

ESTUDIO CINÉTICO DE LA DEGRADACIÓN DE POLIACRILAMIDA
PARCIALMENTE HIDROLIZADA PRESENTE EN AGUAS DE PRODUCCIÓN
EMPLEANDO UN REACTOR FOTOELECTROQUÍMICO TUBULAR

JUAN PABLO CASTIBLANCO ZAMBRANO

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

2019

ESTUDIO CINÉTICO DE LA DEGRADACIÓN DE POLIACRILAMIDA
PARCIALMENTE HIDROLIZADA PRESENTE EN AGUAS DE PRODUCCIÓN
EMPLEANDO UN REACTOR FOTOELECTROQUÍMICO TUBULAR

JUAN PABLO CASTIBLANCO ZAMBRANO

Trabajo de grado presentado como requisito para optar por el título de
Ingeniero Químico

Director:

Prof. Julio Andrés Pedraza Avella

Ing. Químico, Dr.

Co-directora:

María Inés Jaramillo Gutiérrez

Ing. Química, Mg.

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

2019

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Industrial de Santander, a la Escuela de Ingeniería Química y a todos los profesores y administrativos por sus enseñanzas y ayuda a lo largo de mi formación profesional.

Al GIMBA por proporcionar el equipo necesario en la realización de este trabajo.

A Julio Andrés Pedraza Avella por la asignación del proyecto y apoyo para el desarrollo del mismo.

A María Inés Jaramillo Gutiérrez por su amabilidad, dedicación y compromiso a lo largo del proyecto, su paciencia y apoyo fueron claves en la culminación de esta etapa.

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	12
1. OBJETIVOS	24
1.1 OBJETIVO GENERAL	24
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	24
2. METODOLOGÍA	25
2.1 EVALUACIÓN DE CONSTANTE DE ADSORCIÓN	26
2.1.1 Sistema experimental.....	26
2.1.2 Preparación de electrodos	27
2.1.2.1 Fotoánodo.....	27
2.1.2.2 Cátodo.....	28
2.1.2.3 Preparación de agua sintética.....	28
2.1.3 Método de cuantificación de HPAM	29
2.1.4 Determinación de constante de adsorción.	29
2.2 EVALUACIÓN DE LA DEGRADACIÓN DE HPAM.....	31
2.2.1 Condiciones de operación.....	31
2.2.2 Experimentos de degradación.....	31
2.2.3 Método de cuantificación de Cl^-	31
2.3 AJUSTE DE PARÁMETROS DEL MODELO CINÉTICO	32
3. RESULTADOS Y ANÁLISIS	33
3.1 DETERMINACIÓN DE CONSTANTE DE ADSORCIÓN.....	33
3.2 DEGRADACIÓN DE POLÍMERO.....	34
3.3 AJUSTE DE PARÁMETROS CINÉTICOS	35
4. CONCLUSIONES	39
5. RECOMENDACIONES	40
BIBLIOGRAFÍA.....	41
ANEXOS	48

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Inyección de agua con polímero en yacimientos con métodos de recobro mejorado.....	13
Figura 2. Esquema de obtención de poliacrilamida parcialmente hidrolizada.....	14
Figura 3. Esquema tridimensional de las fases del TiO_2 : a) anatasa y b) rutilo.....	17
Figura 4. Generación de pares electrón-hueco en un fotocatalizador.....	18
Figura 5. Configuración de los electrodos en la zona de reacción.....	20
Figura 6. Diagrama del montaje experimental.	20
Figura 7. Diagrama metodológico empleado para el desarrollo experimental del proyecto.	25
Figura 8. Configuración del reactor UIS-GIMBA 2.1.	26
Figura 9. Perfiles de concentración de polímero en ausencia de luz.	33
Figura 10. Linealización del modelo de Langmuir-Hinshelwood.	34
Figura 11. Perfil de conversión de HPAM, $\text{HO}^\bullet$ y $\text{Cl}^\bullet$ a 1 L/min.	35
Figura 12. Perfiles de concentración experimentales y teóricos de HPAM a 1 L/min con el comando fminsearch.	36
Figura 13. Curva de calibración para cuantificación de HPAM.	48
Figura 14. Voltamperograma de barrido lineal a: a) 0 ppm de HPAM, b) 5 ppm de HPAM, c) 50 ppm de HPAM y d) 500 ppm de HPAM a oscuras y luz UV-Vis.	49
Figura 15. Cronoamperometría para soluciones de: a) 0, b) 5, c) 50 y d) 500 ppm de HPAM en mallas de Ti recubiertas con S- TiO_2	51

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Parámetros cinéticos obtenidos con la función <i>fminsearch</i>	36
--	----

LISTA DE ANEXOS

Anexo A. Método de cuantificación de HPAM.	48
Anexo B. Condiciones de operación	49

RESUMEN

TÍTULO: ESTUDIO CINÉTICO DE LA DEGRADACIÓN DE POLIACRILAMIDA PARCIALMENTE HIDROLIZADA PRESENTE EN AGUAS DE PRODUCCIÓN EMPLEANDO UN REACTOR FOTOELECTROQUÍMICO TUBULAR*

AUTORES: JUAN PABLO CASTIBLANCO ZAMBRANO**

PALABRAS CLAVE: Métodos de recobro químico, Agua de producción, Poliacrilamida parcialmente hidrolizada, Reactor fotoelectroquímico, fotoánodo, Dióxido de titanio, Cinética.

DESCRIPCIÓN: El Grupo de Investigación en Minerales, Biohidrometalurgia y Ambiente (GIMBA) adscrito a la Universidad Industrial de Santander (UIS), en los últimos años ha trabajado en el desarrollo de un reactor fotoelectroquímico como alternativa a las tecnologías tradicionales para la degradación de polímeros y surfactantes presentes en aguas de producción provenientes de recobro químico que buscan incrementar las tasas de recuperación en los yacimientos. Recientemente se ha avanzado en el diseño y análisis hidrodinámico del reactor, sin embargo, hasta el momento no se ha evaluado la cinética de degradación de la poliacrilamida parcialmente hidrolizada, por lo que es necesario implementar un modelo matemático que asocie las reacciones involucradas en la degradación, acoplando las ecuaciones de velocidad de reacción que describen su comportamiento cinético.

Por lo tanto, se depositaron películas de S-TiO₂ sobre mallas de Ti que actúan como fotoánodo y generan especies radicales HO•, las cuales posteriormente degradan el contaminante. Se acopló una malla de acero inoxidable niquelada como cátodo para evitar la recombinación de los pares electrón-hueco. Las degradaciones se llevaron a cabo en el reactor fotoelectroquímico y se hizo seguimiento a las concentraciones de polímero, HO• y Cl•. Con base en los resultados experimentales, se implementó un código de programación en el software Scilab 6.0.0 que optimizó el sistema de ecuaciones diferenciales no lineales para la determinación de parámetros cinéticos desconocidos, obteniendo resultados que permitieron un ajuste correcto a los datos experimentales.

*Trabajo de grado

**Facultad de ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Julio Andrés Pedraza Avella, Ingeniero Químico, Doctor en Química. Co-directora: María Inés Jaramillo Gutiérrez, Ingeniera Química, M.Sc.

ABSTRACT

TITLE: KINETIC STUDY OF HYDROLYZED PARTIALLY POLYACRYLAMIDE DEGRADATION CONTAINED IN PRODUCTION WATER USING A TUBULAR PHOTOELECTROCHEMICAL REACTOR*

AUTHOR: JUAN PABLO CASTIBLANCO ZAMBRANO**

KEYWORDS: Enhanced oil recovery, Produced water, Hydrolyzed partially polyacrylamide, Photoelectrochemical reactor, Photoanode, Titanium dioxide, kinetic.

DESCRIPTION: The research group in Minerals, Biohydrometallurgy and Environment (GIMBA, Acronym in Spanish) ascribed to Universidad Industrial de Santander (UIS) have worked during the last years in the development of a photoelectrochemical reactor as an alternative for the traditional technologies to degrade contaminants contained in produced water due to the chemical recovery process to increase recovery rates of reservoirs. In the recent years, the design and hydrodynamic analysis of the reactor have improved, however, the kinetic of partially hydrolyzed polyacrylamide degradation haven't been evaluated, thus it's necessary to implement a mathematic method which associate reactions involved in degradation, including reaction rate equations that describe its kinetic behavior.

Therefore, S-TiO₂ films were deposited over Ti nets that perform as a photoanode and generates radicals HO^{*} which will degrade the contaminant eventually. A nickel stainless steel net was assembled as a cathode in order to avoid electron-gap pair recombination. The reactions were carried out in the photoelectrochemical reactor and HO^{*}, Cl^{*} and polymer concentration were traced. Based on the experimental results a programming code were performed in Scilab 6.0.0 software which optimized the non-lineal differential equation system in contemplation of the determination of unknown kinetics parameters and obtaining results that allowed the experimental data to get the right adjustment

*Bachelor Thesis

**Facultad de ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Julio Andrés Pedraza Avella, Ingeniero Químico, Doctor en Química. Co-directora: María Inés Jaramillo Gutiérrez, Ingeniera Química, M.Sc.

INTRODUCCIÓN

Los métodos de recobro mejorado tienen el propósito de aumentar la capacidad de producción de crudo en yacimientos donde las tasas de recuperación son bajas¹. Estos métodos se pueden clasificar en tres categorías, diferenciándose entre sí por las distintas técnicas que utilizan y los diferentes porcentajes de recobro que se obtienen². El recobro primario corresponde a procesos donde la producción se logra debido a que la presión interna del pozo es suficiente para alcanzar un empuje natural del crudo hacia la superficie, sin embargo, este flujo espontáneo tiende a decrecer a medida que disminuye la presión³. El recobro secundario proporciona energía adicional a través de métodos de inyección de agua o gas, que consiguen inundar el pozo, aumentando la presión entre el fondo y el seno del yacimiento para lograr el desplazamiento del crudo⁴. Las técnicas comprendidas en el recobro terciario involucran necesariamente cambios en las propiedades fisicoquímicas de los fluidos implicados. Los métodos de recobro químico conocidos como ChEOR (*Chemical Enhanced Oil Recovery*), clasificados en el recobro terciario, se han convertido en herramientas importantes para aumentar la proporción de recuperación de crudo^{5 6 7}. La adición de surfactantes que logran disminuir la tensión interfacial de la mezcla agua-crudo para mejorar la eficiencia de desplazamiento, la inyección de polímeros que aumentan la viscosidad del agua para acrecentar la

¹ ESPINOSA, Carlos Andrés y TORRES, Kelly Johana. Técnicas de recobro y recobro mejorado en yacimientos con crudos livianos, pesados y extrapesados. Cartagena, 2015. p. 1-19.

² ALVARADO, Vladimir y MANRIQUE, Eduardo. Enhanced Oil Recovery: An Update Review. Wyoming, 2010. p. 1529–1575.

³ WOOD, David y YUAN, Bin. A comprehensive review of formation damage during enhanced oil recovery. Calgary, 2018. p. 287-299.

⁴ FAN, Wu, *et al.* An enhanced oil recovery technique by targeted delivery ASP flooding. Beijing, 2018. p. 321-327.

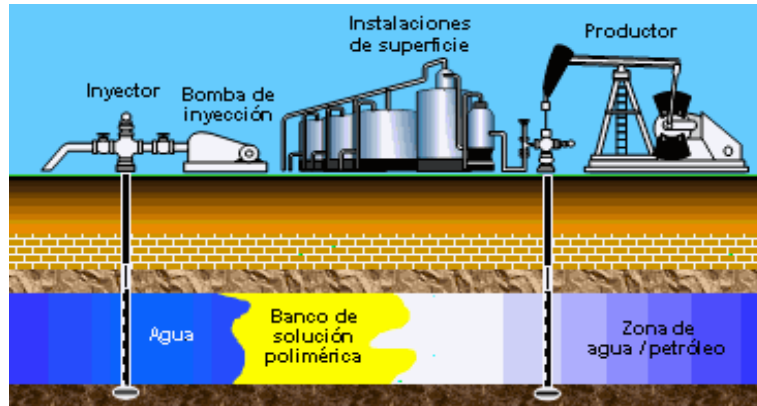
⁵ÁLVAREZ, Lourdes, *et al.* The Influence of Chemical EOR on Produced Water Separation. Kuala Lumpur, 2015. p. 1–18.

⁶XIANLI, Li, *et al.* ASP Flooding Produced Water Management: Evaluation, Disposal and Reuse. Doha, 2014. p. 1-14.

⁷ DALMAZZONE, Christine; NOIK, Christine y ARGILLIER, Jean-Francois. Impact of Chemical Enhanced Oil Recovery on the Separation of Diluted Heavy Oil Emulsions. París, 2012. p. 3462–3469.

eficiencia de barrido y la introducción de soluciones acuosas con álcalis que forman surfactantes *in-situ* o una mezcla de las tres técnicas conocida como método ASP (*Alkalys-Surfactant-Polymer*) que hacen parte de los métodos de recobro químico ChEOR^{8 9 10}.

Figura 1. Inyección de agua con polímero en yacimientos con métodos de recobro mejorado.



Fuente: Métodos de recuperación secundaria y mejorada [en línea]. 2018.

Dentro de los polímeros utilizados en ChEOR, la poliacrilamida parcialmente hidrolizada (HPAM) es la más común en aplicaciones de recobro en campos petrolíferos debido a su estructura de cadena flexible que le confiere buenas propiedades de viscosificación y presenta un bajo costo relativo comparado con otros polímeros^{11 12}. Puede ser obtenido a partir de la hidrólisis de poliacrilamida (PAM) en presencia de NaOH, presenta una estructura de cadena lineal y su peso molecular puede variar entre 1×10^6 y 3×10^7 g/mol dependiendo de su grado de

⁸ SHUTANG, Gao, et al. Recent progress and evaluation of ASP flooding for EOR in Daqing oil field. Omán, 2010. p. 1-7.

⁹ SALAGER, Jean-Louis. Recuperación mejorada del petróleo. Mérida, 2005. p. 3-35.

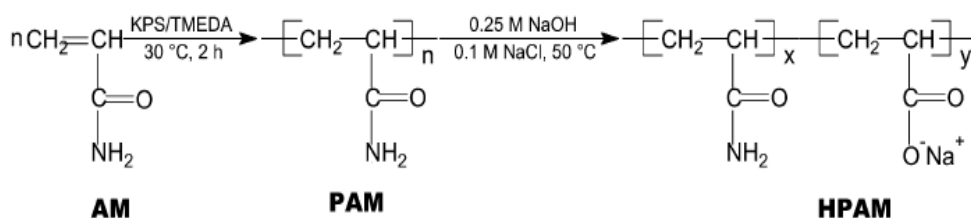
¹⁰ LIU, Shunhua, et al. Alkaline/surfactant/polymer processes: wide range of conditions for good recovery. Tulsa, 2010. p. 282-293.

¹¹ MÉTODOS DE RECUPERACIÓN SECUNDARIA Y MEJORADA [En línea]. 2018. Recuperado en 2018-08-24. Disponible en: <https://www.lacomunidadpetrolera.com/2008/11/mtodos-de-recuperacin-secundaria-y.html>.

¹² ABIDIN, A. Z.; PUSPASARI, T.; NUGROHO, W. A. Polymers for enhanced oil recovery technology. Bandung, 2012. 4, p. 11-16.

hidrólisis. En el agua de producción se pueden alcanzar concentraciones por encima de 500 mg/L, exhibiendo su tasa de dosis letal en $LD_{50} > 500 \text{ mg/L}$ ^{13 14}. Además, presenta un alto tiempo de permanencia y acumulación en el agua, ya que durante 28 días su concentración sólo alcanza tasas de degradaciones inferiores al 20%¹⁵. El monómero constituyente del polímero es la acrilamida (AM), la cual, cuando no forma parte del floculo usado, se solubiliza en agua convirtiéndose en un contaminante que necesita ser degradado para evitar reacciones adversas y repercusiones perjudiciales en la salud de las personas que se encuentran expuestas directa o indirectamente al agua de producción¹⁶.

Figura 2. Esquema de obtención de poli(acrilamida) parcialmente hidrolizada.



Fuente: FENG, Yujun, *et al.* Hydrophobically associating polyacrylamides and their partially hydrolyzed derivatives prepared by post-modification, 2005.

Junto con la extracción de petróleo se presentan grandes volúmenes de agua debido a: la existencia de agua presente en la zona de hidrocarburos, la presencia de agua en franjas aledañas al yacimiento y el agua que se inyecta al pozo en un proceso denominado recobro secundario¹⁷; todos estos efluentes son conocidos como agua de producción. Por cada barril de petróleo extraído, se producen simultáneamente tres barriles de agua, incluso, en algunos pozos particulares se

¹³ THOMAS, S. Enhanced oil recovery-an overview. Canadá, 2008, vol. p. 9-19.

¹⁴ ZHANG, Min-ge, *et al.* Rheological properties of salt-tolerant HPAM solutions with ultrahigh molecular weight. Tianjin, 2008. p. 93-97.

¹⁵ NEFF, Jerry M. Bioaccumulation in marine organisms: effect of contaminants from oil well produced water. Elsevier, 2002.

¹⁶ WEVER, D. A. Z.; PICCHIONI, F.; BROEKHUIS, A. A. Polymers for enhanced oil recovery: a paradigm for structure–property relationship in aqueous solution. Groningen, 2011. p. 1558-1628.

¹⁷ FENG, Yujun, *et al.* Hydrophobically associating polyacrylamides and their partially hydrolyzed derivatives prepared by post-modification. 1. Synthesis and characterization. *Polymer*. París, 2005. p. 2055-2064.

llega a obtener hasta 10 barriles, ocasionando que sea la corriente de desecho más abundante dentro de toda la industria del petróleo y gas^{18 19}. El Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales (IDEAM) reportó que, durante el 2017, el 1,6% de la demanda nacional de agua en Colombia se otorgó a los procesos de explotación de yacimientos y petroquímica²⁰. Aunque esta cantidad no pareciera ser preocupante, ya que la mitad del consumo de agua corresponde a otros sectores industriales como la ganadería y la agricultura, el porcentaje atribuido a la industria petrolera hace necesario un posterior tratamiento al agua de producción, pues esta, al haber estado en contacto directo con los hidrocarburos presentes en los yacimientos, además de la aplicación de ChEOR que contienen componentes tóxicos aún a muy bajas concentraciones, la hace inadecuada para ser reutilizada en procesos de reinyección o riego y no cumple con la normatividad ambiental para su vertimiento^{21 22}.

Los tratamientos convencionales para el agua de producción incluyen tres etapas secuenciales que agrupan procesos físicos, químicos y biológicos. En la etapa de tratamiento primario se busca remover sólidos suspendidos, aceites y grasas dispersas a través de unidades de filtración, centrifugación y separadores API. En la etapa de tratamiento secundario se pretende disminuir la carga orgánica a través de lagunas de estabilización, sistemas de aireación extendida y filtración biológica. En el tratamiento terciario se procura la eliminación de compuestos orgánicos recalcitrantes disueltos y en algunos casos la desalinización. Sin embargo, en

¹⁸ FAKHRU'L-RAZI, Ahmadun, *et al.* Review of technologies for oil and gas produced water treatment. Malaysia, 2009. p. 530-551.

¹⁹ WATER, Produced. Environmental risks and advances in mitigation technologies. New York, 2011. p. 511-565.

²⁰ ECOPETROL. Agua sí, petróleo también [En línea]. 2017. Recuperado en 2018-09-23. Disponible en: <http://www.ecopetrol.com.co/wps/portal/es/49ingenierí-web/nuestra-empresa/sala-de-prensa/noticias/noticias-2017/noticias-2017/agua-si-petroleo-tambien>

²¹ NAJAMUDIN, Khairul Ezani, *et al.* Chemical EOR Produced Water Management at Malay Basin Field. Kuala Lumpur, 2014. p. 1-9.

²² AAS, N. Assessment of Environmental Impact from EOR Chemicals on the Norwegian Continental Shelf. Norway. 2013. p. 1-20.

mayoría de campos de producción colombianos sólo se realiza el tratamiento primario, lo que pone en entredicho el cumplimiento de la norma ambiental^{23 24}.

Recientemente se han venido desarrollando tecnologías alternas que garanticen la descontaminación de efluentes industriales de agua, entre las que se destacan los Procesos Avanzados de Oxidación (*Advanced Oxidation Processes*, AOP) han surgido como alternativa a las tecnologías de tratamiento convencional donde se obtienen porcentajes insignificantes en la degradación de contaminantes^{25 26}. Los AOP se fundamentan en la generación de especies transitorias con alto potencial de oxidación, las cuales tienen la capacidad de degradar las estructuras químicas de los contaminantes^{27 28}.

Una de las técnicas AOP es la fotocatálisis heterogénea es un AOP en el cual se emplea la energía lumínica para activar un fotocatalizador elaborado de material fotosensible y generar radicales hidroxilo así con alto potencial de oxidación²⁹. Los fotocatalizadores más utilizados son de tipo semiconductor como ZnO, ZnO₂, Fe₂O₃ y CdS, sin embargo, el TiO₂ es el semiconductor de mayor uso en aplicaciones fotocatalíticas debido a sus buenas propiedades conductoras y ópticas, además de su bajo costo y alta estabilidad química. El TiO₂, que es un semiconductor tipo n, presenta tres fases cristalinas las cuáles son rutilo, brookita y anatasa, siendo esta última la más apropiada debido a sus características morfológicas y estructurales

²³ JIACHAO, Feng, *et al.* Water/Oil Separation Characteristics of Daqing Oilfield Polymer Flooding Production Fluid. New Orleans, 1994. p. 1-9.

²⁴ SPE-SOCIETY OF PETROLEUM ENGINEERS. Challenges in Reusing Produced Water [En línea]. 2015. Recuperado en 2018-09-25. Disponible en: <http://www.spe.org/industry/challenges-in-reusing-produced-water.php>.

²⁵ FORERO, Jorge Enrique; ORTIZ, Olga Patricia y RÍOS, Fabián. Aplicación de procesos de oxidación avanzada como tratamiento de fenol en aguas residuales industriales de refinería. Bucaramanga, 2005. p. 97-109.

²⁶ RAMIREZ, J. Herney, *et al.* Fenton-like oxidation of Orange II solutions using heterogeneous catalysts based on saponite clay. Porto, 2007. p. 44-56.

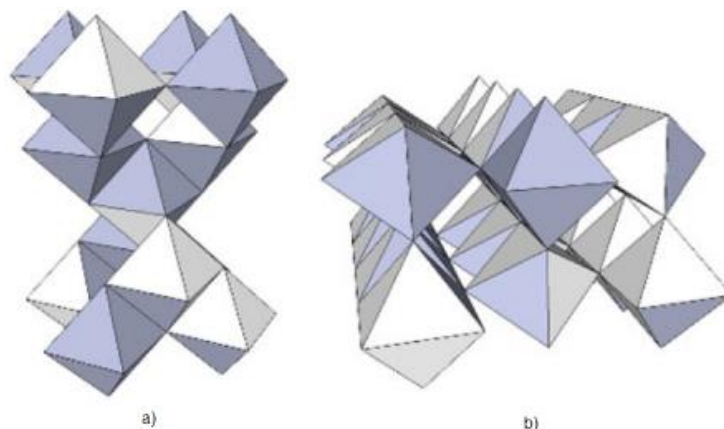
²⁷ ANTONIADOU, Maria, *et al.* Hydrogen and electricity generation by photoelectrochemical decomposition of ethanol over nanocrystalline titania. Patras, 2008. p. 5045-5051.

²⁸ DOMÈNECH, Xavier; JARDIM, Wilson F. y LITTER, Marta I. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. Buenos Aires, 2001. p. 3-25.

²⁹ GARCÉS GIRALDO, Luís Fernando, *et al.* La fotocatálisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. Antioquia, 2004. p. 83-91.

ya que presenta mayor área superficial, proporcionando una cantidad superior de sitios activos^{30 31}.

Figura 3. Esquema tridimensional de las fases del TiO_2 : a) anatasa y b) rutilo.



Fuente: HANAOR, Dorian AH y SORRELL, Charles C. Review of the anatase to rutile phase transformation. Sydney, 2011.

Cuando se irradia un material semiconductor con fotones que poseen suficiente energía para superar la banda prohibida, se fomenta la migración de los electrones desde la banda de valencia hacia la banda de conducción generando pares electrón-hueco (e^-/h^+). Los huecos producidos en la superficie del catalizador permiten la oxidación directa de los contaminantes adsorbidos a través de reacciones heterogéneas o de forma indirecta con la producción de especies radicales $\text{HO}^\bullet$ que posteriormente atacan la estructura del contaminante^{32 33}. El dióxido de titanio, en su fase anatasa, posee un valor moderado de banda de energía prohibida de $\sim 3,2$ eV, por lo que tendrá respuesta a luz proveniente de la región ultravioleta del espectro electromagnético. No obstante, se ha determinado

³⁰ OCHOA, Yasser; ORTEGÓN, Yamileth y PÁEZ, Jorge Enrique Rodríguez. Síntesis de TiO_2 , fase anatasa, por el método sol-gel: estudio del efecto de la presencia de AcacH en el sistema. *Popayán*, 2010. p. 29-40.

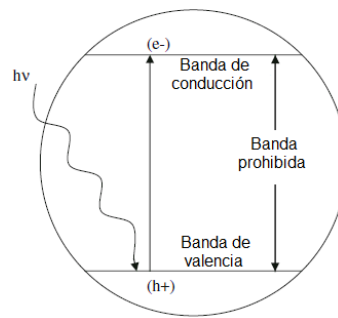
³¹ MENDOZA-ANAYA, D., *et al.* Caracterización microestructural y morfología de TiO_2 para aplicaciones termoluminiscentes. Ciudad de México, 2004. p. 12-16.

³² HANAOR, Dorian AH y SORRELL, Charles C. Review of the anatase to rutile phase transformation. Sydney, 2011. p. 855-874.

³³ MACIAS, B., *et al.* Phases quantification in titanium oxides by means of X-ray diffraction. Ciudad de México, 1999. p. 49-52.

que el dopaje de la red cristalina de TiO_2 con átomos de S disminuye el valor de banda prohibida, extendiendo la capacidad de respuesta hasta la región de luz visible, lo que favorecería el uso de la luz solar³⁴.

Figura 4. Generación de pares electrón-hueco en un fotocatalizador.



Fuente: HANAOR, Dorian AH y SORRELL, Charles C. Review of the anatase to rutile phase transformation. Sydney, 2011.

Los procesos convencionales de fotocátalisis han reportado con frecuencia la recombinación de los pares electrón-hueco ocasionado un detrimento en la capacidad de degradación³⁵. Con el propósito de evitar esta recombinación, los procesos fotoelectroquímicos incluyen la aplicación de un voltaje, para que cuando se asista con potencial, los electrones generados en el fotoánodo se puedan transportar hacia una superficie conductora denominada cátodo^{36 37 38}. Estos métodos fotoelectroquímicos presentan una generación mínima de contaminantes secundarios, lo cuál representa reducción de costos al eliminar etapas posteriores de purificación.

³⁴ VARGAS URBANO, Mónica Andrea, *et al.* Nanopartículas de TiO_2 , fase anatasa, sintetizadas por métodos químicos. Valle del Cauca, 2011. p. 187-199.

³⁵ ABDEL-MAKSoud, Yasmine K.; IMAM, Emad y RAMADAN, Adham R. Sand supported TiO_2 photocatalyst in a tray photo-reactor for the removal of emerging contaminants in wastewater. El Cairo, 2018. p. 55-62.

³⁶ BILMES, Sara A., *et al.* Fotocátalisis asistida por potencial. Buenos Aires, 2001, p. 243-266.

³⁷ SATOCA, Damián Monllor. Fotoelectroquímica de electrodos semiconductores nanocristalinos: proceso de transferencia de carga y estrategias de mejora de la fotoactividad. Alicante, 2010. p. 10-49.

³⁸ HERNEY-RAMIREZ, J., *et al.* Experimental design to optimize the oxidation of Orange II dye solution using a clay-based Fenton-like catalyst. Porto. p. 284-294.

Por su parte, el Grupo de Investigación en Minerales, Biohidrometalurgia y Ambiente (GIMBA) ha desarrollado líneas de investigación activas relacionadas al tratamiento de agua, por lo que García³⁹ y Jaramillo⁴⁰ realizaron estudios de prefactibilidad de procesos fotoelectroquímicos para la oxidación de cianuro presente en aguas de minería y generación de hidrógeno en aguas de producción respectivamente. A continuación, Cardozo⁴¹ desarrolló el reactor tubular (UIS-GIMBA 2.0) y Ruiz y Sanabria⁴² plantearon modificaciones para la mejora hidrodinámica de este reactor reactor a través mediante el software COMSOL Multiphysics® 5.2, sin embargo, este estudio se realizó para cuando el catalizador se encuentra en suspensión. Posteriormente, García y Gómez⁴³ estudiaron el efecto de los electrodos tipo malla como promotores de turbulencia en el estudio hidrodinámico. Por su parte, Jaramillo [46] se encuentra actualmente desarrollando su tesis doctoral con temas como el pretratamiento de los electrodos y la caracterización de los fenómenos de transporte presentes en el reactor, el cuál se muestra en la figura 5.

³⁹ GARCÍA BUITRAGO, Sandra Milena. 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. Trabajo de investigación Magíster en Ingeniera química. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería química, 2014. p. 19-138.

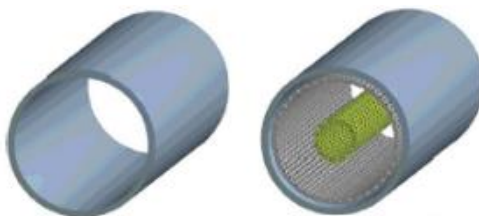
⁴⁰ JARAMILLO GUTIÉRREZ, María Inés. Estudio de factibilidad de un proceso fotoelectroquímico para la producción de hidrógeno a partir del agua asociada a la producción de petróleo. Trabajo de grado en Ingeniería química. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería química, 2014. p. 19-51 p.

⁴¹ CARDOZO GUALDRON, Juan Carlos. Evaluación de la estabilidad y fotoactividad de S-TiO₂ soportado sobre mallas metálicas para la degradación del surfactante Shell Enordet O242 presente en aguas de producción de petróleo utilizando un reactor tubular y luz visible. Trabajo de investigación Magíster en Ingeniera química. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería química, 2016. p. 19-138.

⁴² RUIZ LIZARAZO, Jeferson Oswaldo y SANABRIA MEJÍA, Lineth Andrea. Estudio hidrodinámico de un reactor fotoelectroquímico tubular mediante dinámica de fluidos computacional. Trabajo de grado Ingeniería química. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería química, 2016. p. 11-36.

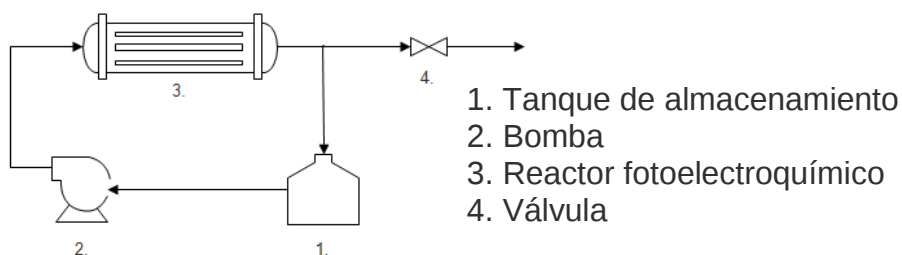
⁴³ GARCÍA MANZANO, Tania Isabel y GÓMEZ CALDERÓN, Jordan Rubén. Efecto de los electrodos tipo malla en la hidrodinámica de un reactor fotoelectroquímico tubular mediante dinámica de fluidos computacional. Trabajo de grado Ingeniería química. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería química, 2018. p. 18-36.

Figura 5. Configuración de los electrodos en la zona de reacción.



Fuente: GARCÍA, Tania y GÓMEZ, Jordan. Efecto de los electrodos tipo malla en la hidrodinámica de un reactor fotoelectroquímico tubular mediante dinámica de fluidos computacional, 2018.

Figura 6. Diagrama del montaje experimental.



Los procesos fotoelectroquímicos estudiados en otros grupos de investigación han incluido la degradación de contaminantes como compuestos fenólicos, ácidos carboxílicos y tintes provenientes de industrias petroquímicas, farmacéuticas y textiles⁴⁴. En estos trabajos, los modelos cinéticos para reacciones heterogéneas utilizan la ecuación de Langmuir-Hinshelwood para describir el comportamiento de adsorción sobre la superficie catalítica, incluso, hacen consideraciones de limitación por transferencia de masa para la determinación de la velocidad inicial de reacción y suposiciones de primer orden de reacción cuando el producto entre la constante

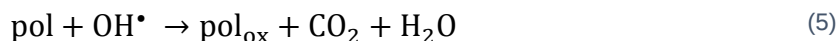
⁴⁴ MOZIA, Sylwia, *et al.* Immobilized TiO₂ for phenol degradation in a pilot-scale photocatalytic reactor. Szczecin, 2012, vol. 2012. p. 1-9

de velocidad de reacción y la concentración inicial del contaminante es mucho menor a 1.^{45 46}

Las siguientes reacciones heterogéneas han sido reportadas en estudios dónde se utiliza S-TiO₂ soportado como fotocatalizador y en presencia iones cloruros, tal como sucede en las aguas de producción:^{47 48}



Una vez ocurren las anteriores reacciones, las especies HO[•] y Cl[•] se desorben para atacar contaminantes orgánicos, la estructura del en este caso la HPAM de forma homogénea. Adicionalmente, el polímero se adsorbe químicamente en la superficie fotocatalítica por lo que el mecanismo propuesto basado solamente en las reacciones de degradación del polímero es:



De acuerdo con lo anterior, las expresiones para las velocidades de reacción de las ecuaciones 5, 6 y 7 son respectivamente:

$$r_1 = k_1[pol]^n[OH^\bullet]^m \quad (8)$$

$$r_2 = k_2[pol]^r[Cl^\bullet]^s \quad (9)$$

⁴⁵ DIJKSTRA, M. F. J., *et al.* Modeling the photocatalytic degradation of formic acid in a reactor with immobilized catalyst. Utrecht, 2002. p. 4895-4907.

⁴⁶ BESOKY, Jorge Ignacio y KANG, Kyung Won. Caracterización de la rugosidad de superficies de biomateriales de acero inoxidable 316lvm blastinizados. Concepción, 2010. p. 1-4.

⁴⁷ TUROLLA, Andrea; BESTETTI, Massimiliano y ANTONELLI, Manuela. Optimization of heterogeneous photoelectrocatalysis on nanotubular TiO₂ electrodes: Reactor configuration and kinetic modelling. Milan, 2018. p. 171-179.

⁴⁸ MEHROTRA, Kanheya; YABLONSKY, Gregory S. y RAY, Ajay K. Macro kinetic studies for photocatalytic degradation of benzoic acid in immobilized systems. Singapur, 2005. p. 1427-1436.

$$r_3 = \frac{k_3 k_{ads} [pol]}{1 + k_{ads} [pol]} \quad (10)$$

Durante los experimentos de degradación e HPAM adelantados en este trabajo, la válvula a la salida del reactor se encontraba cerrada, por lo tanto, a pesar de que el reactor operaba de manera continua, se encontraba en un sistema cerrado pues su recirculación era completa, por ello, el balance molar para cualquier sustancia se puede expresar como:

$$\frac{d[\]_i}{dt} = \sum_{j=1}^n \alpha_j r_j \quad (11)$$

Donde α representa el coeficiente estequiométrico correspondiente a cada reacción donde el componente se ve involucrado. Como el peso molecular del polímero es de $1,3 \times 10^6$ g/mol y su concentración inicial es de 50 ppm, se trabajan concentraciones molares muy pequeñas, por lo que es recomendable usar la variable de conversión pues se tiene certeza de que se deben encontrar valores entre 0 y 1. Para cualquier sistema de densidad constante, la concentración de una sustancia se define como:

$$[A] = [A]_0 (1 - X_A) \quad (12)$$

En un reactor continuo en sistema cerrado, los balances de HPAM, $HO^\bullet$ y $Cl^\bullet$ se pueden expresar por:

$$\begin{aligned} -[pol]_0 \frac{dX_{pol}}{dt} = & -k_1 [pol]_0^n (1 - X_{pol})^n [OH^\bullet]_0^m (1 - X_{OH^\bullet})^m \\ & - k_2 [pol]_0^r (1 - X_{pol})^r [Cl^\bullet]_0^s (1 - X_{Cl^\bullet})^s \\ & - \frac{k_3 k_{ads} [pol]_0 (1 - X_{pol})}{1 + k_{ads} [pol]_0 (1 - X_{pol})} \end{aligned} \quad (13)$$

$$-[OH^\bullet]_0 \frac{dX_{OH^\bullet}}{dt} = -k_1 [pol]_0^n (1 - X_{pol})^n [OH^\bullet]_0^m (1 - X_{OH^\bullet})^m \quad (14)$$

$$-[Cl^\bullet]_0 \frac{dX_{Cl^\bullet}}{dt} = -k_2 [pol]_0^r (1 - X_{pol})^r [Cl^\bullet]_0^s (1 - X_{Cl^\bullet})^s \quad (15)$$

Teniendo en cuenta que el reactor operaba de forma isotérmica pues, aunque presentaba un aumento de temperatura de 2°C debido a la radiación proveniente de las lámparas, se puede considerar la aproximación de temperatura constante. Las constantes de velocidad están expresadas por la ley de Arrhenius:

$$k = A_0 e^{-E_a/RT} \quad (16)$$

Dónde A_0 y E_a son el factor pre-exponencial y energía de activación respectivamente, sin embargo, no serán parámetros por resolver, debido a que la temperatura se mantiene en un valor constante, por lo que la constante de velocidad no presentará ninguna variación.

El sistema de tres ecuaciones diferenciales (13, 14 y 15) con 7 parámetros constantes desconocidos correspondientes a tres constantes de velocidad (k_1, k_2, k_3) y cuatro órdenes de reacción (n, m, r y s) fue resuelto a través del software Scilab 6.0.0⁴⁹.

Este trabajo constituye un primer acercamiento al estudio cinético de la degradación fotoelectroquímica de HPAM en un reactor fotoelectroquímico tubular. Con este fin se consideraron reacciones homogéneas radicalarias descritas en la ecuación 5 y 6, además de una reacción heterogénea descrita en la ecuación 7 cuya velocidad de reacción se ajusta al modelo de Langmuir-Hinshelwood.

⁴⁹ WIKI SCILAB. Non linear optimization for parameter fitting example [En línea]. 2012. Recuperado en 2018-09-28. Disponible en: <https://wiki.scilab.org/Non%20linear%20optimization%20for%20parameter%20fitting%20example>

1. OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL

Determinar el grado de ajuste para la degradación de HPAM en aguas de producción sintéticas basados en reacciones de oxidación directa en fase heterogénea y reacciones por radicales en fase homogénea posibles reacciones de oxidación en fase homogénea y heterogénea que describen su cinética aparente.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Determinar la constante de adsorción-desorción de HPAM sobre mallas de Ti recubiertas con S-TiO₂ mediante reacción a oscuras.

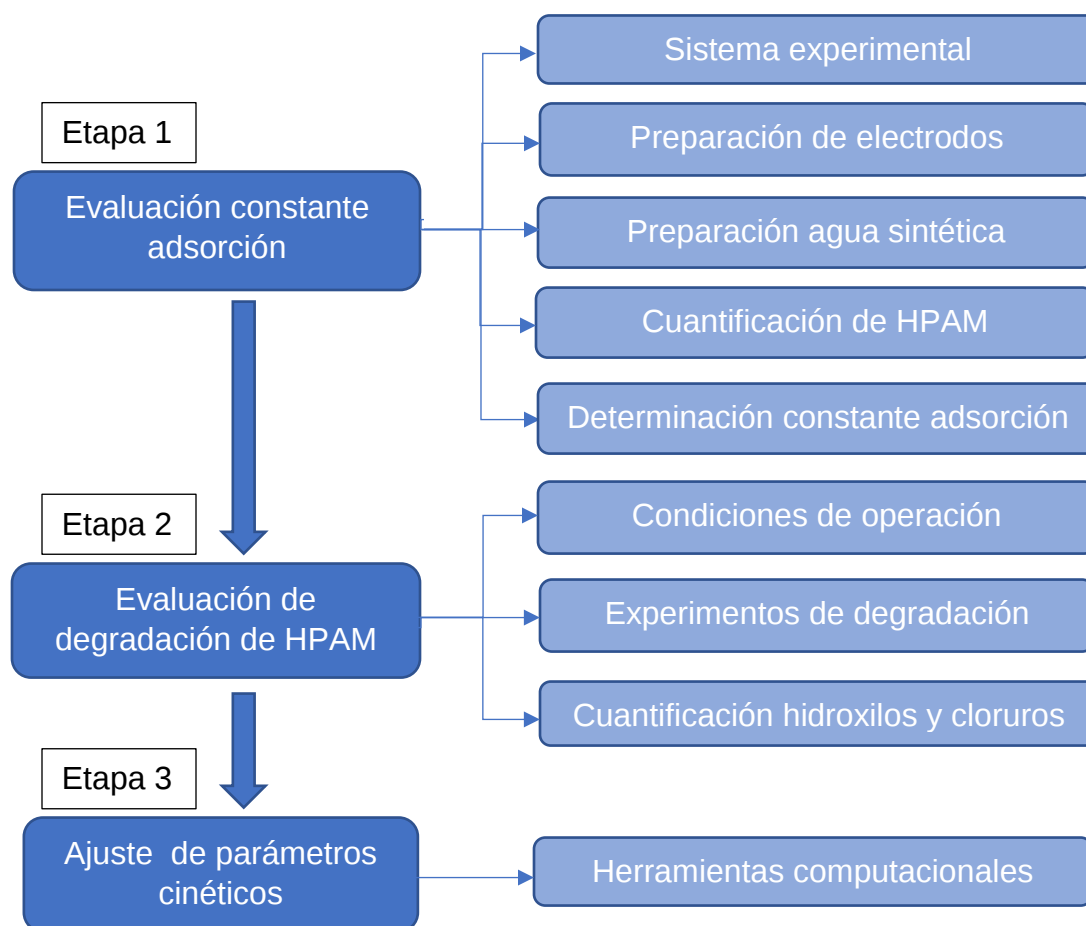
Evaluar la degradación fotoelectroquímica de HPAM en un reactor fotoelectroquímico tubular.

Calcular los órdenes y las constantes de velocidad de las reacciones involucradas a partir del seguimiento de las concentraciones de HPAM, HO[•] y Cl[•].

2. METODOLOGÍA

La descripción detallada de las etapas realizadas para el desarrollo experimental de este proyecto de investigación está esquematizada en la Figura 5.

Figura 7. Diagrama metodológico empleado para el desarrollo experimental del proyecto.



2.1 EVALUACIÓN DE CONSTANTE DE ADSORCIÓN

2.1.1 Sistema experimental

Figura 8. Configuración del reactor UIS-GIMBA 2.1.



Fuente: GARCÍA, Tania y GÓMEZ, Jordan. Efecto de los electrodos tipo malla en la hidrodinámica de un reactor fotoelectroquímico tubular mediante dinámica de fluidos computacional, 2018.

En la Figura 8 se muestra el reactor fotoelectroquímico y sus componentes principales. El reactor está compuesto por un recipiente cilíndrico hecho de vidrio pyrex con capacidad de 1 L. En cada extremo del reactor se configuró un cabezal de entrada y otro de salida encargados de distribuir el flujo de forma uniforme en dirección axial. Adicionalmente, los cabezales tienen ranuras concéntricas de distintos diámetros, dispuestos allí para permitir la configuración de los electrodos. De acuerdo a la Figura 6, se configuró un caparazón equipado con dos lámparas visibles (Phillips MasterColour 150 W) y una lámpara ultravioleta (Lumek LTFT815 WPWR Germicidal) que permitieron simular el espectro solar. Se adaptó un tanque de 10 L para almacenar la solución sintética. Se contó con tubos de PVC (Pavco RDE 9), válvulas y accesorios (Pavco RDE 21) de $\frac{1}{2}$ pulgada de diámetro para las conexiones correspondientes entre los equipos, además de una bomba de accionamiento magnético (Little Giant 2-MD, 510 GPH) y un flujómetro con capacidad máxima de medición 7 L/min (Dwyer LFMA-02-A2) [55].

2.1.2 Preparación de electrodos

2.1.2.1 Fotoánodo. Se compone de malla rómbica de titanio (ASTM B265 SPEC grado 2 con tamaño de apertura 6 mm X 3 mm con ancho del tronco de 0,9 mm) recubiertas con una película de S-TiO₂, preparada por el método sol-gel empleando la técnica de dip-coating. Con el fin de ensamblar el fotoánodo, se cortó la malla de titanio en forma cilíndrica de acuerdo a la geometría del reactor. Posteriormente se hace *sandblasting*, una técnica que incrementa la rugosidad en la superficie con el fin de facilitar la adhesión de otras sustancias, expulsando óxido de aluminio 60 grit a 80 psi a 10 cm de distancia durante 10 s. Seguidamente, se lavan las mallas en un baño de ultrasonido (Branson) empleando un lavado de 20 minutos con etanol y luego 20 minutos con acetona.

El sol se preparó mezclando 1-butanol (Merck, 99,5%), acetilacetona (Sigma-Aldrich, 99%). Similar a la metodología descrita por trabajos de investigación previos, se añade 0,8487 g de tiourea (Panreac, 99,9%) y 0,122 g de urea (CarloErba, 99%) para un dopaje atómico de S de 2,5% durante 20 minutos a 600 rpm. Posteriormente, se agregó el precursor butóxido de titanio (Aldrich, 97%) a 600 rpm durante 1 h. Luego, se agrega agua desionizada gota a gota y se mantiene en agitación a 600 rpm durante 1 h. Las relaciones molares utilizadas respecto al butóxido de titanio fueron: 1-butanol 17,5:1, acetilacetona 1:1, agua desionizada 4:1. Se utilizó la técnica dip-coating para la deposición del sol sobre las mallas de titanio, controlando la velocidad de inmersión en 3 cm/min, dejándola 1 min sumergida en su totalidad. Se utilizó una estufa (Heraeus B5060) a 100 °C durante 10 minutos para evaporar compuestos volátiles, repitiendo el procedimiento completo dos veces más para obtener 3 capas⁵⁰.

Finalmente se realizó un tratamiento térmico para activar la fase anatasa en una mufla (Thermolyne FB-1451M) con una rampa programable de calentamiento que

⁵⁰ SCRIVEN, L. E. Physics and applications of dip coating and spin coating. Washington, 1988. p. 717-727.

inicia a 25 °C y cambia 5 °C/min hasta alcanzar 100 °C para sostenerlo una hora. Luego, varía 3 °C/min hasta obtener 450 °C y se sostiene una hora adicional. Posteriormente, se dejó enfriar dentro de la mufla pues un cambio drástico de temperatura ocasionaría agrietamiento del material.

2.1.2.2 Cátodo. Se utilizaron mallas rómbicas de acero inoxidable AISI 304 IMT-10(A) (tamaño de apertura 6.6 mm X 3.7 mm con calibre 0,9 mm) como material de soporte. Posteriormente las mallas se cortan y ensamblan en forma cilíndrica de acuerdo con las dimensiones del reactor. Posteriormente se hace *sandblasting*, una técnica que incrementa la rugosidad en la superficie con el fin de facilitar la adhesión de otras sustancias, expulsando óxido de aluminio 60 grit a 80 psi a 10 cm de distancia durante 10 s. Seguidamente, se lavan las mallas en baño de ultrasonido (Branson) empleando un lavado de 20 minutos con etanol y luego 20 minutos con acetona y finalmente se sometieron a un proceso de niquelado. Adicionalmente, se utilizó una malla tejida de 40 huecos por pulgada de acero inoxidable AISI 304 con el fin de aumentar el área superficial.

2.1.2.3 Preparación de agua sintética. La solución sintética de 4 L se preparó con 25,84 g NaCl (Merck, 99,7%), 5,56 g CaCl₂*2H₂O (Panreac, 99%), 1,72 g MgCl₂*6H₂O (Merck 99%) y 0,544 g KCl (Panreac, 99,5%) con el fin de garantizar la salinidad equivalente de las aguas de producción reales. Adicionalmente se agregaron 44 mL de una solución madre de 4500 ppm de HPAM para lograr una concentración inicial de polímero en la solución sintética de 50 ppm, siendo este un valor promedio de datos históricos correspondientes a aguas de producción de campos colombianos.

2.1.3 Método de cuantificación de HPAM. El método espectrofotométrico está basado en que, en presencia de ácido acético, el polímero reacciona con hipoclorito de sodio produciendo cloroamida. Al ser insoluble en agua, la turbidez resultante debido a la presencia de cloroamida es proporcional a la concentración del polímero existente en la solución y puede ser medido a través de la técnica de espectrofotometría. El reactivo se preparó con las siguientes fracciones volumétricas: 74% agua desionizada, 6% ácido acético (Panreac, 99,5%), 20% hipoclorito de sodio comercial (Brinsa, 5%). Se prepararon soluciones acuosas con concentración de polímero desde 10 hasta 50 ppm, incluyendo el blanco. Se ajustó la longitud de onda en 470 nm en el espectrofotómetro (Genesys 10S UV-Vis) para realizar las mediciones. El valor del blanco se determinó tomando 5 mL de agua destilada y agregando 4,5 mL del reactivo. Se dejó en reposo durante 3 minutos y posteriormente se agitó 10 veces. Luego, se llenó la celda de 5 mL y se ubicó en la posición del blanco para medir la unidad de absorbancia. Este procedimiento se repitió para las soluciones de polímero desde 10 hasta 50 ppm tomando 5 mL de muestra y ubicando la celda en el lugar correspondiente. Con los datos obtenidos se realizó una curva de calibración que se muestra en el Anexo A, la cuál relaciona la concentración del polímero con las unidades de absorbancia⁵¹.

2.1.4 Determinación de constante de adsorción. El decrecimiento que presenta la concentración del polímero en ausencia de luz, o reacción a oscuras, cuando está en contacto con un catalizador fresco, es atribuido a la adsorción del polímero en la superficie fotocatalítica⁵².

Para la determinación de la constante de adsorción, se trabaja con velocidades iniciales pues sólo al inicio de la reacción se tiene certeza de los compuestos presentes y sus concentraciones, ya que en tiempos posteriores, la presencia de

⁵¹ FORERO ORTEGA, Brenda Estephane y GUEVARA PÉREZ, Luis Leonardo. Evaluación microelectrolítica de un polímero hidrosoluble presente en agua de producción de petróleo usando fotoánodos de TiO₂/acero inoxidable. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería química, 2015. p. 18-37.

⁵² ROJAS PRADA, Luz Ángela y SÁNCHEZ CONTRERAS, Laura Elvira. Determinación de especies activas generadas con luz visible por el TiO₂ sensibilizado con ftalocianinas metálicas. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ciencias. Escuela de Química, 2006. p. 32-62.

compuestos intermedios interfieren en los resultados⁵³. La velocidad inicial para un sistema cerrado, pues la válvula de salida del reactor se encontraba totalmente cerrada, se expresa como:

$$r_o = \frac{1}{\alpha} \frac{d[\text{pol}]}{dt} \Big|_{t=0} \quad (17)$$

La ecuación de Langmuir-Hinshelwood es el modelo básico y comúnmente más usado para expresar la velocidad de reacción en fase heterogénea, donde k_r es la constante aparente de reacción y k_{ads} es la constante de adsorción-desorción⁵⁴:

$$r_o = \frac{k_r k_{ads} [\text{pol}]_0}{1 + k_{ads} [\text{pol}]_0} \quad (18)$$

Haciendo uso de métodos numéricos, se puede determinar la velocidad inicial a través de la técnica de diferencias finitas. Por cada concentración inicial, se tomaron dos muestras para cuantificación de polímero a 5 y 10 minutos, para tener así, una separación equidistante de la variable independiente (h) y poder expresar la velocidad inicial como diferencias finitas:

$$\frac{d[\text{pol}]}{dt} \Big|_{t=0} = \frac{-3[\text{pol}]_0 + 4[\text{pol}]_1 - [\text{pol}]_2}{2h} \quad (19)$$

Cuando se obtienen los datos experimentales, el modelo de Langmuir-Hinshelwood puede ser linealizado como:

$$\frac{1}{r_o} = \frac{1}{k_r k_{ads}} \frac{1}{[\text{pol}]_0} + \frac{1}{k_{ads}} \quad (20)$$

⁵³ PEDRAZA AVELLA, Julio Andrés. Estudio de la sensibilización de dióxido de titanio con tetrasulftalocianinas metálicas en la oxidación fotocatalítica de ciclohexeno. Trabajo de investigación Magíster en Ingeniería química. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería química, 2005. p. 2-42.

⁵⁴ ASENJO, Natalia., *et al.* Correct use of the Langmuir–Hinshelwood equation for proving the absence of a synergy effect in the photocatalytic degradation of phenol on a suspended mixture of titania and activated carbon. Oviedo, 2013. p. 62-69.

2.2 EVALUACIÓN DE LA DEGRADACIÓN DE HPAM

2.2.1 Condiciones de operación. El potencial de operación de 0.8 V vs Ag/AgCl fue determinado experimentalmente a través de estudios de microelectrólisis aplicando técnicas de voltamperometría lineal y cronoamperometría descritas en el Anexo B. Inicialmente se evaluaron caudales de 1,2, 3 y 4 L/min en los experimentos de degradación, con lo cual se pudo identificar que en el caudal más bajo se obtenía una conversión mayor de polímero. Posteriormente se realizaron pruebas de degradación a un potencial de 0.8 V vs Ag/AgCl y 1 L/min, tomando mediciones de la cronoamperometría durante 2 horas de degradación.

2.2.2 Experimentos de degradación

Los experimentos de degradación fueron realizados en el montaje experimental descrito anteriormente a una concentración inicial de polímero de 50 ppm, debido a que es el valor promedio de concentración de polímero de agua de producción de distintos campos colombianos. La degradación de polímero fue asistida con potencial a través del potencióstato-galvanostato Autolab PGSTAT 302N controlado por el software NOVA 1.8. y con luz externa a través de lámparas que se encontraban en el rango UV y visible del espectro electromagnético, se realizaba la cuantificación de polímero, radicales hidroxilo y cloruro⁵⁵.

2.2.3 Método de cuantificación de Cl⁻. En una solución neutra o ligeramente alcalina, el cromato de potasio puede indicar la presencia de Cl a través de un método argentométrico. La solución indicadora de cromato de potasio se preparó disolviendo 50 g de K₂CrO₄ en un poco de agua destilada.

Posteriormente se añadió AgNO₃ hasta formar un precipitado de color rojo y luego se dejó reposar 12 h para filtrar y diluir en un litro de agua destilada. Se debe ajustar el pH de 7 a 10 con H₂SO₄ o NaOH usando preferiblemente un pHmetro que no

⁵⁵ JARAMILLO-GUTIÉRREZ, M. I., *et al.* Photoelectrocatalytic hydrogen production from oilfield-produced wastewater in a filter-press reactor using TiO₂-based photoanodes. Bucaramanga, 2016. p. 17-26.

tenga un electrodo de referencia de cloro. Se tituló con un valor estándar de AgNO_3 hasta que la solución adquiriera un color ladrillo. Se estandarizó el titulante agregado y se estableció el blanco del reactivo utilizando agua destilada⁵⁶.

2.3 AJUSTE DE PARÁMETROS DEL MODELO CINÉTICO

El modelo cinético propuesto constaba de un sistema de 3 ecuaciones diferenciales no lineales con 7 parámetros constantes desconocidos, para lo cual se utilizó el software Scilab 6.0.0, una herramienta computacional que incluye algoritmos y funciones para este tipo de problemas. La forma de solución comprende ineludiblemente los datos experimentales obtenidos como forma de comparación para el ajuste de datos. Planteadas las ecuaciones diferenciales (13, 14 y 15) que modelan la conversión de HPAM, $\text{HO}^\bullet$ y $\text{Cl}^\bullet$, se guardan los datos experimentales en el bloc de notas del software. Se dejan expresados los siete parámetros cinéticos que tenemos como incógnitas y se hace uso del comando *ode*, el cual a través del método numérico de Runge-Kutta se encarga de resolver el sistema de ecuaciones diferenciales. Se estimó la función objetivo cómo la diferencia en el valor de conversión calculado y el valor de conversión experimental. Posteriormente, el comando *fminsearch*, el cual utiliza el algoritmo de Nelder-Mead encargado de buscar los valores mínimos de la función objetivo, halla los parámetros cinéticos, siendo esta la forma más simple de solución al no requerir la derivada de la función objetivo.

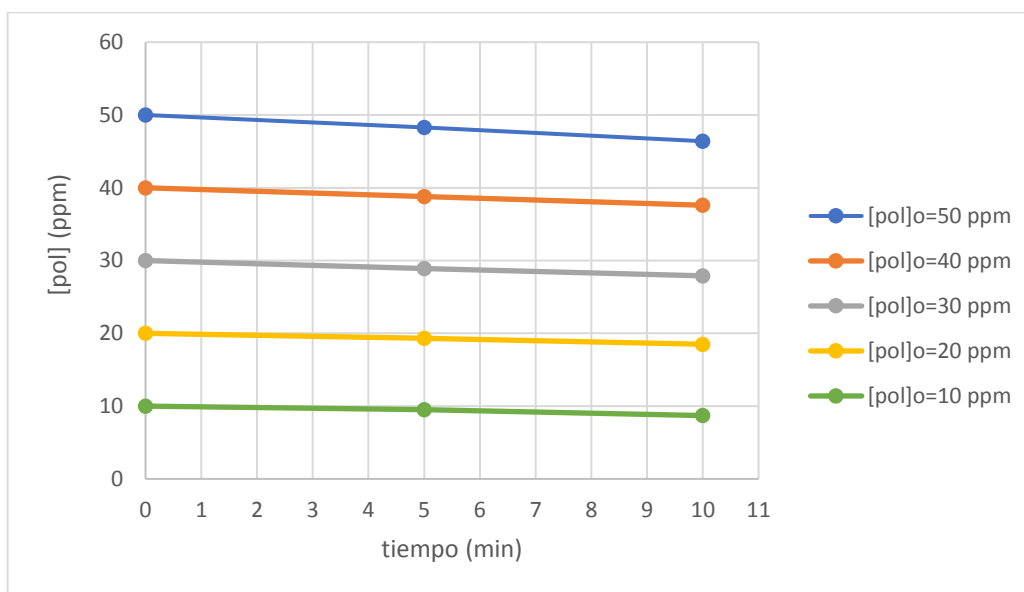
⁵⁶ RICE, Eugene W., *et al.* Standard methods for the examination of water and wastewater. *Washington*, 2012, p. 500-1350.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1 DETERMINACIÓN DE CONSTANTE DE ADSORCIÓN

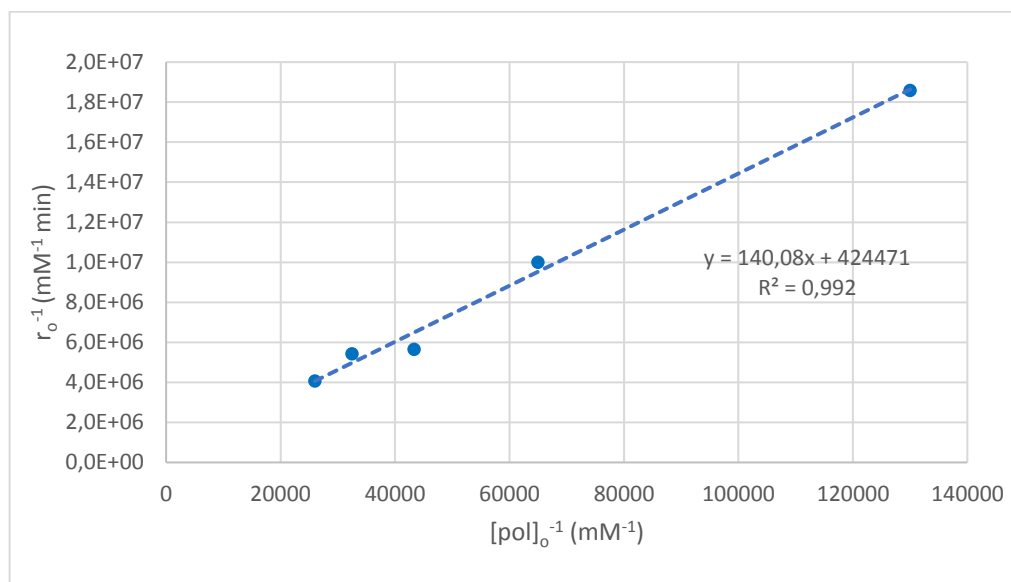
En ausencia de luz, el decrecimiento de la concentración del polímero se debe a la adsorción del polímero en la superficie fotocatalítica. A concentraciones iniciales de polímero de 10, 20, 30, 40 y 50 ppm y durante 10 minutos se obtuvieron los siguientes perfiles.

Figura 9. Perfiles de concentración de polímero en ausencia de luz.



El posterior tratamiento de datos de concentraciones molares de las ecuaciones 17 y 18, el uso de diferencias finitas de la ecuación 19 y la linealización del modelo de Langmuir-Hinshelwood a través de Excel se presenta en la siguiente figura.

Figura 10. Linealización del modelo de Langmuir-Hinshelwood.



Se evidencia una tendencia lineal en el tratamiento de datos descrito anteriormente, por lo cuál se concluye que la ecuación Langmuir-Hinshelwood puede modelar el proceso de adsorción de HPAM sobre las mallas de Ti con películas de S-TiO₂ y presenta un valor de la constante de adsorción de:

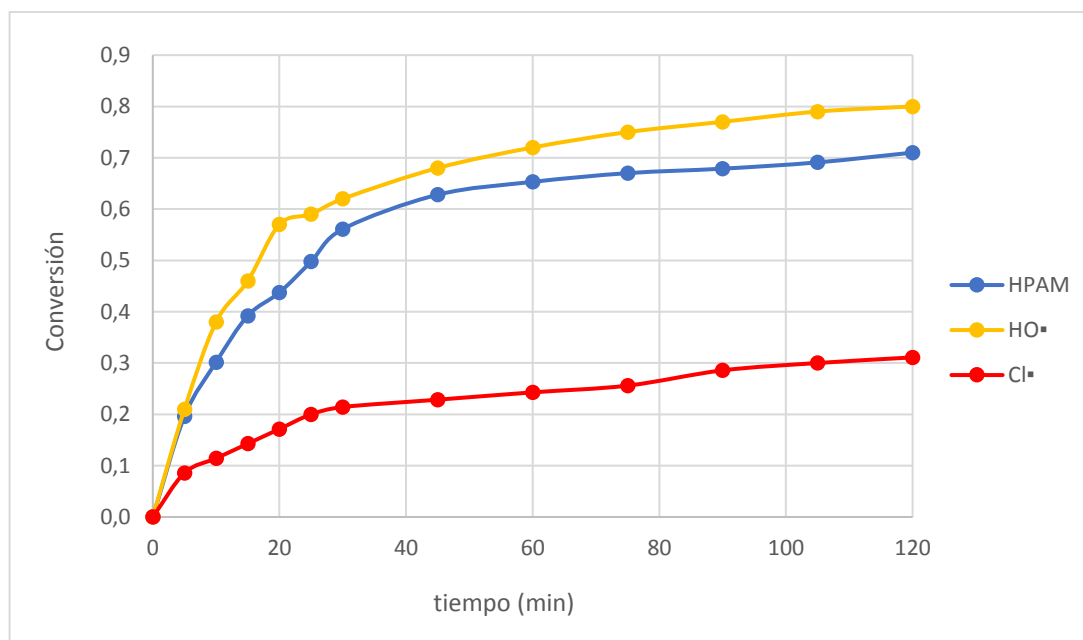
$$k_{ads} = 424471^{-1} \text{ mM}^{-1} \quad (21)$$

3.2 DEGRADACIÓN DE POLÍMERO

Para la degradación del polímero, la válvula a la salida del reactor estaba totalmente cerrada, por lo que se aseguraba una recirculación completa de la corriente de salida, convirtiendo al esquema de estudio en un sistema cerrado. Las muestras fueron tomadas en el tanque de almacenamiento y el caudal controlado por el flujómetro fue de 1 L/min, puesto que experimentos previos demostraron que la degradación del polímero se veía favorecida cuando el caudal de operación era bajo. Con el fin de obtener la mayor cantidad de datos experimentales se tomaron muestras cada 5 minutos durante media hora y cada 15 minutos hasta completar 2

horas. Posteriormente se realizó la cuantificación de los componentes involucrados en la reacción en función de su conversión.

Figura 11. Perfil de conversión de HPAM, HO[•] y Cl[•] a 1 L/min.



Después de las 2 horas de reacción, la conversión de HPAM supera ligeramente el 70%, sin embargo, el 65% de conversión se alcanzó durante los primeros 45 minutos, lo que indica que después de este tiempo, se necesitan 75 minutos adicionales para aumentar la conversión en un 5%, lo cual no sería factible, pues se podría limitar el tiempo de reacción hasta 45 minutos e iniciar un nuevo ciclo del proceso con agua sintética sin tratar, permitiendo así, la degradación de un mayor volumen de agua de producción. El radical HO[•] presenta una conversión superior al 80%, lo cuál indica su alta capacidad para la oxidación de contaminantes, incluso por encima del radical Cl[•] que presenta una conversión de 30%.

3.3 AJUSTE DE PARÁMETROS CINÉTICOS

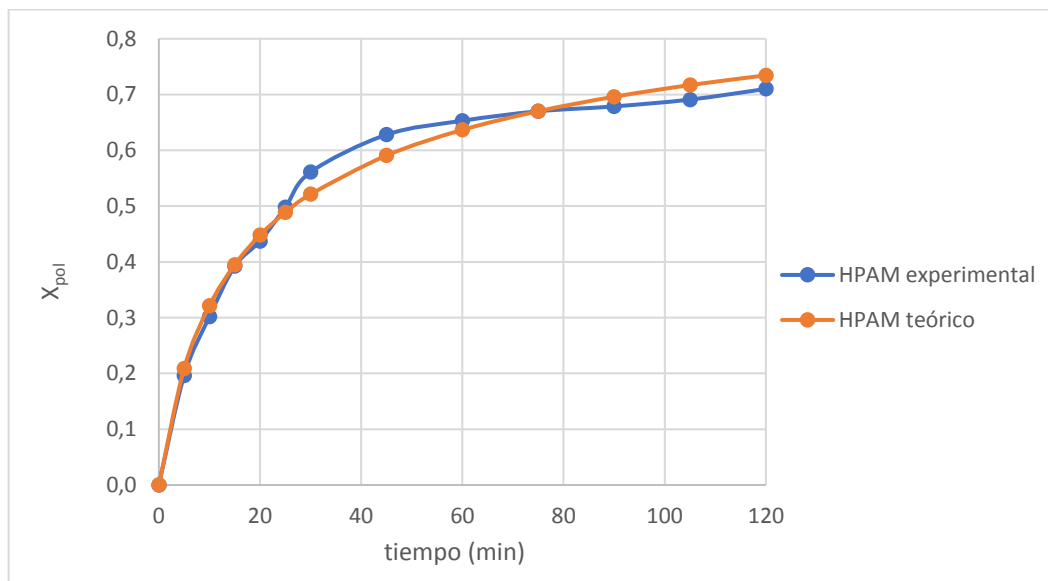
Con el comando realizado, el valor de los parámetros cinéticos es de:

Tabla 1. Parámetros cinéticos obtenidos con la función *fminsearch*.

Constantes de velocidad			
$k_1 = 301,6 \text{ mM}^{-1.31} \text{ min}^{-1}$	$k_2 = 79,3 \text{ mM}^{1.69} \text{ min}^{-1}$	$k_3 = 466,2 \text{ mMmin}^{-1}$	
Órdenes de reacción			
$n = 3,2$	$m = -0,89$	$r = 3,29$	$s = -3,98$

Fuente: Autor

Figura 12. Perfiles de concentración experimentales y teóricos de HPAM a 1 L/min con el comando *fminsearch*.



Se evidencia que el ajuste coincide para los 120 minutos de degradación, exceptuando una ligera diferencia a los 30 y 45 minutos de reacción. De las tres constantes de velocidad de reacción calculadas, predomina la correspondiente a la reacción heterogénea, por lo que se puede afirmar que la degradación del polímero tiene un porcentaje importante de contribución por parte del proceso de adsorción, es decir, prima el método directo de oxidación. No obstante, el valor negativo de dos órdenes de reacción implican que el mecanismo de degradación del polímero según las reacciones propuestas es mucho más complejo, por lo que se deben considerar en trabajos posteriores reacciones elementales que permitan hacer un análisis de

mayor profundidad acerca de las reacciones en fase adsorbida de los radicales. La diferencia de magnitud entre los órdenes de reacción m y s , implica que la degradación del polímero presenta un comportamiento cinético distinto cuando se desean comparar las reacciones ligadas al radical $HO^\bullet$ y al radical $Cl^\bullet$.

La constante de reacción referente a la degradación del polímero por los radicales $HO^\bullet$ es 0,647 veces más pequeña que la constante de velocidad heterogénea, sin embargo, comparada con la reacción involucrada con $Cl^\bullet$ es 3,8 veces mayor, lo que indica que su capacidad de oxidación es mayor, coincidiendo con estudios de literatura que han reportado valores de potencial de oxidación de 2,8 V vs NHE para los radicales $HO^\bullet$ y 1,01 V vs NHE para radicales $Cl^\bullet$. Lo anterior también confirma que, en presencia de sales, los contaminantes también serán degradados por los radicales $Cl^\bullet$ que allí se encuentran.

Adicionalmente se puede establecer una relación entre la constante de velocidad de reacción y el porcentaje de conversión alcanzado por cada radical involucrado. En las dos horas de reacción, el radical $HO^\bullet$ alcanzó una conversión mayor al 80% mientras que el radical $Cl^\bullet$ alcanzó sólo un 30% en durante el mismo tiempo. Esto puede ser explicado gracias a las constantes de velocidad halladas mediante la optimización para la determinación de parámetros pues se estimó que la constante de velocidad donde interviene el radical $HO^\bullet$ es de $301,6 \text{ mM}^{-1.31} \text{ min}^{-1}$ mientras que la constante de velocidad para el radical $Cl^\bullet$ es $79,3 \text{ mM}^{1.69} \text{ min}^{-1}$. Estas constantes de velocidad que son representadas a través de la ecuación de Arrhenius indican una relación directamente proporcional entre su magnitud y el porcentaje de conversión alcanzado. Además, la literatura ha reportado que el tiempo de vida media del radical $HO^\bullet$ es mucho menor que el del radical $Cl^\bullet$, por lo que este último tiene una mayor persistencia en los sistemas reaccionantes, lo cuál se ve reflejado en una menor conversión alcanzada.

El grado de ajuste del modelo propuesto se puede cuantificar a través de variables estadísticas que permiten conocer la aproximación entre los valores teóricos y experimentales siendo el error relativo el parámetro más usado.

$$\varepsilon_r = \frac{|X_{\text{exp}} - X_{\text{teo}}|}{X_{\text{exp}}} \quad (22)$$

El promedio de los errores relativos referente a cada pareja de datos experimentales y teóricos corresponde a:

$$\bar{\varepsilon}_r = \frac{\sum_1^N \varepsilon_{ri}}{N} \quad (23)$$

El promedio de los errores correspondientes a los datos graficados en la Fig. 17 es:

$$\bar{\varepsilon}_r = 0,0331 \quad (24)$$

Aunque también se puede expresar en forma porcentual como 3,31%, indicando que el modelo propuesto es una muy buena aproximación a los datos experimentales. Con esto, se puede afirmar que la degradación de HPAM empleando un reactor fotoelectroquímico tubular puede ser modelada a través de las reacciones indicadas en las ecuaciones 5, 6 y 7 y los balances de masa propuestos en las ecuaciones 13, 14 y 15. Los valores de los parámetros cinéticos hallados son importantes en el análisis de procesos fotoelectroquímicos utilizados para la degradación de contaminantes, además de constituir un avance previo en el propósito de realizar el escalamiento a nivel piloto o industrial en los cuales se pueda utilizar luz solar como fuente de energía.

4. CONCLUSIONES

El fenómeno de adsorción de HPAM a distintas concentraciones en agua sintética, sobre las mallas de Ti recubiertas con S-TiO₂ linealizando la ecuación de velocidad de adsorción de Langmuir-Hinshelwood, presenta un valor de constante de adsorción de $424.471^{-1} \text{ mM}^{-1}$ y un coeficiente de regresión de $R^2=0,992$.

La degradación de polímero se ve favorecida para valores superiores de 0,8 V vs. Ag/AgCl de potencial aplicado y bajo un tiempo de reacción de 2 horas, se alcanzan valores de conversiones de 75%, 80% y 30% para polímero, HO[•] y Cl[•] respectivamente.

El modelo compuesto por reacciones homogéneas y heterogéneas de degradación de HPAM, basado en datos experimentales y uso de herramientas informáticas que permiten resolver un sistema de 3 ecuaciones diferenciales y 7 parámetros cinéticos constantes desconocidos presenta valores de $k_1 = 301,6 \text{ mM}^{-1.31} \text{ min}^{-1}$, $k_2 = 79,3 \text{ mM}^{1.69} \text{ min}^{-1}$, $k_3 = 466,2 \text{ mM min}^{-1}$, $n = 3,2$, $m = -0,89$, $r = 3,29$ y $s = -3,98$ presentando un promedio de error relativo respecto a los datos experimentales de 3,31%.

Las constantes de velocidad calculadas permitieron determinar que en la degradación del polímero predonimaba la oxidación por la reacción heterogénea debido a la adsorción química, mientras que en las reacciones homogéneas por radicales prevalecía la degradación por el radical HO[•] debido a que tiene un potencial de oxidación mayor que el radical Cl[•].

5. RECOMENDACIONES

Evaluar el modelo cinético a diferentes concentraciones iniciales de polímero y a diferentes caudales para determinar la incidencia de estos factores en el estudio hidrodinámico del reactor.

Evaluar el flujo fotónico incidente que irradia la superficie del catalizador y actúa como precursor de las reacciones de degradación del polímero, debido a las pérdidas de energía asociadas a la absorción en la pared del reactor y la solución electrolítica.

Acoplar un sistema de control de temperatura que permita su variación de forma constante para determinar los parámetros cinéticos de factor preexponencial (A_0) y energía de activación (E_a) descritas en la ley de Arrhenius.

BIBLIOGRAFÍA

AAS, N. Assessment of Environmental Impact from EOR Chemicals on the Norwegian Continental Shelf. Norway. 2013. p. 1-20.

ABDEL-MAKSoud, Yasmine K.; IMAM, Emad y RAMADAN, Adham R. Sand supported TiO₂ photocatalyst in a tray photo-reactor for the removal of emerging contaminants in wastewater. El Cairo, 2018. p. 55-62.

ABIDIN, A. Z.; PUSPASARI, T.; NUGROHO, W. A. Polymers for enhanced oil recovery technology. Bandung, 2012. 4, p. 11-16.

ALVARADO, Vladimir y MANRIQUE, Eduardo. Enhanced Oil Recovery: An Update Review. Wyoming, 2010. p. 1529–1575.

ÁLVAREZ, Lourdes, *et al.* The Influence of Chemical EOR on Produced Water Separation. Kuala Lumpur, 2015. p. 1–18.

ANTONIADOU, Maria, *et al.* Hydrogen and electricity generation by photoelectrochemical decomposition of ethanol over nanocrystalline titania. Patras, 2008. p. 5045-5051.

ASENJO, Natalia., *et al.* Correct use of the Langmuir–Hinshelwood equation for proving the absence of a synergy effect in the photocatalytic degradation of phenol on a suspended mixture of titania and activated carbon. Oviedo, 2013. p. 62-69.

BESOKY, Jorge Ignacio y KANG, Kyung Won. Caracterización de la rugosidad de superficies de biomateriales de acero inoxidable 316lvm blastinizados. Concepción, 2010. p. 1-4.

BILMES, Sara A., *et al.* Fotocatálisis asistida por potencial. Buenos Aires, 2001, p. 243-266.

CARDOZO GUALDRON, Juan Carlos. Evaluación de la estabilidad y fotoactividad de S-TiO₂ soportado sobre mallas metálicas para la degradación del surfactante Shell Enordet O242 presente en aguas de producción de petróleo utilizando un reactor tubular y luz visible. Trabajo de investigación Magíster en Ingeniería química. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería química, 2016. p. 19-138.

DALMAZZONE, Christine; NOIK, Christine y ARGILLIER, Jean-Francois. Impact of Chemical Enhanced Oil Recovery on the Separation of Diluted Heavy Oil Emulsions. París, 2012. p. 3462–3469.

DIJKSTRA, M. F. J., *et al.* Modeling the photocatalytic degradation of formic acid in a reactor with immobilized catalyst. Utrecht, 2002. p. 4895-4907.

DOMÈNECH, Xavier; JARDIM, Wilson F. y LITTER, Marta I. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. Buenos Aires, 2001. p. 3-25.

ECOPETROL. Agua sí, petróleo también [En línea]. 2017. Recuperado en 2018-09-23. Disponible en: <http://www.ecopetrol.com.co/wps/portal/es/49ingenierí-web/nuestra-empresa/sala-de-prensa/noticias/noticias-2017/noticias-2017/agua-si-petroleo-tambien>

ESPINOSA, Carlos Andrés y TORRES, Kelly Johana. Técnicas de recobro y recobro mejorado en yacimientos con crudos livianos, pesados y extrapesados. Cartagena, 2015. p. 1-19.

FAKHURU'L-RAZI, Ahmadun, *et al.* Review of technologies for oil and gas produced water treatment. Malaysia, 2009. p. 530-551.

FAN, Wu, *et al.* An enhanced oil recovery technique by targeted delivery ASP flooding. Beijing, 2018. p. 321-327.

FENG, Yujun, *et al.* Hydrophobically associating polyacrylamides and their partially hydrolyzed derivatives prepared by post-modification. 1. Synthesis and characterization. *Polymer*. París, 2005. p. 2055-2064.

FORERO ORTEGA, Brenda Estephanie y GUEVARA PÉREZ, Luis Leonardo. Evaluación microelectrolítica de un polímero hidrosoluble presente en agua de producción de petróleo usando fotoánodos de TiO₂/acero inoxidable. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería química, 2015. p. 18-37.

FORERO, Jorge Enrique; ORTIZ, Olga Patricia y RÍOS, Fabián. Aplicación de procesos de oxidación avanzada como tratamiento de fenol en aguas residuales industriales de refinería. Bucaramanga, 2005. p. 97-109.

GARCÉS GIRALDO, Luís Fernando, *et al.* La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. Antioquia, 2004. p. 83-91.

GARCÍA BUITRAGO, Sandra Milena. 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. Trabajo de investigación Magíster en Ingeniería química. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería química, 2014. p. 19-138.

GARCÍA MANZANO, Tania Isabel y GÓMEZ CALDERÓN, Jordan Rubén. Efecto de los electrodos tipo malla en la hidrodinámica de un reactor fotoelectroquímico tubular mediante dinámica de fluidos computacional. Trabajo de grado Ingeniería química. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería química, 2018. p. 18-36.

HANAOR, Dorian AH y SORRELL, Charles C. Review of the anatase to rutile phase transformation. Sydney, 2011. p. 855-874.

HERNEY-RAMIREZ, J., *et al.* Experimental design to optimize the oxidation of Orange II dye solution using a clay-based Fenton-like catalyst. Porto. p. 284-294.

JARAMILLO GUTIÉRREZ, María Inés. Estudio de factibilidad de un proceso fotoelectroquímico para la producción de hidrógeno a partir del agua asociada a la producción de petróleo. Trabajo de grado en Ingeniería química. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería química, 2014. p. 19-51 p.

JARAMILLO-GUTIÉRREZ, M. I., *et al.* Photoelectrocatalytic hydrogen production from oilfield-produced wastewater in a filter-press reactor using TiO₂-based photoanodes. Bucaramanga, 2016. p. 17-26.

JIACHAO, Feng, *et al.* Water/Oil Separation Characteristics of Daqing Oilfield Polymer Flooding Production Fluid. New Orleans, 1994. p. 1-9.

LIU, Shunhua, *et al.* Alkaline/surfactant/polymer processes: wide range of conditions for good recovery. Tulsa, 2010. p. 282-293.

MACIAS, B., *et al.* Phases quantification in titanium oxides by means of X-ray diffraction. Ciudad de México, 1999. p. 49-52.

MEHROTRA, Kanheya; YABLONSKY, Gregory S.y RAY, Ajay K. Macro kinetic studies for photocatalytic degradation of benzoic acid in immobilized systems. Singapur, 2005. p. 1427-1436.

MENDOZA-ANAYA, D., *et al.* Caracterización microestructural y morfología de TiO₂ para aplicaciones termoluminiscentes. Ciudad de México, 2004. p. 12-16.

MÉTODOS DE RECUPERACIÓN SECUNDARIA Y MEJORADA [En línea]. 2018. Recuperado en 2018-08-24. Disponible en:

<https://www.lacomunidadpetrolera.com/2008/11/mtodos-de-recuperacin-secundaria-y.html>.

MOZIA, Sylwia, *et al.* Immobilized TiO_2 for phenol degradation in a pilot-scale photocatalytic reactor. Szczecin, 2012, vol. 2012. p. 1-9

NAJAMUDIN, Khairul Ezani, *et al.* Chemical EOR Produced Water Management at Malay Basin Field. Kuala Lumpur, 2014. p. 1-9.

NEFF, Jerry M. Bioaccumulation in marine organisms: effect of contaminants from oil well produced water. Elsevier, 2002.

OCHOA, Yasser; ORTEGÓN, Yamileth y PÁEZ, Jorge Enrique Rodríguez. Síntesis de TiO_2 , fase anatasa, por el método sol-gel: estudio del efecto de la presencia de Acach en el sistema. *Popayán*, 2010. p. 29-40.

PEDRAZA AVELLA, Julio Andrés. Estudio de la sensibilización de dióxido de titanio con tetrasulfoftalocianinas metálicas en la oxidación fotocatalítica de ciclohexeno. Trabajo de investigación Magíster en Ingeniería química. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería química, 2005. p. 2-42.

RAMIREZ, J. Herney, *et al.* Fenton-like oxidation of Orange II solutions using heterogeneous catalysts based on saponite clay. Porto, 2007. p. 44-56.

RICE, Eugene W., *et al.* Standard methods for the examination of water and wastewater. *Washington*, 2012, p. 500-1350.

ROJAS PRADA, Luz Ángela y SÁNCHEZ CONTRERAS, Laura Elvira. Determinación de especies activas generadas con luz visible por el TiO_2 sensibilizado con ftalocianinas metálicas. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ciencias. Escuela de Química, 2006. p. 32-62.

RUIZ LIZARAZO, Jeferson Oswaldo y SANABRIA MEJÍA, Lineth Andrea. Estudio hidrodinámico de un reactor fotoelectroquímico tubular mediante dinámica de fluidos computacional. Trabajo de grado Ingeniería química. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería química, 2016. p. 11-36.

SALAGER, Jean-Louis. Recuperación mejorada del petróleo. Mérida, 2005. p. 3-35.

SATOCA, Damián Monllor. Fotoelectroquímica de electrodos semiconductores nanocristalinos: proceso de transferencia de carga y estrategias de mejora de la fotoactividad. Alicante, 2010. p. 10-49.

SCRIVEN, L. E. Physics and applications of dip coating and spin coating. Washington, 1988. p. 717-727.

SHUTANG, Gao, et al. Recent progress and evaluation of ASP flooding for EOR in Daqing oil field. Omán, 2010. p. 1-7.

SPE-SOCIETY OF PETROLEUM ENGINEERS. Challenges in Reusing Produced Water [En línea]. 2015. Recuperado en 2018-09-25. Disponible en: <http://www.spe.org/industry/challenges-in-reusing-produced-water.php>.

THOMAS, S. Enhanced oil recovery-an overview. Canadá, 2008, vol. p. 9-19.

TUROLLA, Andrea; BESTETTI, Massimiliano y ANTONELLI, Manuela. Optimization of heterogeneous photoelectrocatalysis on nanotubular TiO₂ electrodes: Reactor configuration and kinetic modelling. Milan, 2018. p. 171-179.

VARGAS URBANO, Mónica Andrea, et al. Nanopartículas de TiO₂, fase anatasa, sintetizadas por métodos químicos. Valle del Cauca, 2011. p. 187-199.

WATER, Produced. Environmental risks and advances in mitigation technologies. New York, 2011. p. 511-565.

WEVER, D. A. Z.; PICCHIONI, F.; BROEKHUIS, A. A. Polymers for enhanced oil recovery: a paradigm for structure–property relationship in aqueous solution. Groningen, 2011. p. 1558-1628.

WIKI SCILAB. Non linear optimization for parameter fitting example [En línea]. 2012. Recuperado en 2018-09-28. Disponible en: <https://wiki.scilab.org/Non%20linear%20optimization%20for%20parameter%20fitting%20example>

WOOD, David y YUAN, Bin. A comprehensive review of formation damage during enhanced oil recovery. Calgary, 2018. p. 287-299.

XIANLI, Li, *et al.* ASP Flooding Produced Water Management: Evaluation, Disposal and Reuse. Doha, 2014. p. 1-14.

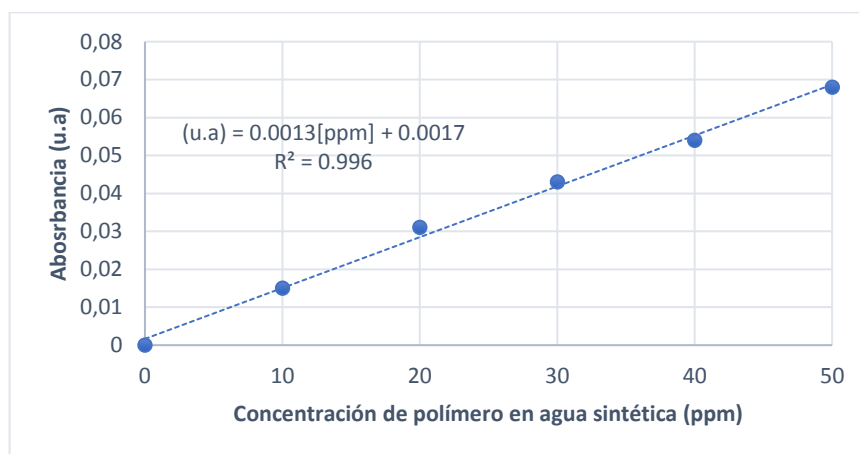
ZHANG, Min-ge, *et al.* Rheological properties of salt-tolerant HPAM solutions with ultrahigh molecular weight. Tianjin, 2008. p. 93-97.

ANEXOS

Anexo A. Método de cuantificación de HPAM.

Con el procedimiento facilitado por el ICP, se realizó la curva de calibración a longitud de onda de 470 nm para cuantificar la concentración de polímero en aguas de producción sintéticas.

Figura 13. Curva de calibración para cuantificación de HPAM.



Para concentraciones iniciales de HPAM de 0, 10, 20, 30, 40 y 50 ppm, se midieron sus respectivos valores de absorbancia permitiendo inferir que existe una correlación lineal significativa, pues la regresión lineal presenta un valor de R^2 de 0.996, lo que asegura un comportamiento lineal.

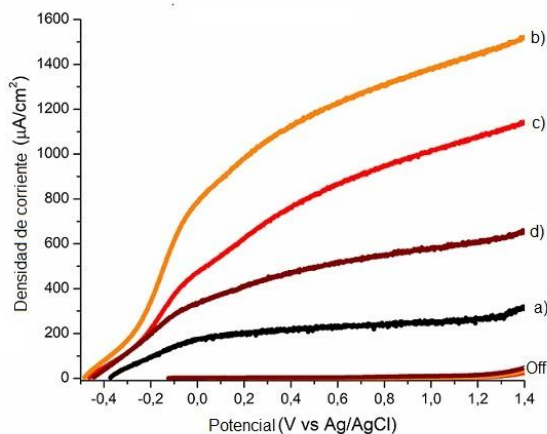
Para las posteriores cuantificaciones de polímero, su valor de absorbancia medido mediante espectrofotometría permitirá conocer la concentración de este a través de la expresión:

$$\text{Concentración polímero (ppm)} = \frac{\text{Abs(u. a.)} - 0.0017}{0.0013} \quad (25)$$

Anexo B. Condiciones de operación

Voltamperometría lineal de barrido: Esta prueba se realizó en el marco de la tesis doctoral titulada “Modelado de un reactor fotoelectroquímico tubular basado en los fenómenos interfaciales y de transporte para el tratamiento de agua de producción proveniente de recobro químico” adelantada por la estudiante María Inés Jaramillo Gutiérrez. La evaluación electroquímica se llevó a cabo en una celda de tres electrodos con una ventana que permite la iluminación exterior a través de una lámpara Xe (Newport 66984-300XV-R1). El electrodo de trabajo fue la malla de Ti recubierta con S-TiO₂ con dimensiones 2×2 cm, el contraelectrodo fue una barra de grafito de alta pureza (Alfa Aesar, 99,99%) y el electrodo de referencia fue Ag/AgCl (Metrohm, 3 M KCl). Como electrolito de soporte se empleó una solución con salinidad equivalente y concentraciones de 5, 50 y 500 ppm de HPAM. Las mediciones se realizaron a través del potenciostato-galvanostato Autolab PGSTAT 302N controlado por el software NOVA 1.8, utilizando un rango de potencial entre -0,5 y 1,4 V vs Ag/AgCl cambiando a 10 mV/s, a oscuras y bajo luz UV-Vis.

Figura 14. Voltamperograma de barrido lineal a: a) 0 ppm de HPAM, b) 5 ppm de HPAM, c) 50 ppm de HPAM y d) 500 ppm de HPAM a oscuras y bajo luz UV-Vis.



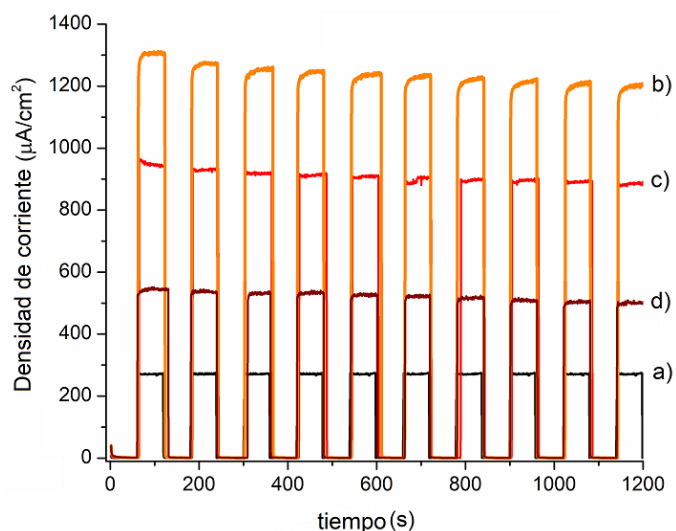
En la gráfica se pudo observar que bajo condiciones de oscuridad, la corriente es nula para potenciales comprendidos entre el potencial de inicio de la voltamperometría (OCP) hasta 1,2 V vs Ag/AgCl, indicando que no ocurren reacciones de oxidación en este intervalo de potenciales. A partir de 1,25 V vs Ag/AgCl la corriente comienza a incrementar, lo cual indica que están ocurriendo reacciones de oxidación (oxidación del polímero). La corriente registrada como respuesta presenta dos contribuciones: la corriente capacitiva, correspondiente a la capa conductora del electrodo de trabajo y la corriente farádica, atribuida a las reacciones electroquímicas de las especies involucradas. Por lo tanto, su comportamiento nulo en la mayoría de los potenciales aplicados evidencia la inactividad del fotocatalizador cuando se trabaja en ausencia de luz.

Bajo condiciones de iluminación, se observa que el OCP se desplaza hacia valores más negativos indicando la acumulación de electrones en la banda de conducción. Al incrementar el potencial hacia valores positivos, se observa un incremento en la corriente para cualquier valor de concentración de polímero. Sin importar el valor de concentración inicial del contaminante, para potenciales iguales o mayores a 0,4 V vs. Ag/AgCl, la dinámica de respuesta de corriente es lineal, por lo que un potencial que se encuentre en este rango asegurará un valor óptimo de corriente permitiendo que el flujo de electrones se realice de manera efectiva para evitar la recombinación de los pares electrón-hueco. El mayor valor de densidad de corriente fue registrado para una concentración de 5 ppm, mientras que para 500 ppm su respuesta fue menor, lo cual indica que, para bajas concentraciones, las degradaciones tendrán mayor contribución por parte de las reacciones de oxidación homogéneas, mientras que, para concentraciones altas, las reacciones en fase heterogénea tendrán una mayor representación en el porcentaje de degradación. La curva correspondiente a la solución de 0 ppm no presenta variaciones en la respuesta de la corriente, pues la inexistencia de polímero anula las reacciones de degradación, por lo que sólo es registrada la corriente capacitiva. Este experimento fue realizado bajo el marco experimental de la tesis doctoral titulada “Modelado de un reactor fotoelectroquímico

tubular basado en los fenómenos interfaciales y de transporte para el tratamiento de agua de producción proveniente de recobro químico” adelantada por la estudiante de doctorado María Inés Jaramillo Gutiérrez.

Cronoamperometría. Una vez determinado el valor óptimo de potencial aplicado, se llevó a cabo la técnica de cronoamperometría en el mismo montaje experimental. Aplicando el potencial calculado anteriormente, se estudió el comportamiento de densidad de corriente durante 20 minutos, haciendo intervalos de encendido y apagado de la lámpara externa durante 1 minuto cada ciclo. Teniendo en cuenta que partir de potenciales mayores a $-0,2$ V vs. Ag/AgCl se observa una fotocorriente considerable (ver fig. 8), se realizaron cronoamperometrías aplicando un potencial de $0,8$ V vs. Ag/AgCl durante 20 minutos haciendo ciclos de encendido y apagado de la lámpara durante 1 minuto cada ciclo.

Figura 15. Cronoamperometría para soluciones de: a) 0, b) 5, c) 50 y d) 500 ppm de HPAM en mallas de Ti recubiertas con S-TiO₂.



En la figura 8 se observa que, para cualquier concentración inicial de contaminante, la dinámica de respuesta de la densidad de corriente era inmediato al encender o apagar la luz externa, es decir, el cambio en la corriente es instantáneo, logrando su valor máximo en el ciclo de encendido. También se evidencia que, en ausencia de luz, la corriente registrada era nula, coincidiendo con los valores obtenidos en el

voltamperograma. Adicionalmente se puede concluir que, para cada ciclo de encendido, se alcanzó un valor máximo de densidad de corriente igual o ligeramente inferior que el anterior, lo cual comprueba la estabilidad química del TiO_2 reportada en la literatura para aplicaciones fotocatalíticas y se garantiza la degradación del polímero en tiempos más elevados de reacción. Este experimento fue realizado bajo el marco experimental de la tesis doctoral titulada “Modelado de un reactor fotoelectroquímico tubular basado en los fenómenos interfaciales y de transporte para el tratamiento de agua de producción proveniente de recobro químico” adelantada por la estudiante de doctorado María Inés Jaramillo Gutiérrez.