- [20] CAI-XIA, L.; HAN, Z.; CHEN, W.; ZU-DE, F. Self-assembly of ordered mesoporous TiO<sub>2</sub> thin films as photoanodes for cathodic protection of stainless steel. *Electrochim. Acta* 87, (2013), p. 245-249.
- [21] MENGMENG, S.; ZHUOYUAN, C.; JIANQIANG, Y. Highly efficient visible light induced photoelectrochemical anticorrosion for 304 SS by Ni-doped TiO<sub>2</sub>. *Electrochim. Acta* 109, (2013), p. 13-19.
- [22] Reddy Inturi, S.N., Boningari, T., Suidan, M., Smirniotis, P.G. Visible-light-induced photodegradation of gas phase acetonitrile using aerosol-made transition metal (V, Cr, Fe, Co, Mn, Mo, Ni, Cu, Y, Ce, and Zr) doped TiO<sub>2</sub>, *Appl. Catal., B*, (2014), 144, 333-342.
- [23] Maeda, M., Yamada, T., Photocatalytic activity of metal-doped titanium oxide films prepared by sol-gel process, *J. Phys. Conf. Ser.*, (2007), 61, 755–759.
- [24] Dong, C. X., Xian, A. P., Han, E. H., Shang, J. K., Acid-mediated sol-gel synthesis of visible-light active Photocatalysts, *J Mater Sci.*, (2006), 41, 6168–6170.
- [25] Lettmann, C., Hildenbrand, K., Kisch, H., Macyk, W., Maier, W.F., Visible light photodegradation of 4-chlorophenol with a coke-containing titanium dioxide photocatalyst, *Appl. Catal., B*, (2001), 32, 215–227.
- [26] Bilmes, S.A.; Candal, R.J.; Arancibia, A.; Loeb, B.; Rodríguez, J., Fotocatálisis asistida por potencial, En: Blesa, M.A.; Sánchez, B. (Eds),

Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea, 2 ed. CIEMAT: Madrid, 2004, 215- 241.

[27] Argelia, T. M. (2004). Estudio de la electrolixiviación de concentrados de sulfuro de zinc (esfalerita). Universidad autónoma metropolitana-Iztapalapa , División de ciencia básicas e ingeniería.

[28] SHOKRY, H. (2009). Corrosion protection of mild steel electrode by electrochemical polymerization of acrylamide. Chemistry of Metal en Alloys, 1-9.

[29] VIJAYAN, M., & KRISHNAN, V. (1988). ELECTROPOLYMERIZATION OF ACRYLAMIDE. En B. Electrochem (págs. 577-579). India: Central Electrochemical Research Institute.

[30] OTERO, T., & CANTERO, I. (1995). Electropolymerization of acrylamide at high current density in aqueous media. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1-7.

[31] Alicia Vila, M. S. (s.f.). Correlación líneas análisis de regresión. Análisis de regresión y correlación lineal.

## BIBLIOGRAFÍA

Alicia Vila, M. S. (s.f.). Correlación líneas análisis de regresión. Análisis de regresión y correlación lineal. Antoniadou, M., Lianos, P., Production of electricity by photoelectrochemical oxidation of ethanol in a PhotoFuelCell, Appl. Catal. B: Environ. (2010), 99, 307- 313.

Argelia, T. M. (2004). Estudio de la electrolixiviación de concentrados de sulfuro de zinc (esfalerita). Universidad autónoma metropolitana-Iztapalapa , División de ciencia básicas e ingeniería.

asdlb. (s.f.). Analytical Electrochemistry: The Basic Concepts. Recuperado el 8 de 01 de 2015, de [http://www.asdlb.org/onlineArticles/ecourseware/Kelly\\_Potentiometry/PDF-6-Chronoamp.pdf](http://www.asdlb.org/onlineArticles/ecourseware/Kelly_Potentiometry/PDF-6-Chronoamp.pdf)

Bilmes, S.A.; Candal, R.J.; Arancibia, A.; Loeb, B.; Rodríguez, J., Fotocatálisis asistida por potencial, En: Blesa, M.A.; Sánchez, B. (Eds), Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea, 2 ed. CIEMAT: Madrid, 2004, 215-241.

Bontempelli, G., & Toniolo, R. (2009). Electrochemical: Linear Sweep and Cyclic Voltammetry. Elsevier B.V, 12.

Buitrago, S. M. (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*. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas.

CAI-XIA, L.; HAN, Z.; CHEN, W.; ZU-DE, F. Self-assembly of ordered mesoporous TiO<sub>2</sub> thin films as photoanodes for cathodic protection of stainless steel. Electrochim. Acta 87, (2013), p. 245-249.

Dingwei Zhu, J. Z. (2013). Laboratory Study on the Potential EOR Use of HPAM/VES Hybrid in High-Temperature and High-Salinity Oil Reservoirs. *Journal of Chemistry*.

Dong, C. X., Xian, A. P., Han, E. H., Shang, J. K., Acid-mediated sol-gel synthesis of visible-light active Photocatalysts, *J Mater Sci.*, (2006), 41,6168–6170.

FLOPAAM, S. (2004). Flopaam For Enhanced Oil Recovery.

Flórez Carlos, S. M. (2009). FOTO-OXIDACIÓN CATALÍTICA DE R-(+)-LIMONENO POR EL DIOXO-DIBROMO (4,4'-DICARBOXILATO-2,2'-BIPYRIDINA) DE Mo(VI) SOPORTADO EN DIÓXIDO DE TITANIO (DEGUSSA P-25) (MoO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> P-25). Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Escuela de Química. Centro de investigaciones en catálisis.

FUDISS. (2011). *diss.fu-berlin*. Recuperado el 8 de 1 de 2015, de [http://www.diss.fu-berlin.de/diss/servlets/MCRFileNodeServlet/FUDISS\\_derivate\\_000000003216/03\\_chapter3.pdf](http://www.diss.fu-berlin.de/diss/servlets/MCRFileNodeServlet/FUDISS_derivate_000000003216/03_chapter3.pdf)

González Nóruda, P. C. (2012). EFECTO DE LAS VARIABLES DE PREPARACIÓN DE FOTOÁNODOS DE TiO<sub>2</sub>-N SOBRE SU ACTIVIDAD FOTOELECTROCATALÍTICA EN LA OXIDACIÓN DE NARANJA DE METILO . Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de ingeniería Química.

Gutiérrez, M. I. (2014). Estudio de factibilidad de un proceso fotoelectroquímico para la producción de hidrógeno a partir del agua asociada a la producción de petróleo. *Universidad Industrial de Santander. Escuela de Ingeniería Química*.

Kondarides, D. I. (2006). PHOTOCATALYSIS. Department of Chemical Engineering, University of Patras, Greece.

Lettmann, C., Hildenbrand, K., Kisch, H., Macyk, W., Maier, W.F., Visible light photodegradation of 4-chlorophenol with a coke-containing titanium dioxide photocatalyst, *Appl. Catal., B*, (2001), 32, 215–227.

Lizcano, M. I. (2014). *Desarrollo de Películas de N-TiO<sub>2</sub>/OGr soportadas en acero inoxidable y su caracterización fotoelectroquímica en la oxidación de fenol bajo luz visible*. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química.

Maeda, M., Yamada, T., Photocatalytic activity of metal-doped titanium oxide films prepared by sol-gel process, *J. Phys. Conf. Ser.*, (2007), 61, 755–759.

MENGMENG, S.; ZHUOYUAN, C.; JIANQIANG, Y. Highly efficient visible light induced photoelectrochemical anticorrosion for 304 SS by Ni-doped TiO<sub>2</sub>. *Electrochim. Acta* 109, (2013), p. 13-19.

Mutai Bao, Q. C. (2010). Biodegradation of partially hydrolyzed polyacrylamide by bacteria isolated from production water after polymer flooding in an oil field. *Journal of Hazardous Materials*, 105-110.

OTERO, T., & CANTERO, I. (1995). Electropolymerization of acrylamide at high current density in aqueous media. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1-7.

Reddy Inturi, S.N., Boningari, T., Suidan, M., Smirniotis, P.G. Visible-light-induced photodegradation of gas phase acetonitrile using aerosol-made transition metal (V, Cr, Fe, Co, Mn, Mo, Ni, Cu, Y, Ce, and Zr) doped TiO<sub>2</sub>, *Appl. Catal., B*, (2014), 144, 333-342.

Rochelle W. Tyl, M. A. (2003). Effects of acrylamide on rodent reproductive performance. *Reproductive Toxicology*, 1-13.

Richard Arnold, D. B. (s.f.). Manejo de la producción de agua: De residuo a recurso. 30-45.

Sacota, D. (2010). Foelectroquímica de electrodos semiconductores nanocristalinos: procesos de transferencia de carga y estrategias de mejora de la fotoactividad. Universidad de Alicante, Departamento de Química Física.

Salager, J. L. (2005). Recuperación Mejorada del Petróleo. Mérida-Venezuela: Universidad de los Andes. Escuela de Ingeniería Química. Lab. Formulación, Interfases, Reología y Procesos.

SHOKRY, H. (2009). Corrosion protection of mild steel electrode by electrochemical polymerization of acrylamide. Chemistry of Metal en Alloys, 1-9.

VIJAYAN, M., & KRISHNAN, V. (1988). ELECTROPOLYMERIZATION OF ACRYLAMIDE. En B. Electrochem (págs. 577-579). India: Central Electrochemical Research Institute.

Yibing Xie, D. F. (2010). Photoelectrocatalysis reactivity of independent titanio nanotubes.

Zapata, R. P. (s.f.). Recuperación Mejorada de Petróleo. Energía Global, 54-59.

## **ANEXOS**

### **ANEXO A: MÉTODO DE CUANTIFICACIÓN DE POLÍMERO DEGRADADO**

Este método se basa en que los polímeros de poliacrilamida reaccionan con el hipoclorito de sodio en presencia de ácido acético y el producto de esta reacción es la cloramida, la cual es un compuesto insoluble en agua. La turbidez resultante de la solución es proporcional a la concentración del polímero y puede ser medida con un espectrofotómetro.

### **REACTIVOS**

Poliacrilamida Hidrolizada (HPAM), ácido acético glacial, blanqueador comercial: concentración aproximada del 5% como hipoclorito de sodio, agua desionizada.

### **PREPARACIÓN DEL REACTIVO**

Disolución de 6% de ácido acético y 20% blanqueador comercial (5% hipoclorito de sodio) en un 70% de agua desionizada.

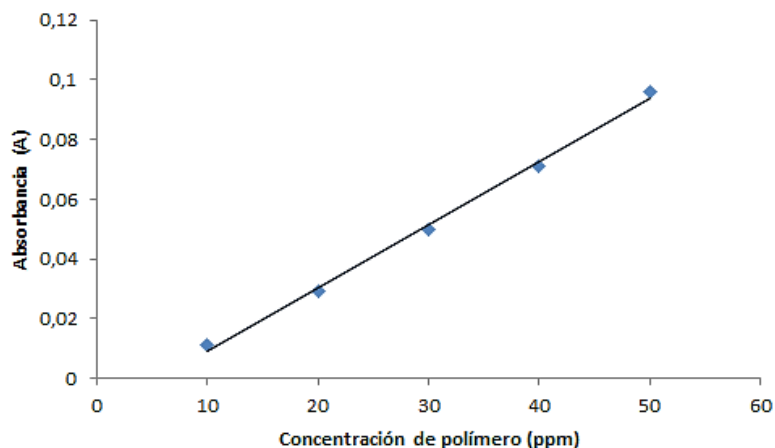
### **DETERMINACIÓN DE LA CURVA DE CALIBRACIÓN**

Se midieron patrones de HPAM desde 10 a 50 ppm tomando 5mL de estas muestras adicionándoles 4,5mL de reactivo, la solución estuvo en reposo por 3 minutos, después hubo 10 agitaciones suaves consecutivas, al término de esto, la mezcla tuvo un relajamiento durante 5 minutos y se registró su absorbancia en el espectrofotómetro a 470 nm, cada toma estuvo junta al blanco, compuesto de 5mL agua desionizada y 4,5 mL de reactivo.

La curva de calibración realizada a partir de las absorbancias dadas como resultado de la espectrografía de las muestras preparadas al mezclar 5 mL de diversas soluciones de agua residual sintética a diferentes concentraciones de

polímero, desde 10 a 50 ppm de Flopaam 3430 con 4,5 mL de reactivo se presenta en la Figura A1.

**Figura A1.** Curva de calibración realizada a partir de las absorbancias dadas como resultado de la espectrografía de las muestras preparadas.



Se realizó una línea de tendencia lineal, dado por la Ecuación E.5 y E.6:

$$y = 0,0021x - 0,0122 \quad (\text{E.5})$$

$$R^2 = 0,9967 \quad (\text{E.6})$$

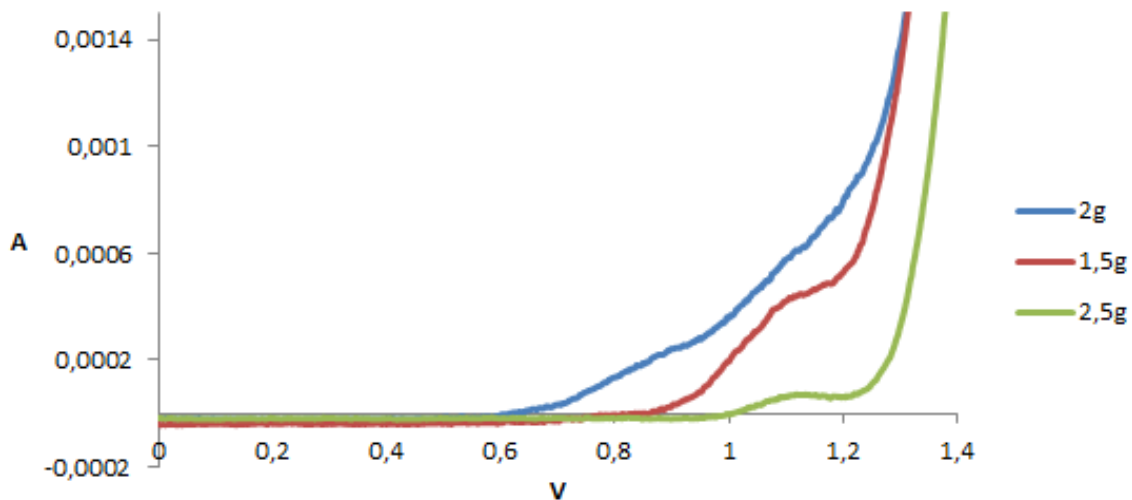
Donde la variable “x” representa la concentración de polímero en la solución modelo dada en ppm y la variable “y” representa la absorbancia presentada en las muestras. Cabe resaltar que esta línea de tendencia posee un valor del coeficiente de regresión lineal “R” muy cercano a 1, lo cual representa un “perfecto” ajuste a la nube de valores presentados en la absorbancia [33].

Para conocer la concentración de polímero después del proceso de fotoelectrólisis, simplemente se tomaron 5 mL de la parte anódica de la celda de dos compartimientos después de concluido el experimento, y se usa el mismo procedimiento que el aplicado para la curva de calibración y se registra su absorbancia.

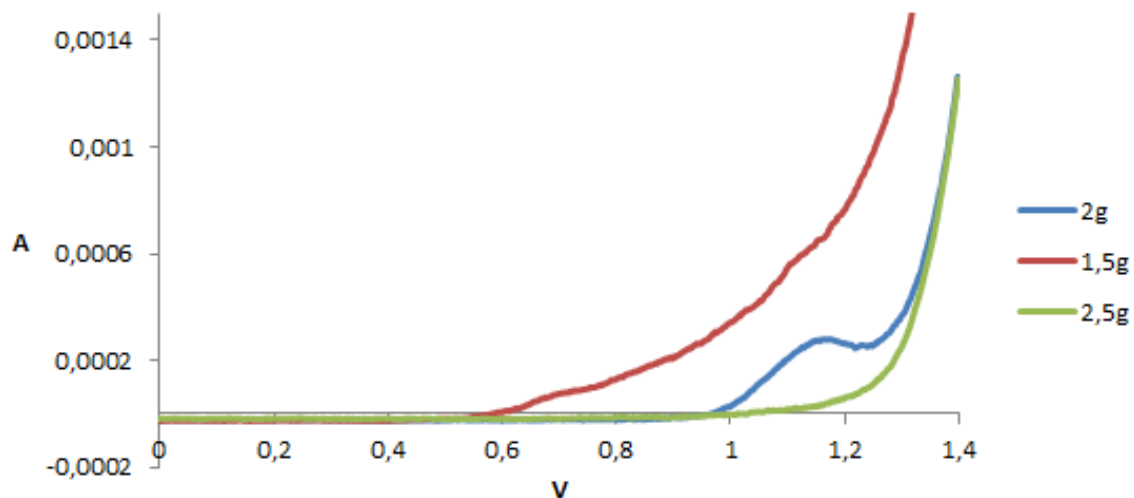
## ANEXO B: DETERMINACIÓN CONCENTRACIÓN ELECTROLITO SOPORTE

Con el fin de determinar la concentración de electrolito soporte necesario para la oxidación del polímero Flopaam 3430, se aplicó la técnica de voltamperometría lineal con diferentes cantidades de sulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ): 1,5, 2 y 2,5 g. Tomando como base 100 mL de agua residual sintética, en presencia y en ausencia de luz.

**Figura B1.** Pruebas de voltamperometría lineal realizadas con diferentes cantidades de Sulfato de sodio como electrolito soporte en agua residual sintética en presencia de luz.



**Figura B2.** Pruebas de voltamperometría lineal realizadas con diferentes cantidades de Sulfato de sodio como electrolito soporte en agua residual sintética en ausencia de luz.



En la Figura A3 se logra observar con evidente pico de oxidación con concentración de 2 g/100 mL en ausencia de luz en comparación con las demás cantidades. Escogiéndose esta cantidad como la necesaria para lograr una correcta oxidación.

Este fenómeno no se hace notorio a esta concentración en presencia de luz, debido al desgaste de la superficie del ánodo presente por la realización de voltamperometría línea en ausencia de luz primero.

## ANEXO C: PRUEBAS DE ELECTROPOLIMERIZACIÓN

A continuación se presentan algunas pruebas en las cuales se presentó un cambio de color en la solución de trabajo y la aparición de un precipitado asociado al producto dado de la electropolimerización.

