

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

María Inés Jaramillo Gutiérrez

Trabajo de grado para optar el título de Doctora en Ingeniería Química

Director

Julio Andrés Pedraza Avella

Doctor en Química

Codirectora

Martha Eugenia Niño Gómez

Doctora en Química

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Físicoquímicas

Escuela de Ingeniería Química

Doctora en Ingeniería Química

Bucaramanga

2019

Dedicada a Álvaro Barragán Ortega y Mariana Barragán Jaramillo quienes me impulsan a ser mejor cada día y llenan mi vida de felicidad.

Agradecimientos

Al Instituto Colombiano para el Desarrollo de la Ciencia y la Tecnología 'Francisco José de Caldas', COLCIENCIAS, por la beca crédito-condonable concedida a través de la “Convocatoria Nacional para Estudios de Doctorado en Colombia 647 de 2014”.

Al Instituto Colombiano del petróleo, ICP-ECOPETROL, por el apoyo económico recibido a través del Convenio Marco de Cooperación Tecnológica y Científica UIS-ECOPETROL S.A. No. 5222395.

A la Universidad Industrial de Santander, UIS, por el apoyo económico recibido a través de la Dirección de Investigación y Extensión de la Facultad de Ciencias, Proyecto interno 8836: Desarrollo de nuevos materiales semiconductores como fotoánodos para aplicaciones fotoelectroquímicas.

Al profesores Julio Andrés Pedraza Avella por recibirme en su grupo de investigación, sus consejos y acompañamiento durante mis estudios de posgrados.

A la profe Martha Eugenia Niño Gómez la confianza y el apoyo.

Al profesor Ignacio González de la Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, UAM-I, por toda la asesoría y aportes realizados durante la estructuración y desarrollo de este trabajo.

A los profesores Martín Rogelio Cruz Díaz y Eligio Pastor Rivero de la Universidad Nacional Autónoma de México - Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán por haberme recibido en sus laboratorios y orientarme en el diseño y modelado de reactores.

Al profesor Próspero Acevedo Peña del Instituto Politécnico Nacional, Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada - Unidad Legarí por sus enseñanzas en electroquímica y orientación en la caracterización de materiales semiconductores.

Profesor Carlos Rinaldi en University of Florida por haberme recibido en su laboratorio y brindarme el soporte necesario en evaluaciones experimentales.

Al profesor Miguel Angel Mueses de la Universidad de Cartagena por sus enseñanzas en modelado del campo radiante.

A los profesores Francisca Alicia Rodríguez Pérez y Francisco Javier Almazán Ruiz por sus valiosos consejos.

A compañeros y amigos de la Universidad Industrial de Santander, UIS: María Isabel Carreño, Carolina Ardila Suarez, Rolando Acosta, Iván Mora, Sebastián Vecino, Aníbal Alviz, Kevin Leandro Rosas, Ricardo Grandas, Lorena Serrano, Julieth Suesca, Diana Cañas, Diana Jaimés, Jorge Albarracín, Jeferson Ruiz, Astrid Plata, Yury López, Sthefanie Espinosa, Tania García, Jordan Gómez y en general a todos los que contribuyeron a la realización de este trabajo.

A mis padres y hermanos por su afecto y apoyo incondicional. Pero principalmente a Dios quien es, fue y será mi fortaleza.

Contenido

| | Pág. |
|--|-------------|
| Introducción | 23 |
| 1. Fundamentos y antecedentes bibliográficos generales | 26 |
| 1.1 Problemática ambiental asociada a las aguas de producción | 26 |
| 1.2 Aplicación de tecnologías de oxidación avanzada..... | 29 |
| 1.3 Fotoelectrocatalisis | 31 |
| 1.3.1 Materiales empleados en fotoelectrocatalisis..... | 32 |
| 1.4 Reactores fotoelectrocatalíticos | 34 |
| 1.4.1 Fenómenos interfaciales y de transporte en reactores fotoelectroquímicos..... | 39 |
| 1.4.2 Modelos matemáticos aplicados a reactores..... | 43 |
| 1.4.3 Antecedentes en el modelado de reactores fotoelectroquímicos. | 45 |
| 2. Preparación y caracterización de películas de TiO ₂ Codopadas con S,N soportadas en Ti y evaluación de su actividad fotoelectrocatalítica | 47 |
| 2.1 Resumen..... | 47 |
| 2.2 Introducción | 48 |
| 2.3 Metodología | 52 |
| 2.3.1 Preparación y caracterización de electrodos de S,N-TiO ₂ /Ti. | 52 |
| 2.3.2 Propiedades semiconductoras y desempeño fotoelectroquímico de electrodos de S,N-TiO ₂ /Ti..... | 54 |

| | |
|--|-----|
| 2.3.3 Actividad fotoelectrocatalítica de electrodos de S,N-TiO ₂ /Ti en la generación de [•] OH. | 56 |
| 2.3.4 Desempeño fotoelectroquímico de electrodos de S,N-TiO ₂ /Ti en aguas de producción sintéticas..... | 57 |
| 2.4 Resultados y Discusión..... | 58 |
| 2.4.1 Caracterización de electrodos de S,N-TiO ₂ /Ti..... | 58 |
| 2.4.2 Propiedades semiconductoras de los electrodos S,N-TiO ₂ /Ti. | 66 |
| 2.4.3 Desempeño fotoelectroquímico de los electrodos S,N-TiO ₂ /Ti. | 69 |
| 2.4.4 Actividad fotoelectrocatalítica de los electrodos S,N-TiO ₂ /Ti en la generación de [•] OH..... | 76 |
| 2.4.5 Desempeño fotoelectroquímico de electrodos de S,N-TiO ₂ /Ti en aguas de producción sintética. | 80 |
| 2.5 Conclusiones..... | 82 |
| 2.6 Epílogo Capítulo 2..... | 83 |
| 3. Diseño, modelado matemático y simulación numérica de un reactor fotoelectroquímico tubular y validación experimental por distribución de tiempo de residencia..... | 84 |
| 3.1 Resumen..... | 84 |
| 3.2 Introducción..... | 86 |
| 3.2.1 Modelos diferenciales empleados en la descripción de reactores no ideales..... | 88 |
| 3.3 Metodología..... | 93 |
| 3.3.1 Configuración experimental..... | 93 |
| 3.3.2 Experimentos de distribución del tiempo de residencia (DTR)..... | 96 |
| 3.4 Análisis Teórico..... | 98 |
| 3.4.1 Descripción de la curva DTR con modelos de diferenciales de dispersión..... | 98 |
| 3.4.2 Dinámica de fluidos computacional (CFD) utilizando Comsol Multiphysics..... | 101 |

| | |
|--|-----|
| 3.4.2.1 Diseño geométrico del reactor fotoelectroquímico tubular. | 101 |
| 3.4.2.2 Modelo hidrodinámico..... | 103 |
| 3.4.2.3 Simulación de la curva experimental de DTR en regimen laminar y turbulento..... | 105 |
| 3.5 Resultados..... | 107 |
| 3.5.1 Comportamiento hidrodinámico del T-PECR. | 107 |
| 3.5.2 Predicción en COMSOL de las curvas experimentales de DTR obtenidas con señal escalón..... | 112 |
| 3.5.3 Ecuación de diseño del reactor T-PECR basada en CFD. | 118 |
| 3.6 Conclusiones..... | 124 |
| 3.7 Epílogo Capítulo 3 | 125 |
| 4. Caracterización de la transporte de masa en el reactor fotoelectroquímico tubular vía corriente límite | 127 |
| 4.1 Resumen..... | 127 |
| 4.2 Introducción | 127 |
| 4.3 Metodología | 130 |
| 4.3.1 Sistema electroquímico..... | 130 |
| 4.3.1.1 Solución electrolítica. | 130 |
| 4.3.1.2 Fotoánodo. | 130 |
| 4.3.1.3 Cátodo..... | 130 |
| 4.3.1.4 Celda electroquímica. | 131 |
| 4.3.2 Estudios de microelectrólisis. | 132 |
| 4.3.3 Estudios de macroelectrólisis..... | 132 |
| 4.4 Análisis Teórico..... | 133 |

| | |
|---|-----|
| 4.4.1 Caracterización del transporte de masa empleando correlaciones adimensionales. | 133 |
| 4.4.1.1 Coeficiente de transporte de masa local (micromezclado). | 134 |
| 4.4.1.2 Coeficiente de transporte de masa local (micromezclado) obtenido por CFD. | 136 |
| 4.4.1.3 Coeficiente de transporte de masa global (macromezclado). | 137 |
| 4.5 Resultados | 138 |
| 4.5.1 Estudio de microelectrólisis | 138 |
| 4.5.2 Caracterización del transporte de masa en el T-PECR. | 139 |
| 4.5.3 Determinación de las correlaciones adimensionales..... | 143 |
| 4.6 Conclusiones | 146 |
| 5. Modelo cinético para la degradación de un surfactante aniónico presentes en aguas de producción provenientes de recobro químico, empleado un reactor fotoelectroquímicos tubular | 147 |
| 5.1 Resumen..... | 147 |
| 5.2 Introducción | 148 |
| 5.3 Metodología | 152 |
| 5.3.1 Descripción del sistema de reacción. | 152 |
| 5.3.2 Preparación de solución sintética..... | 152 |
| 5.3.3 Caracterización de la lámpara..... | 153 |
| 5.3.4 Degradación fotoelectroquímica del surfactante ENORDET O242..... | 153 |
| 5.4 Modelo matemático | 154 |
| 5.4.1 Mecanismo de reacción (vía radicales hidroxilos)..... | 154 |
| 5.4.1.1 Generación de cloro activo. | 157 |
| 5.4.1.2 Degradación de materia orgánica en el seno del líquido. | 157 |

5.4.1.3 Reacciones de reducción..... 158

5.4.2 Velocidades de reacción. 158

5.4.2.1 Balance de huecos (h_s^+). 159

5.4.2.2 Balance de radicales hidroxilos (OH_{ad}^*)..... 160

5.4.2.3 Balance de radical cloro..... 160

5.4.3 Modelado del reactor acoplado al tanque de recirculación..... 161

5.4.3.1 Distribución y generación de especies en el reactor fotoelectroquímico..... 162

5.4.3.2 Distribución y generación de especies en el CST..... 163

5.5 Resultados 166

5.6 Conclusiones 171

5.7 Epílogo capítulo 5 171

6. Conclusiones Generales 172

Referencias Bibliográficas 174

Apéndices..... 201

Divulgación..... 216

Lista de Figuras

| | Pág. |
|--|------|
| <i>Figura 1.</i> Esquema de una celda fotoelectroquímica utilizada en la producción de hidrógeno y generación simultánea de oxígeno. | 32 |
| <i>Figura 2.</i> Reactor fotoelectrocatalítico de lecho fluidizado. | 35 |
| <i>Figura 3.</i> Reactores fotoelectrocatalíticos con fotocatalizador soportado a diferentes escalas: a) microreactor; b) Reactor tubular a escala laboratorio; c) Reactor placas planas a escala de laboratorio; d) Reactor tubular a escala piloto. | 36 |
| <i>Figura 4.</i> Fenómenos físicos acoplados en un proceso fotoelectrocatalítico. | 39 |
| <i>Figura 5.</i> Representación esquemática de los fenómenos físicos involucrados en procesos fotoelectroquímicos..... | 42 |
| <i>Figura 6.</i> Celda de tres electrodos empleada durante la caracterización fotoelectroquímica de los materiales. | 55 |
| <i>Figura 7.</i> Oxidación del ácido tereftálico por radicales hidroxilos. | 57 |
| <i>Figura 8.</i> Micrográficas FESEM a 1,000x y 20,000x y espectros EDS del soporte de Ti, y los electrodos de TiO ₂ /Ti y 2.5 % at. S,N-TiO ₂ /Ti..... | 58 |
| <i>Figura 9.</i> Espectros XPS de alta resolución (energía de paso de 30 eV) de a) S 2p y b) N 1s para los electrodos de: (i) 2.5 % at. S,N-TiO ₂ /Ti (línea negra) y (ii) TiO ₂ /Ti (línea gris)..... | 60 |
| <i>Figura 10.</i> Perfiles de DRX para los electrodos: (i) TiO ₂ /Ti, (ii) 1.0 %at. S,N-TiO ₂ /Ti, (iii) 2.5 %at. S,N-TiO ₂ /Ti y (iv) 5.0 %at. S,N-TiO ₂ /Ti..... | 62 |

Figura 11. a) Espectros Raman para: (i) TiO₂, (ii) 1.0 %at. S,N-TiO₂, (iii) 2.5 %at. S,N-TiO₂ y (iv) 5.0 %at. S,N-TiO₂. b) Amplificación entre 300 a 800 cm⁻¹ de espectro Raman presentado en (a) 63

Figura 12. Gráfica de Tauc derivada del uso de la función Kubelka-Munk $(F(R) hv)^{1/2}$ frente a la energía del espectro UV-Vis para: (i) TiO₂, (ii) 1.0 %at. S,N-TiO₂, (iii) 2.5 %at. S,N-TiO₂ y (iv) 5.0 %at. S,N-TiO₂. 64

Figura 13. Gráfica Mott-Schottky obtenidas a una frecuencia de 316 Hz (puntos) para: (i) TiO₂/Ti, (ii) 1.0 %at. S,N-TiO₂/Ti, (iii) 2.5 %at. S,N-TiO₂/Ti y (iv) 5.0 %at. S,N-TiO₂/Ti en una solución 0.1 M de NaClO₄..... 66

Figura 14. Diagrama de bandas para los electrodos: (i) TiO₂/Ti, (ii) 1.0 %at. S,N-TiO₂/Ti, (iii) 2.5 % at. S,N-TiO₂/Ti y (iv) 5.0 % at. S,N-TiO₂/Ti. La BC fue estimado por E_{fb} (M-S) usando una solución de 0.1 M de NaClO₄ como electrolito de soporte a pH 6.5, y el BV se estimó agregando la energía de *band-gap*. 69

Figura 15. OCP en la oscuridad (Off) y bajo iluminación UV-Vis (On) para los electrodos: (i) TiO₂/Ti, (ii) 1.0 %at. S,N-TiO₂/Ti, (iii) 2.5 % at. S,N-TiO₂/Ti y (iv) 5.0 % at. S,N-TiO₂/Ti en 0.1 M NaClO₄..... 70

Figura 16. a) Gráfico de Nyquist, b) Gráfico de Bode construidos a partir de mediciones EIS en OCP tanto en la oscuridad (○) y bajo iluminación UV-Vis (●) para los electrodos: (i) TiO₂/Ti, (ii) 1.0 %at. S,N-TiO₂/Ti, (iii) 2.5 % at. S,N-TiO₂/Ti y (iv) 5.0 % at. S,N-TiO₂/Ti en 0.1 M NaClO₄. 71

Figura 17. LSV a 10 mV/s en la oscuridad (Off) y bajo iluminación UV-Vis (On) para los electrodos: (i) TiO₂/Ti, (ii) 1.0 %at. S,N-TiO₂/Ti, (iii) 2.5 % at. S,N-TiO₂/Ti y (iv) 5.0 % at. S,N-TiO₂/Ti en 0.1 M NaClO₄. 73

Figura 18. Transitorios de fotocorriente a 0.5 V vs. Ag/AgCl en la oscuridad (Off) y bajo iluminación UV-Vis (On) para los electrodos: (i) TiO₂/Ti, (ii) 1.0 %at. S,N-TiO₂/Ti, (iii) 2.5 % at. S,N-TiO₂/Ti y (iv) 5.0 % at. S,N-TiO₂/Ti en 0.1 M NaClO₄. 75

Figura 19. Espectros de absorbancia de la solución de AT empleando el electrodo de 2.5 %at. S,N-TiO₂/Ti en condiciones: a) fotoelectroquímicas, b) fotocatalítica y c) electroquímica. Cada espectro se registró después de 3 horas de iluminación UV Vis. 76

Figura 20. a) Espectro de fluorescencia y b) absorbancia de 4.0 mM de ácido tereftálico, durante de 3 horas de iluminación UV empleando (2.5%at.) S,N-TiO₂/Ti (•) y TiO₂/Ti (•). 78

Figura 21. a) Correlación de la concentración de ácido 2 hidroxitereftálico (ATOH) con el incremento de la absorbancia a 312 nm. b) Radicales hidroxilo generados durante 3 horas de proceso fotoelectroquímico usando electrodos de: (i) 2.5 at.% S,N-TiO₂/Ti y (ii) TiO₂/Ti. 79

Figura 22. a) LSV a 10 mV/s y b) transitorios de fotocorriente a 0.5 V vs. Ag/AgCl para el electrodo de 2.5 %at. S,N-TiO₂/Ti en aguas de producción sintética con una concentración del contaminante ENORDET O242 de: i) 5 ppm, ii) 50 ppm, iii) 500 ppm y iv) 0 ppm. 81

Figura 23. Modelo de flujo pistón con dispersión axial e intercambio de masa entre zonas dinámica y estancada. 90

Figura 24. Reactor fotoelectroquímico y sus componentes, (a) geometría completa, (b) distribuidor de entrada, (c) zona de reacción y (d) colector de salida. 94

Figura 25. Esquema del reactor fotoelectroquímico y del circuito de flujo de líquido para DTR experimental. 95

Figura 26. Condiciones de frontera “cerrado-cerrado” 98

Figura 27. Mallado generado en COMSOL para la geometría T-PECR: Zona I delimitada por la malla del cátodo, la Zona II entre las mallas del cátodo y el fotoánodo, y la zona III entre la malla del fotoánodo y la pared del reactor..... 103

Figura 28. Perfiles de velocidad para diferentes flujos volumétricos: (□) 4.0 L, (□) 3.0, (□) 2.0, (□) 1.0, (□□) 0.73, (□) 0.5, (□) 0.37 L·min⁻¹, los perfiles fueron tomados a 0.14 m de la entrada de la zona de reacción. 108

Figura 29. Líneas de corriente en la zona de reacción del T-PECR para dos flujos volumétricos de líquido (L·min⁻¹): (a) 1.0 y (b) 4.0. 110

Figura 30. Perfiles de velocidad de los flujos volumétricos de 1.0 y 4.0 L·min⁻¹ obtenidos a diferentes distancias a lo largo de la zona de reacción (m): (■) 0.02, (□) 0.035, (○) 0.071, (Δ) 0.10, (▷) 0.14, (◇) 0.178, (◁) 0.210, (●) 0.250. 111

Figura 31. Curva de respuesta normalizada de la señal escalón: experimental (●) y simulada (—), para los flujos volumétricos del líquido: (a) 0.37, (b) 0.5, (c) 0.75, (d) 1.0, (e) 2.0, (f) 3.0 y (g) 4.0 L·min⁻¹. 112

Figura 32. Curvas $F(t)$ (función acumulativa adimensional) a la salida del reactor debido a una entrada de señal escalonada: experimental (●), Comsol Multiphysics 5.2 (—), PDEM (—) y ADM (—). Los flujos volumétricos de líquido en L·min⁻¹ fueron: (a) 0.37, (b) 0.5, (c) 0.75, (d) 1.0, (e) 2.0, (f) 3.0 y (g) 4.0. 113

Figura 33. Distribución de transporte de masa del trazador a lo largo del canal del reactor obtenido con COMSOL Multiphysics 5.2 en diferentes tiempos, utilizando dos tasas de flujo de líquido: (a) 0.37 y (b) 4.0 L·min⁻¹. 117

Figura 34. Vista del intercambio de masa entre zonas a través de las "aberturas en forma de diamante" de las mallas anódicas (ubicadas entre las zonas II y III, malla gris) y catódicas (ubicadas entre zonas I y II, malla verde). 119

Figura 35. Simulación computacional (Comsol Multiphysics 5.2) de la función acumulativa adimensional, $F(t)$, en cada zona del reactor (puntos): zona I,(●), zona II, Zona II (▲) y zona III, Zona III (■). Y Las predicciones del modelo matemático paramétrico (líneas continuas): Zona I,(—), Zona II, Zona II (—) y zona III, Zona III (—) para diferentes flujos volumétricos a) 0.37, (b) 0.5, (c) 0.75, (d) 1.0, (e) 2.0, (f) 3.0 y (g) 4.0 L·min⁻¹. 122

Figura 36. Sistema electroquímico utilizado para realizar las pruebas de microelectrólisis..... 131

Figura 37. Esquema de la teoría de la capa de fluido estancada. El flux de materia ocurre desde el seno de la disolución hasta la superficie del electrodo ($x = 0$). 135

Figura 38. Voltamperograma cíclico obtenido para un electrodo de 2.5 %at. N,S-TiO₂/Ti utilizando la solución modelo (ferrocianuro/ferricianuro) a una velocidad de barrido de 10 mV/s. 138

Figura 39. Curvas $I-E$ para T-PEC empleando mallas expandidas como electrodos, a diferentes velocidades volumétricas: 1.0, 2.0, 3.0 y 4.0 L·min⁻¹ 139

Figura 40. Coeficiente de transporte de masa vs. Velocidad superficial (u_{sup}), obtenido por diferentes estrategias: a) coeficientes locales de transporte de masa determinados experimentalmente (●); coeficientes locales de transporte de masa determinados por CFD (○); b) coeficientes globales de transporte de masa entre la zona dinámica y la zona estancada según el modelo teórico de PDE (■) 141

Figura 41. Velocidades relativas de los flujos de masa ($J_{elec,r}/J_{dso,r}$) en la dirección radial como una función del número de Reynolds (Re). 143

Figura 42. Correlaciones adimensionales del transporte de masa para el T-PECR obtenidas por diferentes estrategias: (●) Corriente límite experimental; (○) utilizando los coeficientes de transferencia de masa por CFD para el proceso electroquímico; (■) modelo teórico de PDE. .. 144

Figura 43. Representación esquemática de las reacciones que tienen lugar en el sistema de reacción (T-PECR y CST). 158

Figura 44. Representación esquemática de las ecuaciones de diseño de los componentes del sistema fotoelectroquímico (T-PECR y CST). 162

Figura 45. Consumo de ion cloruro en función del tiempo a diferentes caudales volumétricos: 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 L min⁻¹. Los datos experimentales se representan por puntos y la aproximación con el modelo matemático se representan por líneas continuas. 167

Figura 46. Simulación de la generación de especies oxidantes de cloro (C_{ox}) función del tiempo de electrólisis a diferentes caudales volumétricos: 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 L·min⁻¹. 168

Figura 47. Decaimiento de la concentración SAM en función del tiempo a diferentes caudales volumétricos: 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 L·min⁻¹ para los datos experimentales (símbolos de puntos), modelo matemático (líneas). 169

Lista de Tablas

| | Pág. |
|---|------|
| Tabla 1. <i>Criterios de diseño para reactores fotoelectroquímicos aplicados a diferentes geometrías</i> | 38 |
| Tabla 2. <i>Nivel de detalle de principios fisicoquímicos</i> | 44 |
| Tabla 3. <i>Parámetros de celda unitaria obtenidos del refinamiento de Rietveld de los datos de XRD en la Figura 10</i> | 63 |
| Tabla 4. <i>Valores de band-gap para los materiales de TiO₂ y S,N-TiO₂</i> | 66 |
| Tabla 5. <i>Propiedades semiconductoras de las películas de TiO₂/Ti y S,N-TiO₂/Ti</i> | 67 |
| Tabla 6. <i>Resistencia asociada a la transferencia de carga en la interfase S,N-TiO₂/solución</i> ... | 72 |
| Tabla 7. <i>Dimensiones del reactor foto electroquímico tubular</i> | 96 |
| Tabla 8. <i>Resumen de los valores de los parámetros ajustados con los modelos ADM y PDE para describir el comportamiento global del reactor tubular fotoelectroquímico (T-PECR)</i> .. | 115 |
| Tabla 9. <i>Resumen de parámetros incluidos en la ecuación de diseño para las diferentes zonas del reactor T-PECR</i> | 121 |
| Tabla 10. <i>Resumen de los valores de los parámetros obtenidos por ajuste del modelo matemático paramétrico del T-PECR para aproximar las curvas F (t) estimadas con Comsol Multiphysics 5.2</i> | 123 |
| Tabla 11. <i>Correlaciones adimensionales de transporte de materia con diferentes tipos de reactores</i> | 145 |

| | |
|---|-----|
| Tabla 12. <i>Reacciones en los electrodos y expresiones para las velocidades de reacción para un mecanismo de reacción indirecto.</i> | 155 |
| Tabla 13. <i>Parámetros empleados en el modelo.</i> | 166 |
| Tabla 14. <i>Constantes de velocidad de reacción Deducción del modelo ADM y PDEM adimensional.</i> | 170 |

Lista de Apéndices

| | Pág. |
|--|-------------|
| Apéndice A. Micrografías de microscopia electrónica de barrido con espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (FESEM-EDS) para los electrodos de TiO ₂ /Ti y 2.5 at.% S,N-TiO ₂ /Ti. | 201 |
| Apéndice B. Espectros generales de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) para los electrodos de TiO ₂ /Ti y 2.5 % at. S,N-TiO ₂ /Ti..... | 203 |
| Apéndice C. El espectro de emisión de fluorescencia (excitación a 315 nm) del ácido 2-hidrotereftálico empleando como fotocatalizador las películas de TiO ₂ /Ti y 2.5% a.t S,N-TiO ₂ /Ti en condiciones fotoelectrocatalíticas, fotocatalíticas y electroquímicas. | 205 |
| Apéndice D. Evaluación fotoelectroquímica de electrodos de 2.5 %at. S,N-TiO ₂ /Ti en aguas de producción sintética con FLOPAAM 3430S. | 206 |
| Apéndice E. Deducción del modelo ADM y PDEM adimensional..... | 207 |
| Apéndice G. Determinación del flujo fotónico incidente. | 212 |
| Apéndice H. Mecanismo de reacción directo e indirecto | 213 |

Resumen

Título: 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*

Autor: María Inés Jaramillo Gutiérrez**

Palabras Clave: Fotoelectrocatalisis; Semiconductores; Transferencia de masa; Hidrodinámica; cinética.

Descripción:

En los últimos años, dos grandes áreas de investigación se han desarrollado con el fin de llevar la fotoelectrocatalisis a una etapa de madurez: la investigación química básica en la síntesis de materiales fotocatalíticos y la investigación aplicada en el diseño de reactores fotoelectrocatalíticos. En este trabajo se abordaron estas dos áreas del conocimiento para llevar a cabo el diseño, evaluación y modelado de un nuevo reactor fotoelectroquímico tubular (T-PECR) con electrodos concéntricos e iluminación externa, encaminado al tratamiento de aguas de producción proveniente de recobro químico. Como fotoánodo (electrodo externo) se empleó en una malla expandida cilíndrica de titanio recubierta con una película de S-TiO₂. Como cátodo (electrodo interno) se empleó una malla expandida cilíndrica de acero inoxidable niquelada. Con el fin de describir el comportamiento tanto global como local del T-PECR se realizaron estudios de simulación 3D de la hidrodinámica en estado estable (ecuaciones de Navier-Stokes con promedios de Reynolds empleando un modelo de turbulencia para bajo número de Reynolds, RANS-LRN) y transferencia de masa en estado transitorio (ecuación de convección-difusión), tanto en régimen laminar como turbulento. Para validar los resultados de la simulación se utilizaron datos experimentales de distribución del tiempo de residencia (DTR) obtenida mediante una metodología estímulo-respuesta con una señal "tipo escalón". Finalmente, los resultados previos permitieron desarrollar un modelo matemático para describir la oxidación fotoelectroquímica un surfactante aniónico (Enordet O242) presente en las aguas producción sintética.

El empleo de simulación CFD y su validación por técnicas de DTR permitieron una mejor comprensión de los fenómenos de micromezclado y macromezclado en el reactor T-PECR. Los resultados de esta investigación permitieron establecer que es necesario un modelo matemático compuesto por tres ecuaciones de diseño para describir la oxidación fotoelectroquímica de un surfactante aniónico presentes en aguas de producción sintética.

*Tesis de doctorado

**Facultad de Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Julio Andrés Pedraza Avella, Codirectora: Martha Eugenia Niño Gómez.

Abstract

Title: Modeling of a tubular photoelectrochemical reactor, based on interfacial and transport phenomena, for oilfield produced wastewater treatment during chemical recovery *

Author: María Inés Jaramillo Gutiérrez**

Key words: Photoelectrocatalysis; Semiconductors; Mass transfer; Hydrodynamics; kinetics.

Description:

In recent years, two distinct areas have been studied on photoelectrocatalysis in order to take this process to stage of maturity: the basic theoretical chemical investigation about the synthesis and modification of photocatalysts; and applied research about the design of photoelectrocatalytic reactors. In this work, these two areas were addressed to carry out the design, evaluation and modeling of a novel tubular photoelectrochemical reactor (T-PECR) with concentric electrodes and external illumination. Expanded meshes of S-TiO₂ coated titanium (outer electrode), and nickel-plated stainless steel (inner electrode) were used as photoanode and cathode, respectively. 3D-simulation studies of the hydrodynamic in laminar and turbulent regimes (RANS-LRN) in steady state and the mass conservation equation (convection-diffusion model) in the transitory regime were used to describe the T-PECR. Residence time distribution (RTD) obtained by an innovative methodology of “step-signal input” experimental approaches were used to validate the theoretical results. Finally, the previous results allowed to develop a mathematical model to describe the photoelectrochemical oxidation of an anionic surfactant (Enordet O242) present in synthetic production waters.

The use of CFD simulation and its validation by RTD techniques allowed a better understanding of the micromixing and macromixing phenomena in the T-PECR reactor. The results of this research allowed us to establish that a mathematical model consisting of three design equations is necessary to describe the photoelectrochemical oxidation of an anionic surfactant present in synthetic production waters.

*Doctoral Thesis.

**Facultad de Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Julio Andrés Pedraza Avella, Codirector: Martha Eugenia Niño Gómez.

Introducción

La fotoelectrocatalisis es una tecnología emergente que se concibe como la integración de las tecnologías electroquímica y fotocatalítica, permitiendo así la intensificación de cada una de ellas. La fotoelectrocatalisis se ha empleado en el tratamiento de efluentes contaminados o bien en la producción de hidrógeno para la generación de energía (Meng, Zhang, and Li 2015a), (Wang et al. 2016). En los últimos años, dos grandes áreas del conocimiento se han desarrollado con el fin de llevar la fotoelectrocatalisis a una etapa de madurez: (a) investigación en química básica para la síntesis de materiales fotocatalíticos y (b) la investigación aplicada en el diseño de reactores fotoelectrocatalíticos. Si bien, se han logrado importantes avances en la síntesis y modificación de materiales fotoactivos, el diseño y modelado de reactores fotoelectrocatalíticos es un tema poco explorado, aún más cuando pretende emplearse en la eliminación de contaminantes y la simultánea generación de hidrógeno (C. Carver et al. 2010; Carver et al. 2012a; Ong et al. 2011).

Con el fin de llevar la fotoelectrocatalisis a una aplicación práctica, deben desarrollarse reactores que operados bajo condiciones óptimas permitan alcanzar las eficiencias deseadas. En este sentido, un requisito indispensable para el funcionamiento de reactores fotoelectroquímicos es comprender y modelar los fenómenos que tienen lugar al interior del reactor (Berger and Newman 2014). Esto implica la evaluación de la transferencia de masa, hidrodinámica y distribución de potencial, bien conocidos en la tecnología electroquímica, y factores de iluminación propios de los reactores fotocatalíticos (Bilmes et al. 2001).

En los últimos años, el Grupo de Investigaciones en Minerales, Biohidrometalurgia y Medio Ambiente (GIMBA) ha realizado investigaciones en la síntesis de materiales fotocatalíticos y el desarrollo de reactores fotoelectroquímicos, con el fin de ser aplicados al tratamiento de aguas de producción provenientes de recobro químico. Cardozo (Cardozo 2016) evaluó la estabilidad y fotoactividad de películas delgadas basadas en TiO_2 , empleándolas en la degradación de surfactantes presentes en aguas provenientes de recobro químico. Los resultados evidenciaron que las películas preparadas por el método sol-gel permitieron obtener materiales homogéneos, gruesos y estables, indicando que son materiales promisorios para el tratamiento de aguas de producción.

Por su parte, en el área de diseño de reactores García (Buitrago 2014) y Jaramillo (Jaramillo 2014),(M.I. Jaramillo-Gutiérrez et al. 2016) caracterizaron experimentalmente la transferencia de masa e hidrodinámica, mediante la generación de números adimensionales y parámetros que cuantifican el grado de desviación de un patrón de flujo ideal. Posteriormente determinaron las condiciones de operación para degradar contaminantes en aguas provenientes de minería y aguas de producción, respectivamente.

Sin embargo, hasta el momento no había propuesto un modelo para el reactor fotoelectroquímico que tenga en cuenta los fenómenos tales como la cinética electródica, la hidráulica, el transporte de masa, así como las propiedades propiedades ópticas y semiconductoras del material fotocatalítico, a fin de describir su desempeño fotoelectroquímico en la degradación de contaminantes orgánicos y las simultaneas reacciones de reducción. El adecuado entendimiento de los fenómenos al interior del reactor permitirá predecir su funcionamiento y brindará orientación hacia el diseño de nuevos equipos en esta rama del conocimiento.

Los interrogantes que motivaron el desarrollo de la investigación descrita en el presente trabajo fueron las siguientes: ¿Cómo es el desempeño fotoelectroquímico de semiconductores de TiO₂ dopados?, ¿Qué efectos tiene la configuración del reactor en los fenómenos de transporte de masa?, ¿Cómo se pueden describir y cuantificar los fenómenos fisicoquímicos y de transporte al interior del reactor?, ¿Cuál es la ecuación de diseño de un reactor fotoelectroquímicos?, ¿Cómo describir el mecanismo de degradación en un reactor fotoelectrocatalítico?.

Para dar respuesta a estos interrogantes, en el presente trabajo, inicialmente se estudiaron las propiedades estructurales y semiconductoras de materiales basados en TiO₂, buscando su correlación entre estructura-actividad. De forma paralela se abordó el diseño, construcción y caracterización de un nuevo reactor fotoelectroquímico tubular (*tubular photoelectrochemical reactor*, T-PECR) con electrodos concéntricos e iluminación externa. Finalmente, se modeló el T-PECR a fin de evaluar y describir su desempeño en la oxidación de contaminantes presentes en aguas de producción sintética proveniente de recobro químico.

Los resultados de esta investigación se presentan en cinco capítulos. En el Capítulo 1 se presentan los fundamentos teóricos y trabajos previos que fueron un referente para el desarrollo de este trabajo.

En el Capítulo 2 se muestra el estudio interfacial de las películas de TiO₂ y N,S-TiO₂ con el fin de seleccionar materiales que potencialmente puedan ser empleados en un reactor fotoelectroquímico a escala banco, en este sentido se incluye la caracterización fotoelectroquímica y su actividad catalítica.

En el Capítulo 3 se describe el comportamiento de un reactor tubular mediante estudios de simulación en 3D de la hidrodinámica en estado estable (ecuaciones de Navier-Stokes con promedios de Reynolds para bajo número de Reynolds, RANS-LRN) y transferencia de masa en

estado transitorio (ecuación de convección-difusión), en ambos regímenes laminar y turbulento. Los resultados de simulación fueron validados experimentalmente mediante datos de distribución de tiempos de residencia. Finalmente se plantea la ecuación de diseño para el reactor fotoelectrocatalítico a partir de estudios previos.

En el Capítulo 4 se muestra la caracterización del transporte de masa en el reactor mediante mediciones de corriente límite en un sistema ferricianuro/ferrocianuro y la determinación de los parámetros característicos (coeficiente de transporte de masa local y global) del reactor a través de la correlación de números adimensionales.

En el Capítulo 5 se presenta el modelo cinético para la degradación de surfactantes presentes en aguas de producción provenientes de recobro químico. Este capítulo es una integración de los resultados obtenidos desde la caracterización del material en el capítulo 2, la ecuación de diseño propuesta en el capítulo 3 y los datos de constantes de transferencia de masa en el capítulo 4.

1. Fundamentos y antecedentes bibliográficos generales

1.1 Problemática ambiental asociada a las aguas de producción

Los métodos de recobro químico (ChEOR, Chemical Enhanced Oil Recovery) se han convertido en una herramienta importante para incrementar la recuperación de crudo en las reservas maduras y en yacimientos de crudo pesado (Ahmed and Meehan 2012; Alvarado and Manrique 2010; Dalmazzone, Noik, and Argillier 2012; Kaiser et al. 2015; Yang et al. 2014). Estos

métodos incluyen la inyección de soluciones acuosas con álcalis (para generar surfactantes in-situ), surfactantes (para disminuir la tensión interfacial agua/crudo y mejorar la eficiencia de desplazamiento), polímeros (para incrementar la viscosidad del agua y aumentar la eficiencia de barrido del crudo) o una mezcla de los tres (método ASP) (Liu et al. 2010; Olajire 2014; Salager 2005; Shutang and Qiang 2010). En Colombia se tiene gran interés por aplicar estos métodos porque sus campos han alcanzado el máximo de producción y el crudo remanente es pesado. Actualmente ya se encuentran pilotos (evaluaciones preliminares) de estos métodos [5].

De forma natural el agua de producción contiene grandes cantidades de sales disueltas, sólidos en suspensión, metales pesados, compuestos orgánicos dispersos y compuestos orgánicos disueltos. Las sales disueltas aportan cationes como Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} y $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ y aniones como Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} y HCO_3^- . Los sólidos en suspensión son una mezcla de materiales orgánicos e inorgánicos que incluyen grasas y aceites y minerales del yacimiento. Los metales pesados que comúnmente se encuentran presentes son Cd, Cr, Cu, Pb, Hg, Ni, Ag y Zn y en algunos casos metales radiactivos como ^{226}Ra y ^{87}Sr . Los compuestos orgánicos dispersos son compuestos apolares de alto peso molecular (grasas y aceites), principalmente hidrocarburos y en menor proporción fenoles alquilados (C6-C9). Los compuestos orgánicos disueltos, responsables de la toxicidad del agua de producción, incluyen compuestos polares, como ácidos carboxílicos, hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons) y fenoles alquilados (C1 C3), y compuestos de bajo peso molecular, como benceno, tolueno, etilbenceno, y xileno (BTEX) (Arnold et al. 2004; Duraisamy, Beni, and Henni 2013; Fakhru'l-Razi et al. 2009; Igunnu and Chen 2014; Veil et al. 2004).

Con la implementación de métodos ChEOR se agregan aditivos químicos que alteran la composición natural del agua. Los químicos empleados incluyen polímeros sintéticos o naturales

(poliacrilamida, gomas xánticas), surfactantes de tipo aniónicos y no iónicos (alcanosulfonatos secundarios-SAS, sulfonatos de alquilbenceno lineales LAS, alfa-olefina sulfonatos AAO, alcohol etoxilado, polialcoholes, poliglicol) y álcalis (NaOH, KOH, Ca(OH)₂, LiOH, NH₄OH, Na₂SiO₃, Na₂CO₃, Na₃PO₄, y NaBO₂) (Grimaldi et al. 2010; Kaiser et al. 2015; Najamudin et al. 2014; Raney et al. 2013; Thomas, Gaillard, and Favero 2012; Whitfield 2015; Yang et al. 2014). Estas sustancias permiten solubilizar el crudo mediante la reducción de la tensión interfacial (con álcalis y/o surfactantes) y mediante el control de la movilidad (con polímeros) (Deng et al. 2005).

Aunque se reconoce que los productos utilizados en este método no son particularmente tóxicos, los organismos reguladores se basan en el impacto que tienen al contacto con el medio ambiente para regular su concentración en agua, teniendo en cuenta para ello su toxicidad, biodegradación y bioacumulación (Najamudin et al. 2014). Se estima que la concentración del polímero en este tipo de agua puede llegar a ser superior a los 500 mg/L, mientras que la concentración de surfactantes puede ser aproximadamente de 300 mg/L, (Najamudin et al. 2014). Aunque el polímero no es tóxico para el ser humano, presenta una dosis letal LC₅₀>500 mg/L para peces marinos y no es fácilmente biodegradable (menor al 20% en 28 días) (FORCE n.d.). Mientras que el surfactante es relativamente tóxico puesto que presenta una dosis letal de LD₅₀ = 1.23 mg/L en peces marinos (Najamudin et al. 2014).

Teniendo en cuenta lo anterior, el agua de producción proveniente de procesos ChEOR no puede ser descargada directamente en cuerpos acuíferos naturales y por ello se deben utilizar sistemas para su descontaminación. Tradicionalmente, el tratamiento de agua de producción proveniente de recobro químico se realiza mediante una serie de procesos físicos, químicos y biológicos [12]. Sin embargo, los sistemas de tratamiento convencionales instalados en

superficie han disminuido su eficiencia hasta en un 50%, debido a que no están diseñados para el manejo de sustancias químicas presentes en el agua de producción proveniente de procesos ChEOR. Las principales causas están asociadas al incremento en la viscosidad de la fase acuosa que dificulta la separación de sólidos suspendidos y aceite disperso. Adicionalmente, la absorción del surfactante en la interfase aceite agua proporciona gran estabilidad de las emulsiones O/W, dificultando su separación (Dalmazzone et al. 2012),(Kaiser et al. 2015; Najamudin et al. 2014; Thomas et al. 2012; Yang et al. 2014),(Jiachao, Jiansen, and Shaobing 1994).

1.2 Aplicación de tecnologías de oxidación avanzada

Actualmente, algunas tecnologías de oxidación avanzada (TAO's) se han evaluado como método de tratamiento terciario para agua de producción proveniente de procesos ChEOR alcanzando altas eficiencias. Los procesos fotocatalíticos reportan eficiencias de remoción de polímeros superiores al 70%, empleando principalmente el TiO_2 puro como material semiconductor (Domènech, Jardim, and Litter 2001). Recientemente también se ha reportado el uso de TiO_2 modificado ($\text{RE}^{3+}/\text{TiO}_2$, donde $\text{RE} = \text{Eu}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{y } \text{Y}^{3+}$) para este tipo de aplicaciones (Li 2012) (Wang et al. 2006) (Li et al. 2009). Sin embargo, la fotocatalisis presenta limitaciones como la alta velocidad de recombinación del par electrón hueco y los costos de tratamiento asociados a la separación y recuperación del catalizador en suspensión (Bilmes et al. 2001), (Meng, Zhang, and Li 2015b).

La oxidación electroquímica también se ha utilizado para el tratamiento de aguas de producción proveniente de ChEOR (Chen, Wu; Mei, Ping; Yin, Xian-qing; Yang 2006; Chen

Wu, Peng You-xin 2008; Cheng-tun 2015). Con estos procesos se reportan eficiencias de remoción de polímero superiores al 90 %, empleando electrodos tridimensionales, dimensionalmente estables y de diamante dopado con boro (Chen, Wu; Mei, Ping; Yin, Xian-qing; Yang 2006; Ramalho, Martínez-Huitle, and Silva 2010; Rocha et al. 2012). Adicionalmente, se han estudiado los mecanismos de degradación de poliacrilamida parcialmente hidrolizada (HPAM) y se ha determinado las condiciones de operación requeridas para alcanzar altas eficiencias (Chen Wu, Peng You-xin 2008),(Cheng-tun 2015). A pesar de estos resultados, la principal desventaja del proceso electroquímico es el costo asociado al consumo de electricidad y el sobrepotencial que debe superarse para que ocurran las reacciones de interés, lo cual puede limitar su aplicación a gran escala.

Aunque la fotoelectrocatalisis sólo se ha empleado en el tratamiento de aguas de producción (sin polímeros o surfactantes), también se ha evidenciado sus potencialidades. Li *et. al.* combinaron la fotocatalisis heterogénea y la oxidación electroquímica para el tratamiento de aguas aceitosas, encontrando que con esta combinación se logra una mayor eficacia de eliminación de DQO en comparación con la obtenida con sólo el proceso fotocatalítico o el proceso electroquímico individualmente (Li et al. 2006). Con la inmovilización del fotocatalizador en los sistemas fotoelectrocatalíticos se elimina la etapa de recuperación del catalizador. Adicionalmente, es posible aplicar un potencial eléctrico al soporte conductor para lograr un efecto sinérgico entre los procesos fotocatalítico y electrocatalítico (Suhadolnik et al. 2016; Turolla, Bestetti, and Antonelli 2018a). De esta forma, los procesos fotoelectrocatalíticos se plantean como una alternativa de tratamiento terciario para la eliminación de contaminantes disueltos en aguas de producción (Paschoal, Anderson, and Zanoni 2008; Ueno et al. 2009; Wang et al. 2006).

1.3 Fotoelectrocatalisis

Los procesos fotoelectrocatalíticos acoplan los procesos fotocatalíticos y electroquímicos combinando sus ventajas (Antoniadou et al. 2008; Antoniadou and Lianos 2009, 2010; M.I. Jaramillo-Gutiérrez et al. 2016; Lianos 2011b; D. Wang et al. 2015). Se clasifica como una TAO's porque implican la generación de los radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) altamente oxidantes (E_0 : 2.80 V vs. SHE), los cuales son capaces de generar cambios profundos en la estructura química de contaminantes hasta transformarlos en productos inocuos para el ambiente (Domènech et al. 2001)(Lu, Wu, and Wei 2012)(Liu, You, and Chen 2009)(Cao, Zhao, and Zhou 2016). Adicionalmente, con estos procesos se facilita la generación de un producto de valor agregado como el hidrógeno (M.I. Jaramillo-Gutiérrez et al. 2016). Como se conoce muy bien, el hidrógeno es una fuente de energía alternativa prometedora, ya que tiene el contenido más alto de energía por unidad de peso y se puede utilizar para producir electricidad en una pila de combustible sin generar un impacto ambiental significativo (Balat 2008).

Una celda fotoelectrocatalítica convencional (Figura 1) está conformada por un fotoánodo y un cátodo conectados por un conductor eléctrico entre sí y a su vez estos electrodos están sumergidos en una solución electrolítica. El fotoánodo se compone de un semiconductor fotocatalítico soportado sobre un electrodo en donde se llevan a cabo las reacciones de oxidación heterogéneas. El cátodo posee una superficie metálica activa para favorecer reacciones de reducción heterogéneas (por ejemplo, la producción de hidrógeno) (Lianos 2011b). Entre los electrodos se aplica una diferencia de potencial mínima para separar espacialmente los portadores de cargas fotogenerados (huecos y electrones) en el semiconductor, conduciendo a los electrones por un circuito externo hacia el cátodo e inhibiendo la recombinación de los

portadores de carga. De esta forma, los portadores de carga se concentran en electrodos distintos (Bilmes et al. 2001). Adicionalmente, con estos procesos es posible estudiar individualmente las reacciones anódicas o catódicas heterogéneas fotoinducidas controlando el potencial (Satoca 2010).

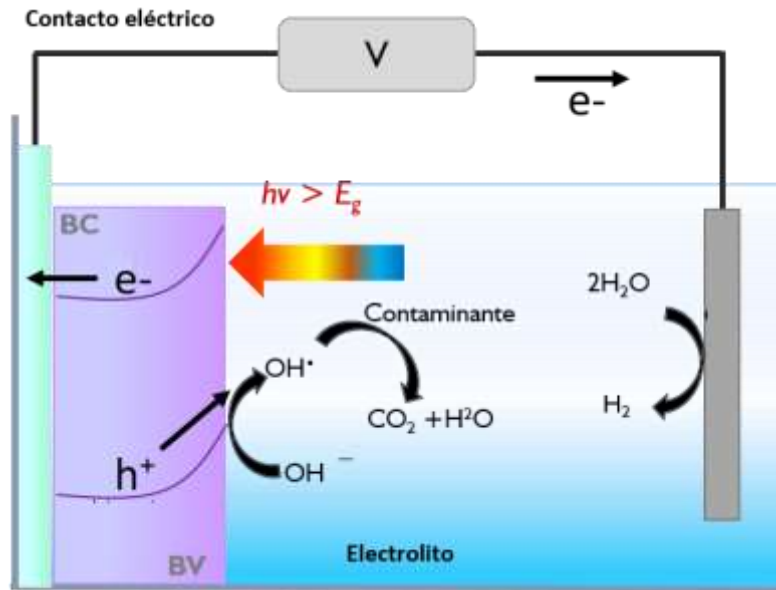


Figura 1. Esquema de una celda fotoelectroquímica utilizada en la producción de hidrógeno y generación simultánea de oxígeno. Adaptado de: Maeda, K. J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev. (2011), 12, 237-268 (Maeda 2011).

1.3.1 Materiales empleados en fotoelectrocatalisis. Tal como se observa en la Figura 1 los componentes principales en una celda fotoelectroquímica son:

a) *Fotoánodo:* normalmente consiste en un electrodo sobre el cual se deposita una película semiconductor nanocrystalina (Lianos 2011a). Los materiales semiconductores de interés para la fotoelectrocatalisis incluyen óxidos semiconductores tales como el TiO_2 , WO_3 , Bi_2WO_6 , Fe_2O_3 , Cu_2O , ZnO e In_2O_3 . Sin embargo, se destaca el uso del TiO_2 por su alta fotoactividad, elevada estabilidad química, baja toxicidad, resistencia a la fotocorrosión, y su bajo costo (Domènech et

al. 2001). Con el fin de hacer activos estos materiales a la luz visible se ha dopado con elementos metálicos (Fe, Al, W, Cu, entre otros) y no metálicos (C, N, S y B). También se han empleado calcogenuros semiconductores (CdS, RuS₂, FeS₂, MoS₂), y otros semiconductores (p-Si, Ge). Las combinaciones entre estos tipos de materiales también han sido motivo de estudio desarrollando sistemas híbridos con óxidos, calcogenuros o metales co-depositados, como películas híbridas de TiO₂/CdS, TiO₂/Cu₂O, TiO₂/diamante dopado con boro (Satoca 2010).

b) *Cátodo*: El Pt se ha empleado ampliamente como material catódico debido a que este es inerte a potenciales extremadamente positivos y es capaz de quimisorber especies intermedias en su superficie, lo cual permite catalizar ciertos procesos (por ejemplo, los átomos de H se deslizan en la superficie del Pt y se recombinan para formar H₂) (Ueno et al. 2009). Sin embargo, como el Pt es un material costoso y el proceso ocurre únicamente en la superficie, resulta viable utilizar placas metálicas platinizadas (Antoniadou et al. 2008; Antoniadou and Lianos 2009, 2010; Lianos 2011b; D. Wang et al. 2015), o en su defecto, considerar el uso de otras alternativas más económicas tales como la electrodeposición de metales o aleaciones con propiedades catalíticas, algunos de estos materiales son: Ni, Co, Ni-Mo, Co-Mo, Ni-W, Co-W (Chen et al. 2012; Fan 1994; Fernández-Valverde et al. 2010).

c) *Electrolito*: En celdas electroquímicas las funciones del electrolito es evitar el efecto de la migración eléctrica, conducir la corriente iónica de la celda y mantener la fuerza iónica constante, para ello se debe garantizar que la concentración del electrolito se encuentre en exceso con respecto a las especies electroactivas (alrededor de 100 veces). En el caso de las celdas fotoelectroquímicas, adicionalmente se debe garantizar la eliminación eficiente de los huecos fotogenerados, es por ello que algunos autores utilizan NaOH o KOH para asegurar la presencia de OH⁻ en superficie y garantizar la generación de [•]OH. Incluso, en algunos casos se agregan

agentes de sacrificio (etanol, glicerol) los cuales se oxidan en el fotoánodo al atrapar los huecos en superficie.

El agua de producción puede ser empleada como solución electrolítica en celdas fotoelectroquímicas porque se caracterizan por presentar un alto contenido de sales y adicionalmente contienen sustancias orgánicas que pueden ser oxidadas y que actuarían como agentes de sacrificio.

1.4 Reactores fotoelectrocatalíticos

Con el fin de llegar a una aplicación práctica de los procesos fotoelectrocatalíticos se han realizado esfuerzos en el diseño reactores fotoelectroquímicos, destacándose dos tipos: a) reactores de lecho fluidizado y b) reactores con fotocatalizador soportado.

Los reactores de lecho fluidizado es la combinación más básica entre la fotocatalisis y la electroquímica, ya que en este tipo de sistemas el catalizador se encuentra suspendido mientras que los electrodos (ánodo y cátodo) se dispone en este mismo compartimiento (ver Figura 2). Es decir no se logra un efecto sinérgico entre las dos tecnologías, sino que estas se ubican en un mismo dispositivo permitiendo que ambos procesos (fotocatalítico y electrocatalítico) ocurran simultáneamente.

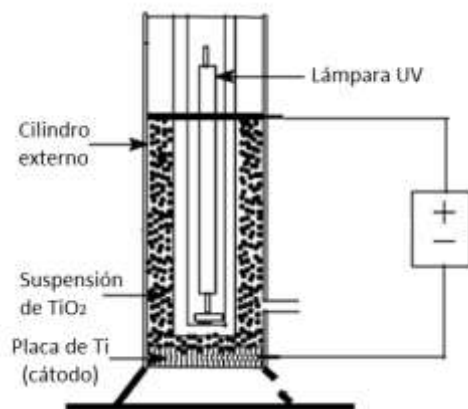


Figura 2. Reactor fotoelectrocatalítico de lecho fluidizado. Adaptado de: An T., Xiong Y., Li G., Zha C., Zhu X. J. *Photochem. Photobiol. A Chem.* (2002) 152 , 155–165 (An et al. 2002).

Por su parte, en los reactores con fotocatalizador soportado se suprime la etapa de separación del catalizador y adicionalmente puede garantizar un efecto sinérgico entre la fotocatalisis y oxidación electroquímica, ya que al aplicar una diferencia de potencial se reduce la recombinación del par electrón-hueco y se aumenta la disponibilidad de portadores de carga en la superficie de cada electrodo, a fin de promover procesos de oxidación y de reducción (Bilmes et al. 2001). Sin embargo es conocido una de las principales limitantes al emplear el catalizador soportado es el transporte de masa hacia o desde la superficie (Harper et al. 2001).

El diseño de este tipo de reactores involucra conceptos vinculados a la física del estado sólido, la fisicoquímica, la electroquímica, fotocatalisis, los fenómenos de transporte, etc., pues desde su etapa inicial se involucra la absorción de energía radiante en forma de fotones hasta su etapa final en la cual una molécula de contaminante reacciona hasta formar una especie inocua para el medio ambiente. A la fecha los reactores con el fotocatalizador soportado van desde escala micro hasta escala piloto (ver Figura 3).

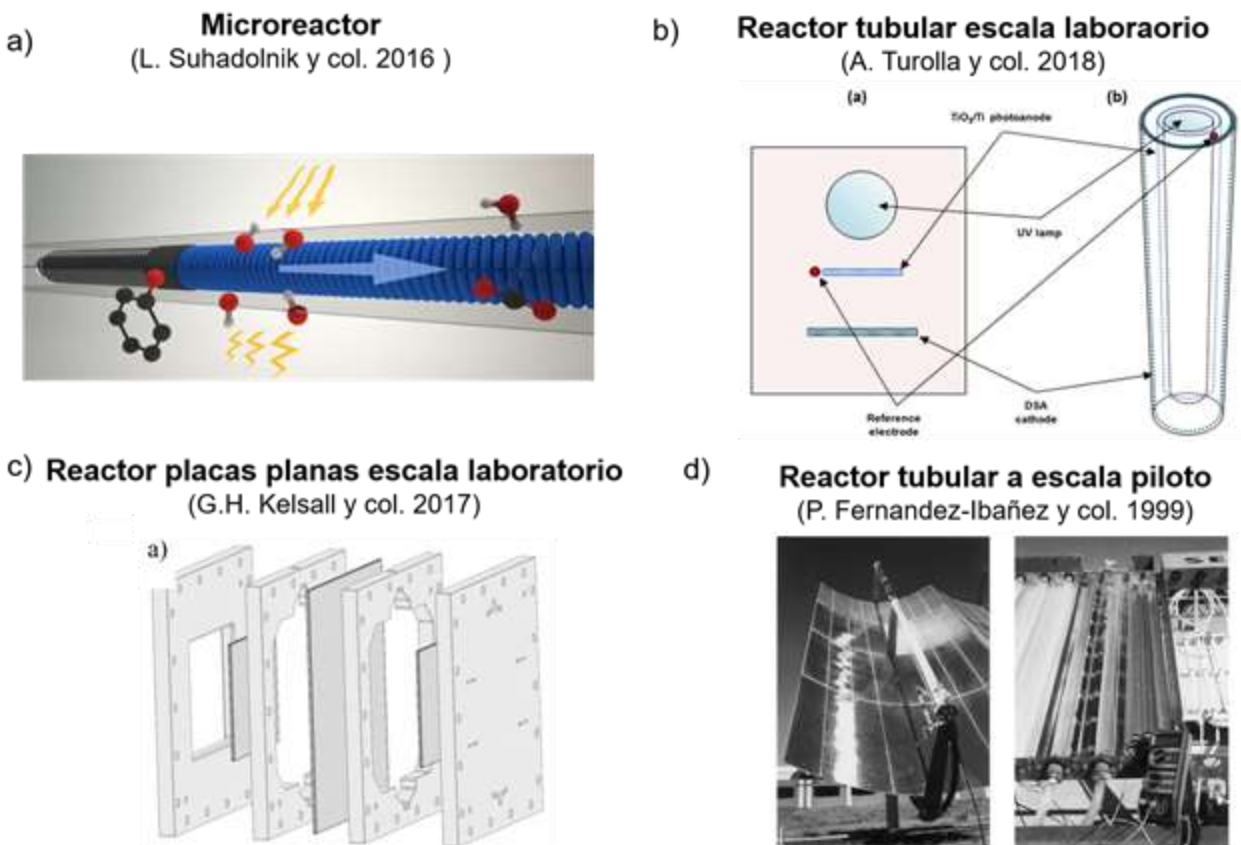


Figura 3. Reactores fotoelectrocatalíticos con fotocatalizador soportado a diferentes escalas: a) microreactor; b) Reactor tubular a escala laboratorio; c) Reactor placas planas a escala de laboratorio; d) Reactor tubular a escala piloto. Adaptado de: a) Suhadolnik L., Pohar A., Likozar B., Čeh M. *Chem. Eng. J.* (2016), 303, 292–301(Suhadolnik et al. 2016) b) Turolla A., Bestetti M., Antonelli M. *Chem. Eng. Sci.* (2018), 182, 171–179 (Turolla et al. 2018a) c) Carver, C. Ulissi, Z. Ong, C.K. Dennison, S. Hellgardt, K. Kelsall, G.H. *ECS Trans.* (2010) 28, 103–117 (Carver et al. 2012a), d) Fernandez-Ibañez, P. Malato, S. Enea, O. *Catal. Today.* (1999), 54, 329–339(Fernandez-Ibañez, Malato, and Enea 1999).

a) *Microreactores*: son reactores cuyo volumen no superan los 500 μL y se caracterizan por presentar una alta relación superficie de electrodo/volumen del reactor, normalmente se emplean luces LED como fuente de iluminación. Suhadolnik *et. al.* (Suhadolnik et al. 2016) empleó un microreactor para estudiar la degradación fotocatalítica, electrocatalítica y fotoelectrocatalítica del fenol. En este microreactor se utilizó una bobina de Ti anodizada (24 mm) como fotoánodo y dos bobinas de Ti como cátodo (12 mm). Los resultados se usaron para describir los mecanismos

de reacción y los fenómenos de transporte que ocurren dentro del microrreactor con la ayuda de un modelo matemático. Se determinó que el potencial eléctrico aplicado evitó la recombinación electrón-hueco, lo que permitió la formación de radicales hidroxilo y favoreció la mineralización del fenol.

b) *Reactores a escala laboratorio*: son reactores cuyo volumen varía desde 50 ml hasta algunos litros, pueden operar por lotes o en continuo empleando lámparas UV o UV-Vis como fuente de iluminación. Son los más evaluados hasta la fecha (Almeida, Silva, and Zanoni 2015; Carver et al. 2012a; M.I. Jaramillo-Gutiérrez et al. 2016; José Martín de Vidales et al. 2016; Ong et al. 2011; Turolla, Bestetti, and Antonelli 2018b). A través de investigaciones previas se han establecido criterios de diseño tales como (Carver et al. 2012a; Esquivel et al. 2009; Fernandez-Ibañez et al. 1999; M.I. Jaramillo-Gutiérrez et al. 2016; Paschoal et al. 2008; Ueno et al. 2009):

- 1) Perfil de flujo uniforme del electrolito en el fotorreactor.
- 2) Maximizar la absorción de fotones.
- 3) Separación de los productos de reacción
- 4) Reducir la caída potencial en el ánodo y la superficie del cátodo.
- 5) Garantizar la resistencia química del material del reactor a los electrolitos empleados.

Con base en estos criterios se han evaluado las diferentes configuraciones propuestas y se ha concluido que los reactores de tipo placas planas y tubulares cumplen con todos los criterios (Tabla 1). Se destaca que el reactor tubular tiene ventajas para aplicaciones solares. Por su parte el reactor filtro prensa facilita la distribución homogénea de la corriente.

Tabla 1.
Criterios de diseño para reactores fotoelectroquímicos aplicados a diferentes geometrías.

| Tipo de Reactor | Criterio de selección | | | |
|------------------|-----------------------|-------------------------|------------------------------------|--------------------------------|
| | Recolección de luz | Separación de productos | Distribución uniforme de potencial | Distribución uniforme de flujo |
| Anular | X | √ | ? | √ |
| Tubular | √ | √ | √ | √ |
| Placas planas | √ | √ | √ | √ |
| Lecho Fluidizado | √ | X | √ | X |

Con el fin de superar las limitaciones por transporte de masa a la superficie del electrodo se ha popularizado en los últimos años el empleo de mallas metálicas como material de soporte del fotocatalizador. Las mallas empleadas como electrodos brindan una mayor área superficial específica que una placa de las mismas dimensiones, actúa como promotores de turbulencia y permiten el paso de la luz entre sus orificios. Kelsall et al. (Hankin et al. 2017b) emplearon un reactor fotoelectroquímico de placas planas en el cual usaron una lámina perforada de Ti recubierta con $\text{Sn}^{\text{IV}}\text{-Fe}_2\text{O}_3$ como fotoánodo y una malla de Ti platinizadas como cátodo. Mediante simulación computacional se evidenció que el uso de mallas y láminas perforadas garantizan una distribución homogénea de la corriente iónica en el reactor. Turolla et al. (Turolla et al. 2018a) emplearon un reactor fotoelectroquímico anular en el cual se usó una malla cilíndrica de Ti anodizada como fotoánodo, mientras que una malla de Ti fue empleada como cátodo. Con esta configuración concéntrica se logró una decoloración del 90% del colorante AZO RR243 y una mineralización del 60% en 45 y 100 minutos, respectivamente.

c) *Reactores a escala piloto*: este tipo de reactores se caracterizan por operar bajo condiciones reales de iluminación, empleando luz solar directa o concentrada. En estos sistemas la solución a descontaminar se recircula hasta alcanzar los niveles de degradación deseados. Fernandez-Ibañez et al. (Fernandez-Ibañez et al. 1999) estudiaron distintos arreglos de reactores

fotoelectroquímicos adaptados a colectores solares a fin de concentrar la radiación incidente. Como fotoánodos se emplearon láminas de Ti recubiertas con TiO_2 y como cátodo se empleó vidrio conductor con un depósito de Pt. A partir de esta investigación se encontró que las tasas de oxidación para el proceso fotoelectrocatalítico son hasta 1000 veces más altas que los valores obtenidos con el TiO_2 en suspensión.

1.4.1 Fenómenos interfaciales y de transporte en reactores fotoelectroquímicos. En la fotoelectrocatalisis se involucran fenómenos interfaciales y de transporte que deben ser estudiados para mejorar el funcionamiento del reactor (Figura 4). Los fenómenos físicos interfaciales incluyen la propagación de ondas electromagnéticas, absorción de radiación, generación de carga, transporte de carga y reacciones fotoelectrocatalíticas. Los fenómenos de transporte involucrados en el seno del líquido incluye el flujo de fluidos, el transporte de masa y transferencia de calor.



Figura 4. Fenómenos físicos acoplados en un proceso fotoelectrocatalítico. Adaptado de Rivera FF, Cruz-díaz MR, Rivero EP, González I. Elementos de análisis de reactores electroquímicos para su diseño y caracterización. En Barrera C. (Ed.), Aplicaciones Electroquímicas al Tratamiento de Aguas Residuales. Reverté, España (2014) (Rivera et al. 2014).

a) *Absorción de radiación*: La propagación de la luz en forma de ondas electromagnéticas hacia y dentro de la nanoestructura del material semiconductor se describe mediante las ecuaciones de Maxwell. El campo eléctrico y magnético describe el vector espectral de densidad de energía promediada en el tiempo (vector de Poynting) dentro del semiconductor. La variación espacial en el vector de Poynting cuantifica la energía absorbida, y la integración en todas las longitudes de onda proporciona la tasa de generación de densidad de los portadores de carga (Modestino and Haussener 2015). Macroscópicamente, varios enfoques se reportan en la literatura para estimar la distribución de la radiación y, en consecuencia, la absorción de luz en reactores (De Lasa 2009):

1) *Mediciones en el límite de entrada al reactor*. Este enfoque se basa en mediciones radiométricas de flujo radiativo realizadas en la región cercana a la pared del reactor cercana al fotoánodo. Este método supone que toda la radiación que entra en el reactor se absorbe completamente dentro del medio heterogéneo.

2) *Actinometría Homogénea*. Este método utiliza una fotoquímica homogénea para evaluar la radiación absorbida en todo el volumen del reactor (Dijkstra et al. 2002).

3) *Aplicación parcial de la ecuación de transferencia de radiación (Radiative Transfer Equation-RTE)*. Este es un método más complejo que emplea la ecuación de Beer-Lambert con coeficientes de absorción y dispersión real y un modelo de radiación para la fuente para estimar la cantidad de luz absorbida en el medio heterogéneo (C. Carver et al. 2010; Carver et al. 2012b).

4) *Solución completa de la RTE*. Esta es la metodología más compleja puesto que se basa en el uso de RTE y en suposiciones para el modelado de la dispersión de la radiación (Acosta-herazo et al. 2016; Mueses et al. 2015; Mueses, Machuca-Martinez, and Li Puma 2013).

b) *Generación de carga:* Los fenómenos en la interfase semiconductor-electrolito inician cuando el material semiconductor es excitado por la absorción de fotones cuya energía es mayor o igual a la energía de intervalo de banda prohibida (E_g) del material, ocasionando que un electrón de la banda de valencia (BV) sea promovido en la banda de conducción (BC) y genere un par electrón-hueco (e^-/h^+). Luego de la excitación ocurre la difusión desde el seno a la superficie del material; en la superficie tiene lugar la transferencia de los portadores de carga (huecos y electrones). En este proceso el tiempo de vida de los portadores es vital para determinar la fotoactividad (Devi and Kavitha 2013).

c) *Transporte de carga y reacciones en la interfase electrodo-Electrolito:* Cuando el semiconductor se pone en contacto con una solución acuosa (electrolito) ocurre una transferencia de carga a través de la interfase hasta que se igualen el nivel de Fermi del semiconductor y el potencial redox del electrolito. Esto genera cargas netas en el semiconductor y en el electrolito lo que ocasiona el doblado de la banda y la generación una región de carga espacial.

Bajo iluminación se aumenta la densidad de electrones en la banda de conducción y en consecuencia el nivel de Fermi en el seno del semiconductor sube. A menos que exista un campo eléctrico en la región de carga espacial que promueva procesos migratorios de los portadores de carga, es muy probable que los huecos y electrones se recombinen rápidamente ($1\mu s$ para películas nanoestructuradas de TiO_2). En semiconductores tipo n bajo un campo eléctrico, los electrones migran hacia el seno del semiconductor y los huecos hacia la superficie. En este semiconductor, el exceso de huecos en la superficie pueden oxidar directamente las moléculas orgánicas absorbidas o de forma indirecta a través de la formación de radicales $\bullet OH$, registrándose fotocorriente en el ánodo (fotoánodo). Al mismo tiempo, el electrón conducido al contraelectrodo (cátodo), puede generar especies radicales tales como superóxido $\bullet O^{2-}$ e

hidroperóxido H_2O_2 , o subproductos de interés como el H_2 (Grela et al. 2001)(Li 2012), tal como se muestra en la Figura 5 (Vijh 1973).

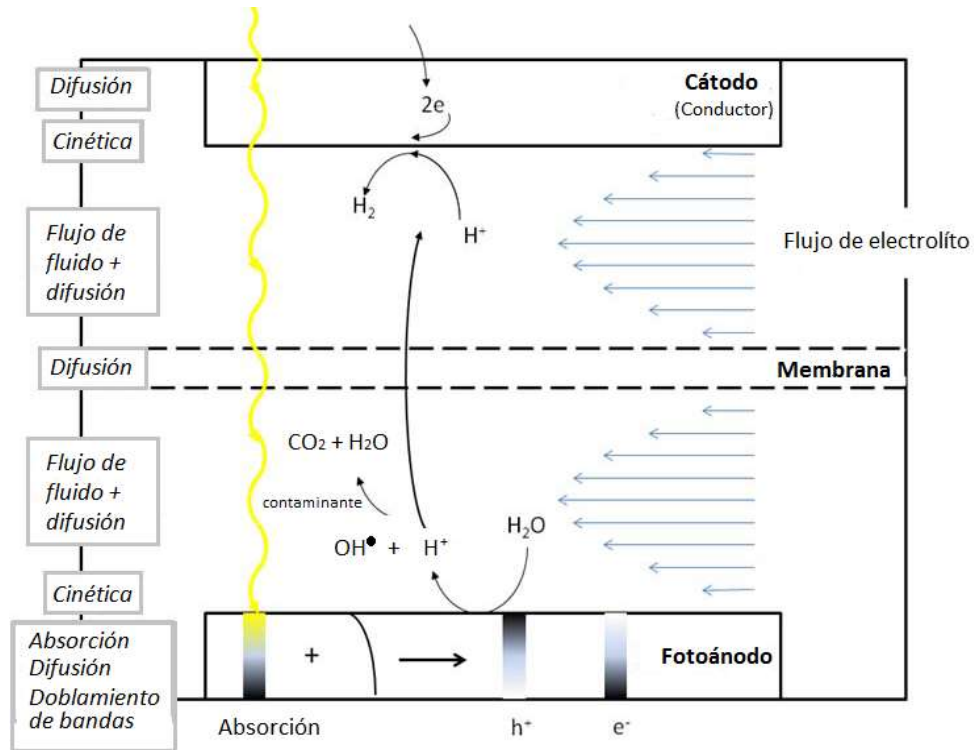


Figura 5. Representación esquemática de los fenómenos físicos involucrados en procesos fotoelectroquímicos. Adaptado de Carver C, Ulissi Z, Ong CK, Dennison S, Hellgardt K, Kelsall GH. ECS Trans. (2010), 28,103–17. (C. Carver et al. 2010).

A fin de describir la fotocorriente en sistemas fotoelectroquímicos Butler (Butler 1977), basado en el modelo propuesto por Gärtner (Gärtner 1959), considera la unión de electrolito-semiconductor como una simple barrera de Schottky para explicar la influencia tanto de la radiación incidente como el potencial aplicado. Es así como el modelo Gärtner-Butler es ampliamente empleado para el estudio del transporte de portadores de carga en la interfase electrolito-semiconductor.

d) *Flujo de líquido y transporte de masa*: Durante las semireacciones fotoelectrocatalíticas (oxidación y reducción) se generan iones o productos de reacción los cuales se transportan en el líquido mediante varios mecanismos. Los iones producidos deben transportarse al contraelectrodo, mientras que las especies producidas (por ejemplo: hidrógeno y CO₂) deben evacuarse. El transporte de iones en electrolitos se describe mediante la ecuación de Nernst-Plank, que incluye los términos de difusión, convección y migración (C Carver et al. 2010).

Para la solución completa de la ecuación de Nernst-Plank, se necesitará determinar el campo de velocidad en el reactor, lo que requiere la solución de las ecuaciones de conservación de masa y momento correspondientes. Si el reactor funciona en régimen turbulento se requerirá adicionalmente un modelo de turbulencia.

1.4.2 Modelos matemáticos aplicados a reactores. Los modelos matemáticos más empleados por los ingenieros químicos en el análisis de procesos se pueden agrupar en tres tipos o sus combinaciones:

- a) Modelos de fenómenos de transporte.
- b) Modelos del balance de población.
- c) Modelos estadísticos.

Los modelos de fenómenos de transporte emplean ecuaciones fenomenológicas para describir la transferencia de cantidad de movimiento, materia y energía, dichas ecuaciones se derivan de principios físico-químicos. Por su parte, los modelos de balance de población usan un tipo especial de balance para el número de entidades contables en el sistema, con el fin de describir las características del flujo y el mezclado. Finalmente, los modelos estadísticos se basan en

técnicas de ajuste de datos empíricos obtenidos de la medición de algunas propiedades del sistema (Himmelblau and Bischoff 1976)(Ingeniería e Investigación 2002).

La complejidad del modelo depende del nivel detalle fisicoquímico interno que se incluye en la descripción del fenómeno. En la Tabla 2 Podemos ver el nivel de detalle que puede incluirse en un modelo.

Tabla 2.
Nivel de detalle de principios fisicoquímicos.

| Nivel de descripción fisicoquímica | Empleo en ingeniería | Designaciones matemáticas | Parámetros típicos para el análisis |
|---|---|---|---|
| Atómico y molecular | Formación fundamental | Trata de entidades discretas; mecánica cuántica estadística teoría cinética | Funciones de distribución; integrales de colisión |
| Microscópico | Aplicable solamente a casos especiales | Fenómenos de transporte laminar, estadísticas de turbulencia | Coefficientes fenomenológicos; coeficientes de viscosidad, difusión, conducción |
| Gradiente múltiple | Aplicable solamente a casos especiales | Fenómenos de transporte laminar, y turbulento; transporte en medios porosos | coeficiente de transporte efectivo |
| Gradiente máximo | Utilizado para sistemas de flujo continuo; flujo pistón | Fenómenos de transporte laminar, y turbulento; diseño de reactores | Coefficiente de transporte de interfase, constantes cinéticas |
| Macroscópico | Utilización muy amplia | Ingeniería de procesos, operaciones básicas, termodinámica y cinética | Coefficiente de transporte de interfase; constantes cinéticas macroscópicas; factores de fricción |

Nota. Tomado de: Himmelblau, D.M. Bischoff, K.B. Análisis y simulación de procesos, Reimpr., Reverté, Barcelona, 1976. (Himmelblau and Bischoff 1976)

1.4.3 Antecedentes en el modelado de reactores fotoelectroquímicos. Las primeras investigaciones enfocadas a estudiar los fenómenos de transferencia de energía y de carga en la interfase semiconductor-líquido bajo iluminación fue iniciado por Marcus (Marcus 1959) y Gerischer (Gerischer 1969, 1991; Marcus 1959), y ha progresado considerablemente en las siguientes décadas (Acevedo-Peña et al. 2010; Acevedo 2009; Bisquert et al. 2004; Ramírez-Ortega et al. 2014a). Con el fin de comprender los fenómenos interfaciales, se han propuesto diferentes modelos matemáticos para integrar la absorción de luz y la transferencia de carga en esta zona (Berger and Newman 2014; C. Carver et al. 2010; Carver et al. 2012a; Dumortier, Tembhurne, and Haussener 2015; Gaudy and Haussener 2016; Haussener et al. 2012, 2013; Kemppainen, Halme, and Lund 2015; Modestino and Haussener 2015; Xiang et al. 2016); algunos de estos modelos se centran en describir el transporte de carga en el electrolito sin tener en cuenta detalles del semiconductor (Haussener et al. 2012, 2013), mientras que otros abordan principalmente la absorción de luz (Fontaine, Kendall, and Atwater 2014; Turner-Evans et al. 2013). Uno de los modelos más completo ha sido propuesto por Berger y Newman (Berger and Newman 2014) en el cual se integra la absorción de luz (transporte del electrón-hueco) y del electrolito (transporte de masa) a través de las reacciones de producción de O_2 en el fotoánodo y producción de H_2 en el cátodo, dichas reacciones tiene lugar en la interfase Electrodo electrolito. En este modelo, la transferencia de carga del semiconductor a la solución se describe a través de un modelo cinético que implica reacciones entre las especies foto-generadas (electrón-hueco) y las especies en el electrolito. Recientemente, Gaudy y Haussener (Gaudy and Haussener 2016) desarrollaron un modelo multifísica para la generación fotoelectroquímica de hidrógeno, en el que adicionalmente se acopla el modelo de propagación de ondas electromagnéticas.

Sin embargo, estos modelos que describen los fenómenos en la interfase, aún no incluyen los efectos que tiene el flujo de fluido en el sistema así como la presencia de contaminantes orgánicos en solución, lo que impide comprender el comportamiento global de reactores fotoelectroquímicos empleados como TAO's.

El modelado de los fenómenos de transporte asociado al flujo de fluidos se ha realizado con éxito para reactores fotocatalíticos (Dijkstra et al. 2002; Marugán et al. 2009; Satuf et al. 2007) y electroquímicos (Rivera et al. 2010), en estos últimos se han propuesto modelos paramétricos que permiten resolver de manera conjunta aspectos teóricos y experimentales de la hidráulica, el transporte de masa, la distribución de potencial y la cinética electródica. Estos modelos se encuentran basados en correlaciones adimensionales, técnicas de análisis de trazadores y la dinámica de fluidos computacional (CFD) (Carver et al. 2012a; Farivar 2015), (Cruz-Díaz et al. 2012; Gaudy and Haussener 2016; Rivera et al. 2015; Rivero et al. 2015). El desarrollo alcanzado en esta área se puede utilizar como base para estudiar los reactores fotoelectroquímicos.

Un aporte importante en el modelado de reactores fotoelectroquímicos fue realizado por Carver *et.al* (C Carver et al. 2010; Carver et al. 2012a), en este trabajo se utilizó el software COMSOL Multiphysics® para evaluar la producción de hidrógeno fotoelectrólisis de agua. En este trabajo se evaluó el efecto que tiene la formación de burbujas de oxígeno sobre la absorción de luz y su resistividad en el fotoánodo. Adicionalmente, el software se empleó para analizar la influencia que tiene el flujo de fluido sobre la formación de burbujas de oxígeno. Recientemente, Farivar *et.al*. También utilizaron COMSOL Multiphysics™ para evaluar diferentes geometrías de reactores fotoelectroquímicos y obtener un flujo uniforme reduciendo zonas de recirculación.

2. Preparación y caracterización de películas de TiO₂ Codopadas con S,N soportadas en Ti y evaluación de su actividad fotoelectrocatalítica

2.1 Resumen

En este capítulo se presentan los resultados del estudio interfacial de películas de dióxido de titanio codopadas con azufre, nitrógeno (S,N-TiO₂) preparadas con diferentes porcentajes atómicos de azufre (1.0, 2.5 y 5.0 % at.). Las películas se soportaron en mallas de Ti por el método sol-gel y la técnica dip-coating seguido de un tratamiento térmico a 400 °C. La morfología, composición, estados de oxidación de los dopantes, estructura cristalina y *band-gap* (E_g) de las películas S,N-TiO₂ fueron examinados por microscopía electrónica de barrido con espectroscopia de energía dispersiva (FESEM-EDS), espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), difracción de rayos X (XRD), espectroscopia Raman y espectroscopia de reflectancia difusa (UV-Vis DRS). El potencial de banda plana (E_{fb}) y la densidad de donadores (N_d) de las películas S,N-TiO₂ se determinaron a partir de los gráficos Mott-Schottky (M-S) obtenidos por espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). El rendimiento fotoelectroquímico de los electrodos de S,N-TiO₂ se evaluó mediante mediciones de potencial de circuito abierto (OCP), EIS y voltamperometría de barrido lineal (LSV) en la oscuridad y bajo iluminación UV-Vis, y cronoamperometría (CA) con pulsos de luz. La actividad fotoelectrocatalítica de los electrodos de S,N-TiO₂ se evaluó inicialmente en la generación de radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) y posteriormente en la oxidación de aguas de producción sintética. Los resultados indican que el

azufre se encontró como cationes S^{4+} y/o S^{6+} relacionados con el dopaje superficial, mientras que el nitrógeno se encontró como anión N^{3-} relacionado con el dopaje por sustitución de TiO_2 . Esto causó una mejora en la respuesta fotoelectroquímica de TiO_2 relacionada con una disminución de hasta 0.25 eV en el intervalo de banda óptica, y en consecuencia una modificación de la estructura de banda de TiO_2 . Los electrodos de S,N- TiO_2 exhiben una actividad fotoelectrocatalítica hacia la generación $\cdot OH$ significativamente mayor que las películas de TiO_2 sin dopar. Usando electrodos de 2.5 %at. S,N- TiO_2 se obtuvo un aumento de 166% en la eficiencia de corriente a 0.5 V vs Ag/AgCl, con respecto a las películas de TiO_2 sin dopar, junto con un incremento de 8.8 veces la velocidad inicial de generación de $\cdot OH$.

2.2 Introducción

La fotocatalisis y la fotoelectrocatalisis ofrecen una vía para catalizar reacciones de transformación utilizando la energía de los fotones. Estos procesos requieren materiales que cumplan con las siguientes características: a) absorber la luz (preferiblemente solar); b) separar y transportar cargas; c) impulsar reacciones catalíticas y d) ser estables química y térmicamente (Lian et al. 2019),(Garcia-Segura and Brillas 2017). Es indispensable identificar estas características mediante el análisis de su estructura y propiedades semiconductoras. De esta forma, será posible para correlacionar su actividad y explicar su desempeño durante procesos de degradación de contaminantes (Garcia-Segura and Brillas 2017).

El dióxido de titanio (TiO_2) en su fase cristalina anatasa es el fotocatalizador más utilizado en aplicaciones fotocatalíticas debido a sus propiedades optoelectrónicas favorables y su bajo costo. Sin embargo, debido a que el intervalo de banda de TiO_2 (anatasa) es aproximadamente 3.2 eV,

este material solo puede aprovechar aproximadamente el 4.0 % de la energía solar que incide en su superficie. Con el fin de mejorar la actividad fotocatalítica y extender el borde de absorción de TiO_2 a la región visible, se ha propuesto su modificación con elementos dopantes metálicos y/o no metálicos (Cong et al. 2007; Melendez and Gonzalez 2018; Reddy et al. 2005; Sequeda-Pico et al. 2018; Xie, Zhao, and Jian 2007). Con el dopaje se cambia la composición del TiO_2 , ya sea por la sustitución del titanio o del oxígeno por elementos dopantes (dopaje sustitucional), o por inclusión de estos elementos en la red cristalina (dopaje intersticial) (Valentin and Pacchioni 2013).

M. R. Hoffmann *et. al.* (Choi, Termin, and Hoffmann 1994), M. Anpo *et. al.* (Anpo and Takeuchi 2003) y H. M. Yadav *et. al.* (Yadav et al. 2016) han reportado que el dopaje con metales nobles o de transición como Fe, Mn, V y Cr aumenta la fotoactividad del TiO_2 porque mueve la respuesta espectral a la región visible. Sin embargo, otros autores han informado de que el TiO_2 dopado con iones de metales de transición sufre inestabilidad térmica y/o un aumento en los centros de recombinación de los portadores de carga, debido a que se generan los estados localizados “*d*” profundos en el intervalo de banda del TiO_2 (Choi et al. 1994). En los últimos años, la modificación de TiO_2 con elementos no metálicos, como nitrógeno (Avdeeva 2013; Beckem and Watkins 2012; Castellanos-Leal et al. 2016, 2017; Irie, Watanabe, and Hashimoto 2003; Sakthivel, Janczarek, and Kisch 2004), carbono (Avdeeva 2013; Lee et al. 2008; Liu et al. 2012; Y. Park et al. 2009), azufre (Ohno et al. 2004; Ohno, Mitsui, and Matsumura 2003a; Reddy et al. 2005; Rockafellow, Stewart, and Jenks 2009; Sun et al. 2008), ha recibido gran atención porque pueden modificar la respuesta espectral del TiO_2 mediante la generación de estados localizados cerca del borde de la banda de valencia, los cuales no actúan

como centros de recombinación (Wang and Lewis 2006). Además, no introducen problemas ecológicos* y ofrecen un bajo costo de producción (Ivanov et al. 2016).

El método de síntesis empleado en la preparación de TiO₂ dopado con S tiene gran influencia en el tipo de dopaje obtenido. La deposición química de vapor, sputtering, la pirólisis por aspersión, sol-gel y la oxidación de Ti son los métodos comúnmente empleados. Asahi *et al.* (Asahi et al. 2001) ha reportado que empleando métodos convencionales de síntesis es difícil sustituir el de S por O en la red TiO₂ debido a la gran energía de formación requerida, ya que el azufre aniónico S²⁻ tiene un radio iónico significativamente mayor (1.7 Å) en comparación con el de O²⁻ (1.22 Å). Pese a ello, el método sol-gel es uno de los más utilizados porque no requiere equipos costosos, es flexible, reproducible y se puede usar a gran escala. En aplicaciones fotoelectroquímicas donde se requiere un fotocatalizador soportado, el método sol-gel se combina con una técnica de recubrimiento para inmovilizar el catalizador en un electrodo. Adicionalmente, para materiales basados en TiO₂ es apropiado utilizar titanio (Ti) como soporte porque es químicamente compatible con la película de TiO₂, lo que permite mantener las propiedades del catalizador soportado y evitar su contaminación o modificación con elementos del sustrato (Sequeda-Pico et al. 2018).

Además del método de síntesis, el precursor dopante también es un factor importante durante la síntesis del material, pues dependiendo de su naturaleza puede aportar especies aniónicas y/o catiónicas que modifican la estructura del TiO₂ y que afecta el comportamiento fotocatalítico final (Han et al. 2011). En la síntesis de TiO₂ dopado, el ácido sulfúrico (Han et al. 2011), el sulfato de amonio (Asahi et al. 2001) y la tiourea (Sun et al. 2006) se han empleado como

* Los problemas ecológicos pueden generarse debido a la disolución de los algunos elementos del material hacia el agua sometida a tratamiento fotoelectrocatalítico.

fuentes de S, S-N y S-N-C, respectivamente. Umebayashi *et al.* evaluó la incorporación de S en la estructura de TiO₂ mediante implantación de iones y subsecuente tratamiento térmico oxidativo de TiS₂; como resultado obtuvo el dopaje aniónico mediante la sustitución de S²⁻ por iones O en el TiO₂, lo que llevó a la generación de estados de impureza entre la banda de valencia y la banda de conducción, y en consecuencia ocasionó el estrechamiento del *band-gap* del TiO₂ (Umebayashi *et al.* 2003). Por otra parte, Ohno *et al.* (Ohno, Mitsui, and Matsumura 2003b) sintetizó por el método sol-gel TiO₂ dopado con azufre empleando isopropóxido de titanio como precursor de Ti y tiourea como fuente de azufre. Los resultados de este estudio evidenciaron un dopaje catiónico mediante la sustitución de especies S⁴⁺ por iones Ti⁴⁺ en la red de TiO₂, lo que permitió una mejora en la actividad catalítica bajo luz visible (Ohno *et al.* 2003b). Sin embargo, Sakthivel *et al.*, quien también empleó tiourea como fuente de azufre, reportó que la presencia de especies S⁶⁺ no es la causa directa de la actividad en el rango visible, sino que puede estar asociada al dopaje con N en el TiO₂ (Sakthivel *et al.* 2004). Más recientemente, Colón *et. al* y Han *et. al.* quienes emplearon ácido sulfúrico como fuente de azufre para el dopaje del TiO₂ evidenciaron cationes de azufre (S⁴⁺/S⁶⁺) asociados a la formación de grupos sulfato en la superficie de TiO₂ y no a la sustitución del Ti⁴⁺ en la red de TiO₂. Adicionalmente, Han *et. al* Identificó iones S²⁻ relacionados con el dopaje aniónico sustitucional en el TiO₂ (Colón *et al.* 2006),(Han *et al.* 2011).

Para caracterizar la actividad fotocatalítica de estos materiales, se han utilizado algunos métodos, como la eficiencia fotónica y el porcentaje de degradación de compuestos orgánicos (Bubacz *et al.* 2013; Ishibashi *et al.* 2000; Xiao *et al.* 2008). Sin embargo A.W. Morawski *et. al.* (Bubacz *et al.* 2013) sugiere que la estimación de los radicales [•]OH y la determinación de su velocidad de formación proporciona información relevante para ayudar a comprender el papel de

iones dopantes en el aumento de la actividad fotocatalítica, ya que, el rendimiento en la generación de $\cdot\text{OH}$ depende de la competencia entre la oxidación de la superficie por huecos y la recombinación del par electrón-hueco. La detección de $\cdot\text{OH}$ generados es difícil debido a su alta reactividad. Pese a esta dificultad, la técnica de fluorescencia ha sido ampliamente utilizada en las mediciones de radicales $\cdot\text{OH}$ (Bubacz et al. 2013; Ishibashi et al. 2000; Xiao et al. 2008). Para este fin, el ácido tereftálico o la cumarina son empleados para capturar, de forma selectiva, los radicales $\cdot\text{OH}$ y producir productos altamente fluorescentes fácilmente detectables.

El objetivo de este capítulo fue seleccionar un material basado TiO_2 que pueda ser empleado en un reactor fotoelectroquímico tubular, para ello se realizó la caracterización espectroscópica y electroquímica de películas de TiO_2 y TiO_2 dopadas, posteriormente estos resultados se correlacionaron con su actividad fotoelectrocatalítica.

2.3 Metodología

2.3.1 Preparación y caracterización de electrodos de S,N-TiO₂/Ti. Como material de soporte se emplearon mallas de titanio grado 2 (Stanford Advanced Materials). Antes de su uso, las mallas se trataron con vidrio triturado de grano 60 con una pistola de alta presión a 80 psi, a una distancia de impacto de 30 cm y un ángulo de 90 °, lo cual es apropiado para alcanzar grandes superficies y mejorar la adhesión de la película semiconductor (Chatzisyneon et al. 2010; Schwankl et al. 2013). Posteriormente, se sonicaron primero en etanol y luego en acetona durante 20 minutos.

Se prepararon películas de TiO₂ sin dopar y películas de TiO₂ co-dopadas de azufre y nitrógeno (S,N-TiO₂/Ti) por el método sol-gel y la técnica dip-coating* sobre el soporte de Ti. Los siguientes reactivos se utilizaron: butóxido de titanio (IV) (Aldrich, 97%), 1-butanol (Panreac, 99,5%), acetil acetona (Merck, 99%), tiourea (Panreac, 98%) y urea (Sigma). Aldrich, 99%).

Los soles fueron preparados usando una relación volumétrica butóxido:1 butanol de 1.0:4.6, una relación molar butóxido:acetilacetona de 1.0:1.1[†] y una relación molar butóxido:agua de 1.0:4.0. Se añadió tiourea en diferentes proporciones para preparar películas de S,N-TiO₂ con porcentajes de azufre de 1.0, 2.5 y 5.0 %at. Se añadió urea en la preparación de las películas de 1.0 y 2.5 %at. S,N-TiO₂ para asegurar el mismo contenido de nitrógeno que la película de 5.0 %at. S,N-TiO₂. Más detalles del procedimiento se describen en (Reddy et al. 2005).

El soporte de Ti se recubrió por la técnica dip-coating con cuatro capas del sol a una velocidad de inmersión de 3 cm·min⁻¹ y posteriormente fueron calcinadas a 400°C (Carbolite, cámara de 13 L, CWF12/13).

Los electrodos de S,N-TiO₂ preparados se analizaron por microscopía electrónica de barrido con espectroscopia de energía dispersiva (FESEM-EDS, FEI Quanta 650 FEG, 20 kV). El análisis de la composición superficial se realizó mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS, SPECS PHOIBOS 150 2D-DDL, Al K α radiation, 200 W), las energías de enlace (BE) fueron referenciados a la posición C 1s del carbono a 284.8 eV (carbono adventicio). La

* En el marco del desarrollo de la presente tesis doctoral se evaluó alternativamente el método de precipitación-peptización a partir de soles en base acuosa para preparar películas de S-TiO₂ (Ibarra Gonzalez and Meza Salazar 2018).

[†] Las relaciones molares empleadas se seleccionaron luego de hacer un diseño experimental para encontrar el sol más estable.

estructura cristalina fue analizada por difracción de rayos X (XRD, Bruker D8 ADVANCE, RADIACIÓN Cu $K\alpha$).

De forma complementaria, se prepararon polvos de S,N-TiO₂ siguiendo un procedimiento análogo al de las películas. Los polvos fueron analizados por espectroscopia Raman (Craic Technologies 508 PV, Nd-laser 785 nm) y por espectroscopia de reflectancia difusa (UV-Vis DRS, Varian Cary-100, BaSO₄).

2.3.2 Propiedades semiconductoras y desempeño fotoelectroquímico de electrodos de S,N-TiO₂/Ti. Las evaluaciones fotoelectroquímicas en la oscuridad y bajo iluminación UV-Vis ($\lambda < 386$ nm) se llevaron a cabo en una celda de tres electrodos equipada con una ventana de borosilicato de 1.5 cm² de diámetro (Figura 6) utilizando un potenciostato-galvanostato (Autolab, PGSTAT 302N) controlado por el software NOVA 2.1. La iluminación fue proporcionada externamente por una lámpara Xe (Newport, modelo 66984). El electrodo de trabajo fue el electrodo de TiO₂/Ti, 1.0 %at. S,N-TiO₂/Ti, 2.5 %at. S,N-TiO₂/Ti o 5.0 %at. S,N-TiO₂/Ti. El electrodo de referencia fue Ag/AgCl (3 M KCl) y el contraelectrodo fue una barra de grafito (99,9% Alfa Aesar). El electrolito soporte fue 0.1 M NaClO₄ (Sigma-Aldrich, 98.0%). Antes de cada prueba, el electrolito se burbujeó con gas N₂ durante 20 min para remover el oxígeno.

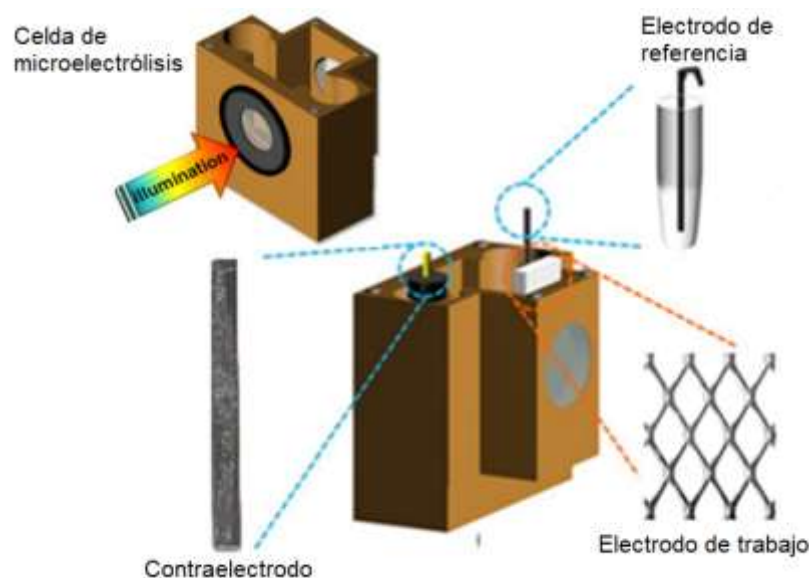


Figura 6. Celda de tres electrodos empleada durante la caracterización fotoelectroquímica de los materiales. Adaptado de Van De Krol, R. Grätzel, M. Photoelectro-chemical Hydrogen Production, Springer, New York, 2012. (van de Krol and Grätzel 2012).

El potencial de banda plana (E_{fb} , considerado como el respectivo nivel de Fermi del fotoánodo) y la densidad del donante de electrones (N_d , relacionado con la generación de estados de energía) de las películas de S,N-TiO₂ se determinaron a partir de las gráficas de Mott Schottky (M-S). La capacitancia del espacio carga se midió por espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) aplicando una perturbación sinusoidal de corriente alterna (AC) de ± 10 mV y un rango de frecuencia de $1.0 \text{ kHz} \leq f \leq 0.1 \text{ kHz}$. De esta ventana de frecuencias, se seleccionó una frecuencia en la que no se registraron cambios en los valores de las propiedades semiconductoras del electrodo. El rango potencial utilizado para la medición fue $-0.1 \text{ V} \leq E \leq 0.75 \text{ V vs Ag/AgCl, (3 M KCl)}$.

El desempeño fotoelectroquímico de las películas de S,N-TiO₂ se evaluó mediante mediciones de potencial de circuito abierto (OCP), EIS y voltamperometría de barrido lineal (LSV) en la oscuridad y bajo iluminación UV-Vis, así como por cronoamperometría (CA) con pulsos de luz.

Los experimentos de OCP se llevaron a cabo bajo iluminación durante 2 min seguidos de períodos oscuros durante 1 min (ciclos On/Off) y se determinó el fotopotencial (valor constante de $E_{ocp,On}$) al final del período de irradiación que corresponde a la concentración de los electrones atrapados en la banda de conducción del material en condiciones de estado estacionario (Morozova et al. 2009). Se registraron los espectros de EIS a potencial de OCP aplicando una perturbación sinusoidal de CA con ± 10 mV y un rango de frecuencia de $100 \text{ kHz} \leq f \leq 10 \text{ mHz}$. Las mediciones de LSV se realizaron a una velocidad de barrido de $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Las mediciones de CA se realizaron a 0.5 V vs. Ag/AgCl (seleccionado de la medición de LSV), este potencial anódico se impuso durante 60 s para estabilizar la corriente en la oscuridad; luego, la película se iluminó durante otros 60 s obteniendo un aumento en la corriente medida (un ciclo On/Off). Estos períodos de luz/oscuridad se repitieron 10 veces para evaluar la estabilidad en función del tiempo de la fotocorriente generada.

2.3.3 Actividad fotoelectrocatalítica de electrodos de S,N-TiO₂/Ti en la generación de $\bullet\text{OH}$. La actividad fotoelectrocatalítica de los electrodos de S,N-TiO₂/Ti hacia la generación de radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) se evaluó utilizando ácido tereftálico (TA), el cual reacciona selectivamente con $\bullet\text{OH}$ para producir un producto altamente fluorescente (ácido 2 hidroxitereftálico, ATOH).

El ácido tereftálico (AT) es una molécula ampliamente empleada para la detección del $\bullet\text{OH}$, debido a que se ha encontrado que los radicales hidroxilos atacan selectivamente al AT formando ácido 2 hidroxitereftálico (ATOH) como único producto (Ishibashi et al. 2000). En la Figura 7 se presenta la reacción que tiene lugar.

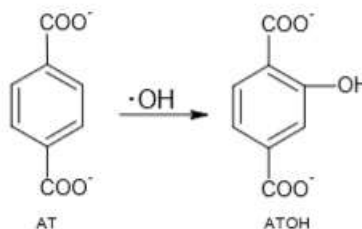


Figura 7. Oxidación del ácido tereftálico por radicales hidroxilos. Adaptado de: Ishibashi, K.I. Fujishima, A. Watanabe, T. Hashimoto, K. *Electrochem. Commun.* 2 (2000) 207–210.

Las pruebas se llevaron a cabo en la celda de tres electrodos descrita en la Sección 2.3.2. El electrolito de soporte fue ácido tereftálico 4.0 mM (Sigma Aldrich, 97%) preparado en una solución 0.01 M de NaOH (Merck, 99%) para asegurar la solubilidad de TA. Debido a su practicidad y accesibilidad, el producto de reacción (ATOH) se cuantificó por espectroscopía UV-Vis (Thermo Scientific Genesys 10S, absorption at 312 nm). Estos resultados fueron confirmados espectroscopía de fluorescencia (PTI QuantaMaster™ 800, excitación a 315 nm y emisión a 425 nm) que es un método tradicionalmente empleado. La curva estándar entre 0.00125 y 0.12500 mM se determinó por dilución de una solución madre 0.125 mM de ATOH (Nakabayashi and Nosaka 2015; Turolla et al. 2015).

2.3.4 Desempeño fotoelectroquímico de electrodos de S,N-TiO₂/Ti en aguas de producción sintéticas. El desempeño fotoelectroquímico de los electrodos de S,N-TiO₂/Ti fue evaluado empleando aguas de producción sintéticas como electrolito en la celda de tres electrodos descrita en la Sección 2.3.2. El agua sintética se preparó con una salinidad equivalente a la de las muestras de agua producida en Campos petroleros colombianos. Como moléculas contaminantes se emplearon el co-polímero de acrilamida FLOPAAM 3430S (12 millones de Dalton, SNF-FLOGGER inc.) y el sulfonato de olefina interna-IOS ENORDET O224 (C20-C24,

Shell Chemicals) en la misma concentración que las muestras reales, tomadas a partir de datos históricos reportado para Campo. Se realizaron mediciones de LSV en la oscuridad y bajo luz UV-Vis y (CA) con pulsos de luz para evaluar el comportamiento de las películas.

2.4 Resultados y Discusión

2.4.1 Caracterización de electrodos de S,N-TiO₂/Ti. En orden de investigar la morfología y composición de electrodos los de S,N-TiO₂/Ti se realizaron micrografías FESEM y su correspondiente EDS, tal como se muestra en la Figura 8. Los resultados correspondientes al soporte de Ti sin recubrimiento y el electrodo de TiO₂/Ti se incluyen como referencias.

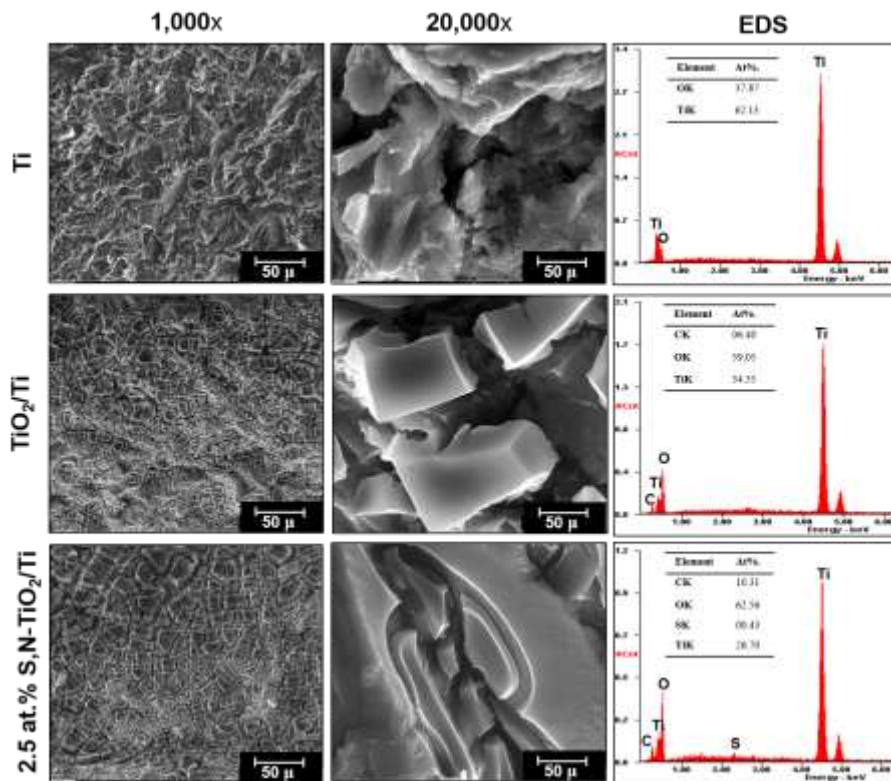


Figura 8. Micrografías FESEM a 1,000x y 20,000x y espectros EDS del soporte de Ti, y los electrodos de TiO₂/Ti y 2.5 % at. S,N-TiO₂/Ti.

En la Figura 8, las micrografías FESEM del soporte de Ti sin recubrimiento ilustran una superficie rugosa como resultado del pretratamiento mecánico con chorro de arena (*sandblasting*). El espectro de EDS para soporte de Ti muestra dos picos principales asignados a Ti ($K\alpha$ 4.508 keV, $L\alpha$ 0.452 keV) relacionado con el soporte de metal, y un pico menor asignado a O ($K\alpha$ 0.525 keV), relacionado con una película de TiO_2 que se forma naturalmente en la superficie del Ti.

En la Figura 8, las micrografías FESEM del electrodo de TiO_2/Ti representan una superficie agrietada atribuida a la contracción de la película durante el tratamiento térmico (Balasubramanian et al. 2003; Pedraza-Avella et al. 2011). Sin embargo, el soporte de Ti no está expuesto porque se depositaron cuatro capas de TiO_2 , esto se puede evidenciar al comparar la micrografía del Ti con la de TiO_2/Ti a 20,000x. Su espectro EDS muestra los mismos picos que el del soporte de Ti sin recubrimiento. Sin embargo, la intensidad relativa del pico de O ($K\alpha$ 0.525 keV) es mayor que el pico secundario del Ti ($L\alpha$ 0.452 keV) debido a la película de TiO_2 depositada en la superficie del Ti. Además, el pico C ($K\alpha$ 0.277 keV) está asociado con el dopaje con carbono proporcionado por los compuestos orgánicos empleados durante la preparación de la película de TiO_2 .

En la Figura 8, las micrografías FESEM del electrodo de 2.5 % at. S,N- TiO_2/Ti detallan una superficie agrietada similar a la del electrodo de TiO_2/Ti . Sin embargo, el espesor de la película de 2.5 at.% S,N- TiO_2/Ti ($3.7 \pm 1.5 \mu m$) es más bajo que el de la película de TiO_2/Ti ($6.2 \pm 1.8 \mu m$, ver Figura A1 Anexo A), lo que indica que la presencia de precursores dopantes podría interferir en las reacciones de policondensación que ocurren durante el proceso sol-gel. De manera similar, el espectro EDS de 2.5 at.% S,N- TiO_2/Ti muestra los mismos picos que el electrodo TiO_2/Ti . Pero adicionalmente, aparece el pico S ($K\alpha$ 2.307 keV) que está asociado con

el dopaje con azufre. No fue posible confirmar el dopaje de nitrógeno porque el pico de N ($K\alpha$ 0.392 keV) se superpone con el pico secundario de Ti ($L\alpha$ 0.452 keV).

Para investigar la presencia de dopantes y sus estados de oxidación, se obtuvo el espectro XPS de los electrodos de 2.5 % at. S,N-TiO₂/Ti, tal como se muestra en la Figura 9. Los espectros correspondientes del electrodo TiO₂/Ti se incluyen como referencia.

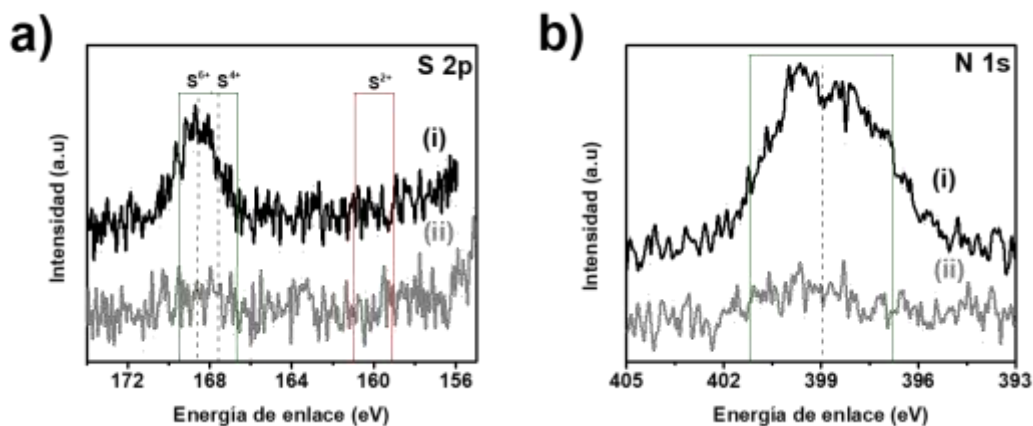


Figura 9. Espectros XPS de alta resolución (energía de paso de 30 eV) de a) S 2p y b) N 1s para los electrodos de: (i) 2.5 % at. S,N-TiO₂/Ti (línea negra) y (ii) TiO₂/Ti (línea gris).

El espectro XPS general para el electrodo de TiO₂/Ti mostró la presencia de picos de O 1s, Ti 2p y C 1s, mientras que para el electrodo de 2.5 %at. S,N-TiO₂/Ti exhibió adicionalmente la presencia los picos correspondientes a N 1s y S 2p (Figura B1 y B2 del Anexo B).

Los espectros de alta resolución del S 2p (Figura 9(a)) para el electrodo de 2.5 %at. S,N-TiO₂/Ti permitieron determinar dos estados de oxidación de azufre: S⁴⁺ a 167.5-167.6 eV y S⁶⁺ a 168.2-168.5 eV (Sun et al. 2008)(Bayati, Moshfegh, and Golestani-Fard 2010; Yang et al. 2009). Algunos autores han atribuido el origen de estas señales a la sustitución de Ti⁴⁺ por S⁴⁺ en la red de TiO₂ (Ohno et al. 2003b)(Han et al. 2011), la incorporación de S⁶⁺ en el volumen del TiO₂ (Ohno et al. 2003a) o la presencia de S⁴⁺/S⁶⁺ en grupos sulfito/sulfato

($\text{SO}_3^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$) en la superficie de TiO_2 (Colón et al. 2006; Sayago et al. 2001). El S^{2-} no se identificó a 160-163 eV (Han et al. 2011), lo que sugiere que este no estaba sustituyendo O^{2-} en la red de TiO_2 y, por lo tanto, no se formaron enlaces Ti-S.

El espectro de alta resolución de N 1s (Figura 9 (b)) para el electrodo de 2.5 %at. S,N- TiO_2/Ti permitió confirmar el dopaje de nitrógeno. El N^{3-} se identificó a 399.6-402.0 eV, lo que sugiere dopaje intersticial y/o sustitucional de TiO_2 (Peng et al. 2008; Samsudin et al. 2015; Siuzdak et al. 2015; Wang et al. 2009). Se descarta la presencia de especies moleculares quimisorbidas (NH_3 coordinado o N_2) porque el tratamiento térmico (400 °C) provoca su eliminación (Siuzdak et al. 2015).

La relación atómica S: TiO_2 determinada por XPS (0.57) fue mayor que el estimado por EDS (0.44) para el electrodo de 2.5 %at. S,N- TiO_2/Ti (ver Figura A2, Anexo A), lo que sugiere un posible dopaje superficial más que un dopaje volumétrico. El dopaje superficial incluye el dopaje superficial de la red del TiO_2 o la presencia de grupos sulfato/sulfito coordinados con iones Ti^{4+} superficial, similar a la titania sulfatada (Colón et al. 2006; Niu et al. 2012; Sayago et al. 2001; Szatmáry et al. 2010). La relación atómica N: TiO_2 (1.46) y el S: TiO_2 (0.57) para el electrodo de 2.5 %at. S,N- TiO_2/Ti fue inferior a su valor nominal, lo que confirma la eliminación de especies quimisorbidas durante el tratamiento térmico.

La estructura cristalina de los electrodos de S,N- TiO_2/Ti se examinó por difracción de rayos X como se muestra en la Figura 10.

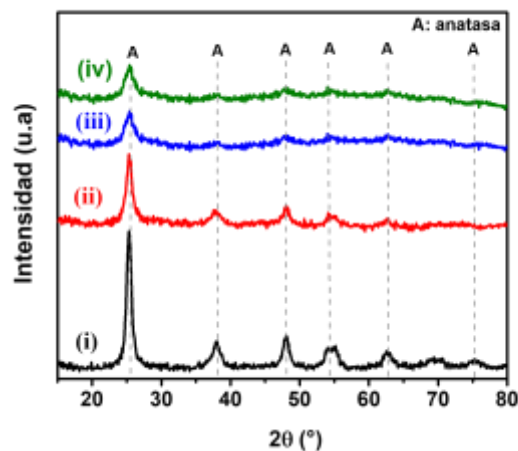


Figura 10. Perfiles de DRX para los electrodos: (i) TiO_2/Ti , (ii) 1.0 %at. S,N- TiO_2/Ti , (iii) 2.5 %at. S,N- TiO_2/Ti y (iv) 5.0 %at. S,N- TiO_2/Ti .

En la Figura 10, se puede ver que los perfiles XRD de películas TiO_2/Ti y S,N- TiO_2/Ti exhibieron fuertes picos de difracción en 25.28 , 37.80° y 48.05° , correspondientes a los planos (101), (004) y (200), respectivamente, indicando TiO_2 en la fase anatasa (Thamaphat, Limsuwan, and Ngotawornchai 2008). No se observaron picos significativos de la fase rutilo en 27.44 , 36.08° y 54.32° . Los perfiles XRD de las películas S,N- TiO_2/Ti difieren significativamente de TiO_2/Ti en el ancho de los picos y en su menor intensidad (Reddy et al. 2005). Esos resultados indican que la cristalinidad y el tamaño del cristal de los materiales dopados disminuyeron a medida que aumentó el contenido de dopante. En consecuencia, las películas de S,N- TiO_2/Ti tienden a ser más delgadas que las películas de TiO_2/Ti , como se observó por las micrografías de FESEM (Figura A1, Anexo A) (Reddy et al. 2005).

El refinamiento Rietveld en la Tabla 3 mostró que a medida que aumentaba el contenido de dopante, los parámetros de la red se modificaban gradualmente (a disminuía y c aumentaba) y el volumen de celda unitaria aumentó hasta un contenido de 2.5 at.%, relacionado con la incorporación de los elementos de dopaje (S, N) en la red de TiO_2 . La muestra de

5.0 %at. S,N-TiO₂/Ti presentó el menor volumen de celda unitaria, lo que sugiere la segregación del dopante. Resultados análogos fueron reportados para TiO₂ co-dopado con azufre y carbono (Ivanov et al. 2016).

Tabla 3.

Parámetros de celda unitaria obtenidos del refinamiento de Rietveld de los datos de XRD en la Figura 10.

| Material | $a=b$ Å | c Å | V Å ³ |
|-----------------------------------|------------|----------|-----------------------|
| TiO ₂ /Ti | 3.78887 | 9.47311 | 135.99157 |
| 1.0 %at. S,N-TiO ₂ /Ti | 3.78768 | 9.50378 | 136.34617 |
| 2.5 %at. S,N-TiO ₂ /Ti | 3.78607 | 9.51695 | 136.41906 |
| 5.0 %at. S,N-TiO ₂ /Ti | 3.78329 | 9.51649 | 136.35535 |

De forma complementaria a la Figura 10, se realizó un análisis Raman a las muestras para identificar los grupos sulfito/sulfato (SO₃²⁻/SO₄²⁻) en los materiales de S,N-TiO₂/Ti, como se muestra en la Figura 11.

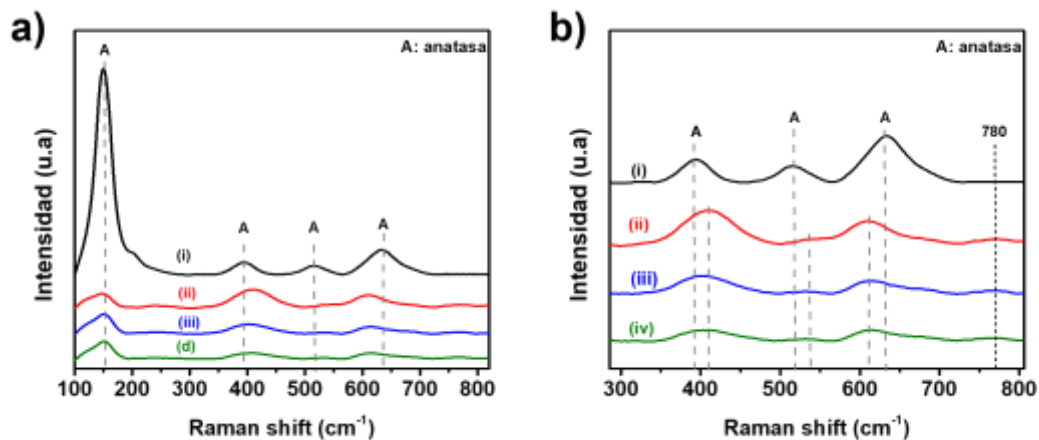


Figura 11. a) Espectros Raman para: (i) TiO₂, (ii) 1.0 %at. S,N-TiO₂, (iii) 2.5 %at. S,N-TiO₂ y (iv) 5.0 %at. S,N-TiO₂. b) Amplificación entre 300 a 800 cm⁻¹ de espectro Raman presentado en (a)

En la Figura 11(a), se pueden ver cuatro picos con mayor intensidad en 145.5, 393, 513 y 636 cm^{-1} correspondientes a los modos de vibración E_{1g} , B_{1g} , $A_{1g} + B_{1g}$ y E_{1g} de la fase anatasa (Filtschew et al. 2017),(Cong et al. 2007). No hubo evidencia de fase rutilo (a 447 o 612 cm^{-1}), lo que confirma que la anatasa es la fase predominante.

En la Figura 11 (b), las muestras de S,N-TiO₂ presenta una banda débil ubicada a 780 cm^{-1} . Las bandas Raman de alrededor de 780-800 cm^{-1} podrían asignarse a los modos de estiramiento S-O de grupos coordinados SO_4^{2-} (Colón et al. 2006; Nakamoto 1985). Por otro lado, los ligeros desplazamientos en las posiciones de los picos, así como la marcada disminución de la intensidad a medida que aumenta el contenido de dopante, constituyen evidencia de dopaje.

El *band-gap* para los polvos TiO₂ y S,N-TiO₂ se dedujo de la función Kubelka-Munk calculada a partir de los espectros UV-Vis DRS (López, Rosendo Ricardo 2012), como se muestra en la Figura 12.

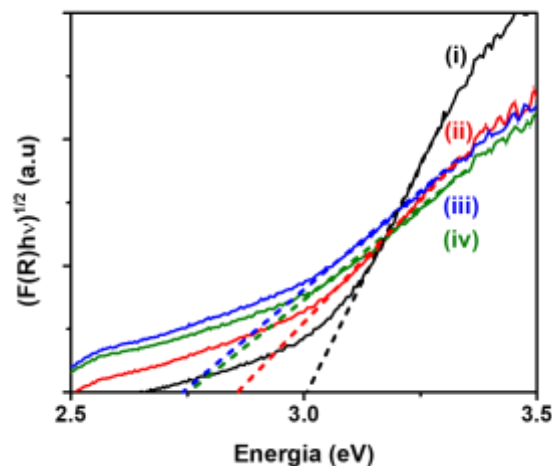


Figura 12. Gráfica de Tauc derivada del uso de la función Kubelka-Munk $(F(R) hv)^{1/2}$ frente a la energía del espectro UV-Vis para: (i) TiO₂, (ii) 1.0 %at. S,N-TiO₂, (iii) 2.5 %at. S,N-TiO₂ y (iv) 5.0 %at. S,N-TiO₂.

En la Figura 12, El *band-gap* obtenido para el TiO₂ (3.00 eV) fue menor que el valor comúnmente reportado para TiO₂ (3.23 eV) (Rajeshwar 1995). La razón de esta discrepancia podría estar asociada con el auto dopaje con carbono del TiO₂. Otros autores que han estudiado TiO₂ preparado por el método sol-gel indicaron que el carbono contenido en el precursor de alcóxido de titanio, incluso en ausencia de precursores de carbono adicionales, podría incorporarse en la red de TiO₂ como impureza durante la síntesis (Y. Park et al. 2009; Sun et al. 2006).

En la Figura 12, el *band-gap* de S,N-TiO₂ en polvo disminuye en este orden: TiO₂ > 1.0 %at. S,N-TiO₂ > 2.5 %at. S,N-TiO₂ ≈ 5.0 %at. S,N-TiO₂ (ver Tabla 4). Estos resultados confirman la modificación de los materiales de S,N-TiO₂, ya que, con la inclusión de elementos de dopaje (S, N) se generaron estados energéticos localizados dentro de su banda prohibida y son responsables de la absorción de menos luz energética (Castellanos-Leal et al. 2017; Leonardo Castellanos-Leal et al. n.d.; Liu et al. 2012; Y. Park et al. 2009). Tales estados localizados se generan por encima del límite inferior de la banda de valencia o por debajo del límite superior de la banda de conducción. El dopaje con N induce estados localizados de N 2p dentro del *band-gap*, justo por encima de la banda de valencia de TiO₂ (Wang et al. 2009). El dopaje con S induce estados S 3p localizados dentro del *band-gap* por encima de la banda de valencia de TiO₂ (Szatmáry et al. 2010). Adicionalmente, las especies dopantes S⁶⁺ puede crear estados cerca de los bordes de la banda de conducción y, por lo tanto, induce una absorción de luz visible, similar a la situación del dopaje de iones de metal de transición convencional (Yu et al. 2005).

Tabla 4.

Valores de band-gap para los materiales de TiO_2 y $S,N-TiO_2$.

| Material | Energía (eV) |
|-------------------------|--------------|
| TiO_2/Ti | 3.00 |
| 1.0 %at. $S,N-TiO_2/Ti$ | 2.85 |
| 2.5 %at. $S,N-TiO_2/Ti$ | 2.74 |
| 5.0 %at. $S,N-TiO_2/Ti$ | 2.75 |

2.4.2 Propiedades semiconductoras de los electrodos $S,N-TiO_2/Ti$. El efecto del dopaje sobre el potencial de banda plana (E_{fb}) y la densidad de donadores (N_d) para los electrodos de $S,N-TiO_2$ se determinaron a partir de gráficos de Mott-Schottky (M-S), como se muestra en la Figura 13.

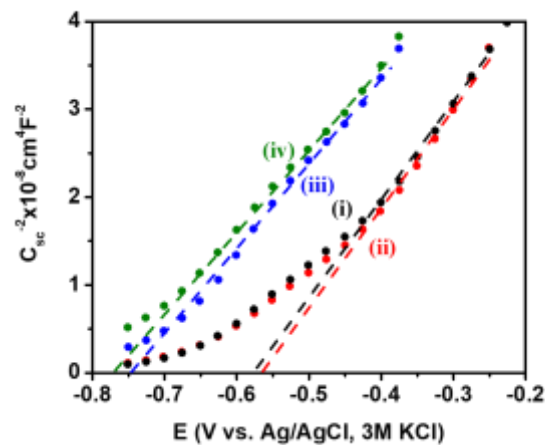


Figura 13. Gráfica Mott-Schottky obtenidas a una frecuencia de 316 Hz (puntos) para: (i) TiO_2/Ti , (ii) 1.0 %at. $S,N-TiO_2/Ti$, (iii) 2.5 %at. $S,N-TiO_2/Ti$ y (iv) 5.0 %at. $S,N-TiO_2/Ti$ en una solución 0.1 M de $NaClO_4$.

En la Figura 13, se puede observar para todos los electrodos una pendiente positiva en la región lineal, lo cual es característico del comportamiento semiconductor de tipo n. Esta región lineal se ajustó a la Ec. 2.1

$$\frac{1}{C_{sc}^2} = \frac{2}{N_d A^2 q \epsilon \epsilon_0} \left(E - E_{fb} - \frac{kT}{q} \right) \quad (2.1)$$

donde C_{sc}^2 es la capacitancia del espacio carga, N_d es la de densidad de donadores, A es el área geométrica expuesta, q es la carga del electrón, ϵ es la permitividad relativa del TiO_2 , ϵ_0 es la permitividad en el vacío, E es el voltaje aplicado, E_{fb} es el potencial de banda plana, k es la constante de Boltzmann, T es la temperatura absoluta (Hsu et al. 2008). En la Tabla 5 se presentan los valores calculados de E_{fb} y N_d para los electrodos de S,N-TiO₂/Ti.

Tabla 5.

Propiedades semiconductoras de las películas de TiO₂/Ti y S,N-TiO₂/Ti.

| Electrodo | E_{fb} (V vs. Ag/AgCl) | $N_d \times 10^{21}$ (cm ⁻³) |
|------------------------------------|--------------------------|--|
| TiO ₂ /Ti | -0.57 | 2.91 |
| 1.0 %at. S,N-TiO ₂ /Ti | -0.56 | 2.92 |
| 2.5 %at. S,N-TiO ₂ /Ti | -0.75 | 3.29 |
| 5.0 % at. S,N-TiO ₂ /Ti | -0.76 | 3.69 |

En la Tabla 5 se puede ver que el valor de E_{fb} obtenido para TiO₂/Ti a pH neutro (-0.57 V vs. Ag/AgCl) es menos negativo que el valor comúnmente reportado para TiO₂ (-0.74 V vs. Ag/AgCl) preparado por otros métodos (Guerrero-Araque et al. 2017; Morozova et al. 2009). En este sentido, el valor obtenido para N_d (2.91×10^{21} cm⁻³) fue mayor que los reportados para TiO₂ (0.83×10^{21} cm⁻³). La razón de esta discrepancia podría ser la presencia de diferentes estados de energía en el intervalo de banda de TiO₂ debido a la incorporación de carbono (contenido en el precursor de alcóxido de titanio) en la red del óxido. Sin embargo, las propiedades semiconductoras reportadas por Ramírez-Ortega et. al., ($E_{fb} = -0.56$ V vs. Ag/AgCl y $N_d = 3.11 \times 10^{21}$ cm⁻³) (Ramírez-Ortega et al. 2014b), quienes también sintetizó TiO₂ por el método sol-gel, fueron similares a los determinados en este trabajo.

En la Tabla 5, el E_{fb} y el N_d para 1.0 %at. S,N-TiO₂/Ti fue similar al del TiO₂/Ti, lo que indica que para porcentajes atómicos de S bajos no se logró una modificación significativa en las propiedades semiconductoras.

Es de destacar que en la Tabla 5, que los valores de E_{fb} de los electrodos S,N-TiO₂/Ti se desplazan hacia valores negativos a medida que el porcentaje atómico de S aumenta de 0 %at. a 5.0 %at. , lo que implica un cambio en el nivel de Fermi a potenciales más negativos y un mayor grado de acumulación de electrones (Ramírez-Ortega et al. 2014b). De acuerdo con los resultados de XPS y DRX, este comportamiento podría estar relacionado con el dopaje superficial con especies S⁴⁺/S⁶⁺ y N³⁺ que perturban la banda de conducción (CB) y/o la banda de valencia (VB). El estado de S⁶⁺ se convirtió en centro de captura de electrones fotogenerados, porque el estado de S⁶⁺ podría fácilmente obtener electrones y cambiar al estado de S⁴⁺ durante el proceso fotoelectroquímico, mientras que los estados S⁴⁺ y N³⁺ se convierten en centros de captura de huecos fotogenerados (Sun et al. 2008). Sin embargo, no se espera que estos estados se comporten como trampas de electrones ya que el nivel de fermi de TiO₂ se dirigió hacia un potencial más negativo, lo que indica la generación de estados energéticos poco profundos.

En la Tabla 5, El N_d aumenta con la cantidad de dopantes en el material para los electrodos S,N-TiO₂/Ti, lo que indica una mayor generación de estados de energía en los electrodos dopados. Estos resultados confirman que los elementos dopantes generaron estados energéticos localizados dentro *band-gap* del TiO₂.

Con el fin de estudiar el efecto de los estados de energía generados sobre la actividad fotoelectrocatalítica en los electrodos S,N-TiO₂/Ti, se construyó un diagrama de banda asumiendo el potencial de banda plana de las películas como el potencial de la banda de

conducción (CB) en la Tabla 5. La posición de la banda de valencia (VB) se estimó sumando la energía de *band-gap* (Tabla 4). Los resultados se dan en la Figura 13.

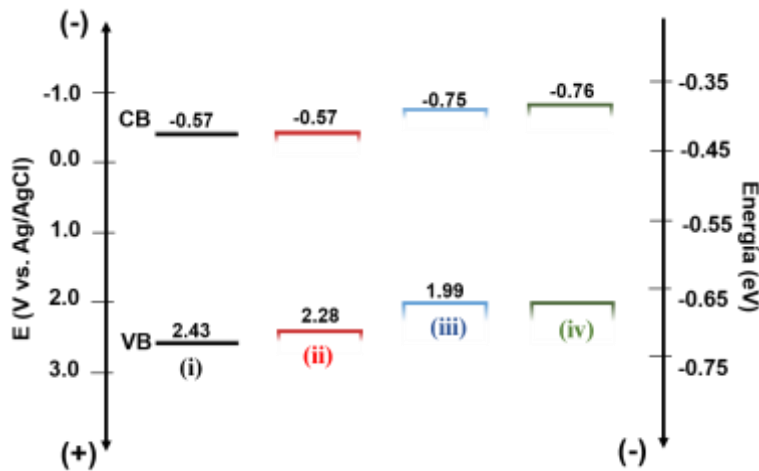


Figura 14. Diagrama de bandas para los electrodos: (i) TiO₂/Ti, (ii) 1.0 % at. S,N-TiO₂/Ti, (iii) 2.5 % at. S,N-TiO₂/Ti y (iv) 5.0 % at. S,N-TiO₂/Ti. La BC fue estimado por E_{fb} (M-S) usando una solución de 0.1 M de NaClO₄ como electrolito de soporte a pH 6.5, y el BV se estimó agregando la energía de *band-gap*.

La Figura 14 muestra que la capacidad oxidante (posición del borde de la banda de valencia) de los electrodos S,N-TiO₂/Ti depende de la cantidad incorporada de azufre y nitrógeno. Se observa una posición de banda de valencia menos positiva para los electrodos S,N-TiO₂/Ti, lo que indica que se están generando estados N 2*p* y S 3*p* mediante la incorporación de N y/o S en la red de TiO₂, como se ha propuesto previamente (Ramírez-Ortega et al. 2014b).

2.4.3 Desempeño fotoelectroquímico de los electrodos S,N-TiO₂/Ti. Los resultados de OCP de los electrodos S,N-TiO₂/Ti en ausencia y presencia de luz UV-Vis se muestran en la Figura 15.

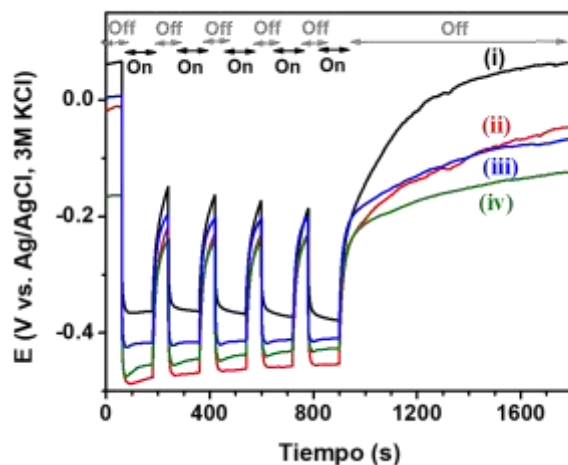


Figura 15. OCP en la oscuridad (Off) y bajo iluminación UV-Vis (On) para los electrodos: (i) TiO_2/Ti , (ii) 1.0 % at. S,N- TiO_2/Ti , (iii) 2.5 % at. S,N- TiO_2/Ti y (iv) 5.0 % at. S,N- TiO_2/Ti en 0.1 M NaClO_4 .

En la Figura 15, inicialmente en la oscuridad se logra un estado estacionario entre el potencial redox de la solución electrolítica y el nivel de energía de las películas en la interfaz semiconductor/electrolito. Luego, bajo iluminación UV-Vis, se observó un aumento negativo en el potencial, seguido de una etapa de relajación, debido a que los electrones fotoexcitados se acumulan en el BC del semiconductor o en estados de energía cercanos. Mientras que los agujeros generados en la banda de valencia BV y fueron transportados a la interfaz de semiconductores/electrolitos para promover la oxidación del agua (Morozova et al. 2009; Ramírez-Ortega et al. 2014b). Este comportamiento se repitió en los siguientes ciclos de On-Off (por 2 min), alcanzando un valor de OCP constante bajo iluminación después del tercer ciclo para todos los electrodos. Finalmente, después del último ciclo, el valor de OCP en la oscuridad volvió al valor inicial, mostrando la estabilidad fotoelectroquímica de los electrodos.

Las mediciones de OCP confirman el comportamiento semiconductor de tipo n del electrodo S,N-TiO₂/Ti, ya que la irradiación causó un desplazamiento negativo del OCP que indica un aumento de la concentración de electrones en la BC del material.

En orden de estimar la velocidad inicial para el proceso de transferencia de carga en la superficie del semiconductor en la interfase semiconductor/electrolito, los espectros EIS se midieron en el potencial de OCP en la oscuridad ($E_{ocp,Off}$) y bajo iluminación UV-Vis ($E_{ocp,On}$) para los electrodos de S,N-TiO₂/Ti, tal como se muestra en la Figura 16.

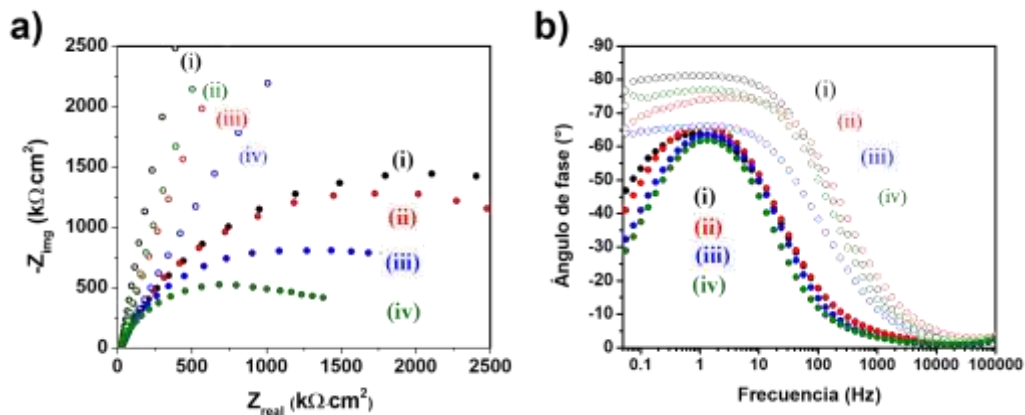


Figura 16. a) Gráfico de Nyquist, b) Gráfico de Bode construidos a partir de mediciones EIS en OCP tanto en la oscuridad (○) y bajo iluminación UV-Vis (●) para los electrodos: (i) TiO₂/Ti, (ii) 1.0 %at. S,N-TiO₂/Ti, (iii) 2.5 % at. S,N-TiO₂/Ti y (iv) 5.0 % at. S,N-TiO₂/Ti en 0.1 M NaClO₄.

En la Figura 16 (a) se puede ver que en la oscuridad, se lograron valores altos de Z_{img} para los electrodos de TiO₂/Ti y S,N-TiO₂/Ti, mostrando un comportamiento capacitivo en la oscuridad. Bajo la iluminación UV-Vis, se observa una disminución de los valores de Z_{img} , así como la formación de un solo semicírculo para todos los electrodos, lo que indica que el único proceso que ocurre es la transferencia de carga, el cual se caracteriza por una resistencia de transferencia de carga y una capacitancia relacionada con la doble capa (Guerrero-Araque et al. 2017; Hsu et

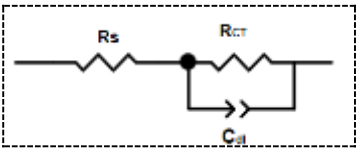
al. 2008). Estos resultados indican que la iluminación condujo a una disminución considerable en la resistencia de transferencia de carga a medida que aumentaba el contenido de dopante.

En la Figura 16 (b) se puede ver que en la oscuridad se alcanzan ángulos de fase muy cercanos a 90° para los electrodos S,N-TiO₂/Ti, confirmando un comportamiento capacitivo en la oscuridad como se muestra en la Figura 16 (a) (Acevedo-Peña et al. 2011). Bajo la iluminación UV-Vis en el rango de frecuencia evaluado, se observó una disminución de los ángulos de fase hasta valores inferiores a 45° y solo se observó una constante de tiempo para todas las películas, que se asigna a la capacitancia generada en la superficie de interfaz descubierta metal/solución (Fabregat-Santiago et al. 2002).

Se utilizaron circuitos eléctricos equivalentes (*ecc*) para obtener información cuantitativa de la gráfica de Nyquist (Figura 16 (a)) y la gráfica de Bode (Figura 16 (b)) utilizando el software Zplot. Los *ecc* se ajustaron a los espectros EIS experimentales permitiendo asociar sus componentes, a los parámetros físicos del electrodo estudiado. En la Tabla 6 se muestra el *ecc*, donde: R_s representa la resistencia de la solución, R_{CT} representa la resistencia de transferencia de carga en la interfase S,N-TiO₂/electrolito y C_{dl} representa la capacidad de doble capa. Los resultados obtenidos del ajuste se resumen en la Tabla 6.

Tabla 6.

Resistencia asociada a la transferencia de carga en la interfase S,N-TiO₂/solución.

| Electrodo | R_{ct} en la oscuridad ($k\Omega \cdot cm^2$) | R_{ct} con iluminación ($k\Omega \cdot cm^2$) | <i>Ecc</i> |
|-----------------------------------|--|--|---|
| TiO ₂ /Ti | 262.6 | 11.3 |  |
| 1.0 %at. S,N-TiO ₂ /Ti | 164.0 | 3.3 | |
| 2.5 %at. S,N-TiO ₂ /Ti | 124.9 | 2.6 | |
| 5.0 %at. S,N-TiO ₂ /Ti | 126.9 | 1.8 | |

En la Tabla 6, los valores de R_{CT} en la oscuridad fueron más altos que R_{CT} bajo iluminación UV-Vis, confirmando una reducción en la resistencia de transferencia de carga bajo iluminación (Garcia-Segura and Brillas 2017). Además, cuando el contenido de dopante aumentó, se observó una disminución en R_{CT} en todos los casos, lo que sugiere que controla efectivamente la recombinación de electrones y agujeros fotoinducidos mediante el uso de dopantes. En consecuencia, se mejoró el efecto fotoelectroquímico de los electrodos S,N-TiO₂/Ti (Sun et al. 2008).

En orden de evaluar el desempeño fotoelectroquímico de los electrodos de S,N-TiO₂/Ti en condiciones de potencial mayores a las del OCP, se emplearon las técnicas LSV y CA tanto en condiciones de oscuridad como en iluminación UV-Vis. Los resultados de LSV obtenidos a una velocidad de barrido de 10 mV/s partiendo desde el OCP en la dirección anódica hasta un potencial de 1.4 V vs. Ag/AgCl se muestra en la Figura 17.

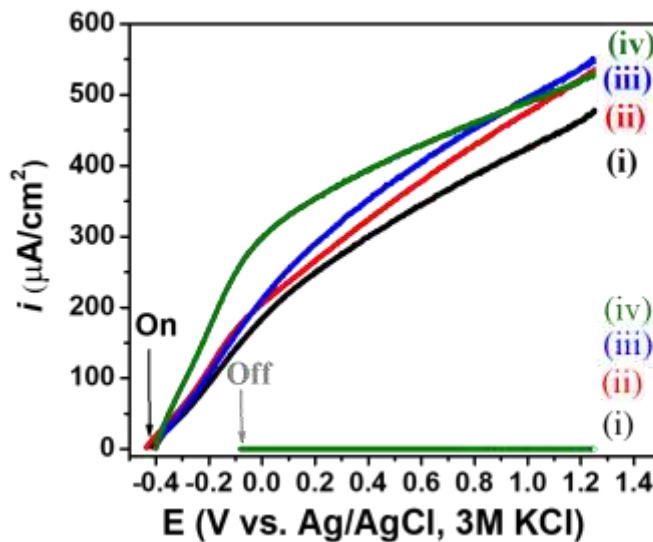


Figura 17. LSV a 10 mV/s en la oscuridad (Off) y bajo iluminación UV-Vis (On) para los electrodos: (i) TiO₂/Ti, (ii) 1.0 %at. S,N-TiO₂/Ti, (iii) 2.5 % at. S,N-TiO₂/Ti y (iv) 5.0 % at. S,N-TiO₂/Ti en 0.1 M NaClO₄.

En la Figura 17 se puede observar que en la oscuridad no hubo aumento en la corriente, asociado con las reacciones de oxidación, incluso luego de alcanzar potenciales de 1.2 V vs Ag/AgCl. Bajo condiciones de iluminación UV-Vis, se observó una rápida foto-respuesta para todos los electrodos evaluados. La separación de los portadores de carga se favoreció con la aplicación de un potencial, lo cual induce la movilidad de los electrones en el fotoelectrodo y provoca un rápido incremento en la fotocorriente. La fotocorriente generada incrementa con el aumento de los porcentajes atómicos de azufre, y en general los electrodos S,N-TiO₂/Ti mostraron fotocorrientes más altas que los electrodos TiO₂/Ti.

En la Figura 17 la densidad de corriente a 0.5 V vs. Ag/AgCl (donde se obtiene el 68% de fotocorriente) aumenta en este orden: TiO₂/Ti (323 μA/cm²) < 1.0 at.% S,N-TiO₂/Ti (352 μA/cm²) < 2.5 at.% S,N-TiO₂/Ti (381 μA/cm²) < 5.0 at.% S,N-TiO₂/Ti (419 μA/cm²). Se puede observar que para aplicaciones fotoelectroquímicas 0.5 V vs. Ag/AgCl es un valor adecuado de potencial.

Con el fin de evaluar la eficiencia de la separación de los portadores de carga y la estabilidad de la fotocorriente (después de varios ciclos de On-Off) en electrodos de S,N-TiO₂/Ti, se realizó una CA con pulsos de luz, tal como se muestra en la Figura 18. Durante esta medición se impuso un potencial de 0.5 V vs. Ag/AgCl con el fin de promover el transporte de electrones hacia el sustrato conductor.

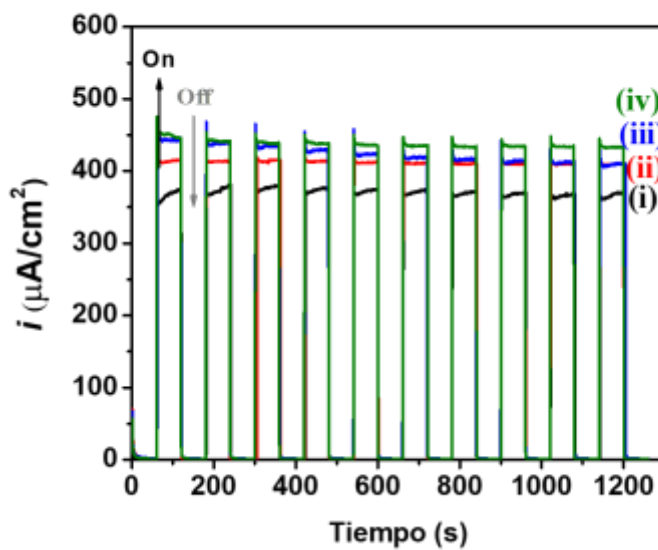


Figura 18. Transitorios de fotocorriente a 0.5 V vs. Ag/AgCl en la oscuridad (Off) y bajo iluminación UV-Vis (On) para los electrodos: (i) TiO_2/Ti , (ii) 1.0 % at. S,N- TiO_2/Ti , (iii) 2.5 % at. S,N- TiO_2/Ti y (iv) 5.0 % at. S,N- TiO_2/Ti en 0.1 M NaClO_4 .

En la Figura 18 se puede observar que el electrodo TiO_2/Ti exhibió la fotocorriente más baja, adicionalmente su respuesta bajo iluminación en el tiempo evaluado fue lenta. Según otros investigadores, este comportamiento se atribuye a la recombinación dentro de la película (Qian et al. 2001; Schwarzburg and Willig 1991; Subramanian 2007), o a la presencia de trampas que impiden el transporte de electrones hacia el soporte del material (Acevedo-Peña et al. 2009; Guerrero-Araque et al. 2017). Por otro lado, los electrodos de S,N- TiO_2/Ti exhibieron la fotocorriente más alta y, a diferencia del TiO_2/Ti , su respuesta a lo largo del tiempo de iluminación fue rápida y estable, lo que indica que los elementos dopantes (S, N) estimulan la difusión de electrones a través de la película y evitan la recombinación de estos electrones.

La diferencia porcentual entre la fotocorriente en el primer y en el último ciclo fue inferior al 10% para todos los electrodos evaluados: 1.54% para el TiO_2/Ti ; 1.06 para el 1.0 at.% S,N- TiO_2/Ti ; 7.17 para el 2.5 at.% S,N- TiO_2/Ti ; y 2.28 para el 5.0 at.% S,N- TiO_2/Ti .

Estos resultados indican una buena estabilidad en el tiempo para los electrodos evaluados, puesto que luego de 10 ciclos On-Off la fotocorriente se mantiene.

De acuerdo con las propiedades cristalinas, ópticas y semiconductoras que se muestran para el electrodo de 2.5 at.% S,N-TiO₂/Ti, se decidió usar este electrodo para evaluar la actividad catalítica en especies de radicales ([•]OH).

2.4.4 Actividad fotoelectrocatalítica de los electrodos S,N-TiO₂/Ti en la generación de [•]OH. Los espectros de absorbancia de la solución de ácido tereftálico (AT) empleando el electrodo de 2.5 at.% S,N-TiO₂/Ti se midieron durante 3 horas en condiciones fotoelectrocatalíticas, fotocatalíticas y electroquímicas, estos resultados se muestran en la Figura 19.

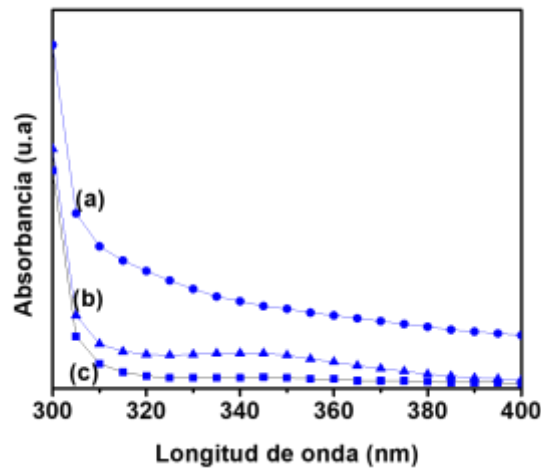


Figura 19. Espectros de absorbancia de la solución de AT empleando el electrodo de 2.5 %at. S,N-TiO₂/Ti en condiciones: a) fotoelectroquímicas, b) fotocatalítica y c) electroquímica. Cada espectro se registró después de 3 horas de iluminación UV Vis.

En la Figura 19 se puede observar que bajo condiciones fotoelectrocatalíticas (iluminación UV-Vis y 0.5 V vs Ag/AgCl) y fotocatalíticas (iluminación UV-Vis) se registró un incremento en la intensidad de absorbancia en aproximadamente 312 nm, pero no se observó incremento alguno bajo condiciones electrocatalíticas (en la oscuridad y 0.5 V vs Ag/AgCl). Adicionalmente, en condiciones fotoelectrocatalíticas la intensidad de absorbancia fue mayor que en condiciones fotocatalíticas, lo que indica que los electrones fotogenerados fueron separados eficientemente mediante la aplicación de un potencial mínimo (0.5 V vs Ag/AgCl), evitando así procesos de recombinación y aumentando los huecos en la superficie para promover reacciones de oxidación de agua que incrementaron la generación de $\cdot\text{OH}$. Estos resultados sugirieron que los productos de reacción generados durante la fotocatalisis y la fotoelectrocatalisis se formaron debido a la reacción específica entre TA con el $\cdot\text{OH}$ superficie del electrodo de 2.5 at.% S,N-TiO₂/Ti bajo iluminación UV-Vis (Ishibashi et al. 2000). Por su parte, en condiciones electrocatalíticas, el voltaje de polarización aplicado (0.5 V vs Ag/AgCl) no desencadena reacciones de oxidación.

La espectroscopia UV-Vis también fue empleada para analizar el efecto del dopante en la generación de $\cdot\text{OH}$ bajo condiciones fotoelectrocatalíticas, tal como se muestra en la Figura 20.

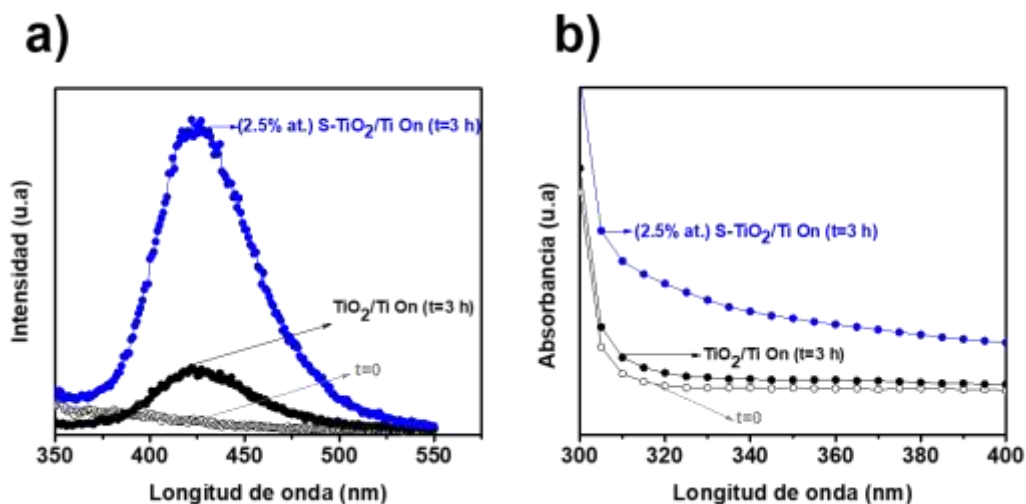


Figura 20. a) Espectro de fluorescencia y b) absorbancia de 4.0 mM de ácido tereftálico, durante de 3 horas de iluminación UV empleando (2.5% at.) S,N-TiO₂/Ti (•) y TiO₂/Ti (◦).

De acuerdo con los resultados presentados en la Figura 20, empleando el electrodo de 2.5 at.% S,N-TiO₂/Ti se incrementa la generación de $\cdot\text{OH}$ en comparación con el electrodo TiO₂/Ti. Estos resultados se pueden explicar debido a las propiedades ópticas (E_g) y semiconductoras (E_{fb} y N_d) que poseen los electrodos de 2.5 at.% S,N-TiO₂/Ti (presentadas previamente), ya que permite el aprovechamiento de la radiación incidente y facilitan la difusión de electrones a través de la película.

Los resultados obtenidos por espectroscopia UV-Vis están en concordancia con los obtenidos por fluorescencia (ver Anexo C), lo que indica que la técnica de espectrofotometría UV-Vis también se puede utilizar para la detección de radicales hidroxilo.

Con el fin de determinar la velocidad de generación de $\cdot\text{OH}$, se realizó un seguimiento a la concentración de $\cdot\text{OH}$ durante 3 horas de reacción fotoelectroquímica, tal como se muestra en la Figura 21.

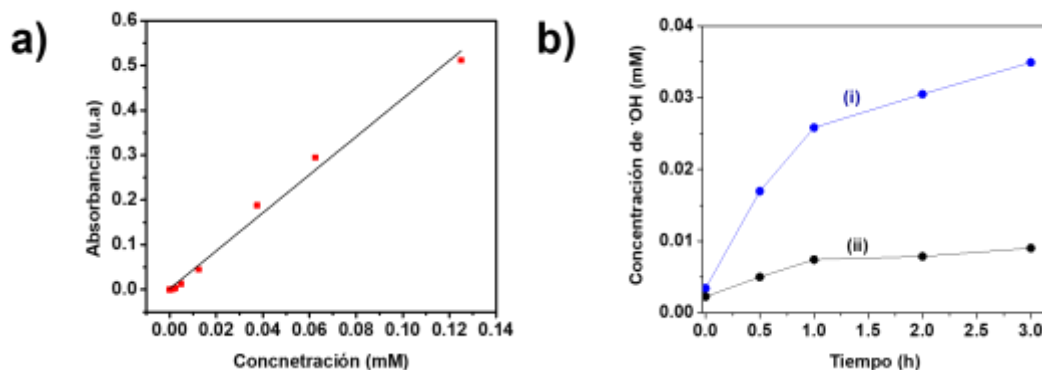


Figura 21. a) Correlación de la concentración de ácido 2 hidroxitereftálico (ATO) con el incremento de la absorbancia a 312 nm. b) Radicales hidroxilo generados durante 3 horas de proceso fotoelectroquímico usando electrodos de: (i) 2.5 at.% S,N-TiO₂/Ti y (ii) TiO₂/Ti.

En la Figura 21 (b) se observó que durante la primera hora de reacción en condiciones de iluminación hay un aumento lineal en la concentración de •OH generado sobre los electrodos de 2.5 at.% S,N-TiO₂/Ti y TiO₂/Ti. Transcurrida la primera hora, se observó un ligero aumento en la concentración de •OH hasta alcanzar las 3 horas de la reacción. De acuerdo con estos resultados, la generación •OH obedece a una cinética reacción de orden cero, y la velocidad de formación de los radicales •OH podría expresarse como la pendiente de la línea (Figura 21 (b)) para la primera hora de reacción (Xiao et al. 2008). La velocidad de formación de radicales •OH sobre el electrodo de 2.5 at.% S,N-TiO₂/Ti fue 0.022 mM/h, mientras para el electrodo de TiO₂/Ti fue 0.0025 mM/h, lo que sugirió que el dopaje con S y N inhibe efectivamente la recombinación de electrones y agujeros fotoinducidos, y por lo tanto se logró una mayor actividad fotocatalítica con los electrodos dopados.

La eficiencia de corriente durante la formación •OH por fotoelectrocatalisis (Figura 21 (b)) se calculó a partir de la concentración de •OH multiplicando por la constante de Faraday y el volumen de la solución, dividida por la carga total (Q_T). Las eficiencias de corriente empleando 2.5% at. S,N-TiO₂/Ti (17.0%) fue mucho más altas que las de TiO₂/Ti (6.4%), mostrando un

aumento del 166%. Esto indica una mayor eficiencia de la corriente para la producción de radicales $\bullet\text{OH}$ empleando 2.5% at. S,N-TiO₂/Ti (Xiao et al. 2008).

Estos resultados están asociados a la oxidación fotoelectroquímica de agua, como se muestra en las Ecs. (2.2)-(2.4).



El electrodo de S,N-TiO₂/Ti en solución acuosa y en condiciones de iluminación UV-Vis absorben un fotón con una energía mayor que E_g , lo que resulta en la formación de un electrón de banda de conducción y un hueco en la banda de valencia, según la reacción (1). El hueco se convierte rápidamente en el radical hidroxilo tras la oxidación del agua superficial, según la reacción (2), y ese radical hidroxilo es el reactivo principal responsable de la oxidación de ATOH. El rendimiento de $\bullet\text{OH}$ depende de la competencia entre la oxidación del agua superficial por los orificios (reacción (3)) y la recombinación de los orificios de los electrones según la reacción (4). Por lo tanto, cuanto mayor fue la velocidad de formación de $\bullet\text{OH}$, mayor fue la eficiencia de separación de los pares de electrones y huecos.

2.4.5 Desempeño fotoelectroquímico de electrodos de S,N-TiO₂/Ti en aguas de producción sintética. Con el objetivo de evaluar el desempeño de los electrodos de 2.5 %at. S,N-TiO₂/Ti en agua de producción sintética se realizaron mediciones de LSV (On/Off) y transitorios de fotocorriente. Los resultados de LSV obtenidos a una velocidad de barrido de 10 mV/s partiendo desde el OCP en la dirección anódica hasta un potencial de 1.4 V vs. Ag/AgCl, así como los transitorios de fotocorriente a 0.5 V vs. Ag/AgCl se muestra en la Figura 22.

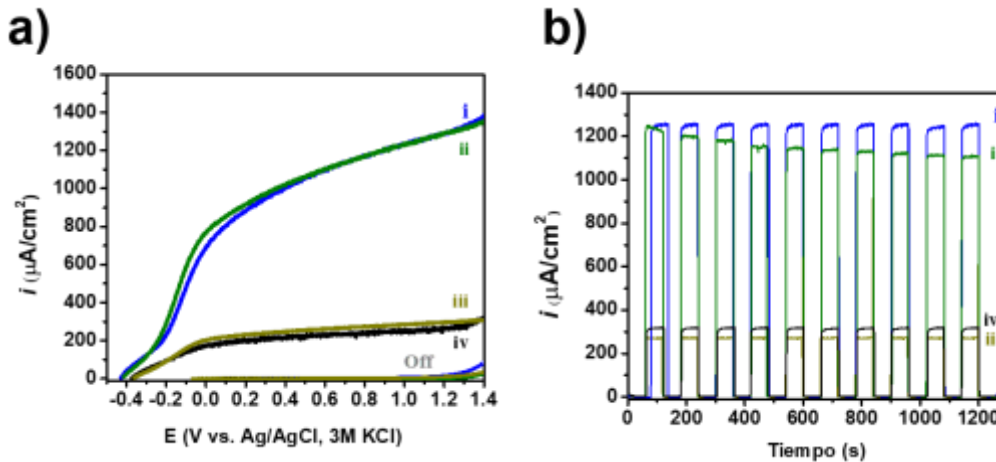


Figura 22. a) LSV a 10 mV/s y b) transitorios de fotocorriente a 0.5 V vs. Ag/AgCl para el electrodo de 2.5 % at. S,N-TiO₂/Ti en aguas de producción sintética con una concentración del contaminante ENORDET O242 de: i) 5 ppm, ii) 50 ppm, iii) 500 ppm y iv) 0 ppm.

En la Figura 22 (a) se puede ver que al usar 5 y 50 ppm ENORDET O224, la densidad de corriente obtenida es 7 veces mayor que la del agua sintética sin surfactante. La misma tendencia fue observada al emplear FLOPAAM 3430S (Ver Anexo D). Este incremento de corriente al emplear concentraciones de 5 y 50 ppm podría indicar está ocurriendo de forma simultanea una oxidación directa (por huecos, Ec. (2.4)) e indirecta (mediada por •OH) del surfactante ENORDET O224, ya que durante el mecanismo indirecto el contaminante (ENORDET O224 o FLOPAAM 3430S) "inyecta" electrones en la banda de valencia de las películas semiconductoras, lo que genera un mayor aumento en la fotocorriente del sistema (Waldner, Gómez, and Neumann-Spallart 2007),(Mora-Seró et al. 2005b),(Guerrero-Araque et al. 2017; Vedarajan, Ikeda, and Matsumi 2014). Este fenómeno ha sido reportado como multiplicación de corriente y ocurre cuando un contaminante es añadido, sin embargo depende de la naturaleza del contaminante (T. Lana Villarreal et al. 2004; Teresa Lana Villarreal et al. 2004).



Por otra parte, en la Figura 22 (a) cuando la concentración de surfactante aumenta hasta 500 ppm, la densidad de corriente disminuye. De acuerdo Paschoal *et. al.* (Paschoal et al. 2008) a medida que incrementa la concentración de surfactante los procesos de adsorción en superficie pueden limitar el flujo de fotocorriente. Adicionalmente, al emplear altas concentraciones de FLOPAAM 3430S se pueden cambiar la viscosidad de la solución lo que dificulta la movilidad del soluto y la adsorción de luz en la superficie, respectivamente.

En la Figura 22 (b) los electrodos de S,N-TiO₂/Ti exhibieron una respuesta rápida y estable durante el tiempo de iluminación en presencia de agua sintética, lo que indica que estos electrodos podrían emplearse en el tratamiento de aguas de producción.

2.5 Conclusiones

Películas de TiO₂ dopado con azufre y nitrógeno sensibles a la luz visible se sintetizaron exitosamente usando una técnica de método sol-gel y la técnica dip-coating. Se encontró que las características estructurales y ópticas de las películas de TiO₂ dopadas con S,N dependían notablemente de los porcentajes atómicos del azufre. Según los resultados XPS el azufre se identificó principalmente como cationes S⁶⁺/S⁴⁺ asociados a un dopaje superficial, adicionalmente la presencia de N asociado a la sustitución del O²⁻ en el TiO₂.

Se evidenció un comportamiento de semiconductor tipo n, con un potencial de banda plana más negativo después de la modificación con azufre debido a la presencia de estados S⁶⁺ superficiales, que actúan como aceptores de electrones evitando que se recombinen con los huecos y favoreciendo el rendimiento fotoelectroquímico.

La espectroscopia UV-Vis puede ser empleada para analizar el efecto del dopante en la generación de $\cdot\text{OH}$ bajo condiciones fotoelectrocatalíticas.

El dopaje de TiO_2 con S,N permitió incrementar 8.8 veces la velocidad inicial de generación de $\cdot\text{OH}$ con respecto a las películas de TiO_2 sin dopar, indicando una mayor eficiencia de separación de los pares de electrones y huecos, indicando que los dopantes están modificando la superficie de forma tal que se favorece la oxidación de agua hacia radicales hidroxilos.

Empleando electrodos de 2.5 %at. S,N- TiO_2 se obtuvo un aumento de 166% en la eficiencia de corriente a 0.5 V vs Ag/AgCl, con respecto a las películas de TiO_2 sin dopar.

El desempeño fotoelectroquímico de los electrodos de 2.5 %at. S,N- TiO_2 fue estable en presencia de agua sintética.

Concentraciones inferiores a 50 ppm de contaminantes en aguas de producción sintética favorecen el proceso fotoelectroquímico.

2.6 Epílogo Capítulo 2

Este capítulo se orientó a la búsqueda de un fotocatalizador inmovilizado con propiedades semiconductoras adecuadas para su aplicación en un reactor fotoelectroquímico, con el fin de ser empleado en la degradación de contaminantes presentes en aguas de producción provenientes de recobro químico. Sin embargo, durante el desarrollo de esta investigación surgieron temas de investigación que se orientaron a evaluar aspectos de interés secundario, tales como: rutas alternas para la síntesis de fotocatalizador, síntesis de materiales a ser empleados como cátodo y el tratamiento superficial del material de soporte. A continuación se hacen mención cada uno de ellos:

1) Gabriela Ibarra Gonzalez and Wilson R. Meza Salazar emplearon el método de precipitación-peptización en base acuosa para sintetizar películas basadas en TiO_2 . Esta investigación se realizó con el fin de obtener películas más homogéneas a diferencia de las obtenidas por el método sol-gel.

2) Carlos. A. Ramírez González and Sonia M. Sierra Gonzalez evaluaron las variables de electrodeposición de Ni sobre mallas de acero Inoxidable. Esta investigación se realizó con el fin explorar el método de electrodeposición de Ni, el cual fue empleado en la tesis doctoral para la preparación de electrodos empleados como cátodo a fin de catalizar la reducción del agua.

3) Yesenia Caballero Carrillo evaluaron las variables de electrodeposición aleaciones Ni-Mo sobre mallas de acero Inoxidable con el fin de potenciar las propiedades catalíticas del Ni en la generación de hidrógeno.

4) Nestor Y. Serrano Guiza, evaluó la modificación del perfil de anclaje en mallas de acero inoxidable AISI SAE 304 mediante la técnica de proyección de abrasivos.

3. Diseño, modelado matemático y simulación numérica de un reactor fotoelectroquímico tubular y validación experimental por distribución de tiempo de residencia

3.1 Resumen

El presente capítulo introduce un reactor fotoelectroquímico tubular (*Tubular photoelectrochemical reactor*, T-PECR) con electrodos concéntricos e iluminación externa.

Como fotoánodo (electrodo externo) se empleó una malla expandida cilíndrica de titanio recubierta con una película de 2.5 %at. S,N-TiO₂. Como cátodo (electrodo interno) se empleó una malla expandida cilíndrica de acero inoxidable niquelada. Con el fin de describir el comportamiento tanto global como local del T-PECR se realizaron estudios de simulación 3D de la hidrodinámica en estado estable (ecuaciones de Navier-Stokes con promedios de Reynolds empleando un modelo de turbulencia para bajo número de Reynolds, RANS-LRN) y transferencia de masa en estado transitorio (ecuación de convección-difusión), tanto en régimen laminar como turbulento. El diseño geométrico de los distribuidores de flujo y la disposición de los electrodos permitieron minimizar los efectos de entrada/salida y, por lo tanto, lograr perfiles de velocidad completamente desarrollados. Ambos regímenes mostraron un flujo concéntrico y una zona estancada en la capa externa del reactor (entre el fotoánodo y la pared del reactor). Para régimen laminar se observó que el flujo concéntrico fue totalmente independiente en las diferentes zonas del reactor. Mientras que para un régimen turbulento, se desarrolló de un flujo entrecruzado a través de las aberturas en forma de diamante de los electrodos que provocó la mezcla de los flujos del central y el anular y la reducción de la zona estancada, favoreciendo la transferencia de masa. Para validar los resultados de la simulación se utilizaron datos experimentales de distribución del tiempo de residencia (DTR) obtenida mediante una perturbación "tipo escalón". A fin de describir el comportamiento global del reactor, los datos experimentales de DTR se ajustaron a un modelo teórico-paramétrico de flujo pistón con dispersión axial e intercambio de materia entre zonas dinámicas y estancadas (PDE). Finalmente, fue necesario un modelo matemático compuesto de tres ecuaciones de diseño para modelar las zonas tres zonas del T-PECR limitada por los electrodos concéntricos.

3.2 Introducción

La integración de tecnologías electroquímicas y fotocatalíticas en la misma unidad de proceso da lugar a una tecnología híbrida llamada fotoelectroquímica (PEC), que tiene notables ventajas sobre las unidades individuales: a) generación de un fotopotencial para desencadenar las reacciones redox (Lianos 2011b), b) generación de una fotocorriente que incrementa la velocidad de reacción (van de Krol and Grätzel 2012), c) posibilidad de usar radiación solar para reducir el consumo de energía (Suhadolnik et al. 2016) y d) una única unidad de proceso, ya que no es necesaria la recuperación del catalizador (M. I. Jaramillo-Gutiérrez et al. 2016).

Debido a que los procesos de PEC implican el uso de un electrodo con fotocatalizador soportado (generalmente un fotoánodo y/o un fotocátodo) varios estudios se han enfocado en la fabricación de nuevos fotoelectrodos. Sin embargo, la aplicación práctica de este proceso requiere el diseño de reactores fotoelectroquímicos (PECR) operado en condiciones óptimas para garantizar el máximo rendimiento (Meng et al. 2015b). Existe un gran interés en encontrar diseños adecuados para reactores fotoelectroquímicos (PECR), ya que las condiciones hidrodinámicas dentro de los reactores están íntimamente relacionadas con su configuración (Kim et al. 2003). En este sentido se han propuesto diferentes tipos de reactores: placa plana (Hankin et al. 2017b), lecho fluidizado (Cassano and Alfano 2000), anular (Marugán et al. 2013), tubular (Fernandez-Ibañez et al. 1999) y fibra óptica (Marinangeli and Ollis 1977, 1982). Sin embargo, reportes recientes (Cardoso, Bessegato, and Boldrin Zanoni 2016; Suhadolnik et al. 2019; Turolla et al. 2018a) indican que el reactor fotoelectroquímico tubular (T-PECR) con electrodos concéntricos, cumple con los principales criterios de diseño propuestos para este tipo de reactores: patrón de flujo homogéneo (hidrodinámica), buena distribución de corriente y

potencial, además de aprovechar la máxima incidencia de la luz (Harper et al. 2001),(Carver et al. 2012a), es de fácil escalamiento en colectores solares.

Pese a estas características la configuración concéntrica en T-PECR debe cumplir dos condiciones adicionales para asegurar un mejor rendimiento: a) el fotoánodo y el cátodo deben estar lo más cerca posible entre sí para minimizar las pérdidas de potencial óhmico en la solución, adicionalmente b) el fotoánodo debe estar ubicado lo más cerca posible de la pared del reactor para garantizar la mayor absorción de luz por parte del semiconductor (Carver et al. 2012a). Estas restricciones condicionan la posición de los electrodos en el reactor y por tanto afectan el patrón de flujo dentro del T-PECR, ya que disminuye la distancia entre los electrodos, así como el espacio entre el fotoánodo y la pared del reactor (Cruz-Díaz et al. 2014; Rivera et al. 2010).

El uso de electrodos tridimensionales de malla expandida puede proporcionar una solución a estas limitaciones, ya que causan variaciones locales en la dirección y en la velocidad del fluido, permitiendo el contacto entre las diferentes zonas del reactor. Además, pueden actuar como promotores de turbulencia y aumentar el coeficiente de transferencia de masa en comparación con los electrodos de placa plana (Su et al. 2011),(Ibrahim et al. 2013). Por lo tanto, comprender el comportamiento de la micromezcla alrededor del electrodo y la macromezcla en el volumen líquido es esencial para mejorar el rendimiento y la eficiencia de un T-PECR. Se han utilizado dos estrategias para evaluar ambos fenómenos en electrodos de mallas expandidas: modelos diferenciales paramétricos y modelos computacionales que toman en cuenta las ecuaciones fundamentales (Navier-Stokes y ecuaciones de conservación de masa) o (Cruz-Díaz et al. 2018a).

3.2.1 Modelos diferenciales empleados en la descripción de reactores no ideales. La configuración de reactores fotoelectroquímicos tubulares y la disposición interna de los electrodos de malla expandida puede ocasionar fluctuaciones en el campo de velocidad debido a la difusión molecular o turbulenta, recirculación de los elementos de fluido, flujo preferencial, o presencia de zonas estancadas. Estas desviaciones en el comportamiento del fluido no son descritas por modelos ideales tradicionales (flujo en pistón y flujo de mezcla completa de tanque agitado), es por ello que para predecir las conversiones de productos y describir procesos de degradación en los reactores reales resulta necesario caracterizar los patrones de flujo.

En este sentido, la distribución de tiempos de residencia (DTR) se emplea al fin de diagnosticar el grado de desviación de reactores reales con respecto a reactores ideales. La DTR se determina experimentalmente por el método estímulo-respuesta, el cual consiste en introducir un trazador al reactor bajo una perturbación conocida (pulso, escalón, senoide, rampa, al azar, etc.) y determinar su concentración a la salida en función del tiempo. De esta forma se establece el tiempo que permanece cada elemento de fluido en el volumen del reactor y se determina si existen acanalamiento, zonas muertas o recirculación interna dentro del reactor.

Una vez caracterizado el patrón de flujo de un reactor real, es posible emplear modelos que describan más realísticamente los procesos químicos y así predecir con mayor exactitud rendimientos y conversiones de una reacción determinada. En el campo de la ingeniería de reacciones químicas se cuenta con dos modelos: el modelo de dispersión y el modelo de tanques en serie. Los dos modelos se aplican a flujo turbulento en tuberías, flujo laminar en tubos muy largos, flujo en lechos empacados, chimeneas de hornos, canales largos etc. En general estos modelos son útiles para representar el flujo en recipientes reales, para el escalamiento y para identificar el flujo defectuoso. (Levenspiel 1999).

El modelo de dispersión ha sido uno de los más abordados para describir este comportamiento no ideal. Este modelo consiste en ecuaciones diferenciales que incorporan parámetros para cuantificar las desviaciones con respecto al flujo ideal. Uno de estos parámetros es el módulo de dispersión axial (D), el cual cuantifica el grado de mezclado en un reactor, e indica si el patrón de fluido se comporta como flujo pistón ($D \rightarrow 0$), flujo perfectamente mezclado ($D \rightarrow \infty$) o si existen desviaciones de estos comportamientos. Para cuantificar tal coeficiente de dispersión es necesario seleccionar modelos que ajusten el comportamiento experimental de las curvas DTR. Dos de los modelos más utilizados son el modelo de dispersión axial (*axial dispersion model*, MDA) y el modelo de flujo pistón con dispersión axial e intercambio de materia entre zonas dinámicas y estancadas (*Model comprising piston flow with axial dispersion and mass transfer with dead-water áreas, PDE*)

Modelo de Dispersión Axial (MDA)

El modelo ADM considera que existe una dispersión axial del material, regida por una analogía con la ley de difusión de Fick, que se superpone al flujo de pistón. El modelo supone también que la velocidad y concentración de los reactantes es constante a lo largo del diámetro del reactor. De esta forma, además de transporte por flujo volumétrico (UA_cC), cada componente en la mezcla es transportado a través de cualquier corte transversal del reactor a una velocidad igual a $[-D_{ax}A_c(dC/dz)]$ resultante de la difusión molecular y de convección. El parámetro D_{ax} empleado en este modelo se puede evaluar analizando la curva DTR. Al realizar la perturbación instantánea de con un trazador en el reactor en las mediciones de DTR, el balance de masa de este trazador se representa por la siguiente ecuación diferencial adimensional (la deducción de esta ecuación se presenta en el Anexo E).

$$\frac{\partial C}{\partial \theta} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} - \frac{\partial C}{\partial Z} \quad (3.1)$$

Donde C es la concentración adimensional del trazador, Pe es el número de Peclet, θ es el tiempo adimensional, y Z es la longitud adimensional en la dirección axial. En las expresiones anteriores las variables adimensionales quedan definidas como:

$$C = \frac{c}{c_0}; Z = \frac{z}{L_Z}; \theta = \frac{tu_{ef}}{L_Z}; Pe = \frac{u_{ef}L_Z}{D_{ax}} \quad (3.2)$$

Modelo de flujo pistón con dispersión axial con transferencia de masa en zonas dinámicas y estancadas (PDE).

Este modelo considera que dentro del reactor existen dos zonas, una zona dinámica o en movimiento y otra en retraso o estancada. La zona de fluido dinámica viaja con cierto grado dispersión axial e intercambia materia con la zona estancada o en retraso. Un esquema del mecanismo de mezclado del trazador se observa en la Figura 23.

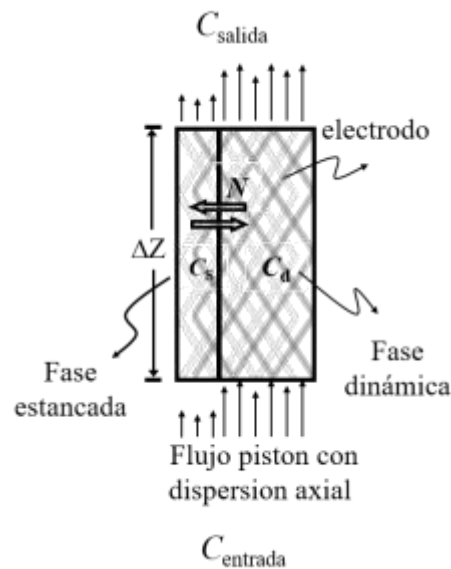


Figura 23. Modelo de flujo pistón con dispersión axial e intercambio de masa entre zonas dinámica y estancada.

Si se inyecta una perturbación con trazador en la corriente de entrada del reactor, el balance de masa del trazador queda representado por el siguiente conjunto de ecuaciones (3.3-3.5), que conforman el modelo PDE propuesto inicialmente por Van Swaaij et al. (Van Swaaij, Charpentier, and Villiermaux 1969).

La ecuación que describe la zona dinámica está dada por la ecuación 3.3. La deducción de esta ecuación se presenta en el Anexo E.

$$\varphi \frac{\partial C_d}{\partial \theta} = \frac{1}{Pe_d} \frac{\partial^2 C_d}{\partial Z^2} - \frac{\partial C_d}{\partial Z} - N(C_d - C_s) \quad (3.3)$$

La ecuación que describe la zona estática es:

$$\frac{\partial C_s}{\partial \theta} = \frac{N}{1-\varphi} (C_d - C_s) \quad (3.4)$$

Donde las variables adimensionales se representan por las siguientes expresiones:

$$C_d = \frac{c_d}{c_0}; \quad C_s = \frac{c_s}{c_0}; \quad Z = \frac{z}{L_Z}; \quad \theta = \frac{tu_{d,ef}}{L_Z} \quad (3.5)$$

$$Pe_d = \frac{u_{d,ef} L_Z}{D_{ax}}; \quad N = \frac{ka_{ef} L_Z}{u_{d,ef}}; \quad \varphi = \frac{h_d}{h_d + h_s}$$

dónde c_d y c_s son las concentraciones del trazador en las zonas dinámica y estancada, respectivamente; $u_{d,ef}$ es la velocidad efectiva (u_{int}/h_d) en la zona dinámica, h_d es el volumen de retención dinámico, ka_{ef} es el coeficiente volumétrico efectivo de transferencia de masa entre las zonas dinámicas y estancadas y h_s es la retención estática. Si el valor N es cero y la relación de volumen de retención de líquido es 1.0, entonces la Ec. (3.4) se cancela y la Ec. (3.3) se convierte en el modelo ADM, que se usa en primera instancia para tener un valor aproximado del número de Peclet.

Modelado con dinámica de fluido computacional (CFD)

Además de los modelos teóricos anteriormente señalados, actualmente el modelado numérico emplea la dinámica de fluido computacional (*Computational Fluid Dynamics*, CFD) para modelar los patrones de flujo de fluidos y contribuir a mejorar descripción del sistema y a optimizar el diseño de equipos (Ibrahim et al. 2013)(Frías-Ferrer et al. 2011). La CFD se ocupa de la solución de las ecuaciones de la mecánica de fluidos en computadoras. En el modelado numérico, inicialmente se establecen las condiciones de contorno y ecuaciones que describirán los fenómenos relevantes del flujo y que constituyen el modelo matemático. Posteriormente se escoge el método conveniente por aproximar las ecuaciones diferenciales ordinarias o parciales; entre ellos, se encuentran el método de las diferencias finitas, de los volúmenes finitos y el de los elementos finitos.

Estudios CFD en reactores electroquímicos tubulares (T-ER) (Ibrahim et al. 2013; Martínez-Delgadillo et al. 2010; M. Wang et al. 2015), en los que han considerado el uso de las mallas expandidas como electrodos para el tratamiento de aguas residuales, evidencian que el perfil de velocidad en el volumen del líquido se vuelve más plano debido al impacto y la obstrucción de las aberturas en forma de diamante de los electrodos, y que la presencia de las mallas mejoró la turbulencia y la transferencia de masa en el T-ER. En este sentido, el empleo de modelos diferenciales puede ser adecuado para comprender el patrón de flujo global (macromezclado) dentro del reactor (Rivera et al. 2010), y se puede complementar con la simulación CFD para obtener una descripción detallada en las zonas concéntricas en el T-PECR.

En este capítulo, se implementó una técnica experimental innovadora para generar curvas de DTR a través de una señal escalón en un T-PECR con electrodos concéntricos de mallas expandidas e iluminación externa. El objetivo fue validar los resultados teóricos (COMSOL

Multiphysics 5.2) del comportamiento hidrodinámico global (a la salida del reactor), los cuales se utilizaron para determinar el diseño geométrico de los distribuidores de entrada/salida y la disposición de los electrodos. Una vez validado el comportamiento global del reactor, se propone la ecuación de diseño del T-PECR basado en simulaciones de CFD del comportamiento en las tres zonas de reactor.

3.3 Metodología

3.3.1 Configuración experimental. Un nuevo T-PECR a escala de banco (ver Figura 24.a) se diseñó y construyó para realizar el estudio experimental. El T-PECR estaba compuesto por tres partes principales: (b) el distribuidor de entrada, (c) zona de reacción y (d) colector de salida. En el distribuidor de entrada (ver Figura 24 (b)) se componía de 87 orificios distribuidos radialmente en la sección transversal para canalizar el fluido que entra en la zona de reacción. La zona de reacción (ver Figura 24 (c)) contiene dos electrodos: un fotoánodo que conforma el electrodo cilíndrico externo y el cátodo que forma el electrodo cilíndrico interno. El fotoánodo consistió en una malla de titanio expandido grado 2 (Stanford advanced material-PT22-TM) recubierta con película de 2.5 %at. S,N-TiO₂ preparada por el sol-gel dip-coating, tal como se describió en la sección 2.3.1 del Capítulo 2. El cátodo consistió una malla expandida de acero inoxidable AISI/SAE 304 (Colmallas IMT-10) niquelada (Ni/SS). Antes del proceso de electrodeposición de níquel, las mallas se trataron con vidrio triturado de grano 60 con una pistola de alta presión a 80 psi, a una distancia de 30 cm y ángulo de 90 °. Posteriormente, se sonicaron primero en etanol y luego en acetona durante 20 minutos. Las condiciones de electrodeposición fueron establecidas

en estudios previos* y se compararon con un proceso comercial (Niquelados Moreno S.A.), con el fin de garantizar el niquelado de electrodos con grandes dimensiones (Ramirez Gonzalez and Sierra Gonzalez 2018).

En el colector de salida (ver Figura 24 (d)), 25 orificios están distribuidos radialmente para canalizar el fluido que sale de la zona de reacción. Tenga en cuenta que en el colector de salida hay un conducto cilíndrico vertical, que permite la salida de gases producidos (como el hidrógeno). En este colector también se ubican las conexiones eléctricas para energizar el reactor. En la Tabla 7 se muestran las dimensiones de las diferentes partes del reactor.

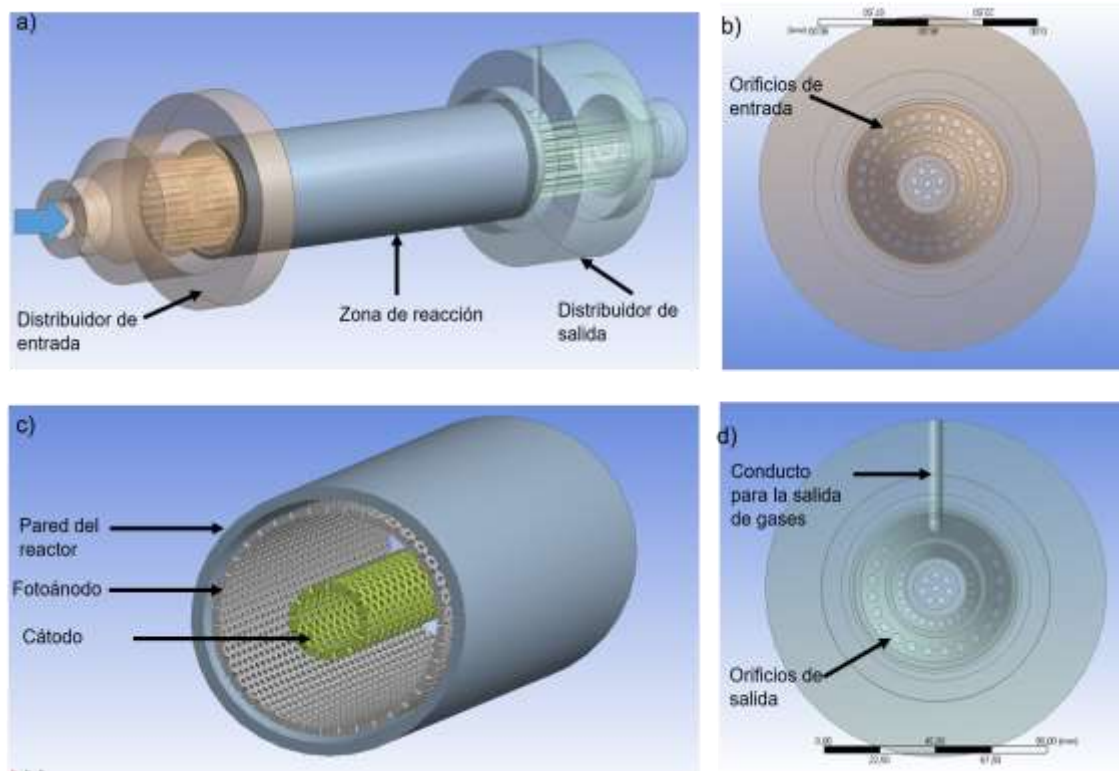


Figura 24. Reactor fotoelectroquímico y sus componentes, (a) geometría completa, (b) distribuidor de entrada, (c) zona de reacción y (d) colector de salida.

* En el marco del desarrollo de la presente tesis doctoral se evaluó las variables de electrodeposición de Ni y Ni-Mo sobre mallas de acero inoxidable (Ramirez Gonzalez and Sierra Gonzalez 2018)(Caballero Carrillo 2018).

La Figura 25 muestra un esquema del circuito de flujo empleado en las mediciones de DTR. La fase líquida estaba contenida en un reservorio de policarbonato de 0.016 m³ (tanque con agitación continua, CST), desde el cual se alimentó el líquido a la entrada (lado izquierdo) del T-PECR por medio de una bomba magnética de 1/30 hp (Little Giant, modelo 2MD-HC, con capacidad de 32 LPM y altura manométrica H de 4.5 m), con una capacidad de flujo de hasta 0.00014 m³·s⁻¹. Los flujos volumétricos se midieron mediante un rotámetro de policarbonato de área variable (Dwyer, modelo LFMB-04-A2, con ±5% de precisión). En la salida del T-PECR (lado derecho), la tubería se descarga en el CST. El circuito de flujo de líquido se construyó con una tubería de PVC de 0.5 pulgadas de diámetro; las válvulas y conectores también fueron hechos de PVC.

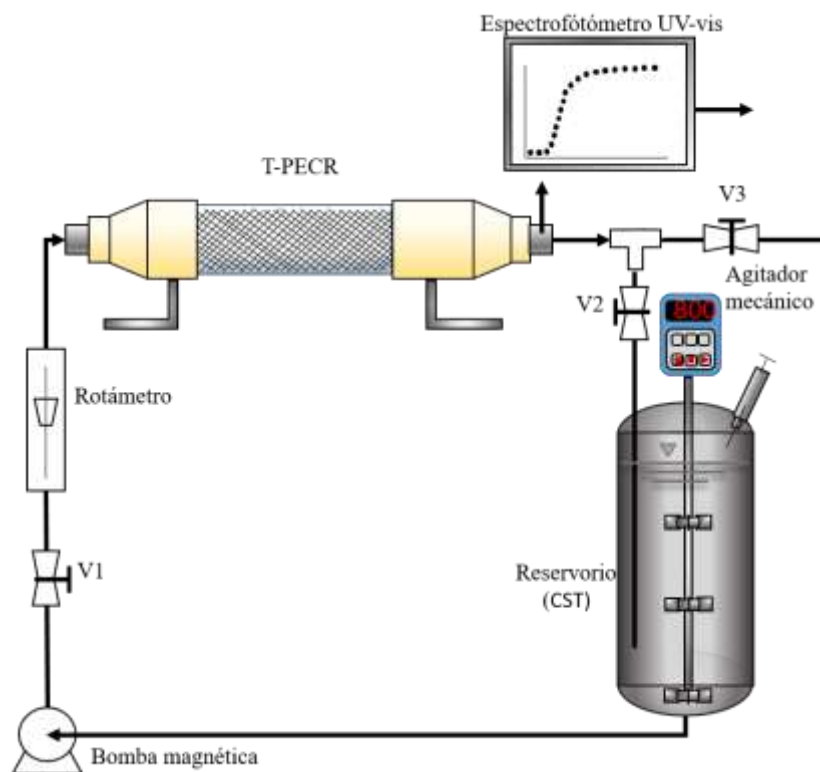


Figura 25. Esquema del reactor fotoelectroquímico y del circuito de flujo de líquido para DTR experimental.

Tabla 7.

Dimensiones del reactor foto electroquímico tubular.

| Descripción | Dimensiones |
|---------------------------------|-------------|
| Diámetro de la zona de reacción | 0.075 (m) |
| Longitud de la zona de reacción | 0.250 (m) |
| Diámetro externo del tubo | 0.092 (m) |
| Diámetro interno del tubo | 0.075 (m) |
| Longitud del tubo | 0.500 (m) |
| Diámetro externo del fotoánodo | 0.067 (m) |
| Diámetro interno del fotoánodo | 0.061 (m) |
| Longitud del fotoánodo | 0.250 (m) |
| Diámetro interno del cátodo | 0.018 (m) |
| Diámetro externo del cátodo | 0.024 (m) |
| Longitud del cátodo | 0.250 (m) |

3.3.2 Experimentos de distribución del tiempo de residencia (DTR). La determinación experimental de la DTR, se realizó con la técnica estímulo-respuesta con trazador. Los estímulos o perturbaciones comúnmente empleados para la inyección del trazador son tipo pulso y escalón, ya que son los más fáciles de interpretar. La entrada de pulso consiste en la inyección repentina de una cantidad relativamente pequeña de trazador en la tubería de alimentación al reactor con flujo en un estado estable. En la entrada tipo escalón convencionalmente se emplean dos equipos de alimentación sincronizados para que en un tiempo determinado la concentración de trazador que ingresa al reactor cambia desde un estado estable a otro diferente.

En el presente trabajo, se implementó una técnica experimental innovadora para generar curvas de DTR a través de una señal escalón. La técnica es una combinación experimental de la entrada tipo pulso y escalón, consiste en inyectar un pulso de trazador el CST (equipado con un agitador mecánico para mezclar instantáneamente el trazador) generando una señal escalón sin perturbar la estabilidad del sistema y evitando emplear equipos adicionales.

El procedimiento para obtener una señal escalón se puede describir de la siguiente manera: una vez que el sistema de recirculación alcanzó el estado estable (después de 10 minutos de operación continua), 20.0 mL de una solución de negro de eriocromo T, empleado como trazador, con una concentración de 988.32 ppm se inyectó ($D_M = 3.23 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (Armstrong, Menges, and Han 1988)) en el CST, equipado con un sistema de agitación (un agitador de revolución variable y eje con tres hélices), la inyección instantánea del trazador en el tanque de recirculación se homogeneizó completamente en menos de 2 segundos a 800 rpm, dando como resultado una señal escalón. Inmediatamente después de la inyección del trazador, la válvula V2 se cerró y la válvula V3 se abrió, evitando la recirculación del trazador al CST. En el conducto de salida del T-PECR, las muestras de líquido se midieron en línea con un espectrofotómetro UV-Vis (Thermo Scientific Genesys 10S, longitud de onda de absorción a 590 nm) equipado con una celda de flujo UV-Vis; el software del equipo registró datos cada 5 segundos. En esta configuración experimental, tres factores fueron importantes para obtener una señal de escalón perfecta: a) un buen sistema de agitación b) una longitud mínima de la tubería de recirculación y; c) un volumen suficiente de la CST para evitar que un nivel bajo del tanque de succión afecte la bomba.

Los flujos volumétricos (Q) empleados fueron 0.37, 0.5, 0.75, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ correspondientes a las velocidades superficiales $u_{\text{sup}} = 0.0125, 0.0164, 0.0249, 0.0329, 0.0658, 0.0987$ y $0.1316 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, respectivamente. Finalmente, $u_{\text{sup}} = Q/A_t$ donde A es el área transversal en la entrada del reactor.

3.4 Análisis Teórico

3.4.1 Descripción de la curva DTR con modelos de diferenciales de dispersión. Se utilizaron los modelos de dispersión axial (ADM, ecuación 3.1) y el modelo de flujo pistón con dispersión axial e intercambio de materia entre zonas dinámicas y estancadas (PDEM, ecuaciones 3.3-3.5), con el fin de aproximar el comportamiento experimental de la curva DTR y caracterizar el patrón de flujo global dentro del T-PECR a través del coeficiente de dispersión axial, D_{ax} , la relación de volúmenes de retención de líquido (*hold-up*, φ) y la intensidad de transferencia de masa entre las zonas de alta y baja velocidad, N , usando condiciones de frontera “cerrado-cerrado” Figura 26.

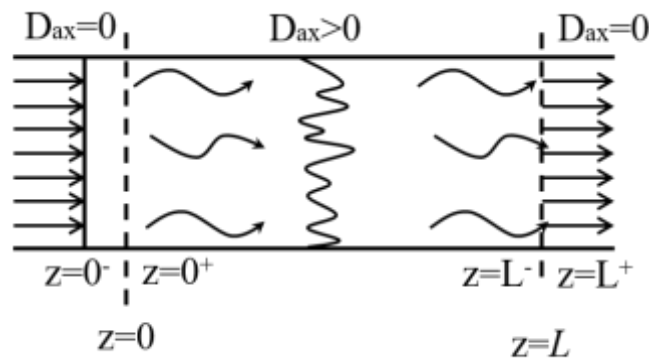


Figura 26. Condiciones de frontera “cerrado-cerrado”

En el caso de recipientes “cerrado-cerrado”, se asume que no hay dispersión ni variación radial en la concentración, ya sea corriente arriba (cerrado) o corriente abajo (cerrado) de la zona de reacción. En la Figura 26 las fluctuaciones de concentración a causa de la dispersión se superponen al perfil de velocidad de flujo tapón. En este sentido, para un recipiente “cerrado-cerrado”, tenemos flujo tapón (sin dispersión) en el punto inmediato izquierdo de la línea de

entrada ($z=0^-$) (cerrado) y en el punto inmediato a la salida $z=L$ ($z=L^+$). Sin embargo entre $z=0^+$ y $z=L^-$, existe dispersión y reacción. Las condiciones de frontera para el para el modelo ADM (ecuación 3.1), son

$$\begin{aligned} Z=0; \quad C &= 1 + \frac{1}{Pe} \frac{\partial C(0^+, \theta)}{\partial Z}; \\ z=L_z; \quad \frac{\partial C(L_z^-, \theta)}{\partial Z} &= 0 \end{aligned} \tag{3.6}$$

Mientras que a condición inicial antes de que el trazador sea inyectado al reactor es:

$$\theta = 0; C(Z, \theta) = 0 \tag{3.7}$$

Por su parte, las condiciones de frontera son para el modelo PDE descrito en por las ecuaciones 3.3-3.5 son:

$$\begin{aligned} Z=0, \quad C_d &= 1 + \frac{1}{Pe_d} \frac{\partial C_d(0^+, \theta)}{\partial Z}; \quad Z=L_z, \quad \frac{\partial C_d(L^-, \theta)}{\partial Z} = 0 \\ \theta &= 0, \quad C_d(Z, \theta) = C_s(Z, \theta) = 0 \end{aligned} \tag{3.8}$$

La deducción de las condiciones de frontera adimensionales se describe en el Anexo E.

La solución numérica del conjunto de ecuaciones que componen el los modelos adimensionales AMD (ecuación 3.1) y PDE (ecuaciones 3.3-3.5) se realizó en el software FlexPDE, versión 6.36s. Este software comercial se utiliza para resolver ecuaciones diferenciales parciales mediante el método de elementos finitos. Se probaron diferentes pasos y tamaños de malla en el software hasta que la respuesta del modelo no dependiera de los pasos. Para obtener soluciones numéricas del modelo, fue necesario conocer la relación de volumen de retención de líquido ($h_\varphi = h_d/h_d + h_s$), el coeficiente de dispersión axial (D_{ax}) o el número de Peclet (Pe) y el número de unidades de transferencia de masa (N); estos parámetros se obtuvieron siguiendo la metodología propuesta por Rivera *et al.* (Rivera et al. 2010) que se explica a continuación.

El valor del número de Pe o D_{ax} , se calculó a partir de la varianza adimensional de la curva de DTR, por medio de la siguiente ecuación:

$$\sigma_{\theta}^2 = \frac{\sigma_t^2}{\bar{t}^2} = 2\left(\frac{D_{ax}}{u_{ef}L_Z}\right) - 2\left(\frac{D_{ax}}{u_{ef}L_Z}\right)^2 \left[1 - \exp\left(-\frac{u_{ef}L_Z}{D_{ax}}\right)\right] \quad (3.9)$$

Subsecuentemente, este primer valor estimado de D_{ax} se introdujo en la ecuación 3.1 correspondiente al modelo AMD. La respuesta predicha por el modelo AMD se comparó con la respuesta experimental normalizada a la salida, y el valor de D_{ax} se varió hasta que se minimizó la función de error (S en la ecuación 3.10). Una vez que se obtuvo el mejor valor de D_{ax} , se usó en el modelo PDE.

$$S = \sqrt{\frac{\sum_i^n \left(\frac{c_{i,exp} - c_{i,cal}}{c_{i,exp}}\right)^2}{n}} \quad (3.10)$$

donde S es la función de error de mínimos cuadrados, $c_{i,exp}$ es la concentración experimental obtenida por medio de la curva DTR, y $c_{i,cal}$ es la concentración calculada por medio de la ecuación 3.1. Los valores de concentración deben ser adimensional.

La relación de los volúmenes de retención de líquido, φ , se aproximó en primera instancia a partir de la ecuación 3.11, posteriormente este parámetro se ajustó con el modelo PDE, estableciendo un valor de N igual a cero.

$$\varphi = \left(\frac{t_p}{t_{av}}\right) \quad (3.11)$$

En la ecuación 3.11, t_p representa el tiempo en el que aparece el máximo pico de concentración de la curva de DTR, y t_{av} es el tiempo de residencia promedio. Para obtener el valor del parámetro N , fue necesario calcular el coeficiente de transferencia de masa, ka_{ef} entre la zona dinámica y la estancada, mediante la ecuación 3.12.

$$k_L a_{ef} = \frac{2(1-\varphi)}{\sigma_{\theta}^2 t_{av}} \quad (3.12)$$

Una vez que se calculó el coeficiente de transferencia de masa líquida, el primer valor estimado de N se obtuvo de la ecuación 3.5. Este valor y los mejores valores para el D_{ax} y φ se introdujeron en la ecuación 3.3 y 3.4 del modelo PDE. . La respuesta predicha por el modelo PDE se comparó con la respuesta experimental normalizada a la salida. El valor de N se varió hasta que se minimizó la función de error al cuadrado mínimo (S en la ecuación 3.10).

Es importante mencionar que si bien la metodología anteriormente descrita fue desarrollada al emplear una señal tipo pulso, también se puede emplear cuando realiza una señal tipo escalón, ya que la curva de respuesta $F(t) = \frac{c_i(t)}{c_{0,s}}$ se puede transformar en una curva gaussiana por medio de

la primera derivada con respecto al tiempo (Ecuación 3.13).

$$\frac{dF(t)}{dt}_{Escalón} = \frac{d}{dt} \left(\frac{c_d(t)}{C_{o,s}} \right) = E(t)_{pulso} \quad (3.13)$$

3.4.2 Dinámica de fluidos computacional (CFD) utilizando Comsol Multiphysics. Las estrategias computacionales utilizadas en los estudios: a) el diseño geométrico del T-PECR (distribuidores de entrada y salida, la distancia de los electrodos, mallas expandidas, dentro del reactor) y b) la hidrodinámica en estado estable (regímenes laminar y turbulento) se describirá en las siguientes secciones.

3.4.2.1 Diseño geométrico del reactor fotoelectroquímico tubular. El diseño geométrico del T-PECR en presencia de mallas expandidas como electrodos se estableció a través de un estudio de simulación de la hidrodinámica en regímenes laminares y turbulentos (Navier-Stokes, NS, y

ecuaciones de Navier-Stokes con promedios de Reynolds empleando el modelo de turbulencia de bajo Reynolds, RANS-LRN, respectivamente) en estado estable. Para ayudar en la convergencia del mallado en el estudio hidrodinámico (regímenes laminar y turbulento), se implementó la siguiente estrategia:

a) La geometría de todo el reactor se dividió por la mitad, manteniendo la condición de simetría. Posteriormente, se generaron tres dominios diferentes para estudiar cada zona del reactor: la zona I delimitada por la malla del cátodo, la Zona II entre las mallas del cátodo y el fotoánodo, y la zona III entre la malla del fotoánodo y la pared del reactor (ver Figura 25).

b) Al principio se usó una "malla controlada por la física" con un tamaño de elementos "extremadamente tosco" para todo el dominio del T-PECR.

c) Posteriormente, se utilizó una "malla controlada por el usuario" para modificar la configuración de malla predeterminada. El tamaño de los elementos de la malla disminuyó a más finos, especialmente cerca de paredes sólidas y de electrodos. Finalmente, se incrementó el número de mallas de capa límite (tres capas para flujo laminar y seis capas para flujo turbulento). Se probaron diferentes tamaños de elementos para la malla en el software hasta que la respuesta del modelo no dependía del tamaño del elemento. La validación del mallado se incluyó en el Anexo F.

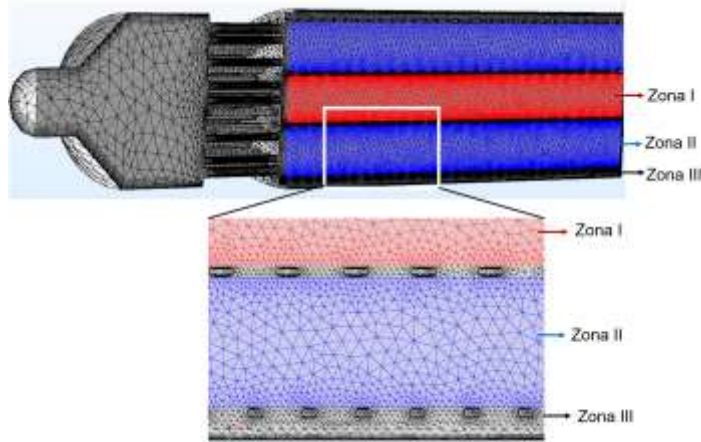


Figura 27. Mallado generado en COMSOL para la geometría T-PECR: Zona I delimitada por la malla del cátodo, la Zona II entre las mallas del cátodo y el fotoánodo, y la zona III entre la malla del fotoánodo y la pared del reactor.

La geometría final de los distribuidores cumplió con tres restricciones: (a) los elementos fluidos al inicio y al final de la zona de reacción son iguales y satisfacen las condiciones de contorno de "recipiente cerrado-cerrado" (tipo Danckwerts); (b) minimizar las zonas de alta y baja velocidad dentro de la zona de reacción y (c) lograr un flujo completamente desarrollado. La Tabla 7 muestra las dimensiones finales del T-PECR, las figuras 23 (b) y 3.1 (d) muestran la geometría de los distribuidores de entrada y salida, respectivamente, encontradas después de probar varias disposiciones de conductos para minimizar los efectos de entrada/salida.

3.4.2.2 Modelo hidrodinámico. En orden de describir la hidrodinámica dentro del T-PECR en el régimen turbulento, se resolvieron las ecuaciones de Navier-Stokes con promedios de Reynolds (RANS) empleando modelos de turbulencia para bajos números de Reynolds (LRN) (Ec. (3.14)) en el estado estacionario acoplada a la ecuación de continuidad para fluido incompresible (Ec. (3.15)):

$$\rho \mathbf{U} \cdot \nabla \mathbf{U} + \nabla(\overline{\rho \mathbf{u}' \otimes \mathbf{u}'}) = \nabla P + \nabla \cdot \mu_T (\nabla \mathbf{U} + (\nabla \mathbf{U})^T) + F \quad (3.14)$$

$$\rho \nabla \cdot \mathbf{U} = 0 \quad (3.15)$$

donde \mathbf{U} es el campo de velocidad promedio, P es la presión, μ_T es la viscosidad dinámica, también conocida como viscosidad turbulenta, ρ es la densidad de fluido y $\nabla(\overline{\rho \mathbf{u}' \otimes \mathbf{u}'})$ es el producto tensorial, que representa el transporte de cantidad de movimiento asociado a fluctuaciones turbulentas. La expresión utilizada para determinar la viscosidad turbulenta es:

$$\mu_T = \rho C_\mu \frac{k^2}{\varepsilon} \quad (3.16)$$

donde C_μ es una constante del modelo, k es la energía cinética turbulenta y ε es la tasa de disipación de la energía de turbulencia. Las constantes k y ε son variables dependientes involucradas en dos ecuaciones de transporte adicionales en el modelo RANS-LRN. Es importante tener en cuenta que, a diferencia del modelo k - ε estándar, el modelo LRN introduce funciones de amortiguación para describir el campo de velocidad cerca de las paredes (Abe, Kondoh, and Nagano 1994). Las ecuaciones completas del modelo pueden consultarse en (Wilcox 1998).

Las condiciones de contorno empleadas para resolver las RANS-LRN fueron:

En la entrada (entrada de velocidad constante):

$$\mathbf{U} = U_0 \cdot \mathbf{n}, \quad k = \frac{3}{2} (U_0 I_T)^2, \quad \varepsilon = C_\mu^{3/4} \frac{\kappa^{3/2}}{L_T} \quad (3.17)$$

donde U_0 es la velocidad promedio inicial en la entrada del reactor, que se calculó teniendo en cuenta el área transversal del tubo que alimenta el flujo de líquido, \mathbf{n} es el vector unitario normal. Para el modelo LRN empleado en este trabajo, la aproximación para los valores de entrada de k_0 y ε_0 se obtienen a partir de la intensidad turbulenta I_T , y la escala de longitud turbulenta L_T .

En las paredes (no deslizamiento): Dado que en la pared del reactor la velocidad disminuye a cero, las condiciones de los límites de la pared en las celdas adyacentes a una pared sólida son:

$$\mathbf{U} = 0, \quad \kappa = 0, \quad \varepsilon = \lim_{l_w \rightarrow 0} \frac{2\mu\kappa}{\rho(l_w)^2} \quad (3.18)$$

Donde la variable l_w es la distancia de la pared.

En la salida del reactor (no hay gradiente de fuerzas externas):

$$\begin{aligned} [-\nabla P + \nabla \cdot (\mu + \mu_T)(\nabla \mathbf{u} + \nabla \mathbf{u}^T) + \rho \mathbf{g}] \cdot \mathbf{n} = 0, \quad P = 0 \\ \nabla \kappa \cdot \mathbf{n} = 0, \quad \nabla \varepsilon \cdot \mathbf{n} = 0 \end{aligned} \quad (3.19)$$

El modelo RANS-LRN en estado estable se usó para el régimen de flujo turbulento y NS se usó para el régimen de flujo laminar.

3.4.2.3 Simulación de la curva experimental de DTR en régimen laminar y turbulento. Las curvas experimentales de DTR obtenidas con la nueva técnica experimental aquí propuesta (señal escalón) también se emularon en COMSOL Multiphysics 5.2, a través de la hidrodinámica y el transporte de masas, tanto en regímenes laminar como turbulento.

Para describir la hidrodinámica dentro del T-PECR en el régimen turbulento, se resolvieron los RANS-LRN en estado estable junto con la ecuación de continuidad para un fluido incompresible. Para describir el transporte de masa dentro del T-PECR, se resolvió el modelo de convección-difusión (Ec. (3.20) en estado transitorio, para regímenes laminar y turbulento.

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \nabla \cdot (D_i + D_{i,T}) \nabla c_i - \mathbf{U} \cdot \nabla c_i \quad (3.20)$$

$$c_i = \tilde{c}_i + c_i'$$

donde \mathbf{U} es el campo de velocidad promedio (determinado a partir de la Ec. 3.14 del modelo hidrodinámico), c_i el campo de concentración promedio, D_i es el coeficiente de difusión molecular y $D_{i,T}$ es la difusividad eddy o difusividad turbulenta. La difusividad de Eddy se puede determinar considerando una analogía entre los fenómenos de transporte. Asumiendo que las difusividades de Eddy para el calor y la masa son iguales ($\alpha_T = D_{i,T}$), por lo que los números de turbulencia adimensionales Prandtl, Pr_T , y Schmidt, Sc_T también son iguales, el siguiente modelo de Kays-Crawford para la transferencia de calor turbulento se puede usar en términos de Sc_T (Rivero et al. 2012).

$$Sc_T = \left(\frac{1}{2Sc_{T\infty}} + \frac{0.3}{\sqrt{Sc_{T\infty}}} \frac{\mu_T}{\rho D_i} - \left(0.3 \frac{\mu_T}{\rho D_i} \right) \left(1 - \exp \left(- \frac{\rho D_i}{0.3 \mu_T \sqrt{Sc_{T\infty}}} \right) \right) \right)^{-1} \quad (3.21)$$

Donde $Sc_{T\infty} = 0.85$

Las condiciones límites e iniciales empleadas para resolver la Ec. (3.20) fueron:

(a) Condición inicial:

$$c_i = 0 \quad t \leq 0 \quad (3.22)$$

Donde la c_i es la concentración de trazador.

(b) En la entrada del reactor (señal de escalón en la entrada):

$$c_i = c_0 \quad t > 0 \quad -\mathbf{n} \cdot \mathbf{N}_0 = U_0 c_0 \quad (3.23)$$

Donde \mathbf{n} es el vector unitario normal, N_0 es el flujo másico a la entrada del reactor. U_0 es la velocidad media y c_0 es la concentración inicial de trazador.

(c) En las paredes (paredes impermeables):

$$-\mathbf{n} \cdot \mathbf{N}_i = 0 \quad (3.24)$$

(d) En la salida del reactor (no hay flujo de masa difusivo):

$$\underbrace{\nabla \cdot (D_i + D_{i,T}) \nabla c_i = 0}_{\text{Régimen turbulento}} \quad \text{or} \quad \underbrace{\nabla \cdot (D_i) \nabla c_i = 0}_{\text{Régimen laminar}} \quad (3.25)$$

Una vez que se obtuvo la concentración del trazador como función del tiempo para la salida del reactor, la concentración promedio se determinó a través de la integral de la sección transversal del tubo (condición de límite de salida), la cual corresponde a las curvas de respuesta (curva S) para la entrada tipo escalón introducida a la entrada del T-PECR. El siguiente paso fue encontrar la función acumulativa adimensional, $F(t)$, de las curvas de respuesta (Ec. 3.26).

$$F(t) = \frac{c_i(t)}{c_{0,S}} \Big|_{Z=L_z} \quad (3.26)$$

donde $c_{0,S}$ es la concentración máxima del trazador en la salida del reactor en estado estable.

Las ecuaciones hidrodinámicas (regímenes laminares y turbulentos) y transporte de masa (ecuación convección-difusión) se resolvieron en 3D utilizando el software Comsol Multiphysics 5.2, en una computadora Qosmio X75-A equipada con un procesador de cuatro núcleos Intel® Core i7, Windows® 10 Home 64 bits, 16 GB, 2,4 GHz RAM y NVIDIA® GeForce® GTX 770M 12GB tarjeta de video. La malla computacional del dominio consistió en 354,398 elementos de celda, 146,078 elementos de contorno y 48,396 elementos de borde; el solver utilizado fue MUMPS.

3.5 Resultados

3.5.1 Comportamiento hidrodinámico del T-PECR. La Figura 28 muestra los perfiles de velocidad en estado estable en función de los flujos volumétricos, cada uno obtenido a 0.14m desde el comienzo de la zona de reacción.

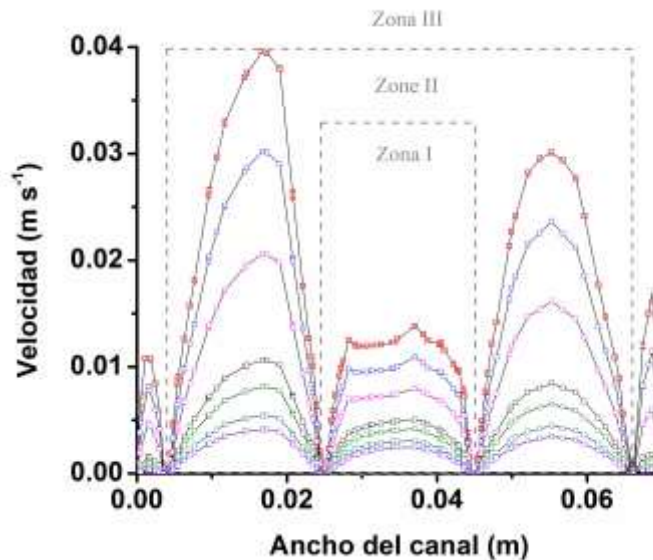


Figura 28. Perfiles de velocidad para diferentes flujos volumétricos: (●) 4.0 L, (●) 3.0, (●) 2.0, (●) 1.0, (●) 0.73, (●) 0.5, (●) 0.37 L·min⁻¹, los perfiles fueron tomados a 0.14 m de la entrada de la zona de reacción.

La Figura 28 muestra la formación de un flujo concéntrico-anular a lo largo del T-PECR conformado por: el flujo central dentro de la malla catódica (zona I) rodeada por dos capas de flujo anular, un flujo anular intermedio entre el cátodo y el fotoánodo (zona II), y flujo anular externo (baja velocidad) entre el fotoánodo y la pared del reactor (zona III).

El flujo central de la zona I, mostró una velocidad intermedia; el flujo anular de la zona II, mostró la mayor velocidad; y el flujo anular externo en la zona III, para flujos volumétricos líquidos de 0.5 a 1.0 LPM muestra la velocidad más baja (hasta dos órdenes de magnitud más baja con respecto a la zona II), mientras que para flujos volumétricos líquidos de 2.0 a 4.0 LPM muestra una velocidad más alta que en la zona I. En cada zona, se obtuvo un perfil de velocidad parabólico y, a medida que aumenta el flujo volumétrico aumenta la de velocidad en cada zona. Por otro lado, las velocidades máximas en el lado izquierdo de la zona II son mayores con respecto a las del lado derecho (ver Figura 28) y están más cerca de la pared del cátodo (cilindro

interno). Esta asimetría en el perfil de velocidad se debe al diferencial de presión ocasionado por la obstrucción (conducto cilíndrico para la desgasificación y la inserción del conector eléctrico) en el colector de salida, lo que genera que el colector de salida tenga menos orificios con respecto a los orificios del distribuidor de entrada. Esta configuración en el colector de salida (ver Figura 28(d)) causa una ruta preferencial de los elementos fluidos a través de los orificios que están más cerca del centro del reactor, distorsionando el perfil parabólico. Por su parte, la falta de orificios de salida al final de la Zona III ocasiona recirculación y estancamiento del fluido tal como se observa en la Figura 29. No se ubicaron orificios de salida en la zona III debido a que se debía garantizar una distancia mínima entre la pared del reactor y el fotoánodo.

En la Figura 28 también es posible observar que a flujos volumétricos más altos (por encima de $1.0 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$), los perfiles parabólicos comienzan a distorsionarse debido a un aumento de las interacciones entre los elementos fluidos y la superficie de los electrodos de malla; un comportamiento similar se informó en (J. Wang et al. 2015) para un reactor tubular electroquímico. Además, este comportamiento indica un cambio en el régimen de flujo laminar a turbulento (transición). Este comportamiento se puede confirmar en la Figura 29, que muestra los resultados hidrodinámicos obtenidos con Comsol Multiphysics para los flujos de líquidos de $1.0 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ y $4.0 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$.

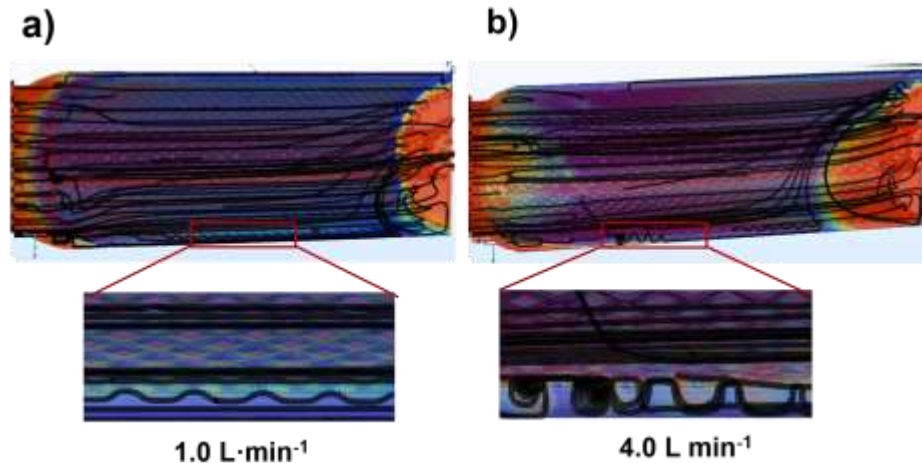


Figura 29. Líneas de corriente en la zona de reacción del T-PECR para dos flujos volumétricos de líquido ($L \cdot \text{min}^{-1}$): (a) 1.0 y (b) 4.0.

A un caudal de $1.0 L \cdot \text{min}^{-1}$ (Figura 29 (a)) las líneas de flujo alrededor de las aberturas en forma de diamante de las mallas (por ejemplo, en la malla del fotoánodo) no pasan a través de las aberturas, por lo tanto, para el régimen laminar, el flujo central (dentro del cátodo, Zona I) es totalmente independiente del flujo anular (entre el cátodo y el fotoánodo, Zona II) y la zona estancada abarca toda capa externa (Zona III). Por otro lado, a un caudal de líquido de $4.0 L \cdot \text{min}^{-1}$ (Figura 29 (b)) se puede observar que las mallas de los electrodos inducen la rotación de elementos fluidos y se forman pequeños remolinos. Este movimiento provoca un flujo entrecruzado a través de las aberturas en forma de diamante de los electrodos que genera la mezcla de los flujos del núcleo y el anular, y la reducción de la zona estancada, favoreciendo la transferencia de masa.

La Figura 30 muestra los perfiles de velocidad en función del ancho del canal a diferentes distancias a lo largo del canal (cada 0.015 m comenzando en la zona de reacción) y dos flujos volumétricos de líquidos (1.0 y $4.0 L \cdot \text{min}^{-1}$).

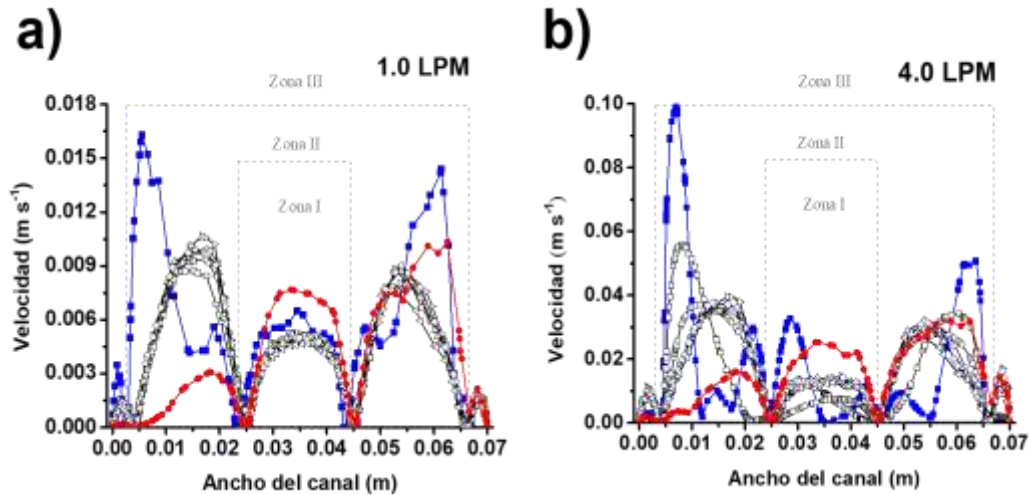


Figura 30. Perfiles de velocidad de los flujos volumétricos de 1.0 y 4.0 L·min⁻¹ obtenidos a diferentes distancias a lo largo de la zona de reacción (m): (■) 0.02, (□) 0.035, (○) 0.071, (△) 0.10, (▷) 0.14, (◇) 0.178, (◁) 0.210, (●) 0.250.

La Figura 30 (a) muestra el comportamiento del perfil de velocidad para un flujo volumétrico de 1.0 L·min⁻¹ y se puede ver que a 0.02 m y a 0.25 m los perfiles de velocidad están distorsionados significativamente debido a los efectos de borde de los distribuidores de entrada y salida, respectivamente. Entre estas distancias, los perfiles de velocidad dentro del cátodo (zona I) están completamente desarrollados y se obtienen perfiles parabólicos simétricos, mientras que para las zonas II y III, el perfil de velocidad está casi completamente desarrollado. Por otro lado, utilizando un flujo volumétrico de 4.0 L·min⁻¹ (Figura 30 (b)) se puede ver que a 0.02 m el perfil de velocidad está distorsionado, no solo por los efectos de entrada sino también por un incremento en las interacciones entre los elementos fluidos y las paredes de los electrodos de malla. Estas distorsiones permanecen hasta 0.035 m, después de esta distancia, se alcanzan los perfiles de velocidad casi completamente desarrollados. El perfil de velocidad en la zona I ahora es más plano y las magnitudes en las tres zonas son más altas que las obtenidas en la Figura 30 (a), este es un comportamiento característico de un flujo turbulento.

3.5.2 Predicción en COMSOL de las curvas experimentales de DTR obtenidas con señal

escalón En la Figura 31 se muestran las curvas de DTR experimentales obtenidas con una señal escalón empleando la técnica experimental propuesta en este trabajo y la predicción que se hace en COMSOL Multiphysics 5.2 para los flujos volumétricos de 0.37 a 4.0 L·min⁻¹.

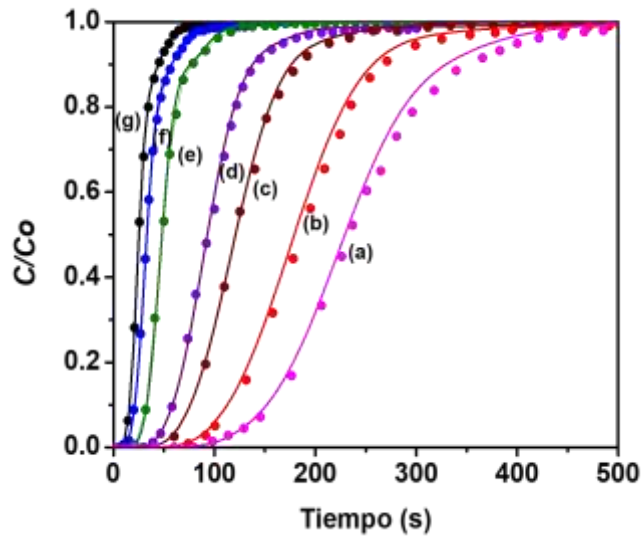


Figura 31. Curva de respuesta normalizada de la señal escalón: experimental (●) y simulada (—), para los flujos volumétricos del líquido: (a) 0.37, (b) 0.5, (c) 0.75, (d) 1.0, (e) 2.0, (f) 3.0 y (g) 4.0 L·min⁻¹.

En la Figura 31, se puede observar que a medida que aumenta el flujo de líquido, la *curva-F(t)* tiende a tomar la forma de flujo pistón (señal escalón perfecta), lo que indica que la presencia de los electrodos de malla metálica promueve la turbulencia local del electrolito (ver Figura 29) y este efecto provoca una disminución en el grosor de la capa límite. En consecuencia, esto conduce a la mejora de la fuerza de convección y a la mejora del rendimiento de transferencia de masa. Para flujos volumétricos bajos (<1.0 L·min⁻¹) las *curvas-F(t)* mostraron una forma S indicando un movimiento arbitrario del fluido.

En la Figura 29 también es posible observar que a flujos de líquido mayores de $0.5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ la simulación en COMSOL Multiphysics 5.2 están en concordancia con las curvas experimentales de DTR. Mientras tanto, a bajos flujos de líquido (0.37 a $0.5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$) se obtuvieron mayores desviaciones entre los estudios experimentales y de simulación. Este comportamiento se debe a que a bajos flujos de líquido, el tiempo de retardo de los elementos fluidos en la tubería de recirculación con respecto al tiempo de mezcla del trazador en la CST es muy grande, lo que afecta la generación de una señal de paso ideal.

La Figura 32 muestran la respuesta acumulativa adimensional para las curvas de DTR empleando la señal escalón y las predicciones logradas con COMSOL Multiphysics 5.2, ADM y PDEM para los flujos volumétricos de 0.37 a $4.0 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. El eje y representa la función acumulativa adimensional $F(t)$, y el eje x representa el tiempo adimensional, Θ .

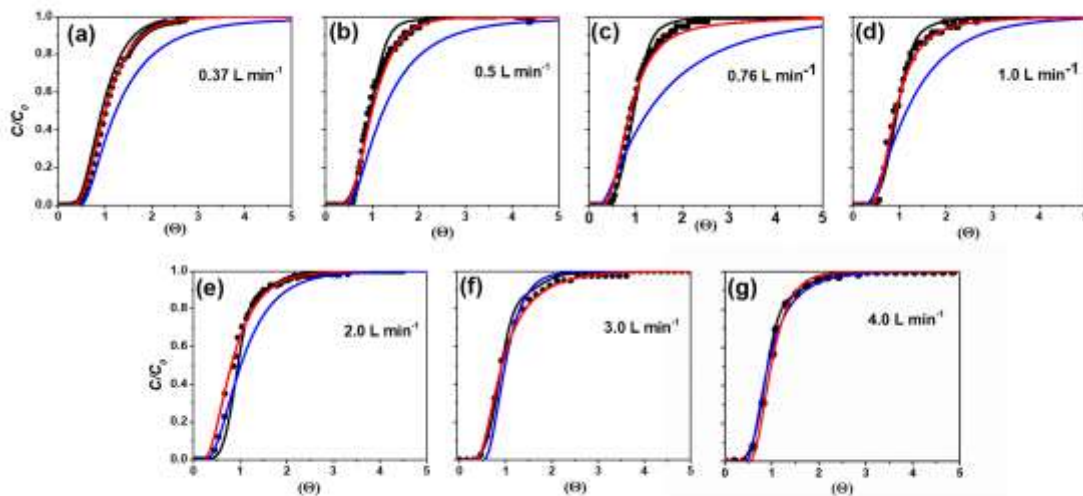


Figura 32. Curvas $F(t)$ (función acumulativa adimensional) a la salida del reactor debido a una entrada de señal escalonada: experimental (\bullet), Comsol Multiphysics 5.2 ($-$), PDEM ($-$) y ADM ($-$). Los flujos volumétricos de líquido en $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ fueron: (a) 0.37 , (b) 0.5 , (c) 0.75 , (d) 1.0 , (e) 2.0 , (f) 3.0 y (g) 4.0 .

En la Figura 32, las aproximaciones obtenidas con el ADM no son apropiadas para describir datos experimentales de 0.37 a 2.0 L·min⁻¹, mientras que a flujos de líquido más altos (3.0 a 4.0 L·min⁻¹) las predicciones de ADM están en buena concordancia con el Curvas experimentales de DTR.

Por otro lado, las aproximaciones con el PDEM y el CFD (Comsol Multiphysics) son apropiadas para describir datos experimentales de 0.5 a 4.0 L·min⁻¹; lo que indica que el patrón de flujo de líquido presenta zonas de alta y baja velocidad con intercambio de masa entre ellas. Por lo tanto, la metodología implementada en el presente trabajo para estudiar el patrón de flujo con generando una señal escalón, así como la validación del transporte de masa e hidrodinámico con modelado computacional es adecuada para números de Re superiores a 161 (<0.5 L·min⁻¹). Sin embargo, las desviaciones observadas en flujos de líquidos bajos pueden eliminarse si se reduce la longitud de la tubería de recirculación.

Es importante destacar que la metodología experimental empleada en este trabajo para obtener la señal escalón no requiere un sistema de control excesivo en comparación con otros trabajos (Boškovi´boškovi´c and Loebbecke 2008). Esta es una estrategia fácil de implementar y altamente reproducible. Además, esta metodología experimental combinada con curvas teóricas de DTR puede ser una buena alternativa para el diseño y escalado de reactores.

La Tabla 8 resume los valores de los parámetros obtenidos mediante el ajuste de los modelos ADM y PDE a las curvas experimentales DTR para todos los flujos volumétricos evaluados.

Tabla 8.

Resumen de los valores de los parámetros ajustados con los modelos ADM y PDE para describir el comportamiento global del reactor tubular fotoelectroquímico (T-PECR).

| Q (LPM) | u_{int} ($m \cdot s^{-1}$) | Re^* | $10^4 D_{ax}$ ($m^2 \cdot s^{-1}$) | ϕ | N | $(D_{ax}/u_{int} L_z)$ Global |
|-----------|--------------------------------|--------|--------------------------------------|--------|-------|----------------------------------|
| 0.37 | 0.00155 | 133 | 4.058 | 0,752 | 0.407 | 0.065 |
| 0.50 | 0.00188 | 161 | 3.974 | 0,804 | 0.391 | 0.050 |
| 0.75 | 0.00314 | 270 | 3.678 | 0,810 | 0.374 | 0.030 |
| 1.0 | 0.00419 | 360 | 3.587 | 0,815 | 0.365 | 0.020 |
| 2.0 | 0.00838 | 719 | 3.107 | 0,820 | 0.352 | 0.009 |
| 3.0 | 0.01257 | 1078 | 2.894 | 0,830 | 0.305 | 0.006 |
| 4.0 | 0.01676 | 1438 | 2.715 | 0.850 | 0.195 | 0.004 |

$Re^* = 2R(1 - \lambda)u_{int}\rho / \mu$ Donde λ es la relación de diámetros del electrodo (d_{catode}/d_{anode}).

En la Tabla 8 se observó que a medida que aumenta el flujo volumétrico, el coeficiente de dispersión axial (D_{ax}) disminuye, mientras que el volumen de retención de líquido aumenta (ϕ) aumenta, lo que indica que el patrón de flujo tiende a un flujo pistón (flujo ideal) y la zona anular externa (entre el fotoánodo y la pared del reactor) comienza a moverse a una cierta velocidad. Este comportamiento fue confirmado por los perfiles de velocidad en la Figura 30 (b), donde se observó que a $4.0 L \cdot min^{-1}$ se obtuvo un mayor magnitud de velocidad en la zona III en comparación con un flujo de líquido de $1.0 L \cdot min^{-1}$ (Rivera et al. 2010) (Cruz-Díaz et al. 2014).

En orden de cuantificar las desviaciones del patrón de flujo ideal (flujo pistón) en el T-PECR, en la última columna de la Tabla 8 se reporta el número de dispersión o el número inverso de Peclet* ($1/Pe_r = D_{ax}/u_{int}L_z$). Se puede observar que para el régimen laminar (0.37 a $1.0 L \cdot min^{-1}$) el

* Pe_r se conoce como número de Peclet del reactor y emplea la longitud del reactor, L_z , como logitud característica, de modo que $Pe_r = u_{int}L_z / D_{ax}$. El número del reactor, Pe_r , para la dispersión de masa a menudo se denomina número de Bodenstein (Bo). El número de Bodenstein (Bo) es un parámetro adimensional en la ingeniería de reacción química, que describe la proporción de la cantidad de sustancia introducida por convección a la introducida por difusión. Por lo tanto, caracteriza el grado de mezclado en un sistema y permite afirmaciones sobre si se mezclan elementos de volumen dentro de un reactor químico debido a las corrientes prevalentes. Se define como la relación

T-PECR tiene una alta dispersión ($D_{ax}/u_{int}L_z > 0.01$), mientras que para flujo volumétrico mayores que $1.0 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ el grado de dispersión es bajo ($D_{ax}/u_{int}L_z < 0.01$). Esto confirma que a medida que aumenta el flujo volumétrico, el T-PECR tiende a un comportamiento de flujo de pistón.

Por otra parte, N disminuye a medida que aumenta la tasa de flujo volumétrico (Tabla 8), lo que indica que a altos flujos volumétricos, en donde la transferencia de masa tiene lugar mediante un cambio en la dirección del flujo rotativo, ruptura, coalescencia, difusión turbulenta, etc., se facilita el transporte de masa entre la zona dinámica y la zona estancada, mientras que a bajos flujos volumétricos este intercambio de masa entre estas zonas (dinámica y estancada) ocurre lentamente. Por lo tanto, un gran número de unidades de transferencia de masa (N) indican una tasa de transferencia de masa lenta (Van Swaaij et al. 1969).

Este comportamiento se confirmó en la Figura 33 donde se muestra el transporte de masa del trazador dentro de la zona de reacción para régimen laminar y turbulento en diferentes tiempos y distancias a lo largo del canal. Una escala de color representa la concentración del trazador ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$); el color azul indica las zonas de baja concentración y el rojo indica las zonas de alta concentración. Estos datos se obtuvieron resolviendo la hidrodinámica en estado estable y el transporte de masa del trazador (señal escalón) en estado transitorio utilizando COMSOL Multiphysics 5.2.

entre el transporte por convección y el transporte por dispersión ($Bo = u_{int}L_z/D_{ax}$). Este parámetro permite indicar si el patrón de fluido se comporta como flujo pistón ($Bo \rightarrow \infty$), flujo perfectamente mezclado ($Bo \rightarrow 0$) o si existen desviaciones de estos comportamientos (Bachmann, Bück, and Tsotsas 2017).

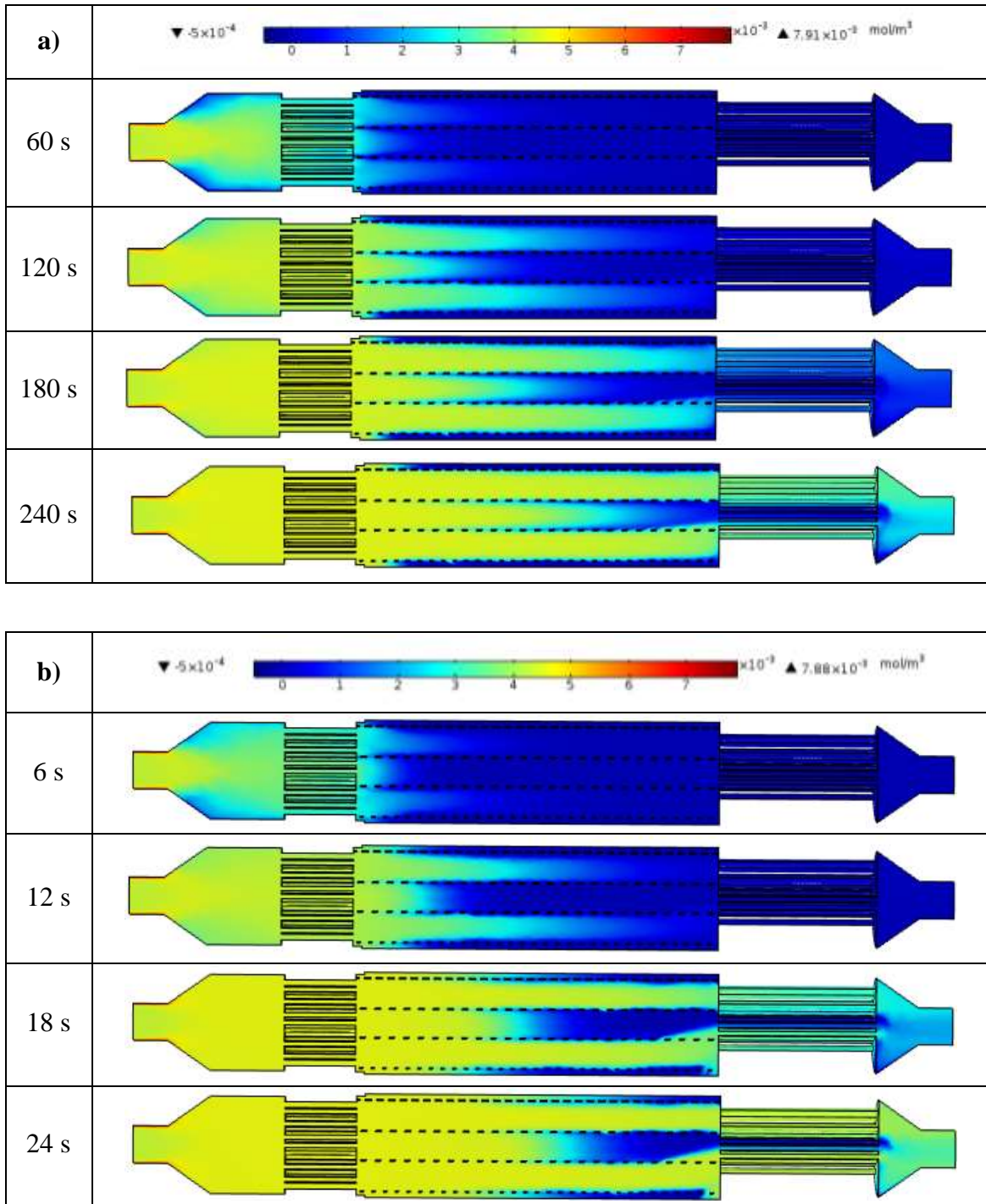


Figura 33. Distribución de transporte de masa del trazador a lo largo del canal del reactor obtenido con COMSOL Multiphysics 5.2 en diferentes tiempos, utilizando dos tasas de flujo de líquido: (a) 0.37 y (b) 4.0 L·min⁻¹.

En la Figura 33, se puede observar que el transporte de masa del trazador sigue la misma tendencia que la distribución del campo de velocidad: en la Zona II, el trazador se transporta más rápido en comparación con la Zona I, y mientras que a $0.37 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ el trazador no viaja a través del Zona III, a $4. \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ el trazador si se mueve a través de la Zona III. Estos resultados confirman que el aumento en el caudal de líquido provocará el movimiento del trazador a través de la zona estancada, disminuirá ligeramente la fracción líquida estancada y favorecerá el transporte de masa entre la Zona II y la Zona III.

Con el estudio de DTR mostrado en la Figura 31 y 32, es posible obtener información a nivel de macromezcla, mientras que con el modelo computacional mostrado en la Figura 29 y 33 es posible obtener información a nivel de micromezcla (Cruz-Díaz et al. 2014).

3.5.3 Ecuación de diseño del reactor T-PECR basada en CFD. Con el fin de obtener una ecuación de diseño que describa el comportamiento local (zonas I,II yIII) del T-PECR, es necesario describir el patrón de flujo en cada zona del reactor. Sin embargo, debido a que no es posible determinar experimentalmente la *curva-F(t)* adimensional en cada zona interna del T-PECR con la técnica de trazador de estímulo-respuesta, las simulaciones de CFD se usaron como un enfoque del flujo real en cada zona del reactor. Así, una vez que los resultados teóricos obtenidos con Comsol Multiphysics 5.2 fueron validados con la *curva-F(t)* experimentales para el comportamiento global del reactor, tal como se hizo en la Sección 3.4.2, la capacidad predictiva de COMSOL se utilizó para generar la *curva-F(t)* en cada zona del T-PECR. A través de estos resultados se propuso un modelo matemático compuesto de tres ecuaciones de diseño para modelar el T-PECR.

Este modelo matemático propuesto está representado por las ecuaciones 3.28-3.30, para su planteamiento se consideró que dentro del reactor existen tres zonas: a) una zona central dentro de la malla catódica (zona I), b) una zona anular intermedia entre el cátodo y el fotoánodo (zona II) y una zona anular externa entre el fotoánodo y la pared del reactor (zona III). Adicionalmente considera que las zonas I y II son zonas dinámicas que se mueven con cierto grado dispersión axial e intercambia materia con las demás zonas, mientras que la zona III se considera como una zona estancada en la cual ocurre intercambio de masa entre las zonas I y II. El modelo sólo considera las variaciones de velocidad y concentración en la dirección axial del reactor. Sin embargo, El término $N(C_d - C_s)$ hace referencia a la cantidad de trazador que aparece y desaparece por unidad de volumen en cada una de las zonas del reactor. Un esquema de los parámetros del modelo se observa en la Figura 34.

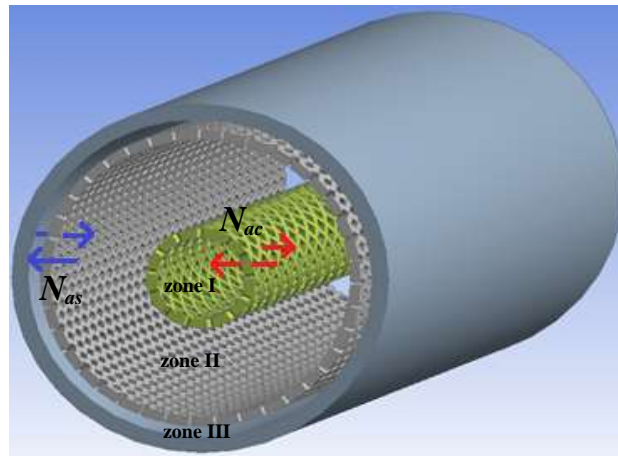


Figura 34. Vista del intercambio de masa entre zonas a través de las "aberturas en forma de diamante" de las mallas anódicas (ubicadas entre las zonas II y III, malla gris) y catódicas (ubicadas entre zonas I y II, malla verde).

Por lo tanto, el balance de masa del trazador en cada una de las zonas del T-PECR así como el intercambio de masa a través de las aberturas en forma de diamante de las mallas (ver Figura 34), se pueden describir con la siguientes ecuaciones adimensionales (Ecs. 3.28 a 3.30):

Zona I:
Catódica

$$(1 - \varphi_a - \varphi_w) \frac{\partial C_A^c}{\partial \theta} = \frac{1}{Pe^c} \frac{\partial^2 C_A^c}{\partial Z^2} - \frac{\partial C_A^c}{\partial Z} + N_{ac} (C_A^c - C_A^a) \quad (3.28)$$

Zona II:
Anódica

$$(1 - \varphi_c - \varphi_s) \frac{\partial C_A^a}{\partial \theta} = \frac{1}{Pe^a} \frac{\partial^2 C_A^a}{\partial Z^2} - \frac{\partial C_A^a}{\partial Z} - N_{ac} (C_A^c - C_A^a) - N_{as} (C_A^a - C_A^s) \quad (3.29)$$

Zona III:
Capa externa

$$(1 - \varphi_a - \varphi_c) \frac{\partial C_A^s}{\partial \theta} = N_{as} (C_A^a - C_A^s) \quad (3.30)$$

El modelo matemático propuesto considera que la fracción de líquido dentro de la Zona II (entre el cátodo y el fotoánodo) se desplaza a una velocidad más alta con respecto a la fracción líquida en la Zona I (dentro del cilindro interno que conforma el cátodo) y que ocurre un intercambio de masa de trazador, a través de las aberturas en forma de diamante de la malla que los limita (Ec. 3.28 y 3.29, respectivamente). Adicionalmente el modelo considera que la fracción líquida dentro de la Zona III (capa externa del reactor) se desplaza a la velocidad más baja en comparación con las otras zonas y que ocurre un intercambio de masa entre esta Zona y la Zona II (Ec. 3.30), a través de las aberturas en forma de diamante de la malla que los limita.

En el conjunto de ecuaciones C_A^c, C_A^a, C_A^s representan las concentraciones adimensionales de trazador en la Zona I, Zona II y la Zona III, respectivamente; Pe^a y Pe^c son los números de Peclet en Zona I y Zona II, respectivamente, estos parámetros cuantifican la dispersión axial en cada zona; N_{ac} y N_{as} son los números de unidades de transferencia de masa entre

Zona I-Zona II y Zona II-Zona III, respectivamente; $\varphi_a, \varphi_c, \varphi_s$ son las relaciones de retención de líquidos en la Zona I, Zona II y la Zona III, respectivamente. Los superíndices "a", "c" y "s" se refieren a la zona del ánodo, la zona del cátodo y la zona de la capa externa, respectivamente.

Usando condiciones de frontera "cerrado-cerrado", las condiciones de contorno y las condiciones iniciales descritas en la Sección 3.4.1. Las variables adimensionales en las expresiones anteriores se muestran en la Tabla 9.

Tabla 9.
Resumen de parámetros incluidos en la ecuación de diseño para las diferentes zonas del reactor T-PECR.

| Variables adimensionales | Zona I | Zona II | Zona III | Ecs. |
|---|--|--|--|---------|
| Concentración | $C_A^c = \frac{C_A^c}{C_0^c}$ | $C_A^a = \frac{C_A^a}{C_0^a}$ | $C_A^s = \frac{C_A^s}{C_0^s}$ | (3.31a) |
| Velocidad efectiva | $u_{c,ef} = \frac{u_{c,int}}{h_a}$ | $u_{a,ef} = \frac{u_{a,int}}{h_a}$ | $u_{s,ef} \approx 0$ | (3.31b) |
| Tiempo | $\theta_c = \frac{tu_{c,ef}}{L_Z}$ | $\theta_a = \frac{tu_{a,ef}}{L_Z}$ | - | (3.31c) |
| Longitud | $Z_c = \frac{z^c}{L_Z^c}$ | $Z_a = \frac{z^a}{L_Z^a}$ | $Z_s = \frac{z^s}{L_Z^s}$ | (3.31d) |
| Número Peclet | $Pe^c = \frac{u_{c,ef} L_Z}{D_{ax}^c}$ | $Pe^a = \frac{u_{a,ef} L_Z}{D_{ax}^a}$ | - | (3.31e) |
| Número de unidades de transferencia de masa | $N^{ac} = \frac{ka_{ef}^{ac} L_Z}{u_{c,ef}}$ | $N^{as} = \frac{ka_{ef}^{as} L_Z}{u_{a,ef}}$ | $N^{as} = \frac{ka_{ef}^{as} L_Z}{u_{a,ef}}$ | (3.31f) |
| Relación de retención de líquido | $\varphi_c = \frac{v_c}{v_a + v_c + v_s}$ | $\varphi_a = \frac{v_a}{v_a + v_c + v_s}$ | $\varphi_s = \frac{v_s}{v_a + v_c + v_s}$ | (3.31g) |

* ka_{ef} es el coeficiente de transferencia de masa volumétrica efectiva entre las zonas dinámicas y estancadas, y v_a, v_c, v_s son los volúmenes de cada zona.

La solución numérica del modelo matemático adimensional se realizó también en el software FlexPDE, versión 6.36s. Los valores de los parámetros φ se obtuvieron a partir de la relación

entre los volúmenes ocupados por cada zona con respecto al volumen del reactor (Ec. 3.31g). Los valores del parámetro N se determinaron con el estudio de transferencia de masa en Comsol mediante la estimación del flujo de transferencia de masa promedio en las "aberturas de forma de diamante" en las mallas. El valor del coeficiente de dispersión axial D_{ax} varió progresivamente y se comparó la respuesta predicha del modelo con la respuesta obtenida por COMSOL hasta que se minimizó la función de error de mínimos cuadrados (S en la Ec 3.10).

La Figura 35 muestra la función acumulativa adimensional, $F(t)$, para cada zona del reactor, obtenida con Comsol Multiphysics 5.2 (puntos) y las aproximaciones con el modelo matemático paramétrico (líneas continuas).

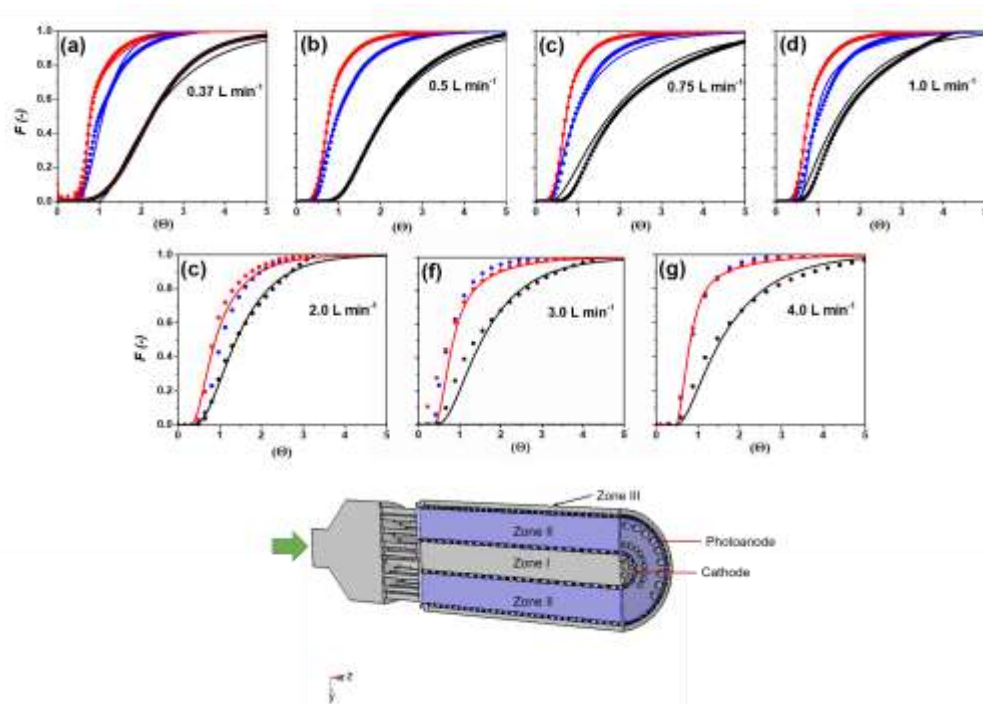


Figura 35. Simulación computacional (Comsol Multiphysics 5.2) de la función acumulativa adimensional, $F(t)$, en cada zona del reactor (puntos): zona I, (●), zona II, Zona II (▲) y zona III, Zona III (■). Y Las predicciones del modelo matemático paramétrico (líneas continuas): Zona I, (—), Zona II, Zona II (—) y zona III, Zona III (—) para diferentes flujos volumétricos a) 0.37, (b) 0.5, (c) 0.75, (d) 1.0, (e) 2.0, (f) 3.0 y (g) 4.0 L·min⁻¹.

La Figura 35 muestra que a medida que aumenta el flujo de líquido, las *curvas* $F(t)$ adimensionales de las Zonas I y II tienden a unirse, y a velocidades de flujo de líquido de 3.0 y 4.0 L·min⁻¹ las curvas se encuentran superpuestas. Esta tendencia confirma que a altos flujos de líquido, la turbulencia aumenta en las proximidades de las aberturas en forma de diamante que provocan una misma concentración en las zonas I y II, por lo tanto, a velocidades de flujo de líquido más altas, se usarán los mismos valores de parámetros en las ecuaciones anódicas y catódicas.

Por otro lado, las *curvas* $F(t)$ de la Zona III están marcadamente retrasadas con respecto a las otras dos zonas, lo que confirma que en el espacio anular formado entre el fotoánodo y la capa externa del reactor, se obtienen bajas velocidades y bajas concentraciones con respecto a los obtenidos en las zonas I y II. En la Tabla 10 se muestran los valores de los parámetros utilizados en el modelo matemático paramétrico para aproximar las *curvas* $F(t)$ estimadas con Comsol Multiphysics 5.2.

Tabla 10.

Resumen de los valores de los parámetros obtenidos por ajuste del modelo matemático paramétrico del T-PECR para aproximar las curvas $F(t)$ estimadas con Comsol Multiphysics 5.2.

| Q (L·m ⁻¹) | u_{int} (m·s ⁻¹) | | | Re^* | $10^4 D_{ax}$ | φ | | | N | | |
|-----------------------------|--------------------------------|------------------|------------------|--------|-----------------|-----------------|-------------|-------------|-------------|----------|----------|
| | $10^4 u_{int}^c$ | $10^4 u_{int}^a$ | $10^4 u_{int}^s$ | | $10^4 D_{ax}^a$ | $10^4 D_{ax}^c$ | φ_c | φ_a | φ_s | N_{ac} | N_{aw} |
| 0.37 | 6.22 | 2.99 | 0.339 | 133 | 4.020 | 6.134 | 0.0980 | 0.632 | 0.270 | 0.549 | 0.727 |
| 0.50 | 9.31 | 20 | 0.623 | 161 | 3.971 | 5.890 | 0.0950 | 0.696 | 0.209 | 0.498 | 0.639 |
| 0.75 | 10 | 28 | 0.771 | 270 | 2.921 | 5.024 | 0.0940 | 0.705 | 0.201 | 0.413 | 0.591 |
| 1.0 | 33 | 61 | 1.29 | 360 | 2.570 | 4.570 | 0.0910 | 0.712 | 0.197 | 0.375 | 0.431 |
| 2.0 | 81 | 120 | 3.04 | 719 | 3.005 | 3.005 | 0.0890 | 0.700 | 0.201 | 0 | 0.425 |
| 3.0 | 145 | 171 | 3.86 | 1078 | 2.801 | 2.801 | 0.0880 | 0.705 | 0.210 | 0 | 0.302 |
| 4.0 | 230 | 230 | 6.64 | 1438 | 2.705 | 2.705 | 0.087 | 0.71 | 0.193 | 0 | 0.195 |

La Tabla 10 muestra que a medida que aumenta el flujo volumétrico, disminuye el D_{ax}^a y D_{ax}^c tanto para la Zona I y II, respectivamente. Este mismo comportamiento fue observado en la Tabla 9 para el comportamiento global del reactor. Sin embargo se puede observar que para los flujos volumétricos entre 2 a 4 L·m⁻¹ el valor de D_{ax}^c en la zona I se hace es igual al de la zona II. Por su parte, cuando el caudal del líquido aumenta, el parámetro φ_c y φ_s disminuye ligeramente para las zonas I y III, pero el parámetro φ_a aumenta ligeramente en la zona II, lo que indica que las zonas estancadas (I y III) tienden a moverse a altos flujos volumétricos. Nótese que el valor del parámetro N_{aw} es mayor que N_{ac} lo que sugiere que entre la Zona II y la Zona III la transferencia de masa volumétrica es más lenta que la transferencia de masa entre la Zona II y la Zona I.

3.6 Conclusiones

En el presente trabajo, se diseñó un nuevo reactor fotoelectroquímico tubular (T-PECR) con electrodos de malla expandida a través de estudios de simulación computacional (hidrodinámica y transferencia de masa); Para validar los estudios teóricos se utilizaron experimentos de DTR utilizando una técnica innovadora para generar una entrada tipo escalón.

Se observó que en régimen laminar ($133 < Re < 270$) el 85% de todo el T-PECR funcionaba con un perfil de velocidad completamente desarrollado, mientras que en régimen turbulento ($370 < Re < 1438$) solo el 71% lo hacía. En el régimen laminar, los elementos fluidos en la zona III se mueven a baja velocidad, por lo tanto, el transporte de masa entre la zona III y la zona II está dado por el transporte de masa por difusión. Mientras están en régimen turbulento, los elementos fluidos en la zona III se mueven a una velocidad más alta, debido a la formación de un flujo

cruzado en las aberturas en forma de diamante de los electrodos (fotoánodo y cátodo), que confirman que los electrodos de malla actúan como promotores de la turbulencia. Y, en consecuencia, favorecen la transferencia de masa, por lo que predomina el transporte de masa por convección.

Con respecto a los estudios de DTR, se observó que la metodología experimental para obtener una "señal escalón" es una técnica adecuada para validar los estudios de simulación computacional. La aproximación de las curvas experimentales de DTR con PDE permitió estimar la fracción líquida estancada en la zona III (0.225 a 0.27).

A través de este estudio, se observó que la comprensión del comportamiento de la micromezcla alrededor de las áreas del electrodo y la macromezcla en el volumen líquido es esencial para mejorar el rendimiento y la eficiencia de un T-PECR.

Se requiere un modelo matemático compuesto de tres ecuaciones de diseño para modelar el T-PECR a flujos volumétricos bajos, mientras que solo se requieren dos ecuaciones de diseño a flujos volumétricos altos. El último resultado es una consecuencia del flujo entrecruzado a través de las aberturas en forma de diamante de los electrodos, lo que provoca la mezcla de los flujos de las zonas I y II.

3.7 Epílogo Capítulo 3

En el capítulo precedente se describió la metodología para caracterizar el comportamiento global y local de un reactor fotoelectroquímico tubular con electrodos concéntricos e iluminación externa. Como resultado de este estudio se propuso un modelo matemático compuesto de tres ecuaciones de diseño para modelar el T-PECR.

El reactor empleado en este trabajo fue inicialmente propuesto por Juan Carlos Cardozo [8] en su trabajo de investigación a nivel de maestría, con el fin de evaluar materiales basados en TiO_2 en la degradación fotocatalítica de azul de metileno. Sin embargo, este primer reactor se diseñó sin realizar un estudio hidrodinámico previo del mismo. Ante este panorama, fue necesario plantear el desarrollo de dos trabajos de investigación a nivel de pregrado con el fin de encontrar una configuración adecuada para el reactor fotoelectroquímico.

Inicialmente, Jeferson Owaldo Ruiz Lizarazo y Lineth Andrea Sanabria Mejía realizaron un primer trabajo de investigación orientado a utilizar la dinámica de fluidos computacional (CFD) para estudiar y proponer mejoras en el comportamiento hidrodinámico del reactor fotoelectroquímico tubular. Posteriormente, Tania Isabel García Manzano Y Jordan Rubén Gómez Calderón evaluaron el efecto de los electrodos tipo malla en la hidrodinámica en el reactor fotoelectroquímico mediante CFD y la simulación fue validada por medio de la técnica Velocimetría Ultrasónica Doppler (UDV, Ultrasonic Doppler Velocimetry). Gracias al desarrollo de estos trabajos de investigación fue posible allanar el camino hacia la consecución de los objetivos planteados en este Capítulo.

4. Caracterización de la transporte de masa en el reactor fotoelectroquímico tubular vía corriente límite

4.1 Resumen

En este capítulo se presenta la caracterización del transporte de masa en el reactor fotoelectroquímico tubular (T-PECR) mediante la determinación de los coeficientes locales de transporte de masa (k_m) en la superficie del fotoánodo (escala de micromezcla) y los coeficientes globales de transporte de masa (ka_{ef}) en las "aberturas en forma de diamante" del fotoánodo (escala de macromezcla). El k_m se determinó mediante simulación CFD y fue validado por medio de mediciones de corriente límite en un sistema ferricianuro/ferrocianuro. El ka_{ef} se determinó través del número adimensional de unidades de transferencia de masa " N " del modelo teórico PDE. Finalmente se determinaron los parámetros característicos del reactor a través de la correlación de números adimensionales para el T-PECR. Los coeficientes de transporte de masa mostraron una dependencia lineal directa con respecto a la velocidad de flujo, indicando un régimen controlado por transporte de masa.

4.2 Introducción

Los procesos fotoelectrocatalíticos (PEC) se han convertido en una estrategia atractiva para el tratamiento de aguas residuales y la producción simultánea de hidrógeno (Iervolino et al. 2017;

M. I. Jaramillo-Gutiérrez et al. 2016; Wang et al. 2016; Wu et al. 2016). La oxidación de contaminantes puede ocurrir en fase homogénea y/o heterogénea. En fase heterogénea, los contaminantes deben transportarse primero a la superficie del fotoánodo, donde son oxidados, directamente por los huecos fotogenerados y/o indirectamente mediante $\cdot\text{OH}$ en la superficie (Mora-Seró et al. 2005b; Waldner et al. 2007). Posteriormente los productos de reacción se desorben de la superficie. Por esta razón, el transporte de materia hacia (reactivos) o desde (productos) la superficie del semiconductor puede limitar la velocidad de fotodegradación.

En este sentido, el desempeño y la eficiencia de los procesos fotoelectroquímicos dependen en gran medida de los fenómenos de transferencia de masa y factores hidrodinámicos al interior del reactor, pues la difusión de especies a la superficie del catalizador soportado impone severas limitaciones de transporte de masa. Aunque esto parece ser una desventaja del enfoque fotoelectroquímico, se emplean mezcladores estáticos (Lira-Teco et al. 2016), inyección de burbujas (Harper et al. 2001) o mallas como electrodos (Bedoya-Lora et al. 2017; Hankin et al. 2017a) para mejorar el transporte de especies a la superficie activa.

Experimentalmente es posible determinar el valor del coeficiente de transporte de masa y estudiar las condiciones hidrodinámicas del reactor (Daghrir, Drogui, and Robert 2012). Comúnmente, para reactores electroquímicos se emplea la técnica de corriente límite de convección-difusión para una especie electroactiva presente en un electrolito de concentración conocida, a temperatura constante, y utilizando un electrodo con área geométrica fija (Arenas, León, and Walsh 2016; Arenas, Ponce de León, and Walsh 2017; Griffiths, De León, and Walsh 2005; Rivero et al. 2012; Su et al. 2011). La evaluación de k_m se puede utilizar para comparar el desempeño de un reactor contra los reactores similares y evaluar su idoneidad para un proceso electroquímico en particular.

La técnica de corriente límite de convección-difusión consiste en registrar una curva de corriente, en estado estacionario, frente a potencial, y obtener el valor de la corriente medida en la meseta de la curva. La técnica normalmente se aplica a reacción redox modelo en presencia de una alta concentración de electrolito soporte. La contribución de la migración de reactivos al transporte de materia se puede así ignorar debido al exceso de electrolito soporte y el problema se reduce a un proceso de transporte convección-difusión (Ralph et al. 1996).

Para la caracterización de un reactor se involucra una correlación entre los mecanismos de transporte de masa, el factor geométrico adimensional y el régimen de flujo. Por ello el conocimiento de las relaciones existentes entre los mecanismos de transporte de masa y la hidrodinámica es un instrumento muy importante, ya que es posible fijar qué factor es más fácil variar para mejorar el funcionamiento de un reactor cuando éste opera bajo condiciones de control por transporte de materia.

En este capítulo, se aborda la simulación computacional y una estrategia experimental para la obtención de correlaciones adimensionales de transporte de masa a través del número Sherwood (Sh), en términos de condiciones de flujo mediante el número de Reynolds (Re) y las propiedades del transporte del electrolito representados por el número de Schmidt (Sc), mediante mediciones de corriente límite en un sistema electroquímico modelo (reducción de ferricianuro en ferrocianuro). Los resultados obtenidos en este Capítulo permitirán avanzar en la construcción y escalado de reactores fotoelectroquímicos que buscan simultáneamente degradar compuestos orgánicos a partir del agua asociada a la recuperación del petróleo.

4.3 Metodología

4.3.1 Sistema electroquímico

4.3.1.1 Solución electrolítica. La solución modelo se compone de 0.002 M de ferricianuro de potasio (Sigma Aldrich, 98.0%), 0.01 M de ferrocianuro de potasio (Sigma Aldrich, 98.5%) y 0.500 M de Sulfato de sodio (Merck, 98.0%) como electrolito soporte, las soluciones se prepararon en agua desionizada.

4.3.1.2 Fotoánodo. Mallas expandida de titanio grado 2 (Stanford Advanced Materials) se usaron como soporte para el fotoánodos. Antes de su uso, se trataron superficialmente con vidrio triturado de grano 60 con una pistola de alta presión a 80 psi, a una distancia de 30 cm y ángulo de 90 °. Posteriormente, se sonicaron primero en etanol y luego en acetona durante 20 minutos.

Sobre las mallas de titanio se soportó una película de 2.5 %at. S,N-TiO₂ de acuerdo al procedimiento descrito en la Sección 2.3.2 del Capítulo 2. Posteriormente, se calcinaron a 400 °C durante 1 h.

4.3.1.3 Cátodo. Mallas de acero inoxidable AISI/SAE 304 (Colmallas IMT-10 Cold Rolled) se usaron como soporte para el cátodo. Antes de su uso, se trataron con vidrio triturado de grano 60 con una pistola de alta presión a 80 psi, a una distancia de 30 cm y ángulo de 90 °. Posteriormente, se sonicaron primero en etanol y luego en acetona durante 20 minutos.

Las mallas de acero fueron niqueladas por electrodeposición en la empresa Niquelados Moreno S.A. luego de realizar estudios previos orientados a establecer las condiciones apropiadas de electrodeposición*.

4.3.1.4 Celda electroquímica. Los estudios de microelectrólisis se realizaron en una celda de vidrio Pyrex con tres electrodos, como se muestra en la Figura .1. Para el estudio anódico se empleó como electrodo de trabajo una malla rectangular de 2.5 %at. N,S-TiO₂. Para el estudio catódico se empleó como electrodo de trabajo una malla rectangular de acero inoxidable AISI/SAE 304 niquelada (Ni/SS). El área geométrica del electrodo de trabajo fue de 1.5 cm², la cual fue delimitada con esmalte y teflón. Como contra electrodo se empleó una barra de grafito de 6.15 × 102 mm (Alfa Aesar, 99.9995%) y como electrodo de referencia se empleó un electrodo de Ag/AgCl (3 M KCl) acondicionado en un capilar de Luggin.

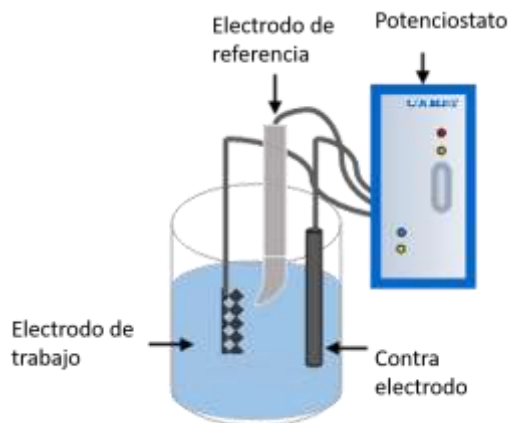
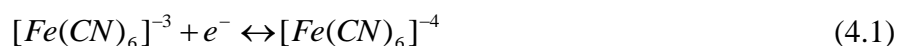


Figura 36. Sistema electroquímico utilizado para realizar las pruebas de microelectrólisis.

* En el marco del desarrollo de la presente tesis doctoral se evaluó las variables de electrodeposición de Ni y Ni-Mo sobre mallas de acero inoxidable (Ramirez Gonzalez and Sierra Gonzalez 2018)(Caballero Carrillo 2018).

Los estudios de macroelectrólisis se realizaron en el reactor fotoelectroquímico tubular descrito en la Sección 3.2.1 del Capítulo 3. Como fotoánodo se utilizó una malla de 2.5 %at. N,S-TiO₂/Ti con geometría cilíndrica ($\varnothing=0.061$ m y longitud=0.25 m). Como cátodo se utilizó una malla de Ni/SS con geometría cilíndrica ($\varnothing=0.018$ m y longitud=0.25 m). Como electrodo de referencia se empleó un electrodo de Ag/AgCl (3 M KCl) acondicionado en un capilar de Luggin.

4.3.2 Estudios de microelectrólisis. Los estudios de microelectrólisis se realizaron con el fin de determinar los valores de potencial a los que se lleva a cabo la reducción del ión ferricianuro sobre mallas de empleadas como electrodos de trabajo. Se utilizó la solución electrolítica modelo de ferrocianuro/ferricianuro, ya que es un sistema modelo bien estudiado y cuyos parámetros fisicoquímicos son conocidos. Antes de cada prueba, el electrolito se burbujeó con gas N₂ de alta pureza durante 20 minutos para eliminar el oxígeno disuelto. La única reacción que tiene lugar durante las mediciones se indica en la Ec. 4.1.



La caracterización electroquímica de este sistema se realizó mediante mediciones de potencial de circuito abierto (OCP) y voltametría de barrido lineal (LSV) en condiciones de oscuridad. Las mediciones LSV se realizaron a una velocidad de barrido de 10 mV·s⁻¹ en un potenciostato-galvanostato (Autolab, PGSTAT 302N) controlado por equipo con sistema de adquisición de datos NOVA 1.8.

4.3.3 Estudios de macroelectrólisis. La evaluación experimental del coeficiente local de transporte de masa en el reactor fotoelectroquímico tubular (T-PECR, Sección 3.2.1 del

Capítulo 3) se realizó a través de la determinación de corriente límite (I_L) en las curvas $I-E$ construidas a partir de mediciones cronoamperométricas a diferentes flujos volumétricos (0.37, 0.5, 0.75, 1.0, 2.0, 3.0 y 4.0 L·min⁻¹) (Cruz-Díaz et al. 2018a),(Griffiths et al. 2005). Las pruebas electroquímicas se llevaron a cabo en un potenciostato-galvanostato (Autolab, PGSTAT 302N) equipado con un Booster de 10 A y controlado por un sistema de adquisición de datos NOVA 2.1.

Para cada flujo volumétrico, pulsos potenciales entre $0.1 \leq E \leq 2.0$ V vs. Ag/AgCl (partiendo del potencial a circuito abierto OCP: -0.05 vs. Ag/AgCl) se aplicaron durante 40 s al fotoánodo del T-PECR. Las curvas $I-E$ se obtuvieron a partir de cada cronoamperograma (I vs. t) muestreando los valores de corriente (I) para un tiempo de 6 s.

4.4 Análisis Teórico

4.4.1 Caracterización del transporte de masa empleando correlaciones adimensionales. Mediante el empleo de un parámetro cuantitativo de la velocidad de transporte de las especies electroactivas es posible describir el transporte de masa en el T-PECR. Esta es una estrategia para simplificada de caracterizar el transporte de masa.

En este trabajo se determinaron los coeficientes locales de transporte de masa (k_m) en la superficie del fotoánodo (escala de micromezcla) mediante simulación CFD y fue validado por medio de mediciones de corriente límite en un sistema ferricianuro/ferrocianuro (Sección 4.2.3). Simultáneamente, se determinaron los coeficientes globales de transporte de masa (ka_{ef}) en las "aberturas en forma de diamante" del fotoánodo (escala de macromezcla) través del número adimensional de unidades de transferencia de masa " N " del modelo teórico PDE (Capítulo 3).

4.4.1.1 Coeficiente de transporte de masa local (micromezclado). Al considerar que el flujo de materia por transporte de masa es el mismo que el que reacciona en la superficie del electrodo (Figura 37), se puede asumir que en las cercanías del electrodo se forma una capa de fluido estancada (Brown et al. 1993). En consecuencia, los fenómenos de transporte de masa desde la capa límite hasta la superficie del electrodo son los más importantes. El flujo de masa promedio $\langle N \rangle$, para el proceso electroquímico en régimen controlado por transporte de masa, está dado por la Ec. 4.2.

$$\langle N \rangle = \int_{A_s} (c_{i,\delta} - c_{i,0}) (\mathbf{u} \cdot \mathbf{n}) dA_s = \int_{A_e} (N_i \cdot \mathbf{n}) dA_e \quad (4.2)$$

El flujo de masa promedio $\langle N \rangle$ se define como la integral de superficie de la diferencia en las concentraciones de las especies electroactivas, i , en la capa límite ($c_{i,\delta}$) y en la superficie del electrodo ($c_{i,0}$) multiplicado por el producto punto del vector de velocidad local (\mathbf{u}) con el vector unitario normal (\mathbf{n}). En la Ec. 4.2, N_i es flujo de masa local sobre la superficie del electrodo, y A_s es el área geométrica del electrodo de malla.

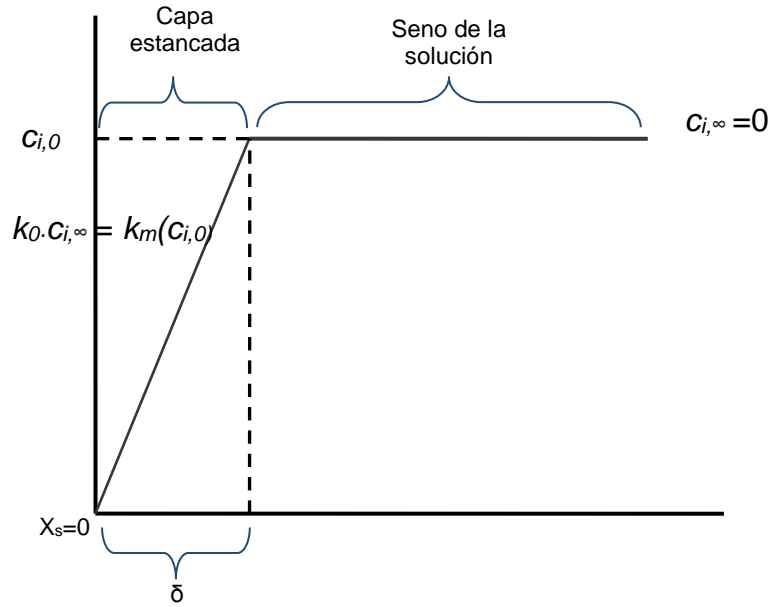


Figura 37. Esquema de la teoría de la capa de fluido estancada. El flux de materia ocurre desde el seno de la disolución hasta la superficie del electrodo ($x = 0$).

Residuales”. (Carlos E. Barrera Díaz coordinador). ISBN:978-607-7815-13-6. Editado por Universidad Autónoma del Estado de México, Editorial Reverté, Barcelona, España. 2014, pp 119-164

Tomando en consideración de la teoría de la capa estancada el flujo de masa promedio $\langle N \rangle$ también se puede definir como:

$$\langle N \rangle = \frac{1}{\frac{1}{k_m} + \frac{1}{k_0}} (c_{i,\delta} - c_{i,0}) \tag{4.3}$$

Donde k_0 es el coeficiente de transporte de carga y k_m es un coeficiente de resistencia al transporte, conocido como “coeficiente de transporte de masa local”, asociado con el coeficiente de difusión y con el espesor de la capa estancada y se expresa en $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$.

Finalmente, la densidad de corriente debida a los gradientes de concentración y potencial en las cercanías de la superficie del electrodo puede ser calculada de acuerdo a las leyes de Faraday:

$$I_L = z_i F \int_{A_e} (N_i \cdot n) dA_e = z_i F \frac{1}{\frac{1}{k_m} + \frac{1}{k_0}} (c_{i,\delta} - c_{i,0}) A_e \quad (4.4)$$

La Ec. 4.4 permite obtener una expresión que describe la densidad de corriente en función del flujo de la especie electroactiva de interés (ferrocianuro/ferricianuro). En esta ecuación F es la constante de Faraday y z es el número de electrones intercambiados en la reacción electroquímica. Cuando la velocidad de reacción electroquímica en la superficie del electrodo es muy grande la concentración en la superficie del electrodo es igual a cero ($c_{i,0}=0$). Bajo estas condiciones el proceso electroquímico se encuentra limitado por transporte de masa, es decir, la velocidad de reacción se encuentra determinada por el coeficiente de transporte de masa k_m . La ecuación que describe la densidad de corriente límite es la siguiente:

$$I_L = z_i F \int_{A_e} (N_i \cdot n) dA_e = k_m z_i F c_{i,\infty} A_e \quad (4.5)$$

Despejando de la Ec. 4.5 el coeficiente de transporte masa local se obtiene:

$$k_m = \frac{I_L}{z_i F c_{i,\infty} A_e} \quad (4.6)$$

4.4.1.2 Coeficiente de transporte de masa local (micromezclado) obtenido por CFD. Considerando solo el transporte del ión ferricianuro hacia el electrodo de trabajo (fotoánodo) y la reacción de reducción en las condiciones de corriente límite, se debe incluir una condición límite adicional (Ec. 4.7) a las presentadas en la Sección 3.3.2 del Capítulo 3 para resolver el modelo de transporte de masa (Rivero et al. 2012).

$$\text{at } r = \beta R \quad c_i = c_{i,w} = c_{i,s} = 0 \quad (4.7)$$

donde β es una fracción del radio total del reactor, que corresponde a la posición del electrodo cilíndrico. Esta condición se puede explicar teniendo en cuenta que en la zona de corriente límite

(I_L), la concentración de ión ferrocianuro en las cercanía a la superficie del fotoánodo es prácticamente cero y la I_L se determina mediante la ecuación Ec. 4.5.

4.4.1.3 Coeficiente de transporte de masa global (macromezclado). El flujo de transporte de masa global promedio a través de las "aberturas en forma de diamante" de las mallas empleadas como fotoánodo, se determina utilizando la diferencia entre la concentración del trazador dentro del photoanode (zona dinámica, c_d) y fuera de él (zona estancada, c_{st}).

$$N = \int_0^L k_m a_{ef} (c_d - c_e) dL_z \quad (4.8)$$

donde L_z es la longitud efectiva del reactor, las otras variables se definieron previamente. Una vez que se obtiene el flujo de transporte de masa, es posible determinar el coeficiente global de transporte de masa (Ec. 4.9).

$$k_m a_{ef} = \frac{\langle N \rangle}{(c_d - c_e)} L_z^{-1} \quad (4.9)$$

Pese a la relevancia de determinar el k_m , es importante mencionar que este parámetro depende de una gran cantidad de variables presentes en el sistema de reacción electroquímico (geometría de los electrodos, condiciones de operación, configuración del reactor) (Rivera et al. 2014). Por esta razón, se emplean grupos adimensionales que correlacionan el transporte de masa, hidrodinámica y propiedades físicas líquidos, haciendo posible una comparación objetiva entre diferentes tipos de reactores, además de facilitar el escalamiento del mismo.

Para un perfil de velocidad totalmente desarrollado (ya sea en régimen laminar o turbulento) en el T-PECR, la correlación para el transporte de masa toma la forma descrita en la Ec. 4.10.

$$Sh = a Re^b Sc^{0.33} \quad (4.10)$$

donde Sh es el número de Sherwood, definido como:

$$Sh = \frac{k_m d_{ch}}{D_m} \tag{4.11}$$

En Ec. 4.11 d_{ch} es el diámetro hidráulico y D_m es el coeficiente de difusión molecular. Por otro lado, el número de Schmidt, Sc , se define por:

$$Sc = \frac{\nu}{D_m} \tag{4.12}$$

donde ν es la viscosidad cinemática correspondiente a la solución utilizada. La constante "a" está asociada con la magnitud y la forma del electrodo, mientras que la constante "b" está relacionada con el régimen hidrodinámico dentro del reactor.

4.5 Resultados

4.5.1 Estudio de microelectrólisis Los voltamperogramas obtenidos sobre el electrodo de 2.5 %at. N,S-TiO₂/Ti utilizando la solución modelo (ferrocianuro/ferricianuro) se muestran en la Fig. 4.3.

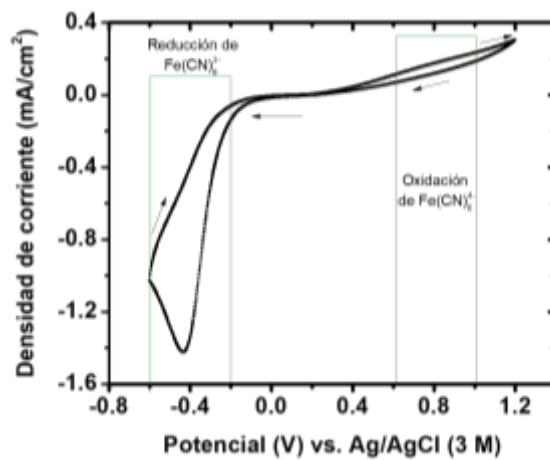


Figura 38. Voltamperograma cíclico obtenido para un electrodo de 2.5 %at. N,S-TiO₂/Ti utilizando la solución modelo (ferrocianuro/ferricianuro) a una velocidad de barrido de 10 mV/s.

En la Figura 38 se puede observar el pico de reducción del par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ubicado entre el intervalo de -0.2 a -0.4 V vs Ag/AgCl, por su parte, el pico de oxidación de este par redox está ubicado en un potencial de 0.5 a 0.95 V vs Ag/AgCl. Estos valores de potencial están acorde a los reportados por Basame *et. al.* quien empleó electrodos de TiO_2/Ti en soluciones acuosas de ferrocianuro/ferricianuro (Basame and White 1995).

Teniendo en cuenta los resultados anteriores, se seleccionó el intervalo de potencial comprendido entre $-1,0 \text{ V} \leq E \leq -0,2 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl para llevar a cabo la reducción del ferricianuro en el T-PECR durante las pruebas macroelectrolíticas. Fue necesario ampliar intervalo de reducción ya que, en este sistema macro se presentan sobrepotenciales debido a las resistencias eléctricas dentro del reactor.

4.5.2 Caracterización del transporte de masa en el T-PECR. La Figura 38 muestra las curvas *I-E* obtenidas en el T-PECR con mallas expandidas como electrodos. Las curvas se utilizaron para determinar experimentalmente el valor de k_m en la superficie del fotoánodo a diferentes caudales volumétricos (1.0, 2.0, 3.0 y 4.0 L min⁻¹).

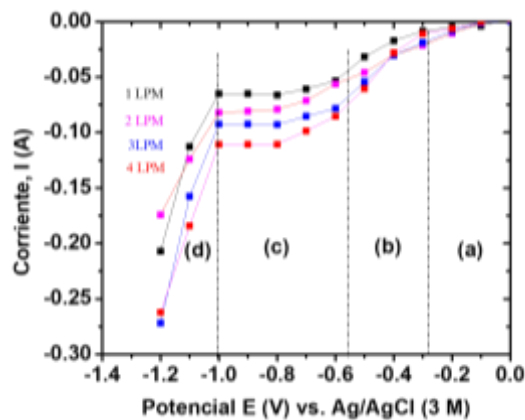


Figura 39. Curvas *I-E* para T-PEC empleando mallas expandidas como electrodos, a diferentes velocidades volumétricas: 1.0, 2.0, 3.0 y 4.0 L·min⁻¹.

En la Figura 39 se puede observar que en el intervalo $-0.2 \text{ V} \leq E \leq -0.1 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl, las corrientes registradas permanecieron invariantes con la velocidad del fluido, esto es debido a que en éste intervalo las corrientes son tan pequeñas, que la concentración en la interfase es muy cercana a la concentración del seno del líquido y cualquier cambio en la hidrodinámica no tienen un efecto significativo sobre la concentración interfacial ni en la corriente, indicando que en dicho intervalo se tiene un control por transferencia de carga (Zona a). En el intervalo $-0.2 \text{ V} \leq E \leq -0.6 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl se modifican las pendientes en función de la velocidad lineal del electrolito, indicando que velocidad de reacción está controlada parcialmente por el aporte de reactivo y parcialmente por la transferencia de carga. Bajo estas condiciones de operación se tiene un control mixto (Zona b). Por otro lado, en el intervalo $-1.0 \text{ V} \leq E \leq -0.6 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl, se observa una meseta, característica de un proceso que se está llevando a cabo en la zona de corriente límite, donde el valor de la corriente es independiente al potencial aplicado, pero es fuertemente dependiente de las condiciones de flujo, ésta región es conocida como limitada por transporte de masa (Zona c). Por otro lado, a potenciales $E < -1.0 \text{ V}$, la evolución de hidrógeno toma lugar (Zona d).

Del análisis de la Figura 39, se seleccionó un intervalo de potencial $-1.0 \leq E \leq -0.6 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl donde el proceso de reducción del ferricianuro se encuentra limitado por transferencia de masa. A partir de la corriente límite leída en la Zona c, se estimó el valor de k_m a diferentes velocidades de flujo utilizando la Ec. 4.6, estos valores fueron comparados con los valores obtenidos por simulación CFD. Paralelamente, se estimaron los valores de $k_m a_{ef}$ a partir de la ecuación Ec. 4.9 para diferentes velocidades de flujo. En la Figura 40 se presentan gráficamente los valores de k_m y $k_m a_{ef}$ en función de la velocidad superficial.

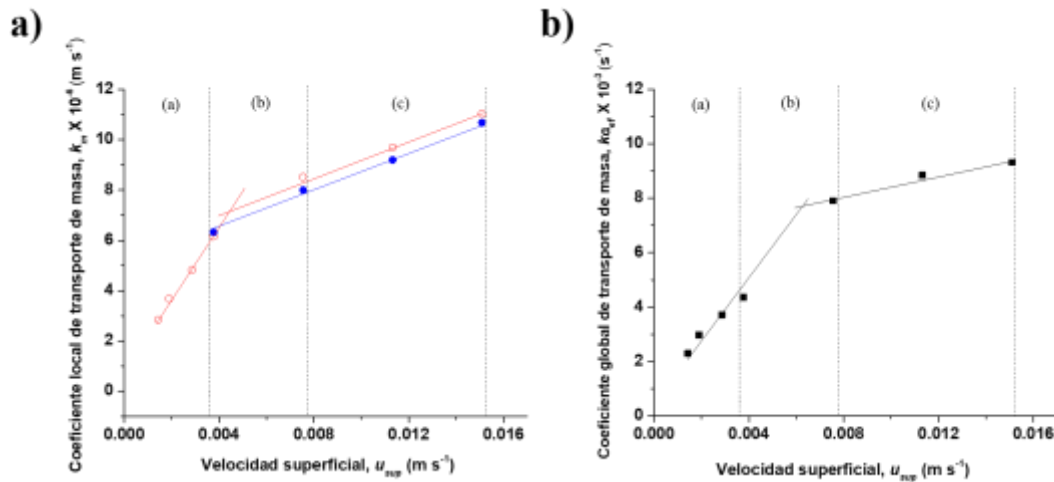


Figura 40. Coeficiente de transporte de masa vs. Velocidad superficial (u_{sup}), obtenido por diferentes estrategias: a) coeficientes locales de transporte de masa determinados experimentalmente (●); coeficientes locales de transporte de masa determinados por CFD (○); b) coeficientes globales de transporte de masa entre la zona dinámica y la zona estancada según el modelo teórico de PDE (■)

La Figura 40 muestra que los valores de k_m estimados por CFD, están en buena concordancia con los datos experimentales obtenidos por la técnica de corriente límite.

También se observa que el coeficiente de transporte de masa presenta tres tendencias que indican los regímenes de flujo en los que opera el T-PECR: la zona de 0.0010 a 0.0037 m s^{-1} corresponde a la región laminar; de 0.0037 a 0.0078 m s^{-1} corresponde a la región de transición; y de 0.0078 a 0.0157 m s^{-1} corresponde a la zona de régimen turbulento. Estos resultados concuerdan con los obtenidos en las Figura 26 y 28, donde los perfiles de velocidad comienzan a distorsionarse desde 1.0 L min^{-1} (velocidad de la superficie del líquido de 0.0037 m s^{-1}), debido a un aumento en las interacciones entre los elementos de fluido con la superficie de los electrodos de malla. La turbulencia generada por las mallas expandidas disminuyó el espesor de la capa de difusión y, como consecuencia, se observó un incremento en el coeficiente de transporte de masa entre el volumen de líquido y la superficie del electrodo. Esto explica el

aumento del coeficiente de transporte de masa a medida que aumenta la velocidad superficial del líquido (Ibrahim et al. 2013).

Por otro lado, los valores ka_{ef} son tres órdenes de magnitud más altos que los coeficientes locales k_m , pero esto no significa que la transferencia de masa por convección sea el proceso predominante en todo el rango de números de Reynolds reportados. En un proceso de transferencia de masa con transporte simultáneo de difusión y convección, una forma común de determinar el mecanismo de transferencia de masa predominante es a través de las velocidades relativas de los flujos de masa ($J_{elec,r}/J_{dso,r}$), ver la Ec. 4.10, también conocida como análisis de resistencia de transporte de masa (Lobo 2007).

$$\frac{J_{elec,r}}{J_{dso,r}} = \frac{k_m}{\underbrace{k_m a \cdot R_{RS}}_{1/Bi_m}} \frac{c_{i,0}}{(c_d - c_s)} \quad (4.10)$$

donde $J_{elec,r}$ es el flujo de masa hacia la superficie del fotoánodo (micromezcla), $J_{dso,r}$ es el flujo de masa hacia las aberturas en forma de diamante (macromezclado), $1/Bi_m$ es el inverso del número de Biot para el transporte simultáneo de masa por difusión y convección, y $c_{i,0}$ es la concentración en la capa límite (en el lado del seno del líquido).

La figura 40 muestra la relación de flujo ($J_{elec,r}/J_{dso,r}$) en la dirección radial en función del número de Reynolds (Re). Los valores de Re se determinaron utilizando la longitud característica (R_{RS}) (distancia anular entre la malla del fotoánodo y la capa del reactor) y la velocidad intersticial (u_{int}^{RS}) de la zona III.

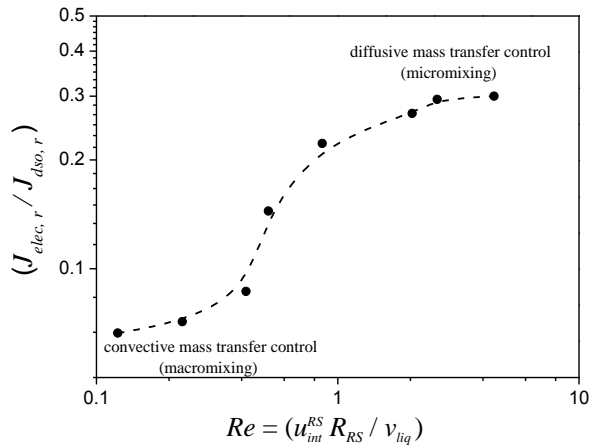


Figura 41. Velocidades relativas de los flujos de masa ($J_{elec,r}/J_{dso,r}$) en la dirección radial como una función del número de Reynolds (Re).

La Figura 41 muestra que en números Re bajos ($\sim 0.123-0.417$) predomina el transporte de masa en la capa límite (micromezcla), y en consecuencia el patrón de flujo de mezcla está bajo el control de transferencia de masa por convección; mientras que en Re números altos ($\sim 2.03-4.44$) predomina el transporte de masa entre las zonas dinámica y estancada en las aberturas en forma de diamante (macromezclado), bajo estas condiciones el patrón de flujo de mezcla está bajo control por transferencia de masa por difusión. En el rango de números Re ($0.417 - 2.03$), ambos procesos son importantes (Su et al. 2011).

4.5.3 Determinación de las correlaciones adimensionales. En la Figura 41 se representa la gráfica $\ln(Sh/Sc^{0.33})$ vs $\ln(Re)$ para los caudales estudiados.

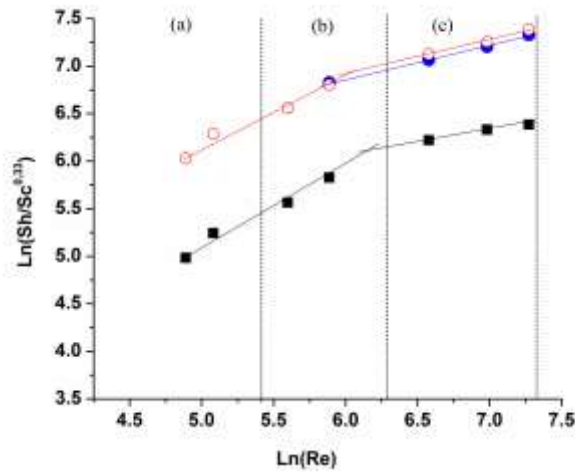


Figura 42. Correlaciones adimensionales del transporte de masa para el T-PECR obtenidas por diferentes estrategias: (●) Corriente límite experimental; (○) utilizando los coeficientes de transferencia de masa por CFD para el proceso electroquímico; (■) modelo teórico de PDE.

En la Figura 42 se puede observar que en el intervalo del Re utilizado, los valores de $\text{Ln}(\text{Sh}/\text{Sc}^{0.33})$ se incrementan conforme aumenta $\text{Ln}(\text{Re})$ en una tendencia lineal, observando un cambio de pendiente a valores de $\text{Ln}(\text{Re}) = 6.2$ lo cual indica la existencia de dos régimen de flujo.

A partir de la ecuación de la línea recta del $\text{Ln}(\text{Sh}/\text{Sc}^{0.33})$ vs. $\text{Ln}(\text{Re})$ en la Figura 42 es posible establecer los valores de las constantes a y b .

$$\ln\left(\frac{sh}{Sc^{0.33}}\right) = \ln a + b \ln \text{Re} \tag{4.11}$$

Estos valores de las constantes a y b se presentan en la Tabla 11 y se comparan con los reportados en la literatura para algunos tipos de reactores.

Tabla 11.

Correlaciones adimensionales de transporte de materia con diferentes tipos de reactores.

| Configuración del canal | Tipo de electrodo | Condiciones | $Sh = \frac{aRe^bSc^{0.33}}{a \quad b}$ | | Referencia |
|-------------------------|-------------------------------|--------------|---|------|-----------------|
| | | | a | b | |
| T-PECR -CFD | Malla de TiO ₂ /Ti | 133 <Re<330 | 13.96 | 0.72 | En este trabajo |
| T-PECR experiemetal | Malla de TiO ₂ /Ti | 719 <Re<1438 | 77.29 | 0.41 | En este trabajo |
| T-PECR -CFD | Malla de TiO ₂ /Ti | 719 <Re<1438 | 110.08 | 0.36 | En este trabajo |
| T-PECR -PDE | Malla de TiO ₂ /Ti | 133 <Re<330 | 8.52 | 0.61 | En este trabajo |
| T-PECR -PDE | Malla de TiO ₂ /Ti | 719 <Re<1438 | 104.98 | 0.23 | En este trabajo |
| CT-ER | Malla Ti/PbO ₂ | ~90 <Re<526 | 2.20 | 0.31 | [175] |
| VT-ER | Malla Ti/PbO ₂ | ~90 <Re<526 | 0.71 | 0.54 | [175] |
| VT-ER | DSA/Ti (rectangular) | ~88 <Re<600 | 0.454 | 0.68 | [175] |

Los valores "b" (relacionados con el régimen hidrodinámico) obtenidos en este trabajo están de acuerdo con los valores informados en trabajos anteriores para los reactores electroquímicos tubulares concéntricos y verticales CT ER y VT ER, respectivamente (Cruz-Díaz et al. 2018a; Su et al. 2011). También se observa que en un régimen turbulento (237 <Re <947) los valores de "b" son más bajos que en un régimen laminar: este comportamiento también se observó en reactores electroquímicos de placa plana con promotores de turbulencia (Arenas et al. 2016; Griffiths et al. 2005; Rivera et al. 2019). Por otro lado, los valores "a" (asociados con las dimensiones de la malla y la forma del reactor) difieren en hasta tres órdenes de magnitud en comparación con los trabajos anteriores (Cruz-Díaz et al. 2018a; Ibrahim et al. 2013), probablemente porque en esos trabajos solo existe una correlación adimensional empleada para

regímenes laminares y turbulentos; Además, los coeficientes de transferencia de masa reportados son más bajos.

4.6 Conclusiones

El intervalo de potencial en el cual se produce la reducción de ferricianuro en la solución modelo utilizado el reactor T-PECR estudiado en este trabajo es de -0.6 a -1.0 V vs. Ag/AgCl.

Los coeficientes locales de transferencia de masa obtenidos con Comsol Multiphysics, están en concordancia con los obtenidos por mediciones experimentales de corriente límite para el sistema ferrocianuro/ferricianuro.

El coeficiente locales y globales de transporte de masa presenta tres tendencias que indican los regímenes de flujo en los que opera el T-PECR: la zona de 0.0010 a 0.0037 m·s⁻¹ corresponde a la región laminar; de 0.0037 a 0.0078 m·s⁻¹ corresponde a la región de transición; y de 0.0078 a 0.00157 m·s⁻¹ corresponde a la zona de régimen turbulento. Tanto en la región laminar como en la turbulenta los coeficientes de transferencia de masa mostraron una dependencia lineal directa con respecto a la velocidad de flujo, indicando un régimen controlado por transferencia de masa.

El valor obtenido para los coeficientes **a** y **b** de la correlación $sh = a Re^b Sc^{0.33}$ evidencia una fuerte dependencia de la transferencia de masa con respecto al diseño y régimen de flujo del reactor.

5. Modelo cinético para la degradación de un surfactante aniónico presentes en aguas de producción provenientes de recobro químico, empleado un reactor fotoelectroquímicos tubular

5.1 Resumen

En el presente Capítulo, se llevó a cabo el estudio experimental y el desarrollo de un modelo matemático para la oxidación fotoelectroquímica del surfactante aniónico Enordet O242, presente en las aguas producción provenientes de recobro químico, utilizando un reactor fotoelectroquímico tubular (T-PECR) acoplado a un tanque de agitación continua (CST). Se utilizaron mallas expandidas de titanio recubierto con una película de S,N-TiO₂ como fotoánodo y mallas expandidas de acero inoxidable niquelada como cátodo. El reactor funcionó en modo *batch* con recirculación acoplado a un tanque de agitación continua (CST) bajo condiciones potencioestáticas (0.5 V frente a Ag/AgCl) en presencia de 50 ppm de Enordet O242 y empleando diferentes flujos volumétricos (1.0, 2.0, 3.0, 4.0 L·min⁻¹). Las expresiones cinéticas, basadas en un esquema de reacción que involucra el radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) y el radical cloro ($\text{Cl}\cdot$) como intermediarios de reacción se emplearon para describir la dependencia de la concentración de oxidantes, cloruros y surfactante. El efecto de la intensidad de luz absorbida en la reacción de velocidad se incluyó utilizando el modelo de Gärtner-Butler. Se observó que el modelo matemático propuesto describe adecuadamente la evolución experimental de diferentes especies químicas.

5.2 Introducción

La producción de petróleo y gas involucra la generación de grandes volúmenes de agua contaminada llamada “agua de producción”. Por cada barril de petróleo se producen aproximadamente tres barriles de agua y a medida que el yacimiento envejece se incrementa la relación agua:petróleo. Esta problemática se agrava con la aplicación de métodos de recobro químico (ChEOR, *Chemical Enhanced Oil Recovery*), puesto que, a los componentes que posee naturalmente el agua de producción se le agregan sustancias químicas (álcalis, surfactantes y/o polímeros) para aumentar la producción de petróleo (Kaiser et al. 2015; Yang et al. 2014).

Las tecnologías tradicionales para el tratamiento de agua de producción se centran en la eliminación de compuestos orgánicos dispersos, lo cual se logra eficientemente con métodos físicos, químicos, biológicos o una combinación de estos (Dwyer, Delamaide, and Technologies 2015; Fakhru'l-Razi et al. 2009; Grimaldi et al. 2010; Igunnu and Chen 2014). Sin embargo, la salinidad, los compuestos orgánicos disueltos y los químicos añadidos (surfactantes y polímeros) no se pueden eliminar con facilidad por métodos tradicionales, situación que es de preocupación gubernamental por la alteración que puedan causar dichos contaminantes al medio ambiente.

Recientemente se ha explorado el uso complementario de tecnologías o procesos avanzados de oxidación (TAOs) para el tratamiento de aguas de producción, tales como la fotocatalisis, la oxidación electroquímica y la fotoelectrocatalisis (Jiménez et al. 2019). Particularmente, los procesos fotoelectrocatalíticos acoplan los procesos fotocatalíticos y electroquímicos combinando sus ventajas y permitiendo lograr una mayor eficacia de eliminación de DQO en comparación con la obtenida con sólo el proceso fotocatalítico o el proceso electroquímico [11, 44, 49-53]. Adicionalmente, la presencia de diferentes cationes (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} y

$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) y aniones (Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} y HCO_3^-) se puede aprovechar como: (a) electrolito soporte en un proceso electroquímico o (b) fuente para generar agentes oxidantes (cloro activo o radicales Cl^\bullet), a través de un proceso electroquímico o fotoelectroquímico, los cuales tienen la capacidad de oxidar la materia orgánica presente en estos efluentes (proceso de oxidación avanzada) [23, 24, 44, 216-218].

En el proceso fotoelectroquímico una pregunta latente es ¿cuál es el mecanismo de transferencia de huecos en la interfase?, es decir, si se lleva a cabo directamente a través de agujeros libres de banda de valencia, o indirectamente, a través de agujeros atrapados en radicales (OH^\bullet , Cl^\bullet) unidos a la superficie. La naturaleza del mecanismo de transferencia de agujeros en la interfase, ya sea directo o indirecto, es en muchos casos uno de los objetos de controversia, principalmente debido a la falta de técnicas experimentales capaces de dar una respuesta exacta (Teresa Lana Villarreal et al. 2004).

Por su parte, se ha comprobado que la generación de cloro activo por vía fotoelectroquímica (en donde se aplica un pequeño sesgo de potencial para separar los pares e^-/h^+) permite superar los inconvenientes que se presentan por vía electrolítica, en donde se requieren materiales anódicos especiales (normalmente ánodos dimensionalmente estables recubiertos con óxidos metálicos) para minimizar la reacción de evolución de oxígeno en comparación con la reacción de cloro. Mientras que, la generación de agentes oxidantes mediante un proceso fotocatalítico es menos eficiente ya que durante estos procesos no se puede controlar la recombinación de los pares e^-/h^+ mediante la aplicación de potencial.

Fotoanodos recubiertos con películas delgadas de TiO_2 inmovilizadas sobre Ti (TiO_2/Ti), se han utilizado en aplicaciones fotoelectrocatalíticas para la producción de cloro activo (Fraga et al. 2009; Paschoal et al. 2008; Selcuk and Anderson 2005; Zanoni et al. 2004; Zanoni, Sene, and

Anderson 2003). Con este semiconductor y bajo irradiación UV, se promueve la generación de cloro activo por dos procesos principales: (a) mediante la reacción entre el ion cloruro y el radical hidroxilo (OH^\bullet), este último generado previamente por la oxidación del agua adsorbida en la superficie del fotoánodo y (b) mediante la reacción de cloruros adsorbidos en la superficie y los huecos generados, bajo la radiación UV en el fotocatalizador de TiO_2 . Ambos radicales (OH^\bullet y Cl^\bullet) a su vez reaccionan rápidamente con la fase acuosa (la cual contiene iones cloruro) para generar especies oxidantes estables de cloro (Cl_2 , HClO o ion hipoclorito OCl^-). La cantidad relativa de cada una de estas formas depende del pH y la temperatura (Zanoni et al. 2004).

De esta forma, mediante el empleo de procesos fotoelectroquímicos, los compuestos orgánicos presentes en aguas de producción provenientes de recobro químico pueden degradarse directamente, por la captura de huecos en la superficie, o indirectamente a través de especies oxidantes generadas (radicalarias o de cloro activo).

Teniendo en cuenta que una celda fotoelectroquímica ocurre simultáneamente reacciones de reducción, es posible que las especies de cloro activo generadas durante la oxidación, se reduzcan en el cátodo, permitiendo cerrar el circuito eléctrico en la celda fotoelectroquímica. Sin embargo, estas reacciones compiten con la reducción del agua, en la cual se genera hidrógeno como subproducto (H. Park, Vecitis, and Hoffmann 2009a).

Aunque se han propuesto varias configuraciones de reactores con semiconductores inmovilizado (Carver et al. (Carver et al. 2012a), (Hausener et al. 2012)) , todavía falta una metodología sistemática para el modelado de reactores fotoelectroquímico empleados en la degradación de compuestos orgánicos y la simultaneas reacciones de reducción. En particular, los avances se ven obstaculizados por la complejidad del proceso, cuyo modelo implica la

descripción de muchos fenómenos físico-químicos que interactúan, incluida la dinámica de fluidos, el transporte de masas, la transferencia de radiación y las reacciones químicas.

Se han reportado recientemente estudios experimentales y modelos matemáticos del proceso de degradación fotoelectroquímica de sustancias orgánicas (fenol y colorantes) Suhadolnik *et. al.* empleó un modelo matemático tridimensional para estudiar la degradación fotocatalítica, electrocatalítica y fotoelectrocatalítica del fenol en un microreactor. El modelo consistió en una serie de ecuaciones diferenciales obtenidas a partir de los balances de materia de las especies reaccionantes (con los términos transitorios, convección y difusión en coordenadas cilíndricas). Las expresiones de velocidad de reacción en la superficie del catalizador se consideraron dependientes de los coeficientes de adsorción de cada especie individual y de las constantes cinéticas (cinética de segundo orden) (Suhadolnik et al. 2016). Por su parte, Turolla *et. al.* emplearon un reactor fotoelectroquímico anular para describir la cinética de degradación fotoelectroquímica del colorante AZO RR243. La cinética de decoloración se describió mediante un modelo modificado de Langmuir-Hinshelwood basado en fotocorrientes medidas experimentalmente (Turolla et al. 2018a).

En este trabajo, se usó un reactor fotoelectroquímico tubular (T-PECR) para evaluar la oxidación del tensoactivo aniónico Enordet O242 presente en las aguas residuales producidas en campos petroleros. Se propone un modelo matemático transitorio para describir el funcionamiento del T-PECR junto con un tanque agitado continuo (CST) en modo intermitente con recirculación, el objetivo fue describir la generación fotoelectrocatalítica del radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) y el radical de cloro ($\text{Cl}\cdot$) como intermediarios en la generación de agentes oxidantes de cloro para llevar a cabo la oxidación fotoelectroquímica indirecta del agente tensoactivo.

5.3 Metodología

5.3.1 Descripción del sistema de reacción. Los estudios de oxidación fotoelectroquímica del surfactante aniónico Enordet O242 se realizaron en el reactor fotoelectroquímico tubular descrito en el Capítulo 3. Como fotoánodo se empleó una malla expandida de titanio recubierta con una película de 2.5 % at.S,N-TiO₂ (de acuerdo al procedimiento descrito en la Sección 2.3.2 del Capítulo 2), y como cátodo se empleó una malla expandida de acero inoxidable AISI/SAE 304 niquelada (de acuerdo al procedimiento descrito en la Sección 3.3.1 del Capítulo 3). Las dimensiones y configuración interna se presentan en la Tabla 7 del capítulo 3. El reactor se operó a un potencial constante de 0.5 V vs Ag/AgCl, determinado previamente en estudios de microelectrólisis (Sección 2.3.4, Capítulo 2), para asegurar esta condición se utilizó un electrodo de referencia de Ag/AgCl (3.0 M KCl) acondicionado en un capilar de Luggin. El flujo volumétrico se varió entre 1 L·min⁻¹ a 4 L·min⁻¹ operando todo el sistema en modo batch con recirculación. Durante los experimentos con luz se utilizó un sistema de iluminación conformado por dos lámparas de halogenuros metálicos de doble terminal y doble envoltura de 150 W (Philips MHN-TD 150W/842 Rx7s). Las lámparas se dispusieron en un soporte cóncavo con el fin de concentrar y direccionar la radiación a lo largo del reactor tubular. Para evitar el incremento de la temperatura en el reactor se ubicaron ventiladores mientras permanecían encendidas las lámparas.

5.3.2 Preparación de solución sintética. Inicialmente se preparó una salmuera sintética con fuerza iónica equivalente a la del agua de producción real proveniente del Campo San Francisco. Se emplearon reactivos de grado analítico para su preparación: NaCl (Merck, 99,7%),

CaCl₂·2H₂O (Panreac, 99%), MgCl₂·6H₂O (Merck 99%) y KCl (Panreac, 99,5%). La concentración de surfactante ENORDET O242 en la salmuera sintética se estableció a partir de datos históricos de surfactantes reportados para este Campo, los cuales fueron proporcionados por el Instituto Colombiano del Petróleo.

5.3.3 Caracterización de la lámpara. La intensidad de la luz que entra en el reactor (I_0) se determinó por actinometría química (Wegner and Adamson 2011), mediante la determinación del cambio fotoquímico que experimentó una solución de sal de Reinecke bajo condiciones de iluminación el procedimiento se presenta en el Anexo G.

La absorción de fotones por el complejo actinométrico conduce a la formación de iones SCN⁻, los cuales fueron medidos por espectrofotometría UV-vis a 458 nm. La fotólisis de la sal de Reinecke a SCN⁻, presenta un rendimiento cuántico conocido para la irradiación en un amplio rango de longitud de onda (316-750 nm).

5.3.4 Degradación fotoelectroquímica del surfactante ENORDET O242. Los experimentos de degradación del surfactante ENORDET O242 se llevaron a cabo en el reactor fotoelectroquímico tubular (T-PECR) acoplado a un tanque de recirculación. Inicialmente la solución sintética fue añadida al tanque de recirculación en donde se burbujeó con nitrógeno por 20 min. Una vez se encendió la bomba se estableció un tiempo de 60 min en condiciones de oscuridad para llenar completamente el reactor, estabilizar el caudal y asegurar procesos de adsorción en la superficie de los electrodos. Posteriormente, se encendió el sistema de iluminación para operar de forma continua durante 2 horas y cada 15 min se tomó muestras para determinación del ion cloruro y concentración de sustancias activas al azul de metileno (SAM),

mientras que la concentración de especies oxidantes de cloro se estimó con el modelo matemático propuesto. La concentración de Cl^- se determinó por el método argentométrico (Método 4500 Cl^- -B, Standard Methods of Examination of Water and Wastewater). La concentración de surfactante se determinó por el método de sustancias activas al azul de metileno (Método 5540 C, Standard Methods of Examination of Water and Wastewater).

5.4 Modelo matemático

Se desarrolló un modelo matemático transiente para describir los datos experimentales de la degradación fotoelectroquímica del surfactante ENORDET 0242, en presencia de ion cloruro, empleando un reactor fotoelectroquímico tubular (T-PECR) con mallas expandidas. El modelo matemático describe los cambios de concentración del ion cloruro, la generación de oxidantes de cloro y el decaimiento de la concentración de surfactante (mediante el método SAM). La estrategia para el modelado consistió de tres partes; (a) establecer el mecanismo cinético fotoelectroquímico, (b) identificar la ecuación del reactor fotoelectroquímico y del tanque de recirculación y (c) establecer las ecuaciones que describen la distribución másica de especies en el reactor.

5.4.1 Mecanismo de reacción (vía radicales hidroxilos) El mecanismo de reacción para el proceso de oxidación fotoelectroquímico, en presencia de iones cloruro, involucra procesos de adsorción (agua y iones cloruro) en los sitios activos de la superficie del semiconductor, reacciones radicalarias en fase heterogénea debido a las especies adsorbidas y reacciones en fase homogénea. Como primera aproximación, en este trabajo se propone un mecanismo de reacción

indirecto (Tabla 12) derivado de la activación del fotocatalizador en presencia de cloruros, la secuencia de reacciones del ion cloruro en fase homogénea para la formación de cloro activo y la consecuente oxidación de la materia orgánica (Fraga et al. 2009; Kim and Anderson 1994; Mora-Seró et al. 2005a; Salvador 1985; Sambur et al. 2016; Teresa Lana Villarreal et al. 2004). El mecanismo completo (reacciones directas e indirectas) se describe en el Anexo H.

De acuerdo con Froment, las reacciones por radicales libres proceden a través de una secuencia de pasos elementales: activación, propagación, descomposición y terminación tal como se muestra en la Tabla 12 (Kim and Anderson 1994).

Tabla 12.

Reacciones en los electrodos y expresiones para las velocidades de reacción para un mecanismo de reacción indirecto.

| | Procesos de adsorción en el fotoánodo en la oscuridad | Ec. | observaciones | Ec. |
|---|--|--------|---|--------|
| Adsorción (fase oscura) | $site + H_2O \xrightleftharpoons{K_{H_2O}} H_2O_{ad}$ $site + OH^- \xrightleftharpoons{K_{H_2O}} OH^-_{ad}$ | (5.1a) | La concentración de las especies adsorbidas se puede obtener del balance de sitios activos: | (5.8) |
| | $site + Cl^- \xrightleftharpoons{K_{Cl^-}} Cl^-_{ad}$ | (5.1b) | | (5.9) |
| | $site + SAM \xrightleftharpoons{K_{SAM}} SAM_{ad}$ | (5.1c) | El término SAM hace referencia a las sustancias activas al azul de metileno, es decir al surfactante ENORDET O242 | (5.10) |
| Reacciones en fotoánodo bajo iluminación | | | observaciones | |
| Activación (Iluminación) | $TiO_2 + hv \rightarrow h_b^+ + e_b^-$ | (5.2a) | Reacción de absorción de un fotón y generación de un hueco (h_b^+) y un electrón e_b^- en el <i>bulk</i> del semiconductor | |
| | $h_b^+ \rightarrow h_s^+$ | (5.2b) | $I_0^{h^+} = \frac{dC_{h_s^+}}{dt} = I_0 e \alpha \sqrt{\frac{2\epsilon\epsilon_0}{qN_d}} \sqrt{E - E_{on,GB}}$ Representa el flujo de huecos a la superficie (h_s^+). La generación de portadores de carga sigue el perfil de absorción de Beer-Lambert y la separación de portadores sigue el modelo de Gärtner. El modelo de Gärtner asume que la eficiencia de la separación del portador de carga y la eficiencia de transferencia | (5.11) |

| Reacciones en fotoánodo bajo iluminación | | observaciones |
|--|--|---|
| | | de carga en la interfase es 1 ($\eta_{sep} = \eta_{sur} = 1$). I_0 es el flujo de luz que entra al reactor (en unidades de (einsteins $m^{-2}s^{-1}$)), es e la constante de equivalencia que correlaciona los moles de los portadores de carga producidos por los einsteins de los fotones absorbidos por el catalizador (1 mol Einst $^{-1}$), ϵ es la constante dieléctrica, ϵ_0 es la permitividad en el vacío y N_d es la densidad de especies donadoras |
| Generación de especies reactivas en superficie en el fotoánodo | | Ley de velocidad |
| Propagación: Ataque radical hidroxilo | $OH_{ad}^- + h_s^+ \rightarrow OH_{ad}^*$ (5.3a) | $r_1 = \frac{dC_{OH_{ad}^*}}{dt} = k_{OH^-} C_{h_s^+} C_{OH_{ad}^-}$ (5.12) |
| | $OH_{ad}^* + Cl_{ad}^- \rightarrow Cl_{aq}^* + OH_{aq}^-$ (5.3b) | $r_2 = \frac{dC_{Cl_{aq}^*}}{dt} = k_{Cl^-} C_{OH_{ad}^*} C_{Cl_{ad}^-}$ (5.13) |
| Propagación: Ataque radical cloro | $Cl_{aq}^* + Cl_{aq}^* \rightarrow Cl_{2aq}$ (5.4a) | $r_3 = \frac{dC_{Cl_2}}{dt} = k_{Cl_2} (C_{Cl_{aq}^*})^2$ (5.14) |
| Reacciones en fase homogénea | | Ley de velocidad |
| Terminación: generación de cloro activo | $Cl_{2aq} + H_2O \rightarrow HOCl_{aq} + Cl^- + H^+$ (5.5a) pH básico | $r_4 = k_{ox} C_{Cl_2}$ (5.15) k_{ox} es la constante de velocidad de reacción de oxidantes de cloro activo ($HOCl_{aq}$ y OCl_{aq}^-) |
| | $2Cl_{2aq} + 4OH^- \rightarrow 4OCl_{aq}^- + 4H_{aq}^+$ (5.5b) pH ácido | |
| Degradación de materia orgánica en el seno del líquido | $HOCl_{aq} + SAM \rightarrow R-OX + H_2O + Cl^-$ (5.6a) | $r_5 = k_{SAM} C_{SAM} C_{ox}$ (5.16) k_{SAM} es la constante de velocidad de reacción de SAM (Enorded O242). C_{ox} corresponde a la concentración de oxidantes de cloro activo ($HOCl_{aq}$ y OCl_{aq}^-) |
| | $OCl_{aq}^- + SAM \rightarrow R-OX + H_2O + Cl^-$ (5.6b) | |
| Reacciones catódicas | | Reacciones de reducción en el cátodo |
| Reducción de cloro activo | $HOCl_{aq} + 2e^- \rightarrow Cl^- + OH^-$ (5.7a) pH básico | $r_6 = ak_m C_{ox}$ (5.17) ak_m es el coeficiente de transferencia de masa por área específica |
| | $OCl_{aq}^- + H_2O + 2e^- \rightarrow Cl^-$ (5.7b) pH ácido | |
| Reducción de agua | $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$ (5.7c) Medio básico | $r_7 = k_{H_2} C_{H^+}$ (5.18) |
| | $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ (5.7d) pH basico a neutro | |
| | $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ (5.7d) pH ácido | |

Las ecuaciones (5.8)-(5.10) representan el balance de sitios activos en la superficie del semiconductor (S,N-TiO₂) que son ocupados por las especies adsorbidas en su superficie.

La ecuación (5.2a) representa la reacción de activación del material semiconductor por adsorción de radiación con una longitud de onda específica. Con la activación del semiconductor y la presencia de grupos titanol (Ti-OH), por la adsorción de agua en la superficie del S,N-TiO₂ (Ec. 5.1a), se inician las reacciones de propagación. En este paso ocurre la formación de un radical hidroxilo unido a la superficie (Ec. 5.3a), el cual en presencia de un ión cloruro conlleva a la formación de radical de cloro, Cl[•]_{aq} (Ec. 5.3b). Debido a que el Cl[•]_{aq} es altamente inestables por su naturaleza radicalaria, reacciona rápidamente para formar cloro, Cl₂ (Ec. 5.4a) (Park, Vecitis, and Hoffmann 2008).

Es importante anotar que en soluciones con presencia de iones cloruro y a un pH neutro o débilmente alcalino, se favorece la generación de radical hidroxilo (OH[•]) sobre la formación de radical cloro (Cl[•]_{aq}). Ya que, la competencia de adsorción entre Cl⁻ (ad) y OH⁻ (ad) se desplaza progresivamente hacia este último con el aumento del pH (Hepel and Luo 2001).

5.4.1.1 Generación de cloro activo. El cloro activo incluye especies como el radical cloro (Cl[•]), cloro (Cl₂), el ácido hipocloroso (HOCl) y el ión hipoclorito (OCl⁻). Sin embargo, para un amplio rango de pH en medio acuoso las especies más estables son el HOCl y el OCl⁻. Una vez formado el Cl₂ (Ec. 5.4a), este reacciona con el agua para formar el HClO (Ec. 5.5a), o el ión hipoclorito (ClO⁻) (Ec. 5.5b), dependiendo del pH de la solución.

5.4.1.2 Degradación de materia orgánica en el seno del líquido. En el seno del líquido las especies de cloro activo pueden reaccionar con el surfactante ENORDET O242 (Ec. 5.6a y 5.6b), cuya degradación se siguió por el método SAM (C_{SAM}).

5.4.1.3 Reacciones de reducción. Las reacciones de reducción ocurren de forma simultánea con respecto a las reacciones anódicas. Para el sistema de estudio se consideró que parte de las especies de cloro activo generadas durante la oxidación se reducen en el cátodo (Ec. 5.7a y 5.7b). En la Figura 43 se incluye un resumen de las reacciones que tienen lugar según en cada una de las zonas del T-PECR.

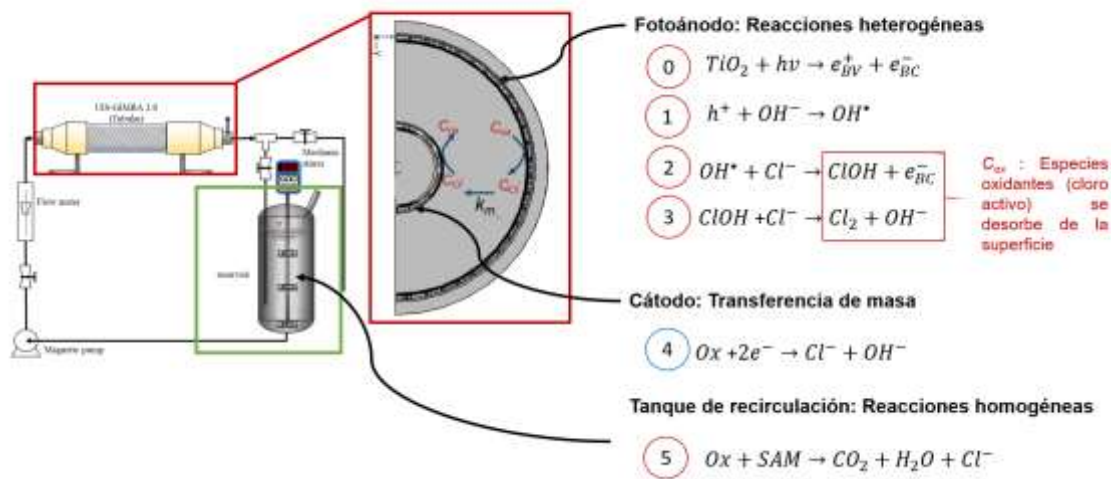


Figura 43. Representación esquemática de las reacciones que tienen lugar en el sistema de reacción (T-PECR y CST).

5.4.2 Velocidades de reacción. Teniendo en cuenta las reacciones por radicales (5.3a-5.4a) y las reacciones estequiométricas (5.5a-5.6b) presentadas anteriormente, las velocidades de reacción consideradas para el modelado del reactor fotoelectroquímico en modo discontinuo con recirculación son las siguientes:

I. Generación de portadores de carga (huecos): La generación de portadores de carga en el semiconductor de S,N-TiO₂ sigue el perfil de absorción de Beer-Lambert y la separación de portadores sigue el modelo de Gärtner-Butler (Ec. 5.11).

II. Conversión fotoelectroquímica de grupos titanol (Ti-OH) en la superficie del TiO₂ hidratado a un radical hidroxilo unido a la superficie (Ti-OH[•]). Para la Ec. (5.3a) la velocidad de reacción está dada por Ec. (5.12).

III. Conversión del ion cloruro (Cl⁻) a especies radicales de cloro Cl[•] debido a las reacciones en superficie con los radicales hidroxilo adsorbidos, está dado por la Ec. (5.13).

Para obtener una expresión de la concentración de especies reactiva en la superficie, se aplica la aproximación de estado estable a los intermediarios $h^+_s, OH^-_{ad}, Cl^{\bullet}$:

5.4.2.1 Balance de huecos (h^+_s). El término relacionado con los huecos disponibles en superficie está dado por la Ec. (5.11) a la cual se le resta los huecos consumidos durante la generación del radical hidroxilo Ec. (5.12), en esta ecuación la $C_{OH^-_{ad}}$ está dado por la Ec. (5.8). De esta forma se obtiene una expresión de la concentración de huecos.

$$\begin{aligned} \frac{dC_{h^+_s}}{dt} = 0 &= I_0 e \alpha \sqrt{\frac{2\epsilon\epsilon_0}{qN_d}} \sqrt{E - E_{fb}} - k_{OH^-} C_{h^+_s} C_{OH^-_{ad}} \\ 0 &= \beta \sqrt{E - E_{fb}} - k_{OH^-} C_{h^+_s} C_{OH^-_{ad}} \text{ donde } \beta = I_0 e \alpha \sqrt{\frac{2\epsilon\epsilon_0}{qN_d}} \\ C_{h^+_s} &= \frac{\beta \sqrt{E - E_{fb}}}{k_{OH^-} C_{OH^-_{ad}}} \end{aligned} \tag{5.19}$$

Notese las unidades para el término de generación de portadores:

$$I_0 \left(\frac{Einst}{m^2 \cdot s} \right) e \left(\frac{mol}{Einst} \right) \alpha \left(\frac{1}{m} \right) \sqrt{\frac{2\epsilon\epsilon_0 \left(\frac{C}{Vm} \right) (E - E_{fb}) (V)}{q(C) N_d \left(\frac{1}{m^3} \right)}} = \left[\frac{mol}{m^2 \cdot s} \right]$$

Se requiere multiplicar las reacciones que ocurren en fase heterogéneas por el área específica

$(a_s) = \left[\frac{m^2}{m^3} \right]$ para homogenizar las velocidades de reacción.

5.4.2.2 Balance de radicales hidroxilos (OH_{ad}^{\bullet}). El término de generación de hidroxilos está dado por la Ec. (5.12) a la cual se le resta los hidroxilos consumidos para la generación del radical cloro Ec. (5.13). Nótese que la $C_{OH_{ad}^-}$ está dado por la Ec. (5.8) y la $C_{Cl_{ad}^-}$ está dado por la Ec. (5.9).

$$\frac{dC_{OH^{\bullet}}}{dt} = 0 = k_{OH^-} C_{h_s^+} C_{OH_{ad}^-} - k_{Cl^-} C_{OH_{ad}^{\bullet}} C_{Cl_{ad}^-}$$

Reemplazando la concentración de huecos (Ec. (5.19)) se obtiene:

$$0 = k_1 \frac{\beta \sqrt{E - E_{fb}}}{k_{OH^-} C_{OH_{ad}^-}} C_{OH_{ad}^-} - k_{Cl^-} C_{OH_{ad}^{\bullet}} C_{Cl^-}$$

$$C_{OH_{ad}^{\bullet}} = \frac{\beta \sqrt{E - E_{fb}}}{k_{OH^-} C_{Cl^-}} \tag{5.20}$$

5.4.2.3 Balance de radical cloro. El término de generación del radical cloro está dado por la Ec. (5.13) a la cual se le resta los radicales cloros consumidos para la generación del cloro Ec. (5.14). Nótese que la $C_{Cl_{ad}^-}$ está dado por la Ec. (5.9).

$$\frac{dC_{Cl^{\bullet}}}{dt} = 0 = k_{OH^-} C_{OH^{\bullet}} C_{Cl_{ad}^-} - k_{Cl_2} (C_{Cl^{\bullet}})^2$$

Reemplazando la concentración hidroxilos Ec. (5.20) se obtiene:

$$0 = k_{OH^-} \frac{\beta \sqrt{E - E_{fb}}}{k_{OH^-} C_{Cl^-}} C_{Cl^-} - k_{Cl_2} (C_{Cl^{\bullet}})^2$$

$$C_{Cr} = \sqrt{\frac{\beta \sqrt{E - E_{fb}}}{k_{Cl_2}}} \quad (5.21)$$

Para la evaluación del modelo se asumirá un valor reportado de $8.5 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$ (H. Park, Vecitis, and Hoffmann 2009b) para k_{Cl_2} .

I. La generación de especies oxidantes de cloro (C_{ox}) en el volumen líquido depende de la tasa de desorción ($Cl_{2,ad}$) de la superficie del ánodo; una vez que la especie de cloro se desorbe en el seno del líquido, reacciona rápidamente con el agua para formar ácido hipocloroso (HClO) o ión hipoclorito (ClO^-) dependiendo del pH de la solución. Por lo tanto, la producción de C_{ox} puede representarse por una reacción química de cinética de pseudo primer orden (Ec. 5.15).

II. De acuerdo con Cruz-Díaz (Cruz-Díaz et al. 2018b) es posible representar la generación de oxidaciones en términos de concentración de ion cloruro:

$$v_5 = k_{ox} C_{Cl_2} = k_{ox} C_{ox} \approx k_{ox} C_{Cl^-} \quad (5.22)$$

La Ec. (5.22) se utiliza en este trabajo para representar las reacciones (5.5a) y (5.5b), esta aproximación se asume teniendo en cuenta que la concentración de Cl^- en la superficie es mucho menor que la concentración en el seno del líquido.

III. Las conversiones de oxidación de materia orgánica (C_{SAM}) en presencia de especies oxidantes de cloro (C_{ox}) (reacciones (5.6a) y (5.6b)) en el seno del líquido se representaron mediante una cinética homogénea de segundo orden de acuerdo a la Ec. (5.16).

IV. Se consideró la reducción electroquímica de especies oxidantes (C_{ox}) (reacciones 5.7a y 5.7b) en el lado del cátodo, bajo un control por transporte de masa, Ec. (5.17).

5.4.3 Modelado del reactor acoplado al tanque de recirculación. Identificadas las reacciones que tienen lugar durante el proceso fotoelectroquímico, posteriormente fue necesario

establecer la ecuación de diseño del reactor fotoelectroquímico (descrita en Sección 3.5.3, Capítulo 3) y la del tanque de recirculación, tal como se muestra en la Figura. 44.

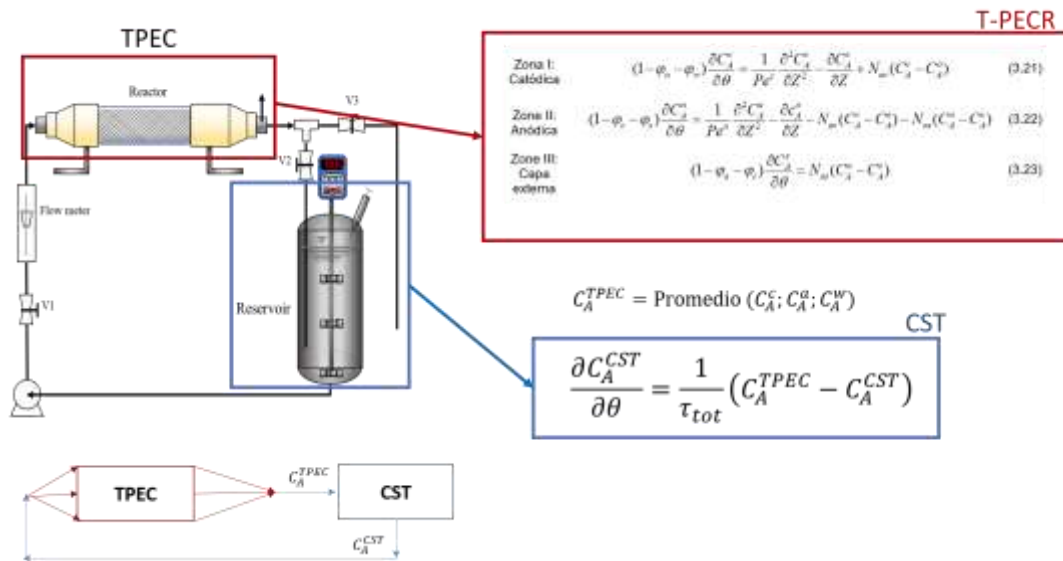


Figura 44. Representación esquemática de las ecuaciones de diseño de los componentes del sistema fotoelectroquímico (T-PECR y CST).

Los balances de materia del modelo matemático para aproximar los datos experimentales de las diferentes especies químicas consistieron de las siguientes ecuaciones:

5.4.3.1 Distribución y generación de especies en el reactor fotoelectroquímico. Un modelo paramétrico del reactor fotoelectroquímico tubular (Figura 43), se utilizó para describir la distribución másica de las diferentes especies químicas en el seno de la solución (C_{Cl^-} , C_{Ox} , C_{SAM}).

Para la reacción de ion cloruro (Cl^-) se añadió un término de reacción correspondiente al consumo de ion Cl^- para la formación de Cl^\bullet (dado por la Ec. (5.21)) en la zona III del lado del fotoánodo (Ec. 3.23, Figura 43), obteniendo la expresión dada por la Ec. 5.23

Zona
III:

$$(1 - \varphi_a - \varphi_c) \frac{\partial C_{Cr}^s}{\partial \theta} = N_{as} (C_{Cr}^a - C_{Cr}^s) + k_{Cr} \sqrt{\frac{\beta \sqrt{E - E_{fb}}}{k_{cb}}} C_{Cr} \quad (5.23)$$

Para la reducción de especies oxidantes de cloro (C_{ox}) en la zona I del lado del cátodo (Ec. 5.7a y 5.7b) bajo control de transporte de masa, se consideró que todas las especies que llegan a la superficie del cátodo por transferencia de masa reaccionarán, por esta razón se agregó a la Ec. 3.21 (Figura 43) un término de flujo volumétrico expresado en términos del coeficiente de transferencia de masa Ec. (5.17), obteniendo la ecuación dada por la Ec. 5.24

Zona I:

$$(1 - \varphi_a - \varphi_w) \frac{\partial C_{ox}^c}{\partial \theta} = \frac{1}{Pe^c} \frac{\partial^2 \partial C_{ox}^c}{\partial Z^2} - \frac{\partial C_{ox}^c}{\partial Z} + N_{ac} (\partial C_{ox}^a - C_{ox}^c) + ak_m C_{ox}^c \quad (5.24)$$

Se consideró que no hay consumo de C_{SAM} dentro del reactor, por lo que las siguientes ecuaciones representan la distribución de esta especie al interior del reactor en cada una de las zonas (I,II y III):

Zona I:

$$(1 - \varphi_a - \varphi_w) \frac{\partial C_{SAM}^c}{\partial \theta} = \frac{1}{Pe^c} \frac{\partial^2 \partial C_{SAM}^c}{\partial Z^2} - \frac{\partial C_{SAM}^c}{\partial Z} + N_{ac} (\partial C_{SAM}^a - C_{SAM}^c) \quad (5.25)$$

Zona
II:

$$(1 - \varphi_c - \varphi_w) \frac{\partial C_{SAM}^a}{\partial \theta} = \frac{1}{Pe^a} \frac{\partial^2 C_{SAM}^a}{\partial Z^2} - \frac{\partial C_{SAM}^a}{\partial Z} - N_{ac} (C_{SAM}^a - C_{SAM}^c) - N_{aw} (C_{SAM}^a - C_{SAM}^s) \quad (5.26)$$

Zona
III:

$$(1 - \varphi_a - \varphi_c) \frac{\partial C_{SAM}^s}{\partial \theta} = N_{as} (C_{SAM}^a - C_{SAM}^s) \quad (5.27)$$

El súper índice a , c y s indica la concentración de la especie en la zona anódica, catódica y en la capa externa, respectivamente.

5.4.3.2 Distribución y generación de especies en el CST. La recirculación de la materia de las diferentes especies químicas dentro de la CST puede expresarse en términos del balance de masa

(entrada-salida) con términos de generación o consumo, de acuerdo con las siguientes ecuaciones:

Balance de especies oxidantes en el CST:

Balance

para C_{ox}

$$\frac{\partial C_{ox}^{CST}}{\partial \theta} = \frac{1}{\tau_{tot}} (C_{ox}^{TPEC} - C_{ox}^{CST}) + k_{ox} C_{cl^-}^{CST} - k_{SAM} C_{ox}^{CST} C_{SAM}^{CST} \quad (5.28)$$

Consumo de materia orgánica en el CST:

Balance

para C_{SAM}

$$\frac{\partial C_{SAM}^{CST}}{\partial \theta} = \frac{1}{\tau_{tot}} (C_{SAM}^{TPEC} - C_{SAM}^{CST}) - k_{SAM} C_{ox}^{CST} C_{SAM}^{CST} \quad (5.29)$$

Nótese que de las Ec. (5.6a) y (5.6b), por cada mol de compuesto orgánico que se oxida se genera un mol de ion cloruro. El balance para el ion cloruro en el CST está descrito por:

Balance

para C_{Cl^-}

$$\frac{\partial C_{Cl^-}^{CST}}{\partial \theta} = \frac{1}{\tau_{tot}} (C_{Cl^-}^{TPEC} - C_{Cl^-}^{CST}) + k_{SAM} C_{ox}^{CST} C_{SAM}^{CST} \quad (5.30)$$

El súper índice TPEC y CST hace referencia a la concentración de la especie “i” en el reactor y en el tanque de recirculación, respectivamente. τ_{tot} es el tiempo de residencia de la fase líquida para un ciclo de recirculación (en el T-PEC más el CST).

Las condiciones límite utilizadas para resolver las Ec. 5.23-5.30 dentro del reactor T-PECR son las siguientes:

$$Z = 0 \quad C_i^{CST}(\theta) = C_i^{TPEC}(\theta)$$

$$Z = L \quad \frac{\partial C_i^{TPEC}}{\partial Z} = 0$$

Donde C_i es la concentración normalizada de las diferentes especies químicas:

$$C_{Cl^-} = \frac{c_{Cl^-}}{c_{0,Cl^-}}; \quad C_{ox} = \frac{c_{ox}}{c_{0,Cl^-}}; \quad C_{SAM} = \frac{c_{SAM}}{c_{0,SAM}};$$

Las condiciones iniciales para ambos conjuntos de ecuaciones son las siguientes:

$$C_i^{CST}(0) = C_i^{TPEC}(0) = 1$$

Para resolver el modelo, los parámetros D_{ax} , Pe , y k_m para cada zona del reactor se obtuvieron de los resultados obtenidos en el Capítulo 3 para T-PECR. Los parámetros utilizados para la ecuación Gärtner-Butler se presentan en la Tabla 13. En este trabajo se considera que la radiación que llega a la superficie del semiconductor es constante, y que el potencial en los electrodos se distribuye de forma homogénea*. Teniendo en cuenta lo anterior, las constantes de velocidad de reacción k_{Cl^-} , k_{ox} y k_{SAM} fueron los parámetros de ajuste. La estrategia implementada para encontrar las constantes de velocidad específicas fue la siguiente: en primera instancia se propuso un valor de k_{Cl^-} para aproximar el comportamiento experimental del consumo de ión cloruro en función del tiempo, posteriormente se propuso un k_{ox} asumiendo que la producción de C_{ox} corresponde aproximadamente a la cantidad del consumo de ión cloro, la constante k_{SAM} fue la última que se ajustó para aproximarse al decaimiento de la concentración de SAM. Finalmente, las constantes de la velocidad de reacción se reajustan ligeramente hasta obtener la mejor aproximación.

* La distribución de corriente y potencial para el T-PECR se abordó de forma paralela al desarrollo de esta tesis doctoral a través de un trabajo a nivel de maestría titulado “*simulación del efecto de las propiedades fotoelectroquímicas del material del ánodo sobre la distribución de densidad de corriente en un reactor tubular de flujo continuo*” desarrollado por el estudiante de maestría en Ingeniería de materiales Jeferson Oswaldo Ruiz Lizarazo.

Tabla 13.

Parámetros empleados en el modelo.

| Parámetro | Símbolo | Valor | Unidad | Fuente |
|---|--------------|----------------------|----------------------|------------------------------|
| flujo de luz que entra al reactor | I_0 ; | 2×10^{-5} | Einst $m^{-2}s^{-1}$ | En este trabajo |
| Constante dieléctrica relativa del material | ϵ | 38 | - | [22] |
| Permisividad en el vacío | ϵ_0 | | $CV^{-1}m^{-1}$ | [22] |
| Coefficiente de adsorción del material | α | 0.3×10^{-6} | m^{-1} | (Dijkstra et al. 2002) |
| Potencial de banda plana | E_{fb} | -0.75 | V vs Ag/AgCl | Tabla 5, Capítulo 2 |
| Densidad de especies donadoras | N_d | 2×10^{-20} | cm^{-3} | Referencia artículo Próspero |

La solución numérica del conjunto de ecuaciones que conforman el modelo matemático se implementó en el Software FlexPDE versión profesional 6.500/W64 3D. El software comercial se utiliza para resolver ecuaciones diferenciales parciales mediante el método de elementos finitos. Se probaron diferentes pasos y tamaños de malla en el software hasta que la respuesta del modelo no dependía de esta variable.

5.5 Resultados

La Figura 45 muestra el comportamiento de los datos experimentales (puntos) de la concentración del ion cloro (C_{Cl^-}) y su aproximación con el modelo matemático (líneas) aquí propuesto, empleando diferentes condiciones de flujo (1.0, 2.0, 3.0, 4.0 L min^{-1}). El eje "y" representa la concentración normalizada ($C_i/C_{o,i}$), mientras que el eje "x" representa el tiempo de degradación (s).

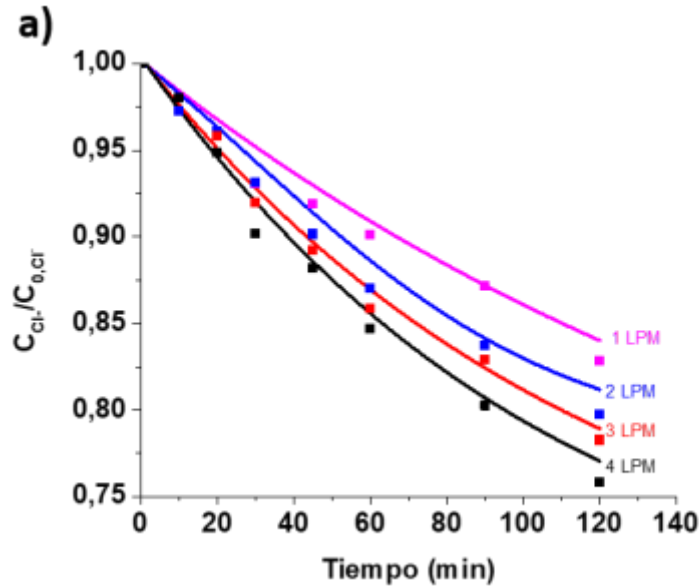


Figura 45. Consumo de ion cloruro en función del tiempo a diferentes caudales volumétricos: 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 L min⁻¹. Los datos experimentales se representan por puntos y la aproximación con el modelo matemático se representan por líneas continuas.

En la Figura 45 se puede observar que el consumo del ion cloruro en el sistema fotoelectroquímico depende del caudal empleado. Para altos caudales se observa un mayor decaimiento en la concentración normalizada de iones cloruro alcanzando valores hasta de 0.75, mientras que, a bajos caudales (1.0 L·m⁻¹) sólo alcanza valores de 0.84. Este comportamiento indica que el régimen de flujo promueve el transporte de estas especies a la superficie promoviendo las reacciones en la superficie.

La Figura 46 muestra la concentración normalizada ($C_i/C_{o,i}$) de agentes oxidantes de cloro (C_{ox}) en función del tiempo, obtenidas a partir del modelo propuesto.

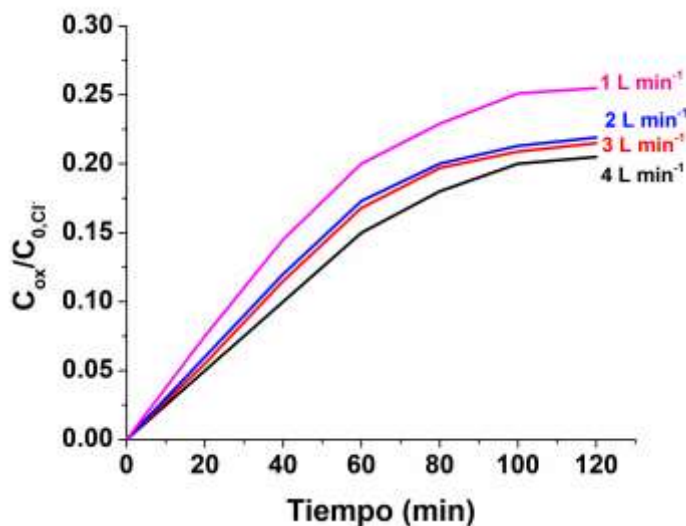


Figura 46. Simulación de la generación de especies oxidantes de cloro (C_{ox}) función del tiempo de electrólisis a diferentes caudales volumétricos: 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 $L \cdot min^{-1}$.

En la Figura 46 se observa que el caudal de operación también tiene influencia en la producción de especies oxidantes (C_{ox}), sin embargo presenta una tendencia inversa a la observada en la Figura 45. Para bajos caudales ($1.0 L \cdot min^{-1}$, Reynolds en un régimen laminar) la producción de C_{ox} es mayor con respecto a los flujos más altos ($4.0 L \cdot min^{-1}$, Reynolds en un régimen turbulento). Esta tendencia podría explicarse teniendo en cuenta que a un caudal de $1 L \cdot min^{-1}$ hay un mayor tiempo de contacto entre el fluido y el fotoánodo lo que favorece la generación de especies oxidantes de cloro a través de la secuencia de reacciones dadas por las Ec. 5.3b a la 5.5a. Estos resultados estuvieron en concordancia con los datos experimentales para la degradación de Enordet O242, mostrado en la Figura 47.

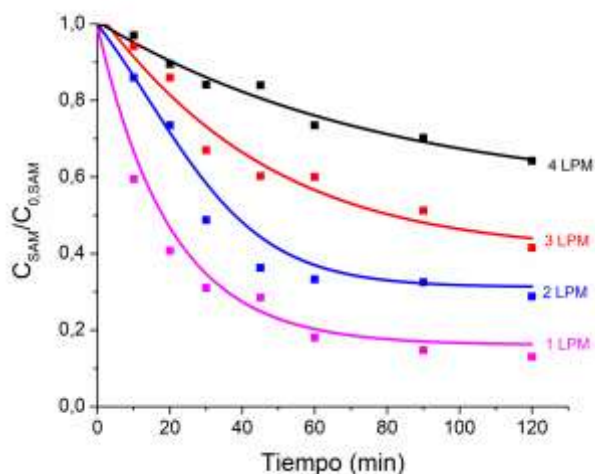


Figura 47. Decaimiento de la concentración SAM en función del tiempo a diferentes caudales volumétricos: 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 L·min⁻¹ para los datos experimentales (símbolos de puntos), modelo matemático (líneas).

En la Figura 47 se puede observar que la concentración de sustancias activas al azul de metileno-SAM (Enordet O242) disminuyó considerablemente a bajos caudales. Estos resultados podrían indicar que el contaminante puede ser oxidado directamente por huecos en superficie o por especies con mayor potencial de oxidación (como el radical $\cdot\text{OH}$) debido a que a bajos caudales se incrementa el tiempo de contacto de las especies químicas con la superficie del fotoánodo, en la cual se encuentran con mayor poder oxidante ($h^+_s, \text{OH}^*_{ad}, \text{Cl}^*$) que las especies de cloro activo (C_{ox}). La tendencia obtenida aquí está de acuerdo con los resultados reportados por Aquino (Aquino et al. 2017) en un reactor tubular con iluminación interna.

En la Figura 47 también se puede observar que a altos caudales los datos experimentales se ajustan bien a las predicciones del modelo, sin embargo para bajos caudales se desvían un poco de los datos predichos por el modelo. Este comportamiento podría sugerir que para bajos caudales, en donde el tiempo de contacto es mayor, es necesario tener en cuenta reacciones directas (captura de huecos por el surfactante o por el ion cloruro, Anexo H) teniendo en cuenta

que a bajos caudales se favorecen procesos de adsorción en la superficie del semiconductor. De acuerdo con Anderson (Paschoal et al. 2008; Zanoni et al. 2003), a bajas concentraciones de contaminante orgánico (0,009% m/v) se favorece la oxidación directa del contaminante. Las constantes de velocidad reacción ajustadas con el modelo propuesto se muestran en la Tabla 14.

Tabla 14.

Constantes de velocidad de reacción Deducción del modelo ADM y PDEM adimensional.

| Caudales volumétricos (L·min⁻¹) | $k_{Cl^-} (m^3 mol^{-1} s^{-1})$ | $k_{ox} (s^{-1})$ | $k_{SAM} (m^3 mol^{-1} s^{-1})$ |
|---|----------------------------------|-------------------|---------------------------------|
| 1.0 | 0.83 | 0.0025 | 0.0171 |
| 2.0 | 0.79 | 0.0022 | 0.0104 |
| 3.0 | 0.78 | 0.0021 | 0.0097 |
| 4.0 | 0.74 | 0.0020 | 0.0071 |

En general, en la Tabla 14 se puede observar que constantes de velocidad de reacción k_{Cl^-} son 4 órdenes de magnitud mayor que los obtenidos para k_{ox} y k_{SAM} , lo que indicaría que estas reacciones que ocurren en la zona del fotoánodo son más rápidas que las que ocurren en fase homogénea en el volumen de reacción. El valor de k_{Cl^-} obtenido para el proceso fotoelectroquímico (a un caudal bajo 1.0 L·min⁻¹) es mucho mayor que el obtenido para un proceso electroquímico (Cruz-Díaz et al. 2018b), lo que sugiere que el proceso de adsorción de luz está catalizando esta reacción. También se puede observar que el valor de k_{ox} es un orden de magnitud mayor que el obtenido para el proceso electroquímico [191], lo que informa un mejor rendimiento del sistema.

5.6 Conclusiones

Se propuso un modelo matemático transitorio para predecir la oxidación fotoelectroquímica Enordet O242 a través de agentes oxidantes de cloro. El modelo describe el funcionamiento del T-PECR acoplado a un CST, en modo de batch con recirculación.

La eliminación fotoelectroquímica de Enordet O242 depende de la velocidad de flujo, obteniéndose mayores porcentajes de degradación a bajos caudales. Altos caudales predomina la oxidación indirecta (mediada por agentes de cloro activo) mientras que a bajos caudales se favorece la oxidación directa.

A bajos caudales de operación (< 1.0 LPM) tienen mayor importancia las reacciones en fase heterogénea en la zona del fotoánodo.

5.7 Epílogo capítulo 5

Con el fin de complementar los resultados de este Capítulo, actualmente se adelantan trabajos de investigación a nivel de maestría y pregrado encaminados a evaluar y modelar la distribución de densidad de corriente en el reactor fotoelectroquímico y establecer la influencia de las propiedades fotoelectroquímicas de los materiales semiconductores en la eficiencia del reactor para producir agentes oxidantes.

De forma paralela actualmente se encuentra en etapa de evaluación la aplicación de técnicas electroquímicas a fin de establecer el mecanismo de oxidación fotoelectroquímico para el sistema S,N-TiO₂/aguas de producción.

6. Conclusiones Generales

La caracterización fotoelectroquímica realizada a las películas de S,N-TiO₂/Ti y TiO₂/Ti depositadas sobre Ti permitió identificar propiedades resistivas y semiconductoras en la interfase electrodo/electrolito y establecer que dichas propiedades son muy sensibles a las diferentes modificaciones estructurales que pueden ocurrir durante la síntesis de la película.

El dopaje de TiO₂ con azufre y nitrógeno condujo a la generación de especies cationes S⁴⁺ y/o S⁶⁺ relacionados con el dopaje superficial, mientras que el nitrógeno condujo a la generación de especies N³⁻ relacionado con el dopaje por sustitución. Esta modificación se reflejó en una disminución en el valor de la brecha entre las bandas, E_g , un incremento en la densidad de donadores, N_d , y una variación del potencial de banda plana, E_{fb} , lo que favoreció la oxidación de agua hacia la generación de radicales hidroxilos.

Es factible emplear electrodos de 2.5 %at. S,N-TiO₂/Ti para el tratamiento fotoelectroquímico de aguas de producción proveniente de recobro químico.

El uso de mallas expeditas como electrodos genera variaciones locales en la dirección y en la velocidad del fluido que favorecen la transferencia de masa en el T-PECR.

El análisis de datos experimentales de curvas DTR con modelos teóricos (Modelo de dispersión axial, ADM y el modelo de flujo pistón con dispersión axial e intercambio de materia entre zonas dinámicas y estancadas, PDEM) permite establecer parámetros característicos del reactor tales como: el coeficiente de dispersión axial, número de unidades de transferencia y fracciones de retención de líquido para cada caudal volumétrico empleado.

El empleo de simulación CFD y su validación por técnicas de DTR (con su respectivo modelo teórico paramétrico) permiten una mejor comprensión de los fenómenos de micromezclado y macromezclado en el reactor T-PECR.

A consecuencia del flujo entrecruzado a través de las aberturas en forma de diamante de los electrodos empleados en el T-PECR, se requiere un modelo matemático compuesto por tres ecuaciones de diseño para modelar el T-PECR a caudales bajos, mientras que solo se requieren dos ecuaciones de diseño a caudales altos.

Empleando un modelo de dispersión para el T-PECR (compuesto por tres ecuaciones de diseño) con reacciones fotoelectroquímicas y acoplado a un CST es posible describir la oxidación fotoelectroquímica de un surfactante aniónico presentes en aguas de producción sintética.

Referencias Bibliográficas

- Abe, K., T. Kondoh, and Y. Nagano. 1994. "A New Turbulence Model for Predicting Fluid Flow and Heat Transfer in Separating and Reattaching Flows-I. Flow Field Calculations." *International Journal of Heat and Mass Transfer* 37(1):139–51.
- Acevedo-Peña, Próspero, Ignacio González, Gerardo Vázquez, and J. Manríquez. 2011. "Generación de Estados Superficiales Durante La Formación Electroforética Catódica de Películas de TiO₂ Sobre ITO." *Química Nova* 34(3):390–96.
- Acevedo-Peña, Próspero et al. 2009. "Electrochemical Characterization of TiO₂ Films Formed by Cathodic EPD in Aqueous Media." *Journal of The Electrochemical Society* 156:11–377. Retrieved July 23, 2019 (<http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.842.6619&rep=rep1&type=pdf>).
- Acevedo-Peña, Próspero, Gerardo Vázquez, Dionisio Laverde, Julio E. Pedraza-Rosas, and Ignacio González. 2010. "Propiedades Semiconductoras de Películas Anódicas de Ti: Influencia de Las Transformaciones Estructurales." *Revista Latinoamericana de Metalurgia Y Materiales* 30(2):201–9.
- Acevedo, Prospero. 2009. "Preparación de ElectrodoS Semiconductores Sobre Vidrio Conductor (ITO) Por Deposición Electroforética Y Su Caracterización Electroquímica."
- Acosta-herazo, Raúl, Jesús Monterroza-romero, Miguel Ángel, Fiderman Machuca-martínez, and Gianluca Li. 2016. "Coupling the Six Flux Absorption – Scattering Model to the Henyey – Greenstein Scattering Phase Function: Evaluation and Optimization of Radiation Absorption in Solar Heterogeneous Photoreactors." 302:86–96.
- Ahmed, Tarek and Nathan Meehan. 2012. "Introduction to Enhanced Oil Recovery." Pp. 541–85 in *Advanced Reservoir Management and Engineering*, edited by T. Ahmed and N. Meehan. Retrieved (<http://www.sciencedirect.com/science/book/9780123855480>).
- Almeida, Lucio C., Bianca F. Silva, and Maria V. B. Zanoni. 2015. "Photoelectrocatalytic/photoelectro-Fenton Coupling System Using a Nanostructured Photoanode for the Oxidation of a Textile Dye: Kinetics Study and Oxidation Pathway." *Chemosphere* 136:63–71. Retrieved January 19, 2018 (<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653515003811>).

- Alvarado, Vladimir and Eduardo Manrique. 2010. "Enhanced Oil Recovery: An Update Review." *Energies* 3(9):1529–75. Retrieved November 6, 2015 (<http://www.mdpi.com/1996-1073/3/9/1529/>).
- An, Taicheng, Ya Xiong, Guiying Li, Changhong Zha, and Xihai Zhu. 2002. "Synergetic Effect in Degradation of Formic Acid Using a New Photoelectrochemical Reactor." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 152(1–3):155–65. Retrieved April 24, 2019 (<https://bibliotecavirtual.uis.edu.co:2191/science/article/abs/pii/S1010603002002113>).
- Anpo, Masakazu and Masato Takeuchi. 2003. "The Design and Development of Highly Reactive Titanium Oxide Photocatalysts Operating under Visible Light Irradiation." Pp. 505–16 in *Journal of Catalysis*, vol. 216. Retrieved January 23, 2019 (<http://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?S0909049598017257>).
- Antoniadou, Maria, Panagiotis Bouras, Nikoleta Strataki, and Panagiotis Lianos. 2008. "Hydrogen and Electricity Generation by Photoelectrochemical Decomposition of Ethanol over Nanocrystalline Titania." *International Journal of Hydrogen Energy* 33(19):5045–51.
- Antoniadou, Maria and Panagiotis Lianos. 2009. "Near Ultraviolet and Visible Light Photoelectrochemical Degradation of Organic Substances Producing Electricity and Hydrogen." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 204(1):69–74.
- Antoniadou, Maria and Panagiotis Lianos. 2010. "Production of Electricity by Photoelectrochemical Oxidation of Ethanol in a PhotoFuelCell." *Applied Catalysis B: Environmental* 99(1–2):307–13. Retrieved (<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.06.037>).
- Aquino, Josë½ M., Douglas W. Miwa, Manuel A. Rodrigo, and Artur J. Motheo. 2017. "Treatment of Actual Effluents Produced in the Manufacturing of Atrazine by a Photo-Electrolytic Process." *Chemosphere* 172:185–92. Retrieved August 17, 2018 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.12.154>).
- Arenas, L. F., C. Ponce de León, and F. C. Walsh. 2017. "3D-Printed Porous Electrodes for Advanced Electrochemical Flow Reactors: A Ni/stainless Steel Electrode and Its Mass Transport Characteristics." *Electrochemistry Communications* 77:133–37. Retrieved (<http://dx.doi.org/10.1016/j.elecom.2017.03.009>).
- Arenas, Luis F., Carlos Ponce de León, and Frank C. Walsh. 2016. "Mass Transport and Active Area of Porous Pt/Ti Electrodes for the Zn-Ce Redox Flow Battery Determined from Limiting Current Measurements." *Electrochimica Acta* 221:154–66. Retrieved (<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2016.10.097>).

- Armstrong, D. .., R. .. Menges, and S. .. Han. 1988. “Evaluation of Dye-Micelle Binding Constants Using Diffusion Sensitive Band Broadening Effects.” *Journal of Colloid and Interface Science* 126(1):239–42. Retrieved September 18, 2018 (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0021979788901178>).
- Arnold, Richard, David B. Burnett, Mike Hightower, and Matt Lavery. 2004. “Managing Water — From Waste to Resource.” *Oilfield Review, Schlumberger* 2:26–41.
- Asahi, R., T. Morikawa, K. Ohwaki, and Y. Taga. 2001. “Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides.” *SCIENCE VOL* 293:269–71. Retrieved April 7, 2019 (www.sciencemag.org).
- Avdeeva, O. A. 2013. “Punishment as a Crime Counteraction Measure: Retrospective Analysis of Legislative Regulation in National Law System.” *Criminology Journal of Baikal National University of Economics and Law* (1):119–26. Retrieved January 23, 2019 (www.elsevier.com/locate/apcatb).
- Bachmann, P., A. Bück, and E. Tsotsas. 2017. “Experimental Investigation and Correlation of the Bodenstein Number in Horizontal Fluidized Beds with Internal Baffles.” *Powder Technology* 308:378–87.
- Balasubramanian, G. et al. 2003. “Titania Powder Modified Sol-Gel Process for Photocatalytic Applications.” 8:823–31.
- Balat, Mustafa. 2008. “Potential Importance of Hydrogen as a Future Solution to Environmental and Transportation Problems.” *International Journal of Hydrogen Energy* 33(15):4013–29.
- Basame, Solomon B. and Henry S. White. 1995. “Scanning Electrochemical Microscopy of Native Titanium Oxide Films. Mapping the Potential Dependence of Spatially-Localized Electrochemical Reactions.” *The Journal of Physical Chemistry* 99(44):16430–35. Retrieved September 1, 2018 (<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/j100044a034>).
- Bayati, M. R., A. Z. Moshfegh, and F. Golestani-Fard. 2010. “On the Photocatalytic Activity of the Sulfur Doped Titania Nano-Porous Films Derived via Micro-Arc Oxidation.” *Applied Catalysis A: General* 389(1–2):60–67. Retrieved (<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2010.09.003>).
- Beckem, John M. and Michael Watkins. 2012. “Bringing Life to Learning: Immersive Experiential Learning Simulations for Online and Blended Courses.” *Journal of Asynchronous Learning Network* 16(5):61–71. Retrieved January 23, 2019 (<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11452117>).

- Bedoya-Lora, Franky E. et al. 2017. "Effects of Low Temperature Annealing on the Photo-Electrochemical Performance of Tin-Doped Hematite Photo-Anodes." *Electrochimica Acta* 251:1–11. Retrieved October 25, 2018 (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468617317310>).
- Berger, Alan and John Newman. 2014. "An Integrated 1-Dimensional Model of a Photoelectrochemical Cell for Water Splitting." *Journal of The Electrochemical Society* 161(8):E3328–40. Retrieved (<http://jes.ecsdl.org/content/161/8/E3328.abstract>).
- Bilmes, Sara A., Candal Roberto, Alejandra Arancibia, Bárbara Loeb, and Juan Rodríguez. 2001. "8. Fotocatálisis Asistida Por Potencial." Pp. 165–88 in *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*, vol. 89, edited by M. . Blesa. Argentina.
- Bisquert, Juan, Arie Zaban, Miri Greenshtein, and Ivan Mora-Serot. 2004. "Determination of Rate Constants for Charge Transfer and the Distribution of Semiconductor and Electrolyte Electronic Energy Levels in Dye-Sensitized Solar Cells by Open-Circuit..." *Journal of the American Chemical Society* 126(41):13550–59. Retrieved (<https://reddog.rmu.edu/login?url=http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=aph&AN=14879585&site=ehost-live&scope=site>).
- Bošković, D. and S. Loebbecke. 2008. "Modelling of the Residence Time Distribution in Micromixers." *Chemical Engineering Journal* 135:138–46. Retrieved August 31, 2018 (https://ac.els-cdn.com/S1385894707005153/1-s2.0-S1385894707005153-main.pdf?_tid=4f3721c5-b5c7-442e-8026-22dc58b6a576&acdnat=1535732420_981c064268472ed1f51b7a83688feda7).
- Brown, C. J., D. Pletcher, F. C. Walsh, J. K. Hammond, and D. Robinson. 1993. "Studies of Space-Averaged Mass Transport in the FM01-LC Laboratory Electrolyser." *Journal of Applied Electrochemistry* 23(1):38–43.
- Bubacz, K., E. Kusiak-Nejman, B. Tryba, and A. W. Morawski. 2013. "Investigation of OH Radicals Formation on the Surface of TiO₂/N Photocatalyst at the Presence of Terephthalic Acid Solution. Estimation of Optimal Conditions." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 261:7–11. Retrieved (<http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2013.04.003>).
- Buitrago, S. M. 2014. "Estudio de La Factibilidad de Un Proceso Fotoelectroquímico Para La Reducción de Mercurio Y Oxidación de Cianuro En Efluentes Provenientes de La Minería Del Oro." Universidad Industrial de Santander.
- Butler, M. A. 1977. "Photoelectrolysis and Physical Properties of the Semiconducting Electrode WO₂." *Journal of Applied Physics* 48(5):1914–20. Retrieved October 25, 2018 (<http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.323948>).

- Caballero Carrillo, Yesenia. 2018. "Evaluacion de Las Variables de Electrodeposicion de Niquel Y Molibdeno Sobre Mallas de Acero Inoxidable Empleadas Como Catodos En La Produccion Electrolitica de Hidrogeno." Universidad Industrial de Santander.
- Cao, Chun-Yan, Yong-Hua Zhao, and Yan-Jun Zhou. 2016. "A Study on Oxidative Degradation of Polyacrylamide in Wastewater with UV/FENTON/ $C_4H_4O_6^{2-}$." *International Journal of Green Energy* 13(1):80–84. Retrieved (<http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/15435075.2014.910778>).
- Cardoso, Juliano Carvalho, Guilherme Garcia Bessegato, and Maria Valnice Boldrin Zanoni. 2016. "Efficiency Comparison of Ozonation, Photolysis, Photocatalysis and Photoelectrocatalysis Methods in Real Textile Wastewater Decolorization." *Water Research* 98:39–46. Retrieved (<http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2016.04.004>).
- Cardozo, J. .. 2016. "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." Universidad Industrial de Santander.
- Carver, C. et al. 2010. "Modeling and Evaluation of a Photoelectrochemical Reactor for H₂ Production." *ECS Transactions* 26:103–17.
- Carver, C. et al. 2010. "Modeling and Evaluation of a Photoelectrochemical Reactor for H₂ Production." *ECS Transactions* 28(26):103–17. Retrieved (<http://dx.doi.org/10.1149/1.3501099>).
- Carver, C. et al. 2012a. "Modelling and Development of Photoelectrochemical Reactor for H₂ Production." *International Journal of Hydrogen Energy* 37(3):2911–23. Retrieved (<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.07.012>).
- Carver, C. et al. 2012b. "Modelling and Development of Photoelectrochemical Reactor for H₂ Production." Pp. 2911–23 in *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 37. Retrieved September 14, 2017 (<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319911016338>).
- Cassano, Alberto E. and Orlando M. Alfano. 2000. "Reaction Engineering of Suspended Solid Heterogeneous Photocatalytic Reactors." *Catalysis Today* 58(2):167–97. Retrieved December 8, 2017 ([https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(00\)00251-0dae7655d](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(00)00251-0dae7655d)).
- Castellanos-Leal, Edgar Leonardo et al. 2017. "N and F Codoped TiO₂ Thin Films on Stainless Steel for Photoelectrocatalytic Removal of Cyanide Ions in Aqueous Solutions." *Materials Research* 20(2):487–95. Retrieved January 14, 2019 (http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1516-14392017000200487&lng=en&tlng=en).

- Castellanos-Leal, Edgar Leonardo, PrÃ³spero Acevedo-PeÃ±a, Luis Lartundo-Rojas, and Elcy MarÃ­a CÃ³rdoba-Tuta. 2016. "Directing Photocatalytic and Photoelectrocatalytic Performance of TiO₂ by Using TEA and NH₄F as Doping Precursors." *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 80(2):462–73.
- Chatzisyneon, Efthalia et al. 2010. "Anodic Oxidation of Phenol on Ti/IrO₂ Electrode: Experimental Studies." *Catalysis Today* 151(1–2):185–89.
- Chen, Wu; Mei, Ping; Yin, Xian-qing; Yang, Chang-zhu. 2006. "Removal from COD of Oilfield Waste Water Containing Polyacrylamide (PAM) by Electrochemical Method." *Journal of Oil and Gas Technology* 6:53.
- Chen, Wei Fu et al. 2012. "Hydrogen-Evolution Catalysts Based on Non-Noble Metal Nickel-Molybdenum Nitride Nanosheets." *Angewandte Chemie - International Edition* 51(25):6131–35.
- Chen Wu, Peng You-xin, Mei Ping YIN Xian-qing. 2008. "Mechanism of Polyacrylamide Removal of Oilfield Waste Water by Electrochemical Method." *JJournal of Yangtze University (Natural Science Edition) Sci & Eng V* 1:15.
- Cheng-tun, LIU Dong;QU. 2015. "Electrochemical Oxidation of Simulated Sewage Containing Polyacrylamide." *Chemical Engineering (China)* 11:4.
- Choi, Wonyong, Andreas Termin, and Michael R. Hoffmann. 1994. "The Role of Metal Ion Dopants in Quantum-Sized TiO₂: Correlation between Photoreactivity and Charge Carrier Recombination Dynamics." *Journal of Physical Chemistry* 98(51):13669–79. Retrieved January 21, 2019 (www.icpf.cas.cz/HANA).
- Colón, G. et al. 2006. "Structural and Surface Approach to the Enhanced Photocatalytic Activity of Sulfated TiO₂ Photocatalyst." *Applied Catalysis B: Environmental* 63(1–2):45–59. Retrieved February 4, 2019 (<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926337305003334>).
- Cong, Ye, Jinlong Zhang, Feng Chen, and Masakazu Anpo. 2007. "Synthesis and Characterization of Nitrogen-Doped TiO₂ Nanophotocatalyst with High Visible Light Activity." 6976–82.
- Cruz-Díaz, Martín R., Eligio P. Rivero, Francisco J. Almazán-Ruiz, Ángel Torres-Mendoza, and Ignacio González. 2014. "Design of a New FM01-LC Reactor in Parallel Plate Configuration Using Numerical Simulation and Experimental Validation with Residence Time Distribution (RTD)." *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 85:145–54. Retrieved (<http://dx.doi.org/10.1016/j.cep.2014.07.010>).

- Cruz-Díaz, Martín R., Eligio P. Rivero, Francisca A. Rodríguez, and Rosario Domínguez-Bautista. 2018a. "Experimental Study and Mathematical Modeling of the Electrochemical Degradation of Dyeing Wastewaters in Presence of Chloride Ion with Dimensional Stable Anodes (DSA) of Expanded Meshes in a FM01-LC Reactor." *Electrochimica Acta* 260:726–37. Retrieved August 14, 2018 (<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468617325859>).
- Cruz-Díaz, Martín R., Eligio P. Rivero, Francisca A. Rodríguez, and Rosario Domínguez-Bautista. 2018b. "Experimental Study and Mathematical Modeling of the Electrochemical Degradation of Dyeing Wastewaters in Presence of Chloride Ion with Dimensional Stable Anodes (DSA) of Expanded Meshes in a FM01-LC Reactor." *Electrochimica Acta* 260:726–37. Retrieved (<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.12.025>).
- Cruz-Díaz, Martín, Fernando F. Rivera, Eligio P. Rivero, and Ignacio González. 2012. "The FM01-LC Reactor Modeling Using Axial Dispersion Model with a Reaction Term Coupled with a Continuous Stirred Tank (CST)." *Electrochimica Acta* 63:47–54. Retrieved (<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2011.12.038>).
- Daghrir, R., P. Drogui, and D. Robert. 2012. "Photoelectrocatalytic Technologies for Environmental Applications." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 238:41–52. Retrieved December 7, 2017 (https://ac.els-cdn.com/S1010603012001979/1-s2.0-S1010603012001979-main.pdf?_tid=86ca89b2-db80-11e7-b4eb-00000aab0f01&acdnat=1512673253_e36afd08060e5bc0420159ddd735d1d).
- Dalmazzone, Christine, Christine Noik, and Jean-Francois Argillier. 2012. "Impact of Chemical Enhanced Oil Recovery on the Separation of Diluted Heavy Oil Emulsions." *Energy & Fuels* 26(6):3462–69.
- Danckwerts, P. .. 1953. "Continuous Flow Systems. Distribution of Residence Times." *Chem. Engr. Sci.* 2:3857.
- Deng, Shubo, Gang Yu, Zhanpeng Jiang, Ruiquan Zhang, and Yen Peng Ting. 2005. "Destabilization of Oil Droplets in Produced Water from ASP Flooding." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 252(2–3):113–19. Retrieved January 4, 2016 (<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927775704006806>).
- Devi, L.Gomathi and R. Kavitha. 2013. "A Review on Non Metal Ion Doped Titania for the Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants under UV/solar Light: Role of Photogenerated Charge Carrier Dynamics in Enhancing the Activity." *Applied Catalysis B, Environmental* 140–141:559–87. Retrieved April 6, 2019 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.04.035>).

- Dijkstra, M. F. J., H. J. Panneman, J. G. M. Winkelman, J. J. Kelly, and A. A. C. M. Beenackers. 2002. "Modeling the Photocatalytic Degradation of Formic Acid in a Reactor with Immobilized Catalyst." *Chemical Engineering Science* 57:4895–4907.
- Domènech, Xavier, Wilson F. Jardim, and Marta I. Litter. 2001. "Procesos Avanzados de Oxidación Para La Eliminación de Contaminantes." Pp. 3–26 in *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*. La plata.
- Dumortier, Mikaël, Saurabh Tembhurne, and Sophia Haussener. 2015. "Holistic Design Guidelines for Solar Hydrogen Production by Photo-Electrochemical Routes." *Energy Environ. Sci.* 8(12):3614–28. Retrieved (<http://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2015/ee/c5ee01821h>).
- Duraisamy, Rangarajan T., Ali Heydari Beni, and Amr Henni. 2013. "State of the Art Treatment of Produced Water."
- Dwyer, Patrick, Eric Delamaide, and I. F. P. Technologies. 2015. "Produced Water Treatment - Preparing for EOR Projects." *SPE Produced Water Handling and Management Symposium* (May):20–21.
- Esquivel, K., L. G. Arriaga, F. J. Rodríguez, L. Martínez, and Luis A. Godínez. 2009. "Development of a TiO₂ Modified Optical Fiber Electrode and Its Incorporation into a Photoelectrochemical Reactor for Wastewater Treatment." *Water Research* 43(14):3593–3603.
- Fabregat-Santiago, Francisco, Germà Garcia-Belmonte, Juan Bisquert, Arie Zaban, and P. Salvador. 2002. "Decoupling of Transport, Charge Storage, and Interfacial Charge Transfer in the Nanocrystalline TiO₂ /Electrolyte System by Impedance Methods." Retrieved July 21, 2019 (https://s3.amazonaws.com/academia.edu.documents/39477308/Decoupling_of_Transport_Charge_Storage_a20151027-7138-1vawr72.pdf?response-content-disposition=inline%3Bfilename%3DDecoupling_of_Transport_Charge_Storage_a.pdf&X-Amz-Algorithm=AWS4-HMAC-SHA256&X-Amz-Credential=AKIAIWOWYYGZ2Y53UL3A%2F20190721%2Fus-east-1%2Fs3%2Faws4_request&X-Amz-Date=20190721T135946Z&X-Amz-Expires=3600&X-Amz-SignedHeaders=host&X-Amz-Signature=83647ece0e07ffdd663a6fa0b89350673259c5177470b5ae4395cc0d92860131).
- Fakhru'l-Razi, Ahmadun et al. 2009. "Review of Technologies for Oil and Gas Produced Water Treatment." *Journal of Hazardous Materials* 170(2):530–51. Retrieved July 12, 2014 (<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19505758>).
- Fan, Chonglun. 1994. "Study of Electrodeposited Nickel-Molybdenum, Nickel-Tungsten,

- Cobalt-Molybdenum, and Cobalt-Tungsten as Hydrogen Electrodes in Alkaline Water Electrolysis.” *Journal of The Electrochemical Society* 141(2):382.
- Farivar, Foad. 2015. “CFD Simulation and Development of an Improved Photoelectrochemical Reactor for H₂ Production.” *International Journal of Hydrogen Energy* 41(2):882–88. Retrieved (<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319915305310>).
- Fernandez-Ibañez, Pilar, Sixto Malato, and Octav Enea. 1999. “Photoelectrochemical Reactors for the Solar Decontamination of Water.” *Catalysis Today* 54(2–3):329–39. Retrieved December 7, 2017 (https://ac.els-cdn.com/S0920586199001947/1-s2.0-S0920586199001947-main.pdf?_tid=d0637154-dbaa-11e7-b623-00000aab0f02&acdnat=1512691415_09eca37b2a946393a42aa1529d828d37).
- Fernández-Valverde, Suilma Marisela, Eduardo Ordoñez-Regil, Gerardo Cabañas-Moreno, and Omar Solorza-Feria. 2010. “Electrochemical Behavior of Ni-Mo Electrocatalyst for Water Electrolysis.” *Journal of the Mexican Chemical Society* 54(3):169–74.
- Filtschew, Anastasia, Christian Hess, Anastasia Filtschew, and Christian Hess. 2017. “Interpretation of Raman Spectra of Oxide Materials: The Relevance of Absorption Effects Interpretation of Raman Spectra of Oxide Materials: The Relevance of Absorption Effects.”
- FORCE. n.d. *Assessment of Environmental Impact from EOR Chemicals for the Norwegian Continental Shelf (Report)*. Retrieved ([file:///D:/Usuario/Downloads/HPAM in oil field.pdf](file:///D:/Usuario/Downloads/HPAM%20in%20oil%20field.pdf)).
- Fountaine, Katherine T., Christian G. Kendall, and Harry A. Atwater. 2014. “Near-Unity Broadband Absorption Designs for Semiconducting Nanowire Arrays via Localized Radial Mode Excitation.” *Optics Express* 22(S3):A930. Retrieved (<https://www.osapublishing.org/oe/abstract.cfm?uri=oe-22-S3-A930>).
- Fraga, Luciano E. et al. 2009. “Evaluation of the Photoelectrocatalytic Method for Oxidizing Chloride and Simultaneous Removal of Microcystin Toxins in Surface Waters.” *Electrochimica Acta* 54:2069–76.
- Frías-Ferrer, Ángel et al. 2011. “Optimized Design of an Electrochemical Filter-Press Reactor Using CFD Methods.” *Chemical Engineering Journal* 169(1–3):270–81. Retrieved October 10, 2018 (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894711002336>).
- García-Segura, Sergi and Enric Brillas. 2017. “Applied Photoelectrocatalysis on the Degradation of Organic Pollutants in Wastewaters.” *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 31:1–35. Retrieved (<http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2017.01.005>).

- Gärtner, Wolfgang W. 1959. "Depletion-Layer Photoeffects in Semiconductors." *Physical Review* 116(1):84–87. Retrieved October 25, 2018 (<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.116.84>).
- Gaudy, Yannick K. and Sophia Haussener. 2016. "Utilizing Modeling, Experiments, and Statistics for the Analysis of Water-Splitting Photoelectrodes." *J. Mater. Chem. A* 4:3100–3114. Retrieved (<http://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2016/ta/c5ta07328f>).
- Gerischer, H. 1969. "Charge Transfer Processes at Semiconductor-Electrolyte Interfaces in Connection with Problems of Catalysis." *Surface Science* 18(1):97–122. Retrieved (<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0039602869902696>).
- Gerischer, Heinz. 1991. "Electron-Transfer Kinetics of Redox Reactions at the Semiconductor/electrolyte Contact. A New Approach." *The Journal of Physical Chemistry* 95(3):1356–59. Retrieved (<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/j100156a060>).
- Grela, María, Bárbara Loeb, Gloria M. Restrepo, María Lagorio, and Enrique San Román. 2001. "5. Los Mecanismos de Destrucción de Contaminantes Orgánicos." Pp. 103–19 in 5. *Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea*. La plata, Argentina.
- Griffiths, Mark, Carlos Ponce De León, and Frank C. Walsh. 2005. "Mass Transport in the Rectangular Channel of a Filter-Press Electrolyzer (the FM01-LC Reactor)." *AIChE Journal* 51(2):682–87.
- Grimaldi, Maurício Carvalhinho et al. 2010. "Produced Water Reuse for Production of Chemicals." Pp. 1–6 in *SPE International Conference on Health, Safety and Environment in Oil and Gas Exploration and Production, Rio de Janeiro, Brazil*, edited by S. of P. Engineers. Rio de Janeiro, Brazil.
- Guerrero-Araque, Diana et al. 2017. "Interfacial Charge-Transfer Process across ZrO₂-TiO₂ Heterojunction and Its Impact on Photocatalytic Activity." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 335:276–86. Retrieved October 8, 2018 (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1010603016307432>).
- Han, Changseok et al. 2011. "Innovative Visible Light-Activated Sulfur Doped TiO₂ Films for Water Treatment." *Applied Catalysis B: Environmental* 107(1–2):77–87. Retrieved (<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.06.039>).
- Hankin, A. et al. 2017a. "From Millimetres to Metres: The Critical Role of Current Density Distributions in Photo-Electrochemical Reactor Design." *Energy Environ. Sci.* 10(1):346–60. Retrieved (<http://xlink.rsc.org/?DOI=C6EE03036J>).
- Hankin, A. et al. 2017b. "From Millimetres to Metres: The Critical Role of Current Density

- Distributions in Photo-Electrochemical Reactor Design.” *Energy and Environmental Science* 10(1):346–60. Retrieved December 7, 2017 (<http://xlink.rsc.org/?DOI=C6EE03036J>).
- Harper, J. C., P. A. Christensen, T. A. Egerton, and K. Scott. 2001. “Mass Transport Characterization of a Novel Gas Sparged Photoelectrochemical Reactor.” *Journal of Applied Electrochemistry* 31(3):267–73. Retrieved September 27, 2018 (<https://link.springer.com/content/pdf/10.1023%2FA%3A1017555314100.pdf>).
- Haussener, Sophia et al. 2012. “Modeling, Simulation, and Design Criteria for Photoelectrochemical Water-Splitting Systems.” *Energy & Environmental Science* 9:22–35.
- Haussener, Sophia, Shu Hu, Chengxiang Xiang, Adam Z. Weber, and Nathan S. Lewis. 2013. “Simulations of the Irradiation and Temperature Dependence of the Efficiency of Tandem Photoelectrochemical Water-Splitting Systems.” *Energy & Environmental Science* 6(12):3605. Retrieved (<http://xlink.rsc.org/?DOI=c3ee41302k>).
- Hepel, Maria and Jin Luo. 2001. “Photoelectrochemical Mineralization of Textile Diazo Dye Pollutants Using Nanocrystalline WO₃electrodes.” *Electrochimica Acta* 47(5):729–40.
- Himmelblau, David Mautner and Kenneth B. Bischoff. 1976. *Análisis Y Simulación de Procesos*. Reimpr. Barcelona: Reverté. Retrieved April 5, 2019 (https://www.worldcat.org/title/analisis-y-simulacion-de-procesos/oclc/647414510&referer=brief_results).
- Hsu, Chao Po et al. 2008. “EIS Analysis on Low Temperature Fabrication of TiO₂porous Films for Dye-Sensitized Solar Cells.” *Electrochimica Acta* 53(25):7514–22.
- Ibarra Gonzalez, Jully Gabriela and Wilson Rafael Meza Salazar. 2018. “Síntesis Y Caracterización Fotoelectroquímica de Películas de S-TiO₂ Sobre Mallas de Titanio Preparadas Por El Método Precipitación-Peptización a Partir de Soles En Base Acuosa.” Universidad Industrial de Santander.
- Ibrahim, Dhorgham Skban, C. Veerabahu, R. Palani, Seethala Devi, and N. Balasubramanian. 2013. “Flow Dynamics and Mass Transfer Studies in a Tubular Electrochemical Reactor with a Mesh Electrode.” *Computers and Fluids* 73:97–103.
- Iervolino, Giuseppina et al. 2017. “Photocurrent Increase by Metal Modification of Fe₂O₃ Photoanodes and Its Effect on Photoelectrocatalytic Hydrogen Production by Degradation of Organic Substances.” *Applied Surface Science* 400:176–83. Retrieved December 18, 2017 (https://bibliotecavirtual.uis.edu.co:2330/S0169433216329063/1-s2.0-S0169433216329063-main.pdf?_tid=b29f9994-e3e4-11e7-bdd3-00000aab0f26&acdnat=1513595893_04f30dd2f9d57cb80e82677af2983fee).

- Igunnu, Ebenezer T. and George Z. Chen. 2014. "Produced Water Treatment Technologies." *International Journal of Low-Carbon Technologies* 9(3):157–77. Retrieved December 9, 2015 (<http://ijlct.oxfordjournals.org/lookup/doi/10.1093/ijlct/cts049>).
- Ingeniería e Investigación, Revista. 2002. "Ingeniería Mecánica." *Ingeniería E Investigación* 0(51):16–18.
- Irie, Hiroshi, Yuka Watanabe, and Kazuhito Hashimoto. 2003. "Nitrogen-Concentration Dependence on Photocatalytic Activity of TiO₂-X_NX Powders." *The Journal of Physical Chemistry B* 107(23):5483–86. Retrieved January 23, 2019 (<https://pubs.acs.org/sharingguidelines>).
- Ishibashi, Ken Ichi, Akira Fujishima, Toshiya Watanabe, and Kazuhito Hashimoto. 2000. "Detection of Active Oxidative Species in TiO₂ photocatalysis Using the Fluorescence Technique." *Electrochemistry Communications* 2(3):207–10.
- Ivanov, S. et al. 2016. "Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Properties of Sulfur- and Carbon-Codoped TiO₂ Nanoparticles." *Nanoscale Research Letters* 11(1).
- Jaramillo-Gutiérrez, M. I., E. P. Rivero, M. R. Cruz-Díaz, M. E. Niño-Gómez, and J. A. Pedraza-Avella. 2016. "Photoelectrocatalytic Hydrogen Production from Oilfield-Produced Wastewater in a Filter-Press Reactor Using TiO₂-Based Photoanodes." *Catalysis Today* 266:17–26. Retrieved February 16, 2016 (<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586115007658>).
- Jaramillo-Gutiérrez, M. I., E. P. Rivero, M. R. Cruz-Díaz, M. E. Niño-Gómez, and J. A. Pedraza-Avella. 2016. "Photoelectrocatalytic Hydrogen Production from Oilfield-Produced Wastewater in a Filter-Press Reactor Using TiO₂-Based Photoanodes." *Catalysis Today* 266:17–26.
- Jaramillo, 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.
- Jiachao, Feng, Zhao Jiansen, and Chan Shaobing. 1994. "Water/Oil Separation Characteristics Flooding Production Fluid." Pp. 247–55 in *SPE 69th Annual Technical Conference and Exhibition, New Orleans, U.S.A.*, edited by Society of Petroleum Engineers. New Orleans, U.S.A.: SPE 28540.
- Jiménez, Silvia, Mario Andreozzi, María M. Micó, Mayra G. Álvarez, and Sandra Contreras. 2019. "Produced Water Treatment by Advanced Oxidation Processes." *Science of The Total Environment* 666:12–21. Retrieved February 27, 2019 (<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969719306163>).

- José Martín de Vidales, María et al. 2016. "Photoelectrocatalytic Oxidation of Methyl Orange on a TiO₂ Nanotubular Anode Using a Flow Cell." *Chemical Engineering & Technology* 39(1):135–41. Retrieved October 15, 2018 (<http://doi.wiley.com/10.1002/ceat.201500085>).
- Kaiser, Anton et al. 2015. "The Influence of Chemical EOR on Produced Water Separation and Quality Field and Treatment System Experimental – Materials." Pp. 1–18 in *SPE Enhanced Oil Recovery Conference held in Kuala Lumpur, Malaysia*, edited by Society of Petroleum Engineers. Kuala Lumpur, Malaysia.
- Kemppainen, Erno, Janne Halme, and Peter Lund. 2015. "Physical Modeling of Photoelectrochemical Hydrogen Production Devices." *The Journal of Physical Chemistry C* 119(38):21747–66. Retrieved (<http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b04764>).
- Kim, Dong Hyun and Marc A. Anderson. 1994. "Photoelectrocatalytic Degradation of Formic Acid Using a Porous TiO₂ Thin-Film Electrode." 479–83.
- Kim, Sangyong, Tak Hyun Kim, Chulhwan Park, and Eung Bai Shin. 2003. "Electrochemical Oxidation of Polyvinyl Alcohol Using a RuO₂/Ti Anode." *Desalination* 155(1):49–57.
- van de Krol, Roel and Michael Grätzel. 2012. *Photoelectro-Chemical Hydrogen Production*. Springer. New York. Retrieved (<http://link.springer.com/10.1007/978-1-4614-1380-6>).
- De Lasa, Hugo. 2009. *Photocatalytic Reactions Engineer*. Retrieved February 14, 2019 (<https://bibliotecavirtual.uis.edu.co:2142/content/pdf/10.1007%2F0-387-27591-6.pdf>).
- Lee, Suseung, Chang Yeon Yun, Mi Sun Hahn, Jeongjin Lee, and Jongheop Yi. 2008. *Synthesis and Characterization of Carbon-Doped Titania as a Visible-Light-Sensitive Photocatalyst*. Retrieved January 21, 2019 (<https://bibliotecavirtual.uis.edu.co:2142/content/pdf/10.1007%2Fs11814-008-0147-6.pdf>).
- Leonardo Castellanos-Leal, Edgar, Próspero Acevedo-Peñ, Luis Lartundo-Rojas, and Elcy María Córdoba-Tuta. n.d. "Directing Photocatalytic and Photoelectrocatalytic Performance of TiO₂ by Using TEA and NH₄F as Doping Precursors." *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 80. Retrieved January 14, 2019 (<https://bibliotecavirtual.uis.edu.co:2142/content/pdf/10.1007%2Fs10971-016-4135-8.pdf>).
- Levenspiel, Octave. 1999. *Chemical Reaction Engineering*. 3rd ed. New York: John Wiley. Retrieved (<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie990488g>).
- Li, Fanxiu. 2012. "Study on Sono-Photocatalytic Degradation of POPs : A Case Study Hydrating

- Polyacrylamide in Wastewater.” Pp. 327–44 in *Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention - Environmental and Analytical Update*. Retrieved (<http://www.intechopen.com/books/organic-pollutants-ten-years-after-the-stockholm-convention-environmental-and-analytical-update/study-on-sono-photocatalytic-degradation-of-pops-a-case-study-hydrating-polyacrylamide-in-wastewater>).
- Li, Guiying et al. 2006. “Photoelectrocatalytic Decontamination of Oilfield Produced Wastewater Containing Refractory Organic Pollutants in the Presence of High Concentration of Chloride Ions.” *Journal of Hazardous Materials* 138(2):392–400.
- Li, Jinhuan et al. 2009. “Rare Earth Oxide-Doped Titania Nanocomposites with Enhanced Photocatalytic Activity towards the Degradation of Partially Hydrolysis Polyacrylamide.” *Applied Surface Science* 255(6):3731–38. Retrieved January 13, 2016 (<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S016943320802151X>).
- Lian, Tianquan, Marc T. M. Koper, Karsten Reuter, and Joseph E. Subotnik. 2019. “Special Topic on Interfacial Electrochemistry and Photo(electro)catalysis.” *J. Chem. Phys* 150:41401. Retrieved April 7, 2019 (<https://doi.org/10.1063/1.5088351>).
- Lianos, Panagiotis. 2011a. “Production of Electricity and Hydrogen by Photocatalytic Degradation of Organic Wastes in a Photoelectrochemical Cell: The Concept of the Photofuelcell: A Review of a Re-Emerging Research Field.” *Journal of Hazardous Materials* 185(2–3):575–90. Retrieved December 7, 2017 (<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389410013713>).
- Lianos, Panagiotis. 2011b. “Production of Electricity and Hydrogen by Photocatalytic Degradation of Organic Wastes in a Photoelectrochemical Cell. The Concept of the Photofuelcell: A Review of a Re-Emerging Research Field.” *Journal of Hazardous Materials* 185(2–3):575–90. Retrieved (<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.10.083>).
- Lira-Teco, J. E. et al. 2016. “Comparison of Experimental and CFD Mass Transfer Coefficient of Three Commercial Turbulence Promoters.” *Fuel* 167:337–46. Retrieved August 14, 2018 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2015.11.053>).
- Liu, Guanglong et al. 2012. “Synthesis, Characterization and Photocatalytic Evaluation of Visible Light Activated C-Doped TiO₂ Nanoparticles.” *Nanotechnology* 23(29). Retrieved January 11, 2019 (<https://www.researchgate.net/publication/228087645>).
- Liu, Shunhua, C. Miller, Robert Feng Li, and G. Hirasaki. 2010. “Alkaline/surfactant/polymer Processes: Wide Range of Conditions for Good Recovery.” *SPE Journal* 15(2):282–93. Retrieved (<http://www.onepetro.org/mslib/servlet/onepetropreview?id=SPE-113936-PA>).
- Liu, Ting, Hong You, and Qiwei Chen. 2009. “Heterogeneous Photo-Fenton Degradation of Polyacrylamide in Aqueous Solution over Fe(III)-SiO₂ Catalyst.” *Journal of Hazardous*

- Materials* 162(2–3):860–65.
- Lobo, Ricardo. 2007. *Principles of Mass Transfer*. 2nd ed. edited by U. M. A. C. Iztapala. Mexico City, Mexico.
- López, Rosendo Ricardo, Gómez. 2012. “Band-Gap Energy Estimation from Diffuse Reflectance Measurements on Sol – Gel and Commercial TiO₂: A Comparative Study.” *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 61:1–7.
- Lu, M., X. Wu, and X. Wei. 2012. “Chemical Degradation of Polyacrylamide by Advanced Oxidation Processes.” *Environ Technol* 33(7–9):1021–28. Retrieved (<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22720429>).
- Maeda, Kazuhiko. 2011. “Photocatalytic Water Splitting Using Semiconductor Particles: History and Recent Developments.” *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 12(4):237–68. Retrieved October 13, 2018 (<https://bibliotecavirtual.uis.edu.co:2191/science/article/pii/S1389556711000505>).
- Marcus, R. A. 1959. “On the Theory of Electrochemical and Chemical Electron Transfer Processes.” *Can. J. Chem.* 37(2):155–63.
- Marinangeli, R. E. and D. F. Ollis. 1982. “Photo-Assisted Heterogeneous Catalysis with Optical Fibers. Part III: Photoelectrodes.” *AIChE Journal* 28(6):945–55. Retrieved December 8, 2017 (<http://doi.wiley.com/10.1002/aic.690280609>).
- Marinangeli, Richard E. and David F. Ollis. 1977. “Photoassisted Heterogeneous Catalysis with Optical Fibers: I. Isolated Single Fiber.” *AIChE Journal* 23(4):415–26. Retrieved December 8, 2017 (<http://doi.wiley.com/10.1002/aic.690230403>).
- Martínez-Delgadillo, S. A., H. R. Mollinedo P., M. A. Gutiérrez, I. D. Barceló, and J. M. Méndez. 2010. “Performance of a Tubular Electrochemical Reactor, Operated with Different Inlets, to Remove Cr(VI) from Wastewater.” *Computers and Chemical Engineering* 34(4):491–99.
- Marugán, Javier, Rafael van Grieken, Alberto E. Cassano, and Orlando M. Alfano. 2009. “Scaling-up of Slurry Reactors for the Photocatalytic Oxidation of Cyanide with TiO₂ and Silica-Supported TiO₂ Suspensions.” *Catalysis Today* 144(1–2):87–93.
- Marugán, Javier, Rafael Van Grieken, Cristina Pablos, Cristina Adán, and Ruud Timmers. 2013. “Determination of Photochemical, Electrochemical and Photoelectrochemical Efficiencies in a Photoelectrocatalytic Reactor.” *International Journal of Chemical Reactor Engineering* 11(2):787–97. Retrieved December 8, 2017 (<https://www.degruyter.com/view/j/ijcre.2013.11.issue-2/ijcre-2012-0014/ijcre-2012->

0014.xml).

- Melendez, Angel M. and Ignacio Gonzalez. 2018. "Effect of Metal Substrate on Photoelectrocatalytic Activity of B-Doped Graphene Modified TiO₂ Thin Films: Role of Iron Oxide Nanoparticles at Grain Boundaries of TiO₂." (January).
- Meng, Xiangchao, Zisheng Zhang, and Xingang Li. 2015a. "Synergetic Photoelectrocatalytic Reactors for Environmental Remediation: A Review." *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 24:83–101. Retrieved December 7, 2017 (https://ac.els-cdn.com/S1389556715000313/1-s2.0-S1389556715000313-main.pdf?_tid=54b65e9e-dba6-11e7-928a-00000aab0f26&acdnat=1512689489_fa4797eeab59187599a3eaf6078cff1).
- Meng, Xiangchao, Zisheng Zhang, and Xingang Li. 2015b. "Synergetic Photoelectrocatalytic Reactors for Environmental Remediation: A Review." *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 24:83–101. Retrieved (<http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2015.07.003>).
- Modestino, Miguel A. and Sophia Haussener. 2015. "An Integrated Device View on Photo-Electrochemical Solar-Hydrogen Generation." *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering* 6(1):13–34. Retrieved (<http://www.annualreviews.org/doi/abs/10.1146/annurev-chembioeng-061114-123357>).
- Mora-Seró, Iván et al. 2005a. "Photoelectrochemical Behavior of Nanostructured TiO₂ Thin-Film Electrodes in Contact with Aqueous Electrolytes Containing Dissolved Pollutants: A Model for Distinguishing between Direct and Indirect Interfacial Hole Transfer from Photocurrent Measurements." *Journal of Physical Chemistry B* 109(8):3371–80. Retrieved September 18, 2017 (<http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/jp045585o>).
- Mora-Seró, Iván et al. 2005b. "Photoelectrochemical Behavior of Nanostructured TiO₂ Thin-Film Electrodes in Contact with Aqueous Electrolytes Containing Dissolved Pollutants: A Model for Distinguishing between Direct and Indirect Interfacial Hole Transfer from Photocurrent." *The Journal of Physical Chemistry B* 109(8):3371–80. Retrieved September 14, 2017 (<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp045585o>).
- Morozova, M. et al. 2009. "Role of the Template Molecular Structure on the Photo-Electrochemical Functionality of the Sol-Gel Titania Thin Films." *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 52:398–407. Retrieved June 2, 2019 (www.icpf.cas.cz/HANA).
- Mueses, Miguel Angel, Fiderman Machuca-Martinez, Aracely Hernández-Ramirez, and Gianluca Li Puma. 2015. "Effective Radiation Field Model to Scattering - Absorption Applied in Heterogeneous Photocatalytic Reactors." *Chemical Engineering Journal* 279:442–51. Retrieved (<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2015.05.056>).

- Mueses, Miguel Angel, Fiderman Machuca-Martinez, and Gianluca Li Puma. 2013. "Effective Quantum Yield and Reaction Rate Model for Evaluation of Photocatalytic Degradation of Water Contaminants in Heterogeneous Pilot-Scale Solar Photoreactors." *Chemical Engineering Journal* 215–216:937–47. Retrieved (<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.11.076>).
- Najamudin, Khairul Ezani et al. 2014. "Chemical EOR Produced Water Management at Malay Basin Field." Pp. 1–9 in *Offshore Technology Conference, Kuala Lumpur, Malaysia*, edited by Offshore Technology Conference. Kuala Lumpur, Malaysia.
- Nakabayashi, Yukihiro and Yoshio Nosaka. 2015. "The pH Dependence of OH Radical Formation in Photo-Electrochemical Water Oxidation with Rutile TiO₂ Single Crystals." *Physical Chemistry Chemical Physics* 17(45):30570–76.
- Nakamoto, K. 1985. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. fourth ed. edited by J. Wiley. New York.
- Niu, Yuxiao, Mingyang Xing, Baozhu Tian, and Jinlong Zhang. 2012. "Improving the Visible Light Photocatalytic Activity of Nano-Sized Titanium Dioxide via the Synergistic Effects between Sulfur Doping and Sulfation." *Applied Catalysis B: Environmental* 253–60. Retrieved July 11, 2019 (<https://pdf.sciencedirectassets.com/271347/1-s2.0-S0926337312X0002X/1-s2.0-S0926337311006096/main.pdf?X-Amz-Security-Token=AgoJb3JpZ2luX2VjEFAaCXVzLWVhc3QtMSJHMEUCIQDfZDNzKpbuFKBYGrNUgYQXEcNHJiBohSs4tHB4TugC6AIgVPxMIapzj5CBLO0vAM2GCg5oyeyIv%2B1fSRXEC%2Bxo>).
- Ohno, Teruhisa et al. 2004. "Preparation of S-Doped TiO₂ Photocatalysts and Their Photocatalytic Activities under Visible Light." *Applied Catalysis A: General* 265(1):115–21. Retrieved January 23, 2019 (<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926860X0400050X>).
- Ohno, Teruhisa, Takahiro Mitsui, and Michio Matsumura. 2003a. "Photocatalytic Activity of S-Doped TiO₂ Photocatalyst under Visible Light." *Chemistry Letters* 32(4):364–65. Retrieved February 4, 2019 (<https://www.researchgate.net/publication/244730133>).
- Ohno, Teruhisa, Takahiro Mitsui, and Michio Matsumura. 2003b. "Photocatalytic Activity of S-Doped TiO₂ Photocatalyst under Visible Light." *Chemistry Letters* 32(4):364–65. Retrieved February 4, 2019 (<http://www.journal.csj.jp/doi/10.1246/cl.2003.364>).
- Olajire, Abass. 2014. "Review of ASP EOR (Alkaline Surfactant Polymer Enhanced Oil Recovery) Technology in the Petroleum Industry: Prospects and Challenges." *Energy* 77:963–82. Retrieved January 17, 2016 (<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360544214010603>).

- Ong, C. K., S. Dennison, K. Hellgardt, and G. H. Kelsall. 2011. "Evaluation and Modeling of a Photo-Electrochemical Reactor for Hydrogen Production Operating under High Photon Flux." *ECS Transactions* 35(23):11–19.
- Park, Hyunwoong, Chad D. Vecitis, and Michael R. Hoffmann. 2008. "Solar-Powered Electrochemical Oxidation of Organic Compounds Coupled with the Cathodic Production of Molecular Hydrogen." *Journal of Physical Chemistry A* 112(33):7616–26.
- Park, Hyunwoong, Chad D. Vecitis, and Michael R. Hoffmann. 2009a. "Electrochemical Water Splitting Coupled with Organic Compound Oxidation: The Role of Active Chlorine Species." *Journal of Physical Chemistry C* 113(18):7935–45.
- Park, Hyunwoong, Chad D. Vecitis, and Michael R. Hoffmann. 2009b. "Electrochemical Water Splitting Coupled with Organic Compound Oxidation: The Role of Active Chlorine Species." *Journal of Physical Chemistry C* 113(18):7935–45.
- Park, Yiseul et al. 2009. "Carbon-Doped TiO₂ photocatalyst Synthesized without Using an External Carbon Precursor and the Visible Light Activity." *Applied Catalysis B: Environmental* 91(1–2):355–61. Retrieved January 11, 2019 (https://bibliotecavirtual.uis.edu.co:2330/S0926337309002306/1-s2.0-S0926337309002306-main.pdf?_tid=c03ef43d-d3f4-41ad-bec9-ee9cc1421f02&acdnat=1547186787_7e39c0892f085a36b643f3b9161aecee).
- Paschoal, Fabiana M. M., Marc A. Anderson, and M. Valnice B. Zanoni. 2008. "Photoelectrocatalytic Oxidation of Anionic Surfactant Used in Leather Industry on Nanoporous Ti/TiO₂ Electrodes." *Journal of the Brazilian Chemical Society* 19(4):803–10.
- Pedraza-Avella, J. A., K. L. Rosas-Barrera, J. E. Pedraza-Rosas, and D. A. Laverde-Cataño. 2011. "Photoelectrochemical Hydrogen Production from Aqueous Solution Containing Cyanide Using Bi₂MNbO₇ (M = Al, Fe, Ga, In) Films on Stainless Steel as Photoanodes." *Topics in Catalysis* 54(1–4):244–49. Retrieved (<http://link.springer.com/10.1007/s11244-011-9655-4>).
- Peng, Feng, Lingfeng Cai, Hao Yu, Hongjuan Wang, and Jian Yang. 2008. "Synthesis and Characterization of Substitutional and Interstitial Nitrogen-Doped Titanium Dioxides with Visible Light Photocatalytic Activity." *Journal of Solid State Chemistry* 181(1):130–36.
- Qian, Xinming et al. 2001. "Surface Photovoltage Spectra and Photoelectrochemical Properties of Semiconductor-Sensitized Nanostructured TiO₂ Electrodes." *Thin Solid Films* 385(1–2):152–61. Retrieved July 23, 2019 (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609001007714>).

- Rajeshwar, K. 1995. "Photoelectrochemistry and the Environment." *Journal of Applied Electrochemistry* 25(12):1067–82. Retrieved July 16, 2019 (<http://link.springer.com/10.1007/BF00242533>).
- Ralph, T. R., M. L. Hitchman, J. P. Millington, and F. C. Walsh. 1996. "Mass Transport in an Electrochemical Laboratory Filterpress Reactor and Its Enhancement by Turbulence Promoters." *Electrochimica Acta* 41(4 SPEC. ISS.):591–603. Retrieved February 12, 2019 (https://bibliotecavirtual.uis.edu.co:2330/0013468695003460/1-s2.0-0013468695003460-main.pdf?_tid=eba6d5fd-db54-44bd-bdb4-f92efa9851dd&acdnat=1549948969_a8c5fd6e5d0aaf2bc2d83e9235f476ea).
- Ramalho, Adriana Margarida Zanbotto, Carlos Alberto Martínez-Huitl, and Djalma Ribeiro Da Silva. 2010. "Application of Electrochemical Technology for Removing Petroleum Hydrocarbons from Produced Water Using a DSA-Type Anode at Different Flow Rates." *Fuel* 89(2):531–34. Retrieved July 12, 2014 (<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016236109003469>).
- Ramírez-Ortega, David, Angel M. Meléndez, Próspero Acevedo-Peña, Ignacio González, and Rubén Arroyo. 2014a. "Semiconducting Properties of ZnO/TiO₂ Composites by Electrochemical Measurements and Their Relationship with Photocatalytic Activity." *Electrochimica Acta* 140:541–49.
- Ramírez-Ortega, David, Angel M. Meléndez, Próspero Acevedo-Peña, Ignacio González, and Rubén Arroyo. 2014b. "Semiconducting Properties of ZnO/TiO₂ Composites by Electrochemical Measurements and Their Relationship with Photocatalytic Activity." *Electrochimica Acta* 140:541–49. Retrieved July 9, 2019 (<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468614012420>).
- Ramirez Gonzalez, Carlos Andres and Sonia Mayerly Sierra Gonzalez. 2018. "Evaluacion de Las Variables de Electrodeposicion de Niquel Sobre Mallas de Acero Inoxidable Empleadas Como Catodo En La Produccion Electrolitica de Hidrogeno." Universidad Industrial de Santander.
- Raney, Kirk, Subhash Ayirala, Robert Chin, and Paul Verbeek. 2013. "Surface and Subsurface Requirements for Successful Implementation of Offshore Chemical Enhanced Oil Recovery." *Production & Operations* 27(3):294–305.
- Reddy, K.Madhusudan, Babita Baruwati, M. Jayalakshmi, M.Mohan Rao, and Sunkara V. Manorama. 2005. "S-, N- and C-Doped Titanium Dioxide Nanoparticles: Synthesis, Characterization and Redox Charge Transfer Study." *Journal of Solid State Chemistry* 178(11):3352–58.
- Rivera, F. F., P. E. Hidalgo, F. Castañeda-Záldivar, I. R. Terol-Villalobos, and G. Orozco. 2019. "Phenomenological Behavior Coupling Hydrodynamics and Electrode Kinetics in a Flow

- Electrochemical Reactor. Numerical Analysis and Experimental Validation.” *Chemical Engineering Journal* 355(July 2018):457–69. Retrieved (<https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.08.174>).
- Rivera, Fernando F., Martín R. Cruz-díaz, Eligio P. Rivero, and Ignacio González. 2014. “Elementos de Análisis de Reactores Electroquímicos Para Su Diseño Y Caracterización.” Pp. 119–64 in *Aplicaciones Electroquímicas al Tratamiento de Aguas Residuales*, edited by Reverté. Barcelona, España.
- Rivera, Fernando F., Martín R. Cruz-Díaz, Eligio P. Rivero, and Ignacio González. 2010. “Analysis and Interpretation of Residence Time Distribution Experimental Curves in FM01-LC Reactor Using Axial Dispersion and Plug Dispersion Exchange Models with Closed-Closed Boundary Conditions.” *Electrochimica Acta* 56(1):361–71. Retrieved November 5, 2018 (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468610012041>).
- Rivera, Fernando F., Carlos Ponce De León, Frank C. Walsh, and José L. Nava. 2015. “The Reaction Environment in a Filter-Press Laboratory Reactor: The FM01-LC Flow Cell.” *Electrochimica Acta* 161:436–52. Retrieved (<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2015.02.161>).
- Rivero, Eligio P., Martín R. Cruz-Díaz, Francisco J. Almazán-Ruiz, and Ignacio González. 2015. “Modeling the Effect of Non-Ideal Flow Pattern on Tertiary Current Distribution in a Filter-Press-Type Electrochemical Reactor for Copper Recovery.” *Chemical Engineering Research and Design* 100:422–33. Retrieved (<http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2015.04.036>).
- Rivero, Eligio P., Fernando F. Rivera, Martín R. Cruz-Díaz, Elvia Mayen, and Ignacio González. 2012. “Numerical Simulation of Mass Transport in a Filter Press Type Electrochemical Reactor FM01-LC: Comparison of Predicted and Experimental Mass Transfer Coefficient.” *Chemical Engineering Research and Design* 90(11):1969–78. Retrieved December 8, 2017 (https://ac.els-cdn.com/S0263876212001694/1-s2.0-S0263876212001694-main.pdf?_tid=7f979fcc-dc7a-11e7-bc6b-00000aab0f6c&acdnat=1512780614_097183afbec30048b202429390a63bcd).
- Rocha, Jéssica H.Bezerra, Maésia M.Soaes Gomes, Nedja Suely Fernandes, Djalma Ribeiro, and Carlos A. Martínez-huitle. 2012. “Application of Electrochemical Oxidation as Alternative Treatment of Produced Water Generated by Brazilian Petrochemical Industry.” *Fuel Processing Technology* 96:80–87. Retrieved (<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.12.011>).
- Rockafellow, Erin M., Laine K. Stewart, and William S. Jenks. 2009. “Is Sulfur-Doped TiO₂ an Effective Visible Light Photocatalyst for Remediation?” *Applied Catalysis B: Environmental* 91(1–2):554–62. Retrieved January 23, 2019 (<https://ac.els->

cdn.com/S092633730900263X/1-s2.0-S092633730900263X-main.pdf?_tid=cfe8d458-1c88-41b8-8b18-a56896d094c1&acdnat=1548289590_8d9a6702b21b2be291fffb238d1ec69b).

Sakthivel, Shanmugasundaram, Marcin Janczarek, and Horst Kisch. 2004. "Visible Light Activity and Photoelectrochemical Properties of Nitrogen-Doped TiO₂." *Journal of Physical Chemistry B* 108(50):19384–87. Retrieved January 23, 2019 (<https://pubs.acs.org/sharingguidelines>).

Salager, Jean-Louis. 2005. *Recuperacion Mejorada Del Petroleo*.

Salvador, P. 1985. "Kinetic Approach to the Photocurrent Transients in Water Photoelectrolysis at N-Titanium Dioxide Electrodes. I. Analysis of the Ratio of the Instantaneous to Steady-State Photocurrent." *The Journal of Physical Chemistry* 89(18):3863–69. Retrieved (<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/j100264a019>).

Sambur, Justin B. et al. 2016. "Sub-Particle Reaction and Photocurrent Mapping to Optimize Catalyst-Modified Photoanodes." *Nature* 530(7588):77–80.

Samsudin, Emy Marlina et al. 2015. "Controlled Nitrogen Insertion in Titanium Dioxide for Optimal Photocatalytic Degradation of Atrazine." *RSC Advances* 5(55):44041–52. Retrieved (<http://dx.doi.org/10.1039/C5RA00890E>).

Satoca, Damián Monllor. 2010. "Fotoelectroquímica de Electrodos Semiconductores Nanocristalinos: Proceso de Transferencia de Carga Y Estrategias de Mejora de La Fotoactividad."

Satuf, María L., Rodolfo J. Brandi, Alberto E. Cassano, and Orlando M. Alfano. 2007. "Scaling-up of Slurry Reactors for the Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol." *Catalysis Today* 129(1–2 SPEC. ISS.):110–17.

Sayago, D. I. et al. 2001. "A Photoemission Study of the SO₂ Adsorption on TiO₂ (1 1 0) Surfaces." Pp. 9–14 in *Surface Science*, vol. 482–485. North-Holland. Retrieved April 16, 2019 (<https://bibliotecavirtual.uis.edu.co:2191/science/article/pii/S0039602800009985>).

Schwankl, Matthias, Ralf Kellner, Robert F. Singer, and Carolin Körner. 2013. "The Influence of Sandblasting on the Morphology of Electroless Deposited Zinlayers on Aluminum Sheets." *Applied Surface Science* 283:202–8. Retrieved (<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.06.082>).

Schwarzburg, K. and F. Willig. 1991. "Influence of Trap Filling on Photocurrent Transients in Polycrystalline TiO₂." *Applied Physics Letters* 58(22):2520–22. Retrieved July 23, 2019 (<http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.104839>).

- Selcuk, Huseyin and Marc A. Anderson. 2005. "Effect of pH, Charge Separation and Oxygen Concentration in Photoelectrocatalytic Systems: Active Chlorine Production and Chlorate Formation." 176:219–27.
- Sequeda-Pico, Ingrid N. et al. 2018. "Enhanced Photoelectrochemical Performance of Iron and Carbon Self-Doped TiO₂ photoanodes Modified with Nitrogen." *Thin Solid Films* 653(August 2017):326–32. Retrieved (<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2018.03.059>).
- Shutang, Gao and Gao Qiang. 2010. "Recent Progress and Evaluation of ASP Flooding for EOR in Daqing Oil Field." Pp. 1–7 in *SPE EOR Conference at Oil & Gas West Asia, Muscat, Oman*, edited by Society of Petroleum Engineers. Muscat, Oman. Retrieved (<http://www.onepetro.org/mslib/servlet/onepetropreview?id=SPE-127714-MS&soc=SPE>).
- Siuzdak, Katarzyna, Mariusz Szkoda, Mirosław Sawczak, and Anna Lisowska-Oleksiak. 2015. "Novel Nitrogen Precursors for Electrochemically Driven Doping of Titania Nanotubes Exhibiting Enhanced Photoactivity." *New Journal of Chemistry* 39(4):2741–51.
- Su, Jing et al. 2011. "Mass Transfer Enhancement for Mesh Electrode in a Tubular Electrochemical Reactor Using Experimental and Numerical Simulation Method." *Russian Journal of Electrochemistry* 47(11):1293–98. Retrieved (<http://link.springer.com/10.1134/S1023193511110140>).
- Subramanian, Vaidyanathan. 2007. "Nanostructured Semiconductor Composites for Solar Cells." *The Electrochemical Society Interface* 16:32.
- Suhadolnik, Luka et al. 2019. "Continuous Photocatalytic, Electrocatalytic and Photo-Electrocatalytic Degradation of a Reactive Textile Dye for Wastewater-Treatment Processes: Batch, Microreactor and Scaled-up Operation." *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 72:178–88.
- Suhadolnik, Luka, Andrej Pohar, Blaž Likozar, and Miran Čeh. 2016. "Mechanism and Kinetics of Phenol Photocatalytic, Electrocatalytic and Photoelectrocatalytic Degradation in a TiO₂-Nanotube Fixed-Bed Microreactor." *Chemical Engineering Journal* 303:292–301.
- Sun, Haijian et al. 2008. "Preparation and Characterization of Sulfur-Doped TiO₂/Ti Photoelectrodes and Their Photoelectrocatalytic Performance." *Journal of Hazardous Materials* 156(1–3):552–59. Retrieved January 23, 2019 (www.sciencedirect.com).
- Sun, Hongqi, Yuan Bai, Youping Cheng, Wanqin Jin, and Nanping Xu. 2006. "Preparation and Characterization of Visible-Light-Driven Carbon - Sulfur-Codoped TiO₂ Photocatalysts." *Industrial and Engineering Chemistry Research* 45(14):4971–76. Retrieved January 11, 2019 (<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie060350f>).

- Van Swaaij, W. P. M., J. C. Charpentier, and J. Villermaux. 1969. "Residence Time Distribution in the Liquid Phase of Trickle Flow in Packed Columns." *Chemical Engineering Science* 24(7):1083–95. Retrieved November 12, 2018 (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0009250969800801>).
- Szatmáry, Lórant et al. 2010. "Sulphur Doped Nanoparticles of TiO₂." *Catalysis Today* 161:23–28. Retrieved July 11, 2019 (<https://pdf.sciencedirectassets.com/271364/1-s2.0-S0920586111X00020/1-s2.0-S0920586110008412/main.pdf?X-Amz-Security-Token=AgoJb3JpZ2luX2VjEFAaCXVzLWVhc3QtMSJHMEUCIQDfZDNzkbpuFKBYGrNUgYQXEcNHJiBohSs4tHB4TugC6AIgVPxMIapzj5CBLO0vAM2GCg5oyeyIv%2B1fSRXEC%2Bxo>).
- Thamaphat, Kheamrutai, Pichet Limsuwan, and Boonlaer Ngotawornchai. 2008. "Phase Characterization of TiO₂ Powder by XRD and TEM." 361:357–61.
- Thomas, A., N. Gaillard, and C. Favero. 2012. "Some Key Features to Consider When Studying Acrylamide-Based Polymers for Chemical Enhanced Oil Recovery." *Oil and Gas Science and Technology* 67(6):887–902. Retrieved (<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84875018941&partnerID=40&md5=86ac0757609604956c17319c610474bc>).
- Turner-Evans, Daniel B., Christopher T. Chen, Hal Emmer, William E. McMahon, and Harry A. Atwater. 2013. "Optoelectronic Analysis of Multijunction Wire Array Solar Cells." *Journal of Applied Physics* 114(1).
- Turolla, Andrea, Massimiliano Bestetti, and Manuela Antonelli. 2018a. "Optimization of Heterogeneous Photoelectrocatalysis on Nanotubular TiO₂ electrodes: Reactor Configuration and Kinetic Modelling." *Chemical Engineering Science* 182:171–79. Retrieved August 14, 2018 (<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0009250918301039>).
- Turolla, Andrea, Massimiliano Bestetti, and Manuela Antonelli. 2018b. "Optimization of Heterogeneous Photoelectrocatalysis on Nanotubular TiO₂ Electrodes: Reactor Configuration and Kinetic Modelling." *Chemical Engineering Science* 182:171–79. Retrieved (<https://doi.org/10.1016/j.ces.2018.02.041>).
- Turolla, Andrea, Andrea Piazzoli, Jeffrey Farner Budarz, Mark R. Wiesner, and Manuela Antonelli. 2015. "Experimental Measurement and Modelling of Reactive Species Generation in TiO₂ Nanoparticle Photocatalysis." *Chem Eng J.* 271(1):260–68.
- Ueno, Hirohito et al. 2009. "Photoelectrochemical Reaction of Biomass-Related Compounds in a Biophotochemical Cell Comprising a Nanoporous TiO₂ Film Photoanode and an O₂-Reducing Cathode." *Journal of Applied Electrochemistry* 39(10):1897–1905.

- Umabayashi, T. et al. 2003. “Sulfur-Doping of Rutile-Titanium Dioxide by Ion Implantation: Photocurrent Spectroscopy and First-Principles Band Calculation Studies.” *Journal of Applied Physics* 93(9):5156–60.
- Valentin, Cristiana Di and Gianfranco Pacchioni. 2013. “Trends in Non-Metal Doping of Anatase TiO₂: B, C, N and F.” *Catalysis Today* 206:12–18. Retrieved April 6, 2019 (<https://pdf.sciencedirectassets.com/271364/1-s2.0-S0920586113X00045/1-s2.0-S0920586111008066/main.pdf?x-amz-security-token=AgoJb3JpZ2luX2VjEFsaCXVzLWVhc3QtMSJHMEUCIQcmFiL2ekwH7KF8z%2Ffc0vWR0Ac9yL8K5oGv5DOeBI7VJhQIgfY%2FpbMeHw7IWu30Pc%2FGwfPGxvuI5Calk%2Bgjx2fm5U8wq2gMIJBACGgwwNTkwMDM1NDY4NjUiDIGTbcyCi60TQJ8PRyq3A1%2Fzz%2B3VHHOekK%2FJw6MU%2FZqrd9oySC4b6nKbDevYilRhqIjYFRKIF1Ij0YgzO2x12qPCJA1Luoh3fIm4CfQomsuNh0vwUU4VcwwTOdRKW4Biycm5IxXEePAh2xuUSBB%2B%2BRbOIwmmHKraKf8UaAIFLz%2FxDHEPqk%2Ft8WllncOm3fus26FVvSt6tBpAiUmIIWi%2B8a%2BiJ6GF61aZBjlsGbZhDHS%2BtsTXMdRysCnSdGTClkKbVshva2YJU7dM%2BqzxrGCTCDCFYq%2Fo%2FCszl%2BTV%2BperpIIIIFrMZdVklg%2FnAmD35O%2Bsgk1V4iQiYrdXAvCcNO1Vt7gmaTg8k4lZjXacSw52vrDW76YcU%2FOWq7BYkFB8v3CTeIH0pPvvDmLRbSOYt7HmYWMuSTR5AS5DgrJvY2al3UczqOK8rYSN4qcu5GdgNa7fzvQaouXF2SHQ%2FVj9sH8agALf0MbOzTOH43EadU5ATM8X3JYwWEh9bP7mPor3cQm1VHvDz0Eq9NtduHt2r9EYQ0nqR22AmBAfSYbaf1yz55k6bwUtqukP5IJm6BCeeaVbaz9zB0rVbAHdUCh3tgnqsds%2Fvlf4wy7%2Bl5QU6tAFpdYJnVeDFfg8QKDDpZ9fcsFs5bdMoGPRaU8hY495aNV4QleUmufJAiYtZvSZAQbZGelsALa1gT7OwuMDACZ76e3FyfsRjc9sgQIWXy73%2FvnbUIiSAH%2F0BUiEOSfq%2FXB2gzShepFEjd1nIf9nrzmKl8TLiMxWQm%2F7txg8Y4ndrsBnq1YWoyN9nkg6MF4a5Hy6M4W2hBk%2FOq1MpN1%2Bh20l%2FhkH%2BUDkInb5ni4zsRTuPDTvgi0%3D&AWSAccessKeyId=ASIAQ3PHCVTYRA73P2UO&Expires=1554606016&Signature=xg88zwXvQQ9YY75lk%2FUOyQ%2FZyv0%3D&hash=b0d34dff43bd79c9f26c653648c39480fdf1b57658f7483b971b31276d55e454&host=68042c943591013ac2b2430a89b270f6af2c76d8dfd086a07176afe7c76c2c61&pii=S0920586111008066&tid=spdf-722f8a18-26ec-4490-b4c3-0224f4fa47a6&sid=6c9d74dd5e57124eeb1bb0b1a4a431e73216gxrqa&type=client>).
- Vedarajan, Raman, Shoto Ikeda, and Noriyoshi Matsumi. 2014. “Electrochemical Characterization of TiO₂/WO_x Nanotubes for Photocatalytic Application.” *Nanoscale Research Letters* 9(1):573. Retrieved October 9, 2018 (<https://link.springer.com/article/10.1186/1556-276X-9-573>).
- Veil, John A., Deborah Elcock, Markus G. Puder, and Robert J.Jr. Redweik. 2004. “A White Paper Describing Produced Water from Production of Crude Oil, Natural Gas, and Coal Bed Methane.” *U.S. Department of Energy, National Energy Technology Laboratory W-31-109-E*(January).
- Vijh, Ashok K. 1973. *Electrochemistry of Metals and Semiconductors: The Application of Solid State Science to Electrochemical Phenomena*. edited by M. Dekker. New York.

- Villarreal, T.Lana, R. Gómez, M. Neumann-Spallart, N. Alonso-Vante, and P. Salvador. 2004. "Semiconductor Photooxidation of Pollutants Dissolved in Water: A Kinetic Model for Distinguishing between Direct and Indirect Interfacial Hole Transfer. I. Photoelectrochemical Experiments with Polycrystalline Anatase Electrodes under Current Doubling an." *The Journal of Physical Chemistry B* 108(39):15172–81. Retrieved September 14, 2017 (<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp049447a>).
- Villarreal, Teresa Lana et al. 2004. "Article A Kinetic Model for Distinguishing between Direct and Indirect Interfacial Hole Transfer in the Heterogeneous Photooxidation of Dissolved Organics on TiO Nanoparticle Suspensions A Kinetic Model for Distinguishing between Direct and Indirect Inter." *Society* 20278–90.
- Waldner, Georg, Roberto Gómez, and Michael Neumann-Spallart. 2007. "Using Photoelectrochemical Measurements for Distinguishing between Direct and Indirect Hole Transfer Processes on Anatase: Case of Oxalic Acid." *Electrochimica Acta* 52(7):2634–39. Retrieved June 4, 2019 (<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468606009856>).
- Wang, Baohui, Ying Chen, Shuzhi Liu, Hongjun Wu, and Hua Song. 2006. "Photocatalytical Visbreaking of Wastewater Produced from Polymer Flooding in Oilfields." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 287(1–3):170–74. Retrieved January 4, 2016 (<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927775706002652>).
- Wang, Dawei et al. 2015. "Dye-Sensitized Photoelectrochemical Cell on Plasmonic Ag/AgCl @ Chiral TiO₂ Nanofibers for Treatment of Urban Wastewater Effluents, with Simultaneous Production of Hydrogen and Electricity." *Applied Catalysis B: Environmental* 168–169:25–32.
- Wang, Hao and James P. Lewis. 2006. "Second-Generation Photocatalytic Materials: Anion-Doped TiO₂ Related Content Letter to the Editor." Retrieved January 23, 2019 (<http://iopscience.iop.org/article/10.1088/0953-8984/18/2/006/pdf>).
- Wang, Jiade, Tingting Li, Mingming Zhou, Xiangpeng Li, and Jianming Yu. 2015. "Characterization of Hydrodynamics and Mass Transfer in Two Types of Tubular Electrochemical Reactors." *Electrochimica Acta* 173:698–704. Retrieved August 14, 2018 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2015.05.135>).
- Wang, Jin et al. 2009. "Origin of Photocatalytic Activity of Nitrogen-Doped TiO₂ Nanobelts." *Journal of the American Chemical Society* 131(34):12290–97.
- Wang, Meihong, Atuman S. Joel, Colin Ramshaw, Dag Eimer, and Nuhu M. Musa. 2015. "Process Intensification for Post-Combustion CO₂ Capture with Chemical Absorption: A Critical Review." *Applied Energy* 158:275–91. Retrieved September 5, 2015 (<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0306261915010193>).

- Wang, Wenchao, Fang Li, Dieqing Zhang, Dennis Y. C. Leung, and Guisheng Li. 2016. "Photoelectrocatalytic Hydrogen Generation and Simultaneous Degradation of Organic Pollutant via CdSe/TiO₂ Nanotube Arrays." *Applied Surface Science* 362:490–97. Retrieved December 18, 2017 (https://bibliotecavirtual.uis.edu.co:2330/S0169433215029359/1-s2.0-S0169433215029359-main.pdf?_tid=e2ffc5fe-e3e5-11e7-88c5-00000aab0f02&acdnat=1513596395_cf4914ac9875c902e0a609f8e9b7dfbd).
- Wegner, Ernst E. and Arthur W. Adamson. 2011. "Photochemistry of Complex Ions. 111. Absolute Quantum Yields." *Journal of American Chemical Society* 22(1959):394–404.
- Whitfield, Stephen. 2015. "Water Management for Enhanced Oil Recovery Projects." *Oil and Gas Facilities* 4(4):14–19.
- Wilcox, David. C. 1998. *Turbulence Modeling for CFD*. Third edit. edited by D. Industries. La Cañada, California: DCW Industries. Retrieved (<http://www.amazon.com/Turbulence-Modeling-Third-David-Wilcox/dp/1928729088>).
- Wu, Zhongyi et al. 2016. "A Solar-Driven Photocatalytic Fuel Cell with Dual Photoelectrode for Simultaneous Wastewater Treatment and Hydrogen Production." *Journal of Materials Chemistry A* 3:3416–24. Retrieved December 18, 2017 (www.rsc.org/materialsA).
- Xiang, Chengxiang et al. 2016. "Modeling, Simulation, and Implementation of Solar-Driven Water-Splitting Devices." *Angewandte Chemie International Edition* 2–17. Retrieved (<http://doi.wiley.com/10.1002/anie.201510463>).
- Xiao, Qi, Zhichun Si, Jiang Zhang, Chong Xiao, and Xiaoke Tan. 2008. "Photoinduced Hydroxyl Radical and Photocatalytic Activity of Samarium-Doped TiO₂ Nanocrystalline." *Journal of Hazardous Materials* 150(1):62–67.
- Xie, Yi, A.Qingnan Zhao, and A.Xiu Jian. 2007. "Low Temperature Preparation and Characterization of N-Doped and N-S-Codoped TiO₂ by Sol – Gel Route." 231–37.
- Yadav, H. M. et al. 2016. "Enhanced Visible Light Photocatalytic Activity of Cr³⁺-Doped Anatase TiO₂ Nanoparticles Synthesized by Sol–gel Method." *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 27(1):526–34. Retrieved January 23, 2019 (<http://link.springer.com/10.1007/s10854-015-3785-6>).
- Yang, Liu et al. 2014. "ASP Flooding Produced Water Management : Evaluation, Disposal and Reuse." in *SPE Middle East Health, Safety, Environment & Sustainable Development Conference and Exhibition*, edited by Society of Petroleum Engineers. Doha, Qatar.
- Yang, Xiangxin et al. 2009. "Photo-Catalytic Degradation of Rhodamine B on C-, S-, N-, and

- Fe-Doped TiO₂ under Visible-Light Irradiation.” *Applied Catalysis B: Environmental* 91(3–4):657–62. Retrieved April 16, 2019 (https://bibliotecavirtual.uis.edu.co:2330/S0926337309002793/1-s2.0-S0926337309002793-main.pdf?_tid=1fee7c7c-6697-4d68-98f5-5be66ea220f3&acdnat=1555398163_d98118714c9c609a6136130e2eb0dcb3).
- Yu, Jimmy C. et al. 2005. “Efficient Visible-Light-Induced Photocatalytic Disinfection on Sulfur-Doped Nanocrystalline Titania.” *Environmental Science and Technology* 39(4):1175–79. Retrieved February 4, 2019 (<http://www.paper.edu.cn>).
- Zanoni, Maria Valnice B., Jeosadaque J. Sene, and Marc A. Anderson. 2003. “Photoelectrocatalytic Degradation of Remazol Brilliant Orange 3R on Titanium Dioxide Thin-Film Electrodes.” 157:55–63.
- Zanoni, Maria Valnice B., Jeosadaque J. Sene, Huseyin Selcuk, and Marc A. Anderson. 2004. “Photoelectrocatalytic Production of Active Chlorine on Nanocrystalline Titanium Dioxide Thin-Film Electrodes.” *Environmental Science and Technology* 38(11):3203–8. Retrieved October 22, 2018 (<https://pubs.acs.org/sharingguidelines>).

Apéndices

Apéndice A. Micrografías de microscopía electrónica de barrido con espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (FESEM-EDS) para los electrodos de TiO_2/Ti y 2.5 at.% S,N- TiO_2/Ti .

Figure A1. Micrografía FESEM del espesor de la películas para los electrodos de TiO_2/Ti y 2.5 at.% S,N- TiO_2/Ti .

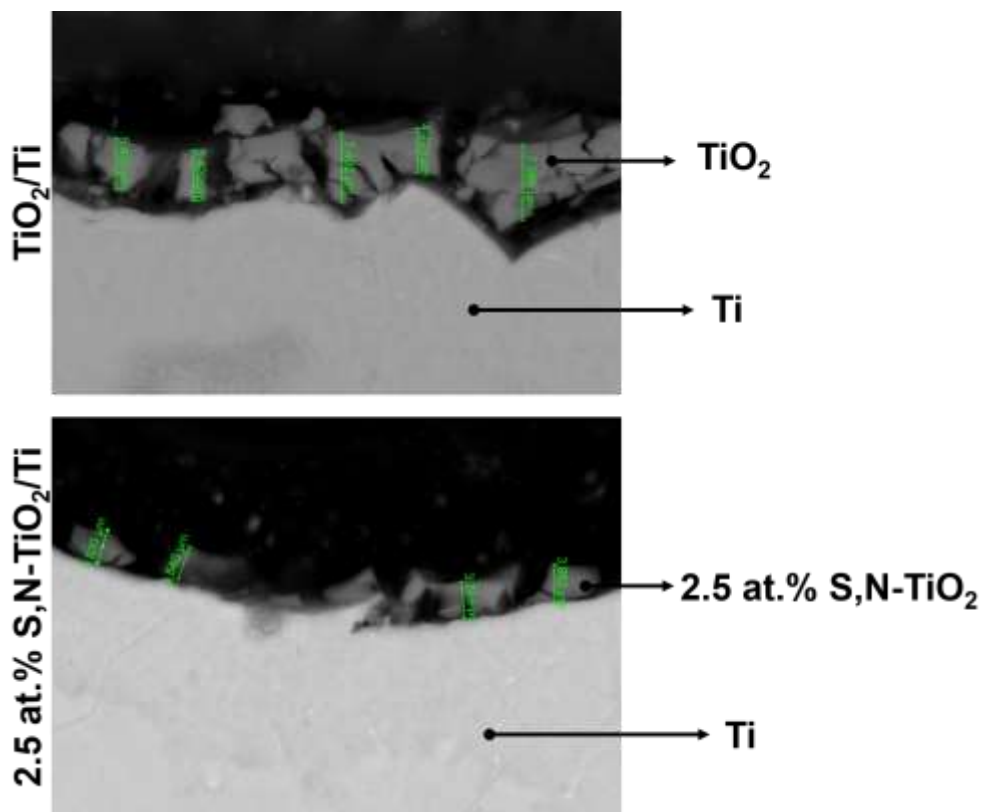
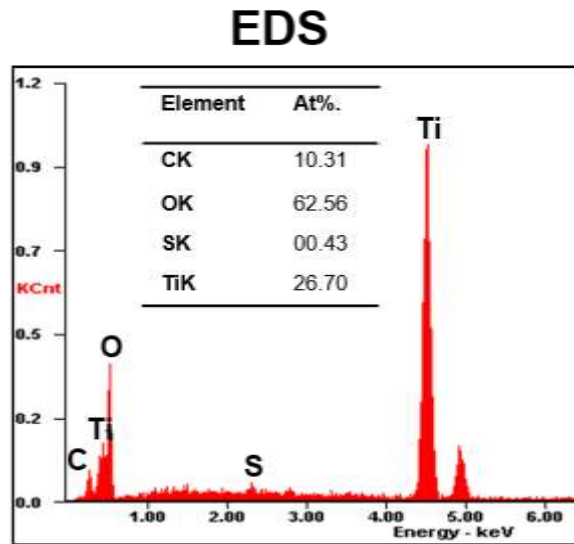


Figura A1. Espectro EDS del electrodo 2.5 % at. S,N-TiO₂/Ti.

El espesor de la película se calculó como el promedio de los datos reportados en la Figura A1.



Apéndice B. Espectros generales de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) para los electrodos de TiO_2/Ti y 2.5 % at. S,N- TiO_2/Ti .

Figura B1. El espectro XPS general para el electrodo de TiO_2/Ti .

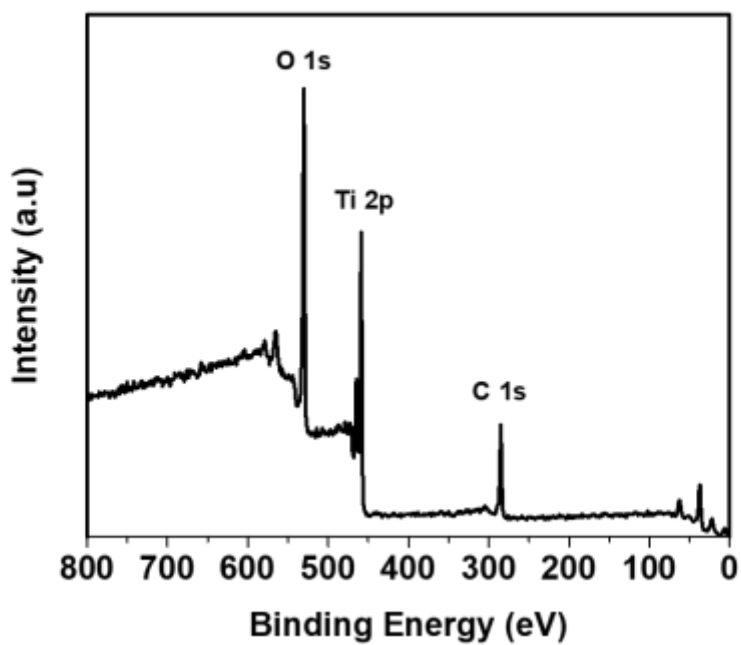
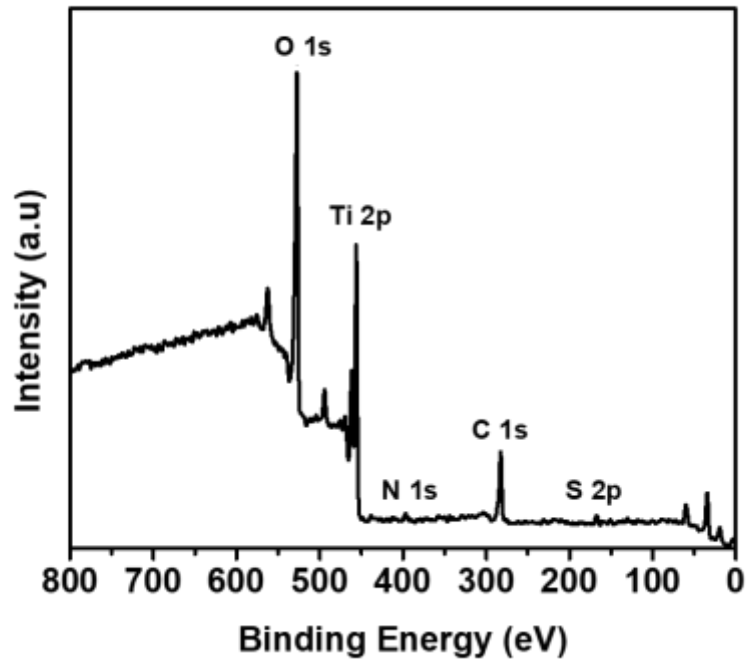


Figura B2. El espectro XPS general para el electrodo de 2.5 % at. S,N-TiO₂/Ti



Apéndice C. El espectro de emisión de fluorescencia (excitación a 315 nm) del ácido 2-hidrotereftálico empleando como fotocatalizador las películas de TiO_2/Ti y 2.5% a.t S,N- TiO_2/Ti en condiciones fotoelectrocatalíticas, fotocatalíticas y electroquímicas.

Figura C1. Cambios espectrales de fluorescencia de una solución 4.0 mM ácido tereftálico durante el proceso de oxidación fotoelectroquímica, fotocatalítica y electroquímica empleando (2.5%at.) S,N- TiO_2/Ti . Cada espectro se registró después de 3 horas de iluminación UV-Vis.

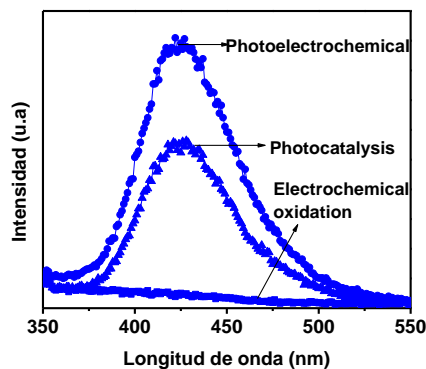
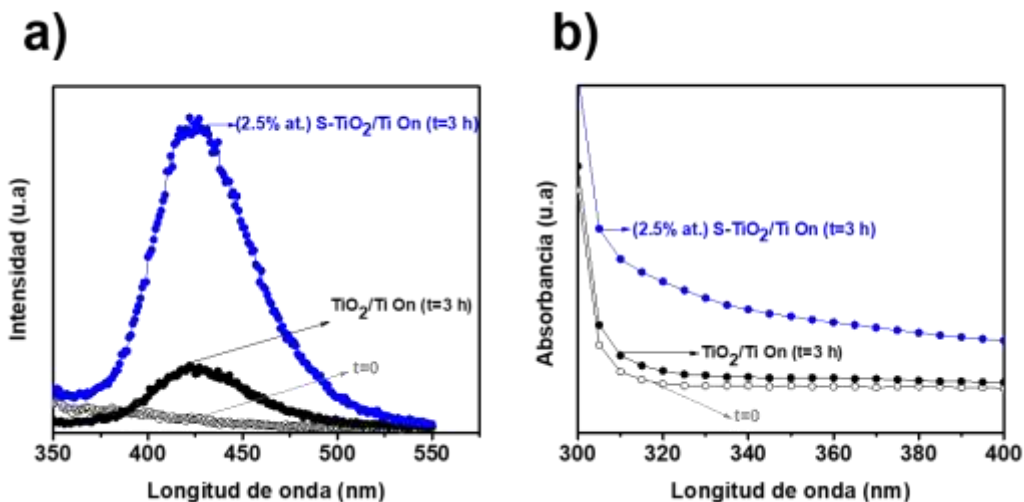
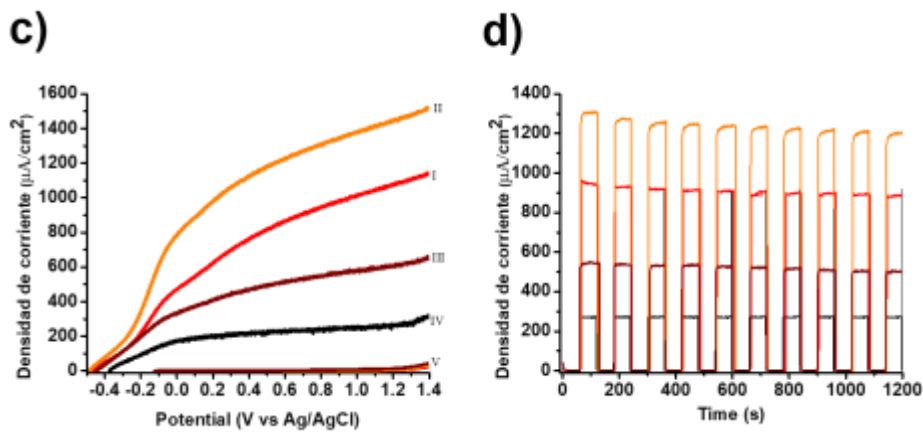


Figura C2. a) Espectro de fluorescencia y b) absorbancia de 4,0 mM de ácido tereftálico, durante de 3 horas de iluminación UV empleando (2.5%at.) S,N- TiO_2/Ti (•) y TiO_2/Ti (◦).



Apéndice D. Evaluación fotoelectroquímica de electrodos de 2.5 %at. S,N-TiO₂/Ti en aguas de producción sintética con FLOPAAM 3430S.

Figura D1 a) Mediciones de LSV (10 mV / s) y b) transitorios de fotocorriente (0.5 V vs. Ag / AgCl) empleando electrodos de 2.5 %at. S,N-TiO₂/Ti en aguas de producción sintética con FLOPAAM 3430S I: 10 ppm, II: 50 ppm, III: 500 ppm).



Apéndice E. Deducción del modelo ADM y PDEM adimensional

- *Modelo ADM dimensional*

Se realiza un balance molar para un componente en particular de la mezcla (por ejemplo la especie A) en una longitud corta Δz de un reactor PFR con corte transversal, A_c , se obtiene:

$$-\frac{1}{A_c} \frac{dF_A}{dz} + r_A = 0 \tag{E1}$$

Teniendo en cuenta la ecuación de flujo E2, el flujo molar de trazador (F_t), tanto por convección como por dispersión, es

$$F_t = \left[-D_{ax} \frac{\partial c_A}{\partial z} + U c_A \right] A_c \tag{E2}$$

Combinando la ecuación E1 y E2

$$D_{ax} \frac{\partial^2 c_A}{\partial z^2} - u_{ef} \frac{\partial c_A}{\partial z} = \frac{\partial c_A}{\partial t} \tag{E3}$$

Definiendo las variables adimensionales como:

$$C_A = \frac{c_A}{c_0}; Z = \frac{z}{L_z}; \theta = \frac{t u_{ef}}{L_z}; Pe = \frac{u_{ef} L_z}{D_{ax}} \tag{E4}$$

Reemplazando las variables adimensionales en E3:

$$D_{ax} \frac{\partial^2 (C_A \cdot c_0)}{\partial (L_z \cdot Z)^2} - \frac{u_{ef} \cdot \partial (C_A \cdot c_0)}{\partial (L_z \cdot Z)} = \frac{u_{ef} \partial (C_A \cdot c_0)}{\partial (\theta \cdot L_z)} \tag{E5}$$

Multiplicando E5 por $\frac{L_z}{u_{ef}}$, tenemos y realizando el producto de las derivadas:

$$\frac{D_{ax}}{u_{ef} \cdot L_z} \frac{\partial^2 C_A}{\partial(Z)^2} - \frac{\partial C_A}{\partial Z} = \frac{\partial C_A}{\partial(\theta)} \quad E6$$

En la Ec. 6 el término $\frac{u_{ef} L_z}{D_{ax}}$ corresponde al inverso del número de Peclet.

$$\frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 C_A}{\partial(Z)^2} - \frac{\partial C_A}{\partial Z} = \frac{\partial C_A}{\partial(\theta)} \quad E7$$

- *Modelo Adimensional de flujo pistón con dispersión axial con transferencia de masa en zonas dinámicas y estancadas (PDE).*

Partiendo de la ec. E8

$$D_{ax} \frac{\partial^2 c_A}{\partial z^2} - u_{ef} \frac{\partial c_A}{\partial z} + k_m a (c_{A_d} - c_{A_s}) = \frac{h_d}{h_d + h_s} \frac{\partial c_A}{\partial t} \quad E8$$

Definiendo las variables adimensionales como:

$$C_{A_d} = \frac{c_d}{c_0}; \quad C_{A_s} = \frac{c_s}{c_0}; \quad Z = \frac{z}{L_z}; \quad \theta = \frac{t u_{d,ef}}{L_z}$$

$$Pe_d = \frac{u_{d,ef} L_z}{D_{ax}}; \quad N = \frac{k a_{ef} L_z}{u_{d,ef}}; \quad \varphi = \frac{h_d}{h_d + h_s}$$

E9

Reemplazando las variables adimensionales en E 9, tenemos:

$$D_{ax} \frac{\partial^2 (C_{A_d} \cdot c_0)}{\partial(L_z \cdot Z)^2} - \frac{u_{ef} \cdot \partial(C_{A_d} \cdot c_0)}{\partial(L_z \cdot Z)} - k_m a (C_{A_d} \cdot c_0 - C_{A_s} \cdot c_0) = \frac{h_d}{h_d + h_s} \frac{u_{ef} \partial(C_{A_d} \cdot c_0)}{\partial(\theta \cdot L_z)} \quad E10$$

Multiplicando E10 por $\frac{L_z}{u_{ef}}$, tenemos y realizando el producto de las derivadas:

$$\frac{D_{ax}}{u_{d,ef} L_z} \frac{\partial^2 C_{A_d}}{\partial Z^2} - \frac{\partial C_{A_d}}{\partial Z} - \frac{k a_{ef} L_z}{u_{d,ef}} (c_{A_d} - c_{A_s}) = \frac{h_d}{h_d + h_s} \frac{\partial C_{A_d}}{\partial \theta} \quad E11$$

Donde D_{ax} es el coeficiente de dispersión axial y u_{ef} es la velocidad superficial. Teniendo en

cuenta que en la Ec. 11 el término $\frac{u_{ef} L_z}{D_{ax}}$ corresponde al inverso del número de Peclet; que el

término $\frac{ka_{ef} L_z}{u_{d,ef}}$ corresponde al número de unidades de transferencia; y que $\frac{h_d}{h_d + h_s}$ corresponde

al volumen de retención de líquidos, tenemos:

$$\frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 C_{A_d}}{\partial Z^2} - \frac{\partial C_{A_d}}{\partial Z} - N(c_{A_d} - c_{A_s}) = \phi \frac{\partial C_{A_d}}{\partial \theta} \tag{E12}$$

- *Condiciones de frontera en un recipiente cerrado-cerrado*

La condición de frontera de entrada correspondiente es:

$$z = 0_z; \quad F(0^-) = F(0^+) \tag{E13}$$

Sustituyendo F (flujo molar del trazador tanto por convección como por difusión), se tiene:

$$u_{ef} A_c c_A(0^-) = -D_{ax} A_c \left(\frac{\partial c_A}{\partial z} \right)_{z=0^+} + u_{ef} A_c c_A(0^+) \tag{E14}$$

Despejando la concentración de entrada $c_A(0^-)$

$$c_A(0^-) = -\frac{D_{ax}}{u_{ef} c} \left(\frac{\partial c_A}{\partial z} \right)_{z=0^+} + c_A(0^+) \tag{E15}$$

Reemplazando las variables adimensionales en E 9, tenemos:

$$C = 1 + \frac{1}{Pe} \frac{\partial C(0^+, \theta)}{\partial Z}; \tag{E16}$$

En la salida de la sección de reacción, concentración es continua, por tanto no hay gradiente de concentración de trazador.

$$z = L_z; \quad c_{A0}(L^-) = c_{A0}(L^+) \quad \text{E17}$$

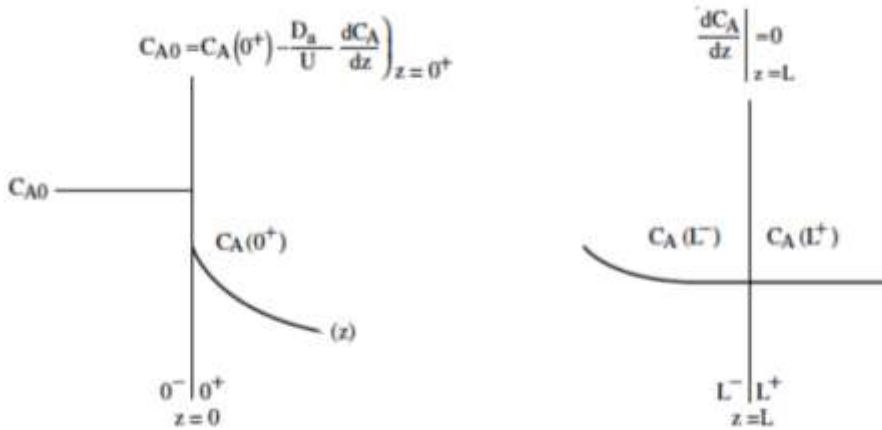
$$\frac{\partial c_A}{\partial z} = 0$$

Reemplazando las variables adimensionales en E 9, tenemos:

$$z = L_z; \quad \frac{\partial C(L_z^-, \theta)}{\partial Z} = 0 \quad \text{E18}$$

Estas dos condiciones de frontera, E16 y E18, fueron propuestas por primera vez por Danckwerts (Danckwerts 1953), y son conocidas como las condiciones frontera de Danckwerts.

La condición de frontera cerrado-cerrado se muestra esquemáticamente en la a continuación:



Apéndice F. Validación del mallado en COMSOL multiphysic.

Para garantizar que los resultados de la simulación no dependieran del tamaño de la malla, se realizaron simulaciones hidrodinámicas a diferentes tamaños de elementos de malla par aun caudal de 4 L m^{-1} . Las velocidades se tomaron a diferentes distancias de la entrada del reactor (0.02, 0.10 y 0.21 m, ver Figigura F1).

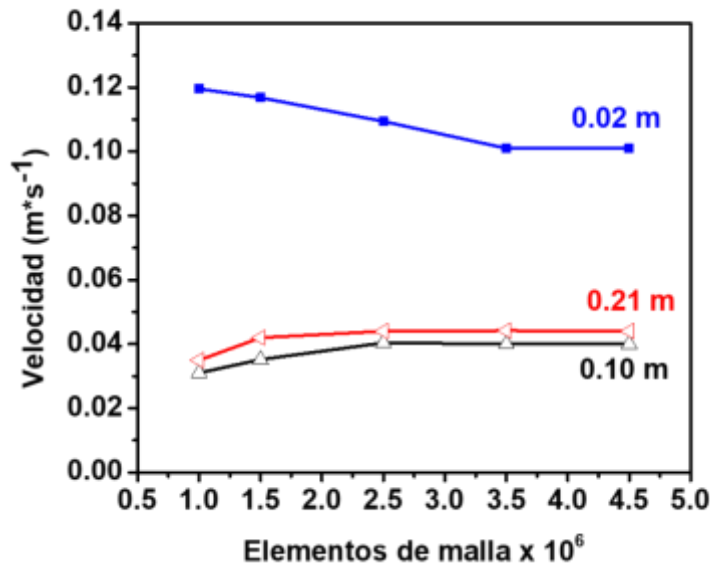
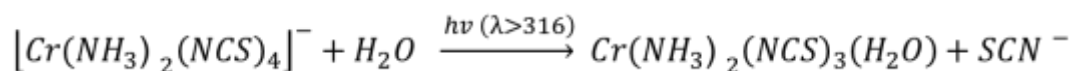


Figura F1. Velocidades obtenidas en diferentes tamaños de elemento de malla para un flujo de líquido de 4 L m^{-1} . Distancias desde la entrada del reactor = 0.02, 0.10 y 0.21 m.

La no dependencia de los resultados de la simulación en el número de elemento de malla se alcanzó usando un número de elemento mayor que 3.5×10^6 elementos.

Apéndice G. Determinación del flujo fotónico incidente.

La determinación del flujo fotónico (I_0) se llevó a cabo empleando la técnica de actinometría química, mediante la determinación del cambio fotoquímico que experimentó una solución de sal de Reinecke (lámpara UV-Vis) la cual presenta un rendimiento cuántico conocido.



El seguimiento de la formación de iones SCN^- se hace por espectrofotometría UV-Vis a 458 nm.



Lámpara de haluros metálicos de cuarzo con doble contacto, 150 W, con filtro UV (Philips MHN-TD 150W/842).



Lámpara de Xenon, 300 W, F/1 Asphere (Newport 66485-300XF-R)

$$I_0 = \frac{k_o \left(\frac{\text{moles de } SCN^-}{L \cdot s} \right)}{\phi}$$

Donde:
 k_o es la pendiente de la gráfica de formación de iones SCN^- en función del tiempo.
 Φ es el rendimiento cuántico de la fotólisis de las sal de Reinecke

| Lámpara de Xe | Lámpara de Halogenuros |
|---|---|
| 1,6 $\mu\text{Einsteins L}^{-1}\text{s}^{-1}$ | 2,0 $\mu\text{Einsteins L}^{-1}\text{s}^{-1}$ |

Bibliografía

[1] Wegner EE, Adamson AW. Photochemistry of Complex Ions. 111. Absolute Quantum Yields. J Am Chem Soc 2011;22:394–404.

Apéndice H. Mecanismo de reacción directo e indirecto

El mecanismo de reacción para el proceso de oxidación fotoelectroquímico en presencia de iones cloruro involucra procesos de adsorción en los sitios activos de la superficie del semiconductor, reacciones radicalarias en fase heterogénea debido a las especies adsorbidas y reacciones en fase homogénea. En este trabajo se propone un mecanismo de reacción derivado del bien conocido mecanismo de activación del fotocatalizador para fase heterogénea [1-5] en presencia de cloruros [6] y la secuencia de reacciones del ion cloruro en fase homogénea para la formación de cloro activo [7,8].

Tabla F1. Reacciones en los electrodos y potenciales estándar para oxidantes formados en soluciones acuosas de cloruro.

| | Generación de portadores de carga y flujo a la superficie | | observaciones |
|-------------------|--|------|---|
| Activación | $TiO_2 + hv \rightarrow h^+ + e^-$ | (1a) | |
| | $h_b^+ \rightarrow h_s^+$ | (1b) | $r_0^{h^+} = \frac{dC_{h_s^+}}{dt} = a_e I_0 \alpha \sqrt{\frac{2\epsilon\epsilon_0}{qN_d}} \sqrt{E - E_{on,GB}}$ <p>$\nu_0^{h^+}$ representa el flujo de huecos a la superficie (h_s^+) ($s^{-1}cm^{-2}$). Son los huecos en el bulk; h_b^+ son los huecos transportados a la superficie. La generación de portadores de carga sigue el perfil de absorción de Beer-Lambert y la separación de portadores sigue el modelo de Gärtner. El modelo de Gärtner asume que $\eta_{sep} = \eta_{sur} = 1$. a_e representa el área específica. ϵ es la constante dieléctrica, ϵ_0 es la permitividad en el vacío. N_d es la densidad especies donadoras</p> |
| | Procesos de adsorción en superficie | | |
| Adsorción | | | La concentración de las especies adsorbidas se puede obtener del balance de sitios activos: |

| | | |
|--|---|---|
| | <p>Procesos de adsorción en superficie</p> $site + RH_2 \xrightleftharpoons{K_{RH_2}} RH_{2ad} \quad (2a)$ $site + H_2O \xrightleftharpoons{K_{H_2O}} H_2O_{ad} \quad (2b)$ $site + Cl^- \xrightleftharpoons{K_{Cl^-}} Cl^-_{ad} \quad (2c)$ $site + P_i \xrightleftharpoons{K_{P_i}} P_{iad} \quad (2d)$ | $(C_{RH_2})_{ad} = C_{site} \frac{K_{RH_2} C_{RH_2}}{1 + K_{RH_2} C_{RH_2} + K_{H_2O} C_{H_2O} + K_{Cl^-} C_{Cl^-}}$ $(C_{H_2O})_{ad} = C_{site} \frac{K_{H_2O} C_{H_2O}}{1 + K_{RH_2} C_{RH_2} + K_{H_2O} C_{H_2O} + K_{Cl^-} C_{Cl^-}}$ $(C_{Cl^-})_{ad} = C_{site} \frac{K_{Cl^-} C_{Cl^-}}{1 + K_{RH_2} C_{RH_2} + K_{H_2O} C_{H_2O} + K_{Cl^-} C_{Cl^-}}$ <p>P_{iad} corresponde a los productos de reacción adsorbidos en superficie (en este caso considerados despreciables)</p> |
| <p>Propagación:</p> <p>Captura de portadores de carga</p> | $OH^-_{ad} + h^+ \rightarrow OH^*_{ad} \quad (3a)$ $Cl^-_{ad} + h^+ \rightarrow Cl^*_{ad} \quad (3b)$ $RH_{2ad} + h^+ \rightarrow RH^*_{ad} \quad (3c)$ | $r_1 = \frac{dC_{OH^*_{ad}}}{dt} = k_1 C_{h^+} C_{OH^-_{ad}}$ $r_2 = \frac{dC_{Cl^*_{ad}}}{dt} = k_2 C_{h^+} C_{Cl^-_{ad}}$ $r_3 = \frac{dC_{RH^*_{ad}}}{dt} = k_3 C_{h^+} C_{RH_{2ad}}$ |
| <p>Propagación: Ataque del radical hidroxilo</p> | $OH^*_{ad} + OH^*_{ad} \rightarrow H_2O_{2ad} \quad (4a)$ $H_2O_{2ad} + 2h^+ \rightarrow O_2 + 2H^+ \quad (4b)$ $OH^*_{ad} + Cl^- \rightarrow Cl^*_{aq} + OH^-_{aq} \quad (4c)$ $OH^*_{ad} + Cl^- + H_2O \rightarrow HOCl + H^+ + e^- \quad (4c)$ $OH^*_{ad} + RH_2 \rightarrow OH^-_{ad} + RH^*_{aq} + H^- \quad (4d)$ | $r_4 = \frac{dC_{H_2O_{2ad}}}{dt} = k_4 (C_{OH^*_{ad}})^2$ $r_5 = \frac{dC_{O_2}}{dt} = k_5 C_{h^+} C_{H_2O_{2ad}}$ $r_6 = \frac{dC_{Cl^*_{aq}}}{dt} = k_6 C_{OH^*_{ad}} C_{Cl^-}$ $r_7 = \frac{dC_{HOCl}}{dt} =$ $r_8 = \frac{dC_{RH^*_{aq}}}{dt} = k_8 C_{OH^*_{ad}} C_{RH_2}$ |
| <p>Terminación : generación de cloro activo</p> | $Cl^*_{aq} + Cl^- \rightarrow Cl_2^*_{aq} \quad (5a)$ | $k = 8.5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ |
| | $Cl^*_{aq} + Cl^*_{aq} \rightarrow Cl_2 + Cl^- \quad (5b)$ | $k = 1.4 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ |
| | $Cl^*_{aq} + Cl^*_{aq} \rightarrow Cl_2 + 2Cl^- \quad (5b)$ | $k = 3.5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ |
| | $Cl^*_{aq} + H_2O \rightarrow HOCl + Cl^- + H^+ + e^-$ | |
| | $Cl_{2aq} + H_2O \rightarrow HOCl_{aq} + Cl^- + H^+$ <p>pH básico</p> $Cl_{2aq} + OH^- \rightarrow OCl^-_{aq} + H^+$ <p>pH ácido</p> | <p>(6a)</p> <p>(6b)</p> |
| <p>Degradación de materia orgánica en el seno del líquido</p> | $HOCl_{aq} + RH_2 \rightarrow R-OX + H_2O + Cl^- \quad (7a)$ $OCl^-_{aq} + RH_2 \rightarrow R-OX + H_2O + Cl^- \quad (7b)$ | |

| | Reacciones catódicas | | Reacciones de reducción en el cátodo |
|--|--|------|--------------------------------------|
| | Medio básico $H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ | (8a) | |
| | $HOCl_{aq} + 2e^- \rightarrow Cl^- + OH^-$ | (8b) | |
| | Medio básico $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$ | (8c) | |
| | $OCl^-_{aq} + H_2O + 2e^- \rightarrow Cl^-$ | (8d) | |

Bibliografía

- [1] Sambur JB, Chen TY, Choudhary E, Chen G, Nissen EJ, Thomas EM, et al. Sub-particle reaction and photocurrent mapping to optimize catalyst-modified photoanodes. *Nature* 2016;530:77–80. doi:10.1038/nature16534.
- [2] Mora-Seró I, Villarreal TL, Bisquert J, Pitarch Á, Gómez R, Salvador P. Photoelectrochemical Behavior of Nanostructured TiO₂ Thin-Film Electrodes in Contact with Aqueous Electrolytes Containing Dissolved Pollutants: A Model for Distinguishing between Direct and Indirect Interfacial Hole Transfer from Photocurrent. *J Phys Chem B* 2005;109:3371–80. doi:10.1021/jp045585o.
- [3] Villarreal TL, Gmez R, Gonzlez M, Salvador P, Go R, Gonza M. Article A Kinetic Model for Distinguishing between Direct and Indirect Interfacial Hole Transfer in the Heterogeneous Photooxidation of Dissolved Organics on TiO Nanoparticle Suspensions A Kinetic Model for Distinguishing between Direct and Indirect Inter. *Society* 2004:20278–90. doi:10.1021/jp046539r.
- [4] Salvador P. Kinetic approach to the photocurrent transients in water photoelectrolysis at n-titanium dioxide electrodes. I. Analysis of the ratio of the instantaneous to steady-state photocurrent. *J Phys Chem* 1985;89:3863–9. doi:10.1021/j100264a019.
- [5] Dijkstra MFJ, Panneman HJ, Winkelman JGM, Kelly JJ, Beenackers AACM. Modeling the photocatalytic degradation of formic acid in a reactor with immobilized catalyst. *Chem Eng Sci* 2002;57:4895–907.
- [6] Kim DH, Anderson MA. Photoelectrocatalytic Degradation of Formic Acid Using a Porous TiO₂ Thin-Film Electrode. *J Phys Chem* 1994;98:479–83.
- [7] Fraga LE, Anderson MA, Beatriz MLPMA, Paschoal FMM, Romão LP, Valnice M, et al. Evaluation of the photoelectrocatalytic method for oxidizing chloride and simultaneous removal of microcystin toxins in surface waters. *Electrochim Acta* 2009;54:2069–76. doi:10.1016/j.electacta.2008.08.060.
- [8] Hepel M, Luo J. Photoelectrochemical mineralization of textile diazo dye pollutants using nanocrystalline WO₃ electrodes. *Electrochim Acta* 2001;47:729–40. doi:10.1016/S0013-4686(01)00753-8.
- [9] Wegner EE, Adamson AW. Photochemistry of Complex Ions. 111. Absolute Quantum Yields. *J Am Chem Soc* 2011;22:394–404.

Divulgación

Durante la realización de esta tesis doctoral, los resultados obtenidos fueron divulgados mediante publicación de artículos y presentaciones en congresos nacionales e internacionales.

Artículos

M.I. Jaramillo-Gutiérrez, E.P. Rivero, M.R. Cruz-Díaz, M.E. Niño-Gómez, J.A. Pedraza-Avella. (2016) “Photoelectrocatalytic hydrogen production from oilfield-produced wastewater in a filter-press reactor using TiO₂-based photoanodes” *catalysis today*. 266 17–26. doi:10.1016/j.cattod.2015.12.008.

María I. Jaramillo-Gutiérrez, María I. Carreño-Lizcano, Jeferson O. Ruiz-Lizarazo, Julio A. Pedraza-Avella, Eligio P. Rivero, Martín R. Cruz-Díaz. (2019). “Design, mathematical modeling and numerical simulation of a novel tubular photoelectrochemical reactor and experimental validation by residence time distribution and mass transfer coefficients”. *Chemical Engineering Journal*, submitted

María I. Jaramillo-Gutiérrez, Julio A. Pedraza-Avella, Ignacio González, Eligio P. Rivero, Martín R. Cruz-Díaz. (2019). “Micromixing analysis by zones with CFD and proposal of the design equations of a concentric tubular photoelectrochemical reactor with expanded meshes as electrodes”. *Chemical Engineering Journal*, submitted

M.I. Jaramillo-Gutiérrez, P. Acevedo-Peña, E. Reguera, M.E. Niño-Gómez, J.A. Pedraza-Avella. (2019). “Photoelectrochemical performance of S,N-codoped TiO₂ films supported on Ti and their enhanced photoelectrocatalytic activity in the generation of hydroxyl radicals” *Journal of electrochemical society*, submitted

M.I. Jaramillo-Gutiérrez, S.M. Sierra-González, C.A. Ramírez-González, J.E. Pedraza-Rosas, J.A. Pedraza-Avella. (2019). “Effect of electrodeposition parameters and surface pretreatment on the electrochemical hydrogen production using nickel plated stainless steel electrodes”. *International journal of hydrogen energy*, submitted

Congresos

M.I. Jaramillo-Gutiérrez, L.A. Sanabria-Mejía, J.O. Ruiz-Lizarazo, J.A. Pedraza-Avella. (25 al 30 de abril de 2016.) Computational Fluid Dynamics Simulations of Three-Dimensional Fluid Flow in a Photoelectrochemical Reactor with a mesh electrode. Póster. “4th Latin-American Congress of Photocatalysis, Photoelectrochemistry and Photobiology - LACP3 2016”.

M.I. Jaramillo-Gutiérrez, E.P. Rivero, M.R. Cruz-Díaz, M.E. Niño-Gómez, J.A. Pedraza-Avella. (13 al 17 de junio de 2016) Photocatalytic activity of the TiO₂ films used for the degradation of phenol degradation from oilfield-produced wastewater. Presentación oral. “9th European meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications-SPEA 9”

M. I. Jaramillo-Gutiérrez, Eligio P. Rivero, Martín R. Cruz-Díaz, Julio A. Pedraza Avella, Martha E. Niño-Gómez. (24-30 de septiembre de 2017) Visible Light Activity and Photoelectrochemical Properties of N,S-TiO₂ Films Supported on Titanium Metal Meshes. Presentación oral. “5th Latin-American Congress of Photocatalysis, Photoelectrochemistry and Photobiology - LACP3 2017”

M.I. Jaramillo-Gutiérrez, P. Acevedo-Peña, M.E. Niño-Gómez, J.A. Pedraza-Avella. (04 al 08 de junio de 2018) Photoelectrochemical Performance of S,N-TiO₂ Films Supported on Titanium Metal Meshes for Water Oxidation. Póster. “10th European meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications-SPEA 10”

Maria I. Jaramillo-Gutiérrez, Carlos A. Ramírez-González, Sonia M. Sierra-González, Julio E. Pedraza-Rosas, Julio A. Pedraza-Avella. (18-21 de septiembre de 2018) Evaluation of Electrochemical Hydrogen Production Using Electrodeposited AISI/SAE 304 Stainless Steel Expanded Mesh under different conditions. Presentación oral. “XVIII International Congress of the Mexican Hydrogen Society”.

M.I. Jaramillo-Gutiérrez, P. Acevedo-Peña, M.E. Niño-Gómez, J.A. Pedraza-Avella. (30 de septiembre al 4 de octubre de 2018.) Photoelectrochemical Properties and Photocatalytic Activity of N,S-TiO₂ Films Supported on Titanium Metal Meshes under Simulated Solar Light Irradiation. Póster. “ECS and SMEQ Joint International Meeting”

María I. Jaramillo-Gutiérrez, Julio A. Pedraza-Avella, Eligio P. Rivero, Martín R. Cruz-Díaz. (7 – 10 de mayo de 2018.) Analysis of residence time distribution experimental curves in a tubular photoelectrochemical reactor using plug dispersion exchange models with closed-closed boundary conditions. Presentación oral. XL encuentro nacional de La Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química.