

Efecto del tratamiento térmico de electrodos de TiO₂/Ti para la desestabilización electroquímica de microemulsiones.

Laura Daniela Ariza Herrera, Juan Sebastián Dueñas Carrero

Trabajo de Grado para Optar el título de Ingeniero químico

Director

Julio Andrés Pedraza Avella

Doctor en Ing. Química

Codirector

Diana Marcela Jaimes Campos

Magister en Ing. Química

Universidad Industrial de Santander

Facultad de fisicoquímica

Escuela de Ingeniería Química

Bucaramanga

2020

Dedicatoria

A Dios, por su guía y la oportunidad de culminar mi proceso académico,

A mi madre y abuelos por su constante apoyo, enseñanzas y amor brindado, fuente de motivación a ser cada día mejor persona,

A mis hermanos: Santi y Lelé siempre motivo de alegrías y felicidad,

A mi amado Sebas, por ser parte de mi vida y por acompañarnos en la construcción de este sueño,

A Paula, mi querida amiga siempre leal e incondicional,

A mi padre, aunque partió cuando apenas comenzaba mi proceso de formación como ingeniera, desde el cielo siempre cuidándome, guiándome, y dándome la fortaleza de continuar aún con la tristeza de su ausencia, este logro es tuyo, infinitas gracias.

Laura

Dedicatoria

A Dios por la sabiduría dada,

A mis padres por siempre estar para mí y ser un ejemplo,

A mis tíos, abuelos y hermana por ser un apoyo incondicional,

A Laura mi amada por estar siempre juntos y salir adelante.

Sebastián

Agradecimientos

Al Dr. Julio Andrés Pedraza Avella por brindarnos su asesoría y guía en este proyecto.

A la Msc. Diana Marcela Jaimes Campos por motivarnos y permitirnos ser parte de su línea de investigación, por el apoyo incondicional y por la paciencia brindada.

A la Dr. María Inés Jaramillo por su disposición y ayuda en las pruebas SEM.

A la Msc. María Isabel Carrillo por su gentileza y colaboración, con las muflas, el potenciostato y demás, siempre dispuesta.

A la Escuela de Ingeniería Química y a el grupo de investigación GIMBA por aceptarnos como parte del grupo y brindarnos sus instalaciones para llevar a cabo este proyecto.

Al Instituto Colombiano del Petróleo por el soporte académico a través del Acuerdo de Cooperación No. 26 (AC26) del convenio Marco 5222395.

Al Laboratorio de Difracción de rayos X, y CICAT por el soporte académico a través de las pruebas de DRX, ángulo de contacto y DLS.

Al Tecnoparque SENA, por el soporte académico a través de las pruebas SEM.

A Yury López, Alexander Beltrán, Sthefanie Espinosa por toda la colaboración en el laboratorio.

A nuestros compañeros y amigos de carrera por las vivencias en estos cinco (5) años.

Tabla de contenido

| | Pág. |
|--|------|
| Introducción | 17 |
| 1. Objetivos | 20 |
| 1.1 Objetivo General | 20 |
| 1.2 Objetivos Específicos | 20 |
| 2. Marco teórico | 21 |
| 2.1 Microemulsión | 21 |
| 2.2 Surfactante aniónico | 22 |
| 2.3 Técnicas electroquímicas | 23 |
| 2.3.1 Voltamperometría Cíclica (VC) | 23 |
| 2.3.2 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE): | 24 |
| 3. Metodología | 25 |
| 3.1 Revisión bibliográfica | 26 |
| 3.1.1 Velocidad de calcinación | 26 |
| 3.1.2 Temperatura de calcinación | 26 |
| 3.1.3 Tiempo de calcinación | 26 |
| 3.2 Síntesis de electrodos de TiO ₂ /Ti | 27 |
| 3.2.1 Corte y limpieza | 27 |
| 3.2.2 Calcinación en mufla | 27 |
| 3.3 Caracterización fisicoquímica de los electrodos de TiO ₂ /Ti sintetizados | 28 |
| 3.3.1 Caracterización por ángulo de contacto | 28 |

| | |
|--|----|
| 3.3.2 Caracterización por espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE)..... | 29 |
| 3.3.3 Caracterización por microscopio electrónico de barrido | 29 |
| 3.3.4 Caracterización por difracción de rayos X (DRX) | 30 |
| 3.4 Evaluación electroquímica mediante microelectrólisis de los electrodos de TiO ₂ /Ti sintetizados..... | 30 |
| 3.4.1 Sistema electroquímico..... | 31 |
| 3.5 Desestabilización de la microemulsión mediante un proceso de macroelectrólisis..... | 32 |
| 3.5.1 Preparación de la microemulsión – Formulación del sistema Winsor I | 32 |
| 3.5.2 Caracterización fisicoquímica de la microemulsión | 33 |
| 3.5.3 Sistema electroquímico..... | 33 |
| 4. Resultados y discusión..... | 34 |
| 4.1 Evaluación electroquímica mediante microelectrólisis de los electrodos de TiO ₂ /Ti sintetizados..... | 34 |
| 4.2 Caracterización fisicoquímica de los electrodos de TiO ₂ /Ti sintetizados..... | 37 |
| 4.2.1 Caracterización por ángulo de contacto..... | 37 |
| 4.2.2 Caracterización por espectroscopia de impedancia electroquímica..... | 39 |
| 4.2.3 Caracterización por difracción de rayos x (DRX) | 41 |
| 4.2.4 Caracterización por microscopio electrónico de barrido (SEM) | 44 |
| 4.3 Elección del electrodo TiO ₂ /Ti para la desestabilización electroquímica de la microemulsión | |
| 45 | |
| 4.4 Desestabilización de la microemulsión mediante un proceso de macroelectrólisis..... | 46 |
| 5. Conclusiones..... | 47 |

6. Recomendaciones 48

Referencias Bibliográficas 49

Apéndices..... 52

Lista de tablas

| | |
|---|----|
| Tabla 1: <i>Comparación bibliográfica de la influencia de las variables de TT en las fases cristalinas del TiO₂</i> | 26 |
| Tabla 2: <i>Diseño experimental propuesto para la síntesis de los electrodos de TiO₂/Ti</i> | 27 |
| Tabla 3: <i>Salmuera sintética preparada de acuerdo con la composición y fuerza iónica de un agua de producción real de un campo colombiano usado</i> | 32 |
| Tabla 4: <i>Caracterización del surfactante aniónico EnordetTM 0242 usado</i> | 32 |
| Tabla 5: <i>Densidad de corriente asociada a la oxidación del surfactante en los electrodos de TiO₂/Ti</i> | 36 |
| Tabla 6: <i>Características fisicoquímicas de electrodos de TiO₂/Ti sintetizados por TT</i> | 37 |
| Tabla 7: <i>Efecto de las variables de TT en la cantidad de TiO₂ formado en los electrodos de TiO₂/Ti</i> | 45 |
| Tabla 8: <i>Caracterización Fisicoquímica del sistema Winsor I antes y después de la macroelectrólisis</i> | 46 |
| Tabla 9: <i>Imágenes del ángulo tomado por DSA-25 de la marca KRUSS, de software ADVANCE</i> | 52 |
| Tabla 10: <i>Imágenes SEM tomada por TESCAN-VEGA 3 para electrodos de TiO₂/Ti sintetizados</i> | 54 |

Lista de figuras

| | |
|---|----|
| Figura 1: Sistemas Winsor. Extraído de: Chowdary, H., Rao, B., & Sundaresan, C. R. (2017). Insights of Microemulsions-A Thermodynamic Comprehension. Jordan Journal of Pharmaceutical Sciences, 10..... | 22 |
| Figura 2: Representación gráfica surfactante Enordet O242. Eextraída de: Salanyer, J. Cuaderno FIRP 300 vol 2. No. 2 (2002) p (2-49). universidad de los Andes, Venezuela | 23 |
| Figura 3: Ejemplo voltamperograma. Extraído de Báez, A., García, A., Principios para la electroquímica analítica. Colección de documento de apoyo, Universidad Nacional Autónoma de México, 2011 | 24 |
| Figura 4: Circuito equivalente sencillo. Extraído de: Morales, U., Camargo, A. &Flórez, John. Impedancia electroquímica-interpretación de diagramas típicos con circuitos equivalentes. 2010 | 24 |
| Figura 5: Metodología..... | 25 |
| Figura 6: Material preparado..... | 27 |
| Figura 7: Mufla Terrigeno..... | 28 |
| Figura 8: Sistema de medición de ángulo DSA-25 KRUSS | 29 |
| Figura 9: Microscópico electrónico de barrido (SEM)-EDS, TESCAN VEGA 3..... | 29 |
| Figura 10: Potenciostato AUTOLAB..... | 31 |
| Figura 11: Preparación de la microemulsión Winsor I | 33 |
| Figura 12: Celda de macroelectrólisis..... | 33 |
| Figura 13: Voltamperogramas para los electrodos de TiO ₂ /Ti calcinados a 1h..... | 34 |

| | |
|--|----|
| Figura 14: Voltamperogramas para los electrodos de TiO ₂ /Ti calcinados a 3h..... | 35 |
| Figura 15: Efecto individual de las variables de TT sobre la densidad de corriente, J | 36 |
| Figura 16: Efecto de las variables de TT en la hidrofiliidad de los electrodos de TiO ₂ /Ti.... | 38 |
| Figura 17: Efecto de la hidrofiliidad sobre la densidad de corriente, J | 39 |
| Figura 18: Diagrama de Nyquist para los electrodos de TiO ₂ /Ti..... | 39 |
| Figura 19: Efecto de las variables de TT en la Resistencia a la transferencia de carga de los electrodos de TiO ₂ /Ti..... | 40 |
| Figura 20: Efecto de la resistencia sobre la densidad de corriente, J..... | 41 |
| Figura 21: Difractograma de rayos X para los electrodos de TiO ₂ /Ti..... | 42 |
| Figura 22: Efecto de las variables de TT en la fase cristalina de los electrodos de TiO ₂ /Ti... | 43 |
| Figura 23: Efecto de la fase cristalina sobre la resistencia..... | 44 |
| Figura 24: Imagen del electrodo de trabajo/ Contraelectrodo antes de iniciar el proceso de macroelectrólisis | 56 |
| Figura 25: Imagen del electrodo de trabajo/ Contraelectrodo al finalizar el proceso de macroelectrólisis | 56 |
| Figura 26: Barrido de longitud de onda óptima a)10ppm b)100ppm..... | 57 |
| Figura 27: Curva estándar de calibración para medición de grasas y aceites referentes a un crudo colombiano..... | 58 |
| Figura 28: Extracción de grasas y aceites en el sistema Winsor I a) inicial (antes del tratamiento electroquímico) b) final (después del tratamiento electroquímico) | 58 |

Lista de apéndices

| | |
|--|----|
| Apéndice A. Caracterización por ángulo de contacto | 36 |
| Apéndice B. Caracterización por microscopio electrónico de barrido, SEM..... | 36 |
| Apéndice C. Desestabilización de la microemulsión mediante el proceso de macroelectrólisis..... | 37 |
| Apéndice D. Producción intelectual..... | 39 |

Resumen

Título: Efecto del tratamiento térmico de electrodos de TiO₂/Ti para la desestabilización electroquímica de microemulsiones.*

Autor: Juan Sebastián Dueñas Carrero, Laura Daniela Ariza Herrera, Julio Andrés Pedraza Avella, Diana Marcela Jaimes Campos**

Palabras Clave: Electroquímica, dióxido de titanio, microemulsiones, tratamiento térmico

Descripción: A nivel de producción de petróleo, las microemulsiones en superficie dificultan la recuperación de aceite libre debido a las fuertes interacciones crudo–surfactante-agua. Anteriormente en el grupo de investigación GIMBA se planteó como alternativa de solución, procesos electroquímicos, donde se identificó TiO₂/Ti preparado por tratamiento térmico (TT) como posible electrodo candidato. El presente trabajo estudio el efecto de las variables de TT en la síntesis de electrodos de TiO₂/Ti y su desempeño en el proceso de oxidación del surfactante. Los electrodos se calcinaron a diferentes velocidades (1°C/min;5°C/min), temperaturas (400°C;640°C;800°C) y tiempos de calcinación (1h;3h). Se caracterizaron fisicoquímicamente mediante: ángulo de contacto, espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE), difracción de rayos X (DRX) y microscopia electrónica de barrido (SEM-EDS). Posteriormente se evaluaron electroquímicamente los electrodos mediante voltamperometría cíclica (VC) para determinar la densidad de corriente (cantidad de surfactante oxidado). El TT en lo electrodos determinó sus características fisicoquímicas. No se presentó dependencia entre el ángulo de contacto y la temperatura, pero si con la velocidad y el tiempo de calcinación. EIE mostro que, a menor temperatura, velocidad y tiempo de calcinación, los electrodos son menos resistivos. La fase cristalina depende principalmente de la temperatura de síntesis. A temperaturas bajas(400°C) se encuentra anatasa y a medida que aumenta ocurre la transformación a rutilo siendo que está influida por la velocidad y el tiempo de calcinación; este resultado se confirmó por DRX. La resistencia a la transferencia de carga se mostró como un factor fundamental para el desempeño electroquímico, mientras la hidrofiliidad no muestra influencia significativa. A su vez la resistencia presenta relación con la fase cristalina, siendo que los electrodos con fase anatasa presentan menor resistencia y la mayor densidad de corriente. El electrodo calcinado a 400°C:1°C/min:1h, obtuvo la mejor respuesta electroquímica y fue escogido para la desestabilización de la microemulsión mediante macroelectrólisis.

* Trabajo de Grado

** Facultad de fisicoquímica. Escuela de Ingeniería Química. Director: Julio Andrés Pedraza Avella, Doctor en Ing. Química. Codirector: Diana Marcela Jaimes Campos, Magister en Ing. Química

Abstract

Title: Effect of heat treatment of TiO₂/Ti electrodes for electrochemical destabilization of microemulsions*

Author: Juan Sebastián Dueñas Carrero, Laura Daniela Ariza Herrera, Julio Andrés Pedraza Avella, Diana Marcela Jaimes Campos**

Key Words: Electrochemistry, titanium dioxide, electrodes, heat treatment

Description: At the oil production level, the microemulsions present at surface hinder the recovery of free oil because of the strong interactions oil-surfactant-water. Previously at investigation group GIMBA, electrochemical process were studied as a possible solution and the TiO₂/Ti prepared by heat treatment (HT) was indentified as a potential candidate. This project studies the effect of the variables of HT in the synthesis of TiO₂/Ti electrodes and its performance in the surfactant oxidation process. The electrodes were calcined at different heating rates (1°C/min; 5°C/min), temperatures (400°C;600°C;800°C) and times (1h;3h). The electrodes were physicochemically carактерized using: contact angle, electrochemimal impedance spectroscopy (EIS), X-Ray diffraction (DRX), and scanning electronic microscope (SEM). The HT established the physicochemical properties of the electrodes. There was no dependence between contact angle and temperature, but there was with heating rate and time. EIS showed, that at lower heating temperature, rate and time the electrodes are less resistive. The crystalline phase depends mostly of the synthesis temperature. At lower temperatura (400°C) the anatase phase is present, and while the temperature changes, the phase changes to rutile, being this transformation influenced by heating rate and time; this result was confirmed by DRX. The resistance was confirmed as a crucial property for the electrochemical performance, while the wettability does not present a meaningful influence. At the same time the resistance is related with the cristalline phase, the electrodes with anatase had the least resistance and the highest current density. The electrode prepared at 400°C:1°C/min:1h had the best physicochemical performance and it was chosen for the desestabilization of the microemulsion using macroelectrolysis.

* Graduation project. Research Modality.

** Faculty of Physicochemical Engineering. School of Chemical Engineering. Director: Dr. Julio Andrés Pedraza Avella Co-director: Mg. Diana Marcela Jaimes Campos.

Introducción

En la industria petrolera se ha venido implementando a nivel de producción técnicas de recobro mejorado para explotar el crudo residual atrapado en reservorio, siendo el recobro químico (Chemical Enhancement Oil Recovery - CEOR) uno de éstos, el cual, consiste en inyectar diversos productos químicos entre ellos surfactantes (S) al fondo del pozo (Salager et al., 2005). La inyección del surfactante (S) permite disminuir la tensión interfacial entre el agua de formación y el crudo gracias a su naturaleza anfipática, generando sistemas microemulsionados con el fin de aumentar la producción en el yacimiento (Myers, 1999). La microemulsión generada es termodinámicamente estable y puede ser de aceite en agua, agua en aceite o de naturaleza bicontinua según la proporción y tipo de surfactante. Las microemulsiones de aceite en agua son las más comunes, generalmente se forman con una fase acuosa continua con glóbulos de aceite dispersos rodeados por una capa de moléculas de surfactante aniónico (Salager & Antón, 1998).

Una vez aumenta el factor de recobro, se obtiene el crudo en superficie, sin embargo, su estado microemulsionado debido a las fuertes interacciones agua – surfactante – crudo dificulta la recuperación de aceite libre, de modo que el tratamiento de este efluente se convierte en un reto para la industria pues exige un tratamiento eficiente, ambientalmente sostenible y económicamente viable (Cruz, 2013).

Entre los procesos planteados para el tratamiento de estas microemulsiones se ha propuesto como alternativa la aplicación de tecnologías electroquímicas, campo que presenta una gran ventaja debido a que no requiere el uso de aditivos químicos ni membranas que puedan afectar el

medio ambiente e incrementar los costos operacionales. Las técnicas de electrólisis, permite el estudio de los procesos de reacción que ocurren en una interfaz electrodo- disolución, cuando se impone una perturbación externa. La voltamperometría cíclica (VC) es una técnica electroquímica que impone un barrido de potenciales para determinar a un potencial específico una densidad de corriente asociada a un proceso redox (Baeza & García, 2011).

Por tanto, a través de estas técnicas es posible evaluar la desestabilización de una microemulsión mediante procesos de oxidación asociados a la molécula del surfactante presente en ella, resultante del intercambio iónico con un material que funcione como electrodo de trabajo en este medio; por lo que una buena selección del mismo es de carácter fundamental para ocurra el intercambio iónico entre este y el sistema microemulsionado.

Anteriormente en el Grupo de Investigación en Minerales, Biohidrometalúrgia y Ambiente GIMBA, se estudiaron varios materiales (Acero al carbón A36, aleación CuZn37, Ti6Al4V y TiO₂/Ti) utilizados como electrodos de trabajo en procesos electroquímicos para la degradación de un surfactante aniónico presentes en microemulsiones. Se concluyó que TiO₂/Ti es una opción viable debido a su afinidad y estabilidad con el sistema acuoso estudiado y propiedades de semiconductor (Jaimes et al., 2019). TiO₂ puede obtenerse mediante la oxidación térmica de una placa metálica de Ti a ciertas condiciones de tratamiento térmico: Temperatura, velocidad y tiempo de calcinación (Kumar et al., 2010). Las condiciones de tratamiento determinan las características fisicoquímicas del TiO₂, (Da silva et al., 2018) observaron que la morfología se ve afectada por la velocidad de calcinación pues a valores altos de ésta contribuye a la cantidad de grietas formadas, mientras que a valores bajos de la misma el tamaño de poro aumenta favoreciendo la movilidad electrónica. Las fases cristalinas del TiO₂ son: Anatasa, Rutilo y brookita, y son determinadas principalmente por la temperatura de calcinación se ha reportado que, TiO₂ es

amorfo hasta aproximadamente los 200°C (Rao & Dutta, 2007), momento en el cual, y hasta aproximadamente los 600°C se presenta la fase cristalina anatasa, luego entre 600°C y 700°C se observa su transformación a rutilo, y a partir de 800°C se encuentra exclusivamente la fase rutilo (Lavasani et al., 2019); Se ha demostrado que debido al diferente orden molecular que presenta cada fase, puede influir en el comportamiento iónico y eléctrico del TiO₂ (Shrestha & Schmuki, 2013) por lo que lo hace un material interesante de estudio. El tiempo de calcinación también juega un rol importante en la cantidad de óxido y el grosor; a tiempos mayores, la cantidad de óxido aumenta presentando aglomeraciones en ciertas zonas de material, haciendo que su superficie sea heterogénea (Kumar et al., 2010), además se encontró que el aumento del tiempo, y aumento del tiempo y, en consecuencia, de la cantidad de calor suministrado, el cambio progresivo de anatasa a rutilo (Ó. Pinilla et al., 2018).

Las características fisicoquímicas conferidas mediante el TT a los electrodos de TiO₂/Ti determina su comportamiento electroquímico, por lo que el presente proyecto de investigación busca abordar a mayor profundidad el efecto de la síntesis por TT en el desempeño electroquímico de los electrodos y plantea la siguiente pregunta de investigación:

¿Qué efecto tienen las variables de tratamiento térmico (velocidad, temperatura y tiempo de calcinación) en las características fisicoquímicas de electrodos de TiO₂/Ti y cómo estas afectan su desempeño electroquímico (densidad de corriente)?

1. Objetivos

1.1 Objetivo general

Analizar el efecto de las variables de tratamiento térmico en la síntesis de electrodos de TiO₂/Ti usando como sustrato Ti 99.995% puro para la desestabilización electroquímica de microemulsiones.

1.2 Objetivos específicos

- Sintetizar electrodos de TiO₂/Ti mediante formación controlada de dióxido de titanio por tratamiento térmico y posterior caracterización fisicoquímica (ángulo de contacto, Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE), Microscopio electrónico de barrido (SEM), Difracción de rayos X (DRX).
- Determinar por medio voltamperometría cíclica (VC) el comportamiento electroquímico (Densidad de corriente asociada) de los electrodos de TiO₂/Ti, en la oxidación del surfactante.
- Evaluar la desestabilización de microemulsiones mediante un proceso de macroelectrólisis.

2. Marco teórico

2.1 Microemulsión

Las microemulsiones o micelas son sistemas conformados por dos sustancias inmiscibles: agua (W) y aceite (O), las cuales pueden unirse en una sola fase gracias a una sustancia anfifílica denominada surfactante; presenta diferente forma, ya sea difásica o polifásica, generalmente son de baja viscosidad y termodinámicamente estables. La naturaleza de estas microemulsiones y su comportamiento es compleja debido a factores tales como las especies involucradas, su concentración y la temperatura en dónde ocurre (Becher, 1965).

En 1954 Winsor formula su teoría la cual busca caracterizar el comportamiento de estos sistemas basándose en la relación entre las interacciones de las sustancias involucradas: surfactante (S), crudo (O) y agua (W) e introduce la expresión R la cual relaciona estas interacciones.

$$R = \frac{ACO - (1/2)AOO - (1/2) ALL}{ACW - (1/2) AWW - (1/2) AHH}$$

(Ec 1)

ACO: Interacción entre la interfase y moléculas no polares de la fase aceite

AOO: Interacción entre las moléculas de aceite

ALL: Interacción entre las cadenas lipofílicas del surfactante

ACW: Interacción entre la interfase y moléculas de agua de la fase acuosa

AWW: Interacción entre las moléculas de agua

AHH: Interacción entre los grupos hidrofílicos del surfactante

Así expuesto, Winsor propone tres comportamientos según la fase que contenga surfactante, agua y aceite, asignando un valor de R a cada una de estas.

Si $R < 1$ las interacciones hidrofílicas son más fuertes, se forma una microemulsión de petróleo en agua en la fase acuosa, denominada tipo I.

Si $R > 1$ las interacciones lipofílicas son las más fuertes, se forma una microemulsión de agua en petróleo en la fase oleosa, denominada tipo II.

Si $R = 1$ las dos fuerzas se equilibran y se obtiene la microemulsión tipo III en la cual el surfactante está entre las dos fases dominantes, la oleosa y la acuosa (Salager & Antón, 1998).

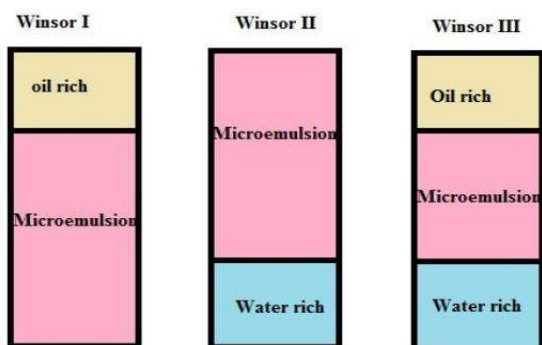


Figura 1: Sistemas Winsor. Extraído de: Chowdary, H., Rao, B., & Sundaresan, C. R. (2017). Insights of Microemulsions-A Thermodynamic Comprehension. Jordan Journal of Pharmaceutical Sciences, 10

2.2 Surfactante aniónico

Los surfactantes presentan varias clasificaciones entre ellos se encuentran los surfactantes iónicos los cuales presenta una fuerte atracción con el agua que puede arrastrar consigo a las soluciones de cadenas de hidrocarburos; en este grupo se encuentran los surfactantes catiónico y surfactantes aniónicos, éste último al disociarse se ioniza la solución presentando carga negativa en su grupo hidrófilo, están conformados por una cadena alquílica lineal o ramificada de átomos de carbono y en su extremo polar el anión los cuales suelen ser Acil-aminoácidos, ácidos carboxílicos y sus sales, ésteres de ácido fosfórico, ácidos sulfónicos y sus sales, ésteres del ácido

sulfúrico, entre otros (L. A. Morales, 2009). En el presente proyecto se evalúa un surfactante comercial: Enordet O242, el cual es comúnmente utilizado en los campos de producción colombiano. Es un tensoactivo aniónico cuya estructura está compuesta de cadenas hidrocarbonadas de entre 20 y 24 carbonos unido a un grupo sulfanato (Pinilla & Leguizamon, 2015).

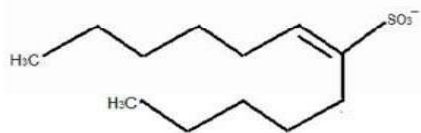


Figura 2: Representación gráfica surfactante Enordet O242. Eextraída de: Salanyer, J. Cuaderno FIRP 300 vol 2. No. 2 (2002) p (2-49). universidad de los Andes, Venezuela

2.3 Técnicas electroquímicas

2.3.1 Voltamperometría cíclica (VC): Es una técnica electroquímica utilizada para estudiar los mecanismos de reacción dados en una electrolisis (comportamiento forzado por la imposición de una perturbación externa), aporta información acerca del comportamiento redox de las especies involucradas, además de otros parámetros como el mecanismo de reacción y las concentraciones dadas en el proceso.

Se procede aplicando sobre el sistema un potencial periódico partiendo del potencial de circuito abierto (open circuit potential, OCP), el cual se define como el voltaje que corre a través de un electrolito que no está conectado a ninguna carga en un circuito. Esto con el fin de dar reproducibilidad a posteriores pruebas. Comienza el barrido en una dirección hasta llegar al potencial de inversión (E_f). Los intervalos de potencial aplicados se eligen buscando la reducción u oxidación de algún analito en el sistema. La grafica obtenida es un voltamperograma la cual relaciona corriente leída al potencial aplicado al sistema (Baeza & García, 2011).

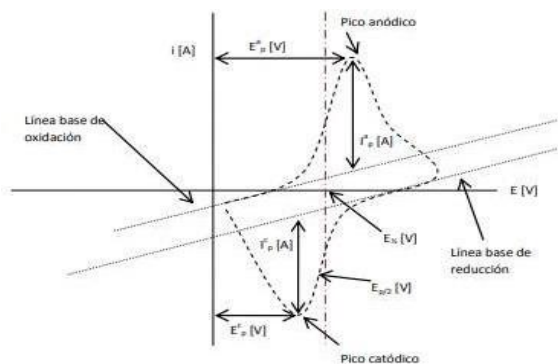
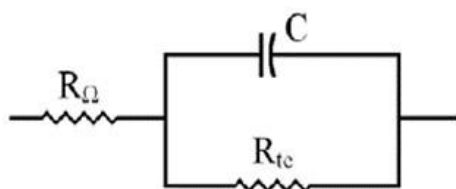


Figura 3: Ejemplo voltamperograma. Extraído de Báez, A., García, A., Principios para la electroquímica analítica. Colección de documento de apoyo, Universidad Nacional Autónoma de México, 2011

2.3.2 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE): Esta técnica es empleada para caracterizar la superficie de los materiales, estudiar procesos relacionados al transporte y resistencia de carga en una interface electrodo-electrolito, procesos de corrosión entre otros.

Esta técnica mide la respuesta de un electrodo a una modulación de potencial sinusoidal a diferentes frecuencias en corriente alterna, se representa mediante el diagrama de Nyquist donde su parte imaginaria (Z'') es función de la parte real (Z'), su interpretación es ajustada a la función de transferencia de circuitos equivalentes. El circuito más sencillo, modela una interfaz metal-solución conductora compuesto por resistencias y capacitancias, su diagrama de Nyquist asociado representa semicírculos y el diámetro de estos se encuentra ligado a la resistencia al transporte de carga a frecuencias bajas (U. Morales et al., 2010).



R_Ω : Resistencia del electrolito

R_{tc} : Resistencia al transporte de carga

C : Capacitancia debido a la doble capa

Figura 4: Circuito equivalente sencillo. Extraído de: Morales, U., Camargo, A. & Flórez, John. Impedancia electroquímica-interpretación de diagramas típicos con circuitos equivalentes. 2010

3. Metodología

A continuación, en la Figura X se describe el esquema general de la metodología empleada para el desarrollo del presente trabajo.

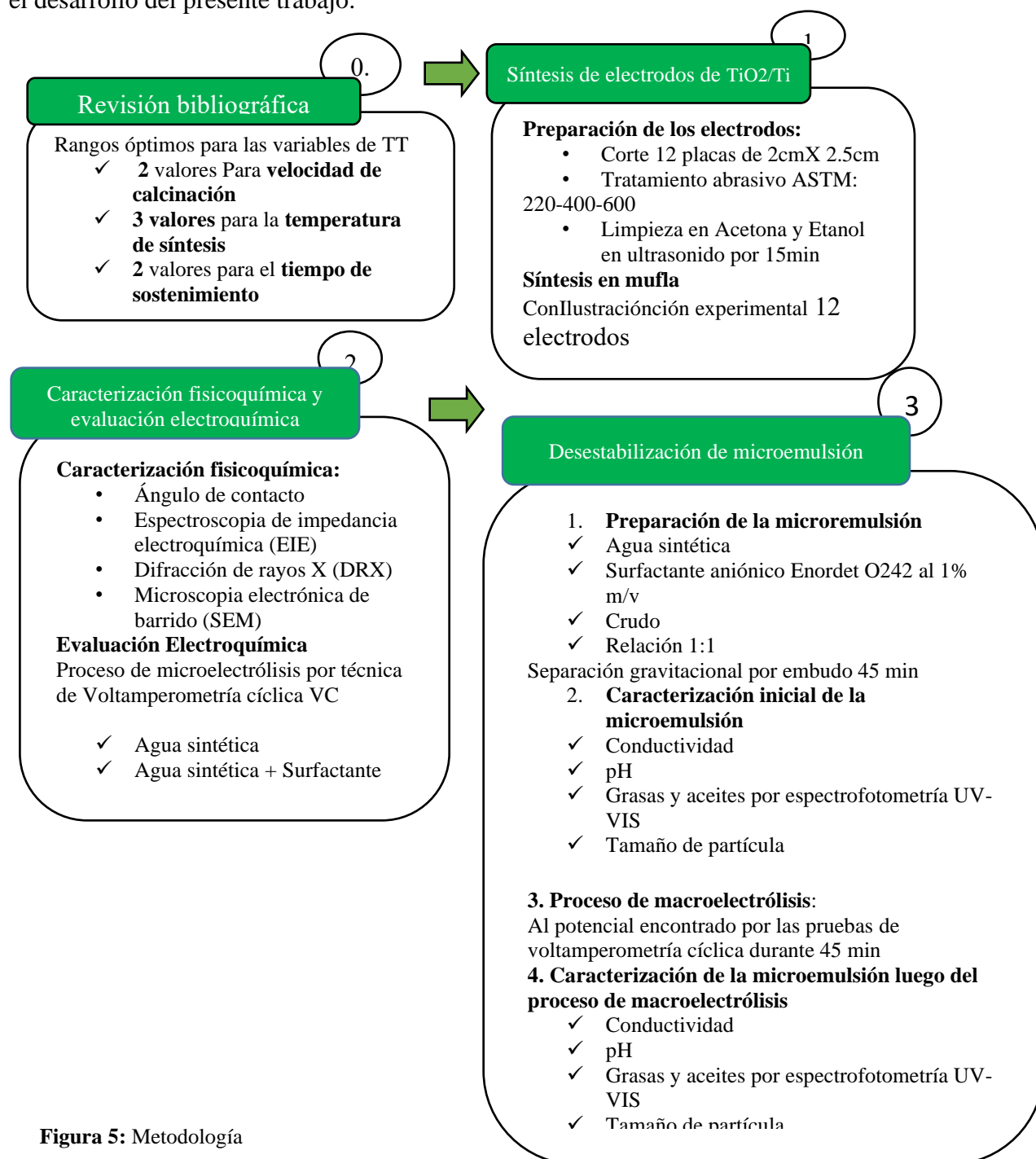


Figura 5: Metodología

3.1 Revisión bibliográfica

La Tabla 1 presenta una comparación de las condiciones de TT y las diferentes observaciones dadas por el respectivo autor.

Tabla 1: Comparación bibliográfica de la influencia de las variables de TT en las fases cristalinas del TiO₂

| Autor | Velocidad (°C/min) | Temperatura (°C) | Tiempo (h) | Fase Observada | Respuesta electroquímica |
|----------------------------|--------------------|------------------|------------|----------------|--|
| (Da silva et al., 2018) | 3 | 600 | 1 | Anatasa | - |
| | 6 | | | Anatasa-Rutilo | |
| | 9 | | | Anatasa-Rutilo | |
| (Leelaruedee et al., 2015) | 1 | 450 | 1 | Anatasa | - |
| | 5 | | | Anatasa | |
| | 10 | | | Anatasa | |
| (Heng et al., 2019) | 1 | 400 | 1 | Anatasa | Mayor capacitancia a menor temperatura |
| | | 600 | | Anatasa/Rutilo | |
| | | 800 | | Rutilo | |
| (Lavasani et al., 2019) | 1.5 | 400 | 3 | Anatasa | - |
| | | 600 | | Rutilo | |
| (Kumar et al., 2010) | 1 | 600 | 8 | Anatasa-Rutilo | Mayor resistencia a mayor tiempo. |
| | | | 24 | Anatasa-Rutilo | |
| | | | 48 | Rutilo | |

3.1.1 Velocidad de calcinación: Se tomaron dos valores evaluar, 1°C/min y 5°C/min. No se evalúa a mayores velocidades puesto que autores han observado desprendimientos de la capa de óxido formado a velocidades que superen rampas de calentamiento de 5°C/min y la estructura formada a mayores velocidades no favorecen los procesos electroquímicos (Cely et al., 2018).

3.1.2 Temperatura de calcinación: Se tomaron tres temperaturas de trabajo: 400°C, 640°C y 800°C.

3.1.3 Tiempo de calcinación : Se propuso dos tiempos de sostenimiento, 1 y 3 horas, ya que se busca grosores mínimos para evitar el aumento de la resistividad en el material (Vázquez-Martínez et al., 2013).

3.2 Síntesis de electrodos de TiO₂/Ti

3.2.1 Corte y limpieza: Se adquirieron dos placas de Ti 99.95% puro de Alfa Aesar peso 11.3 g, espesor 0.25 mm y tamaño 100 mm X 100 mm. Se realizó el corte de doce (12) electrodos 2 cm X 2.5 cm los cuales fueron lijados con papel abrasivo de tamaño de grano ASTM 220, 400, 600 y limpiados con acetona y etanol en ultrasonido por 15 minutos (ver Figura 6).



Figura 6: Material preparado

La Tabla 2 presenta el diseño experimental para la síntesis de los electrodos.

Tabla 2: *Diseño experimental propuesto para la síntesis de los electrodos de TiO₂/Ti*

| Velocidad De Calcificación | Temperatura | | | Tiempo De Sostenimiento |
|-------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------------------|
| | 400°C | 640°C | 800°C | |
| 1 °C/min | 400; 1°/min:1h | 640; 1°/min:1h | 800; 1°/min:1h | 1 hora |
| | 400; 5°/min:1h | 640; 5°/min:1h | 800; 5°/min:1h | |
| 5°C/min | 400; 1°/min:3h | 640; 1°/min:3h | 800; 1°/min:3h | 3 horas |
| | 400; 5°/min:3h | 640; 5°/min:3h | 800; 5°/min:3h | |

3.2.2 Calcificación en mufla: Se realizó oxidación térmica sobre la placa de Ti, en una mufla de resistencias con controlador automático marca Terrigeno, ubicada en el laboratorio GIMBA de la UIS-PTG (ver Figura 7).

Se programaron las variables de síntesis de acuerdo con la Tabla 2; el enfriamiento se realizó dentro de la mufla durante 18 horas para todos los electrodos calcificados. Una vez realizada la

síntesis de electrodos TiO₂/Ti, se aisló una cara del material con una resina resistente a los electrolitos, con el fin de asegurar un área de contacto de 4cm².



Figura 7: Mufla Terrigeno

3.3 Caracterización fisicoquímica de los electrodos de TiO₂/Ti sintetizados

3.3.1 Caracterización por ángulo de contacto: Se midió con el fin de conocer la afinidad de los electrodos de TiO₂/Ti por el sistema de estudio (acuoso), ya que para que ocurra un proceso electroquímico, primeramente, se debe garantizar la adsorción de las moléculas de surfactante en el electrodo de trabajo. Para que una superficie se considere hidrofílica, su medida de ángulo de contacto no debe superar los 90° (Aragundy et al., 2011); entre menor sea el ángulo mayor hidrofiliidad y por ende mayor adsorción de la molécula de surfactante presente en el medio acuoso en la superficie del material.

Se utilizó un equipo DSA-25 KRUSS, software ADVANCE, con una inclinación de la cámara de 2° equivalente a 3mm, con volumen de gota de 6mL, del centro de investigación de catálisis CICAT de la UIS- PTG (ver Figura 8).

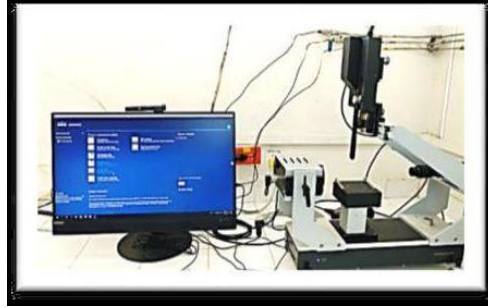


Figura 8: Sistema de medición de ángulo DSA-25 KRUSS

3.3.2 Caracterización por espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE): Una vez el electrolito es adsorbido en la superficie del material, se estudian los procesos del transporte de carga y la resistencia a su transferencia.

EIE fue medido desde 100.000Hz hasta 0.01Hz a un paso de 8 puntos por década con una amplitud de voltaje de 10mV iniciando en el potencial de circuito abierto (Open Circuit Potential, OCP). Esta prueba se llevó a cabo en el laboratorio GIMBA de la UIS-PTG. (Ver Figura 10).

3.3.3 Caracterización por microscopio electrónico de barrido: La caracterización morfológica se realizó mediante un microscopio electrónico de barrido (SEM) TESCAN modelo VEGA 3 de los laboratorios del Tecnoparque – SENA (ver Figura 9), con el fin de obtener información de la composición y estructura del óxido formado.



Figura 9: Microscópico electrónico de barrido (SEM)-EDS, TESCAN VEGA 3

3.3.4 Caracterización por difracción de rayos X (DRX): Para determinar la presencia de las fases cristalinas del TiO₂ se utilizó un difractómetro de polvo BRUKER D8 ADVANCE, radiación Cu-K α con detector lineal LynxEye, voltaje de 40kV y una corriente de 40mA, tiempo y tamaño de paso de 0.6s y 0.02035° respectivamente, en un intervalo de análisis de 2° a 70° (2 Θ), del laboratorio DRX de la UIS-PTG.

3.4 Evaluación electroquímica mediante microelectrólisis de los electrodos de TiO₂/Ti sintetizados

Una vez caracterizados fisicoquímicamente los electrodos de TiO₂/Ti se evalúa cada uno mediante la técnica de Voltamperometría cíclica (VC) con el fin de comprobar procesos asociados a la oxidación del surfactante.

El estudio en este apartado se basó en la densidad de corriente obtenida como variable respuesta, pues eso se traduce en mayor cantidad de surfactante oxidado. Cada electrodo se evaluó en dos electrolitos, primeramente, se parte de un sistema que consiste únicamente de agua sintética (AS) que simula las condiciones de agua de formación de un pozo de un campo colombiano petrolero, esto con el fin de conocer la existencia de algún proceso oxido-reducción asociado a las moléculas presentes en ella o de la superficie del electrodo. El segundo electrolito consistió en la adición de un surfactante aniónico comercial: Enordet O242 al 1% m/v (sistema agua sintética +surfactante, AS+S) y nuevamente se evalúa todos los electrodos, para así comparar y garantizar que los procesos de oxidación o reducción sean debidos a la molécula de surfactante puesto que al conocer primeramente el comportamiento en el sistema AS como blanco, otro comportamiento que difiere se asocia únicamente a la presencia de la nueva molécula en el electrolito.

El procedimiento para VC consistió en un barrido anódico de potencial desde -0.5 V en el límite catódico hasta +3 V en el límite anódico a razón de 10 mV/s; ventana anteriormente (Jaimes et al., 2019) de la cual se basa este proyecto. Todos los electrodos sintetizados estuvieron en contacto con el agua sintética (AS) y posteriormente con el agua sintética + surfactante (AS+S).

Se determinó el potencial requerido en la celda para llevar a cabo la oxidación del surfactante y la densidad de corriente circundante iniciando en el OCP, la prueba se realizó en el laboratorio GIMBA de la UIS-PTG (ver Figura 10).



Figura 10: Potenciostato AUTOLAB

3.4.1 Sistema electroquímico: El arreglo de la celda electroquímica de vidrio pyrex con capacidad para 30 mL, constó de tres (3) electrodos: como electrodo de trabajo se utilizaron los electrodos sintetizados TiO₂/Ti por TT, una barra de grafito de 6.15 x 102 mm (alfa Aesar 99.9995%) se usó como contra electrodo y como electrodo de referencia se empleó un electrodo Ag/AgCl (3M KCl) de punta de platino acondicionado en un capilar de luggin. Se evaluaron dos soluciones electrolíticas: AS (ver Tabla 3) y AS+S, (ver Tabla 4). Todos los reactivos empleados fueron de grado analítico y el agua tipo Milli-Q (0.103 μ S/cm).

Tabla 3: Salmuera sintética preparada de acuerdo con la composición y fuerza iónica de un agua de producción real de un campo colombiano usado

| | Propiedad (moles/L) | | | | | Fuerza iónica |
|-------------------------|---------------------|---------------------|---|---|------------------------------|---------------|
| | Na ⁺ | K ⁺ | Ca ⁺⁺ | Mg ⁺⁺ | Cl ⁻ | |
| Agua de Producción Real | 0.122 | 0.002 | 0.013 | 0.003 | 0.143 | 0.177 |
| | Ba ⁺⁺ | Sr ⁺⁺ | Fe ⁺⁺ | HCO ₃ ⁻ | SO ₄ ⁼ | |
| | 3.464E-04 | 3.277E-04 | 6.642E-05 | 1.928E-02 | 4.16667E-05 | |
| Salmuera Sintética | NaCl (8.54g) | KCl (0.136g) | CaCl₂.2H₂O (1.39g) | MgCl₂.6H₂O (0.43g) | | 0.177 |
| | 0.147 | 0.001 | 0.009 | 0.002 | | |

Tabla 4: Caracterización del surfactante aniónico EnordetTM 0242 usado

| Propiedad | Valor |
|------------------|----------------------|
| % Materia activa | 20 |
| Densidad (g/mL) | 1.022 a 21.2°C |
| pH | 13.09 |
| Conductividad | 13.21 mS/cm a 21.2°C |

3.5 Desestabilización de la microemulsión mediante un proceso de macroelectrólisis

Finalmente, de la evaluación electroquímica (pruebas VC) se escoge un (1) electrodo de TiO₂/Ti que presente mejores características asociadas a un mejor comportamiento electroquímico en la degradación del surfactante para utilizarlo en un proceso de macroelectrólisis con el sistema de microemulsión aceite en agua (Winsor I). Se utiliza como cátodo placa de Ti.

3.5.1 Preparación de la microemulsión – Formulación del sistema Winsor I: El sistema se preparó con agua sintética, surfactante aniónico al 1% m/v y crudo colombiano, en una proporción 1:1 se agitó y se dejó en un embudo de decantación por 45 minutos. Se realizó la separación gravitacional con el fin de recuperar la fase acuosa para simular un sistema de tratamiento de aguas con alta concentración de crudo solubilizado.

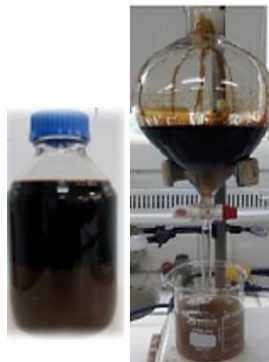


Figura 11: Preparación de la microemulsión Winsor I

3.5.2 Caracterización fisicoquímica de la microemulsión: Se incluyó la medición de la conductividad (conductímetro METROHM 712), pH (equipo HANNA INSTRUMENTS HI 2211), contenido de grasas y aceites (espectrofotometría UV- VIS Genesys 10S 320 nm) y distribución de tamaño de partícula (LitesizerTM 500 Anton- Paar.Cabe). La caracterización del sistema se realizó antes y después de la prueba de macroelectrólisis.

3.5.3 Sistema electroquímico: Se utilizó una celda de vidrio pyrex de doble compartimiento separados con una membrana de intercambio iónico con capacidad para 40 mL cada división. Como ánodo se utilizó una placa de TiO₂/Ti con un área de 18 cm² y como cátodo una placa de Ti con la misma área (ver Figura 12), separados a una distancia de 4 cm. El potencial impuesto a la celda de reacción estuvo relacionado con las respuestas voltamperométricas observadas en el sistema AS+S.



Figura 12: Celda de macroelectrólisis

4. Resultados y discusión

4.1 Evaluación electroquímica mediante microelectrólisis de los electrodos de TiO₂/Ti sintetizados

La Figura 13 y 14 muestran el comportamiento de la densidad de corriente en función del potencial, la figura 13 corresponde a los voltamperogramas para los electrodos calcinados a 1h y la figura 14 los calcinados a 3h.

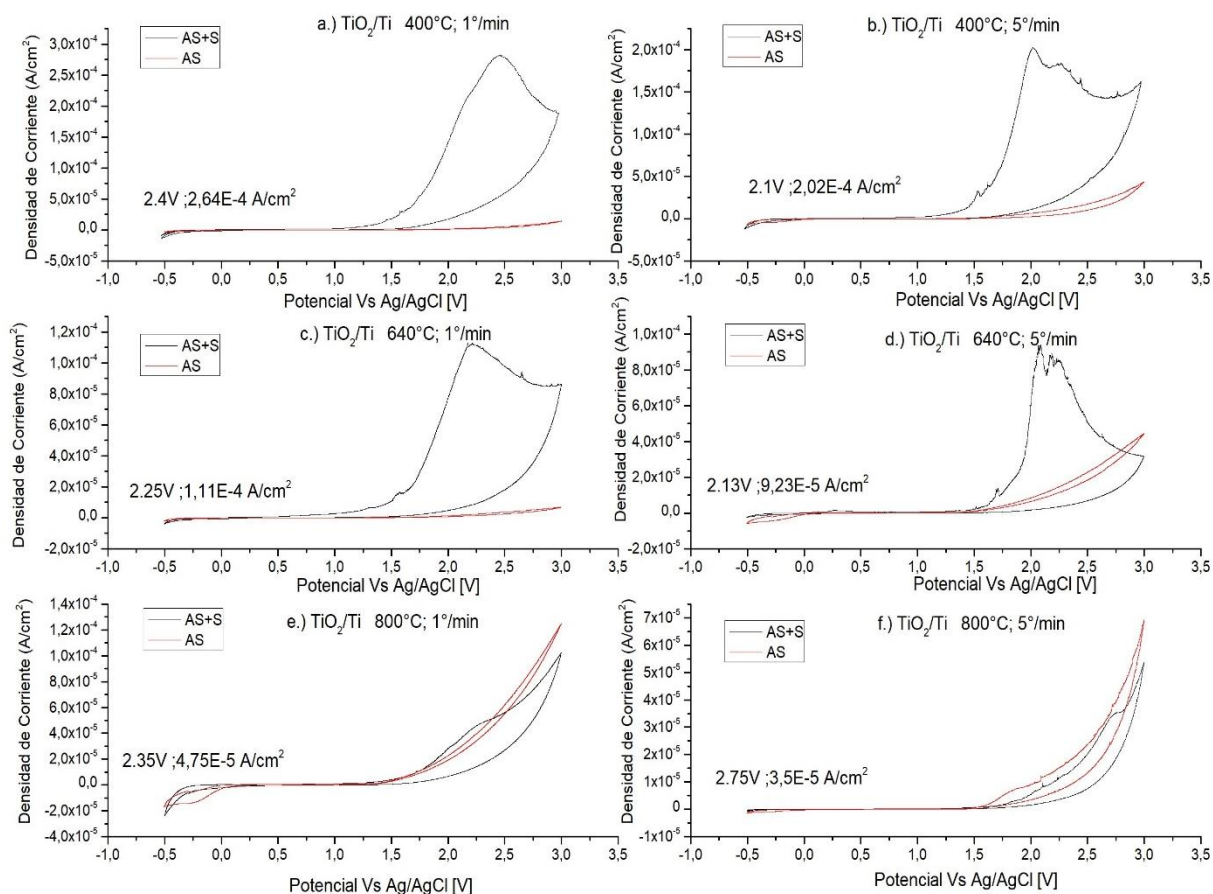


Figura 13: Voltamperogramas para los electrodos de TiO₂/Ti calcinados a 1h

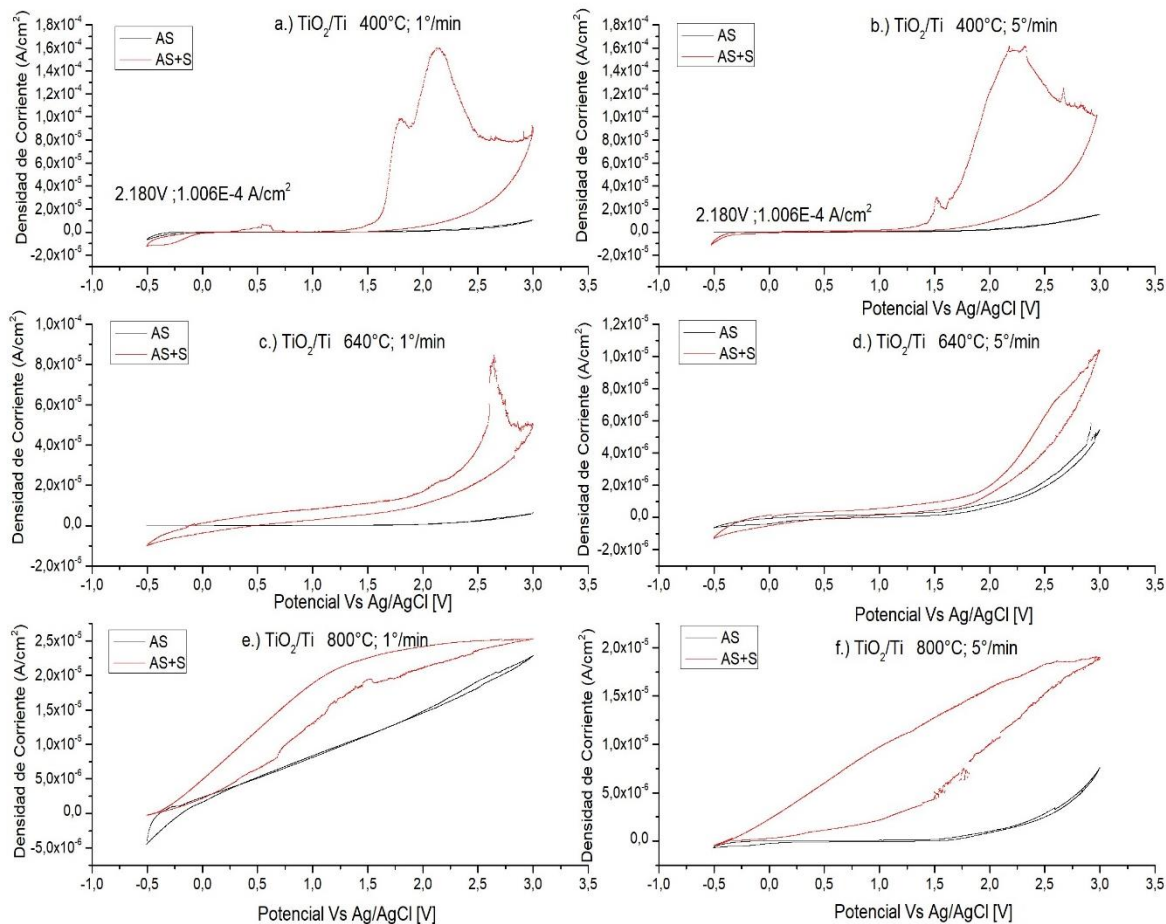


Figura 14: Voltamperogramas para los electrodos de TiO₂/Ti calcinados a 3h

Para el sistema AS, todos los electrodos muestran un comportamiento usual del TiO₂ en presencia de un electrolito salino como este, no se observa evidencia de un proceso de óxido-reducción en la superficie del electrodo sea de iones presentes en el electrolito o del electrodo lo que muestra la estabilidad del electrodo en este medio. Una vez se lleva a cabo el proceso sobre el sistema AS+S se observa oxidación en ocho (8) de los doce (12) electrodos, asociados a la molécula de surfactante presente, los cuatro (4) electrodos que no presentaron oxidación del surfactante fueron sintetizados a 800°C: 1°C/min; 5°C/min: 1h;3h. El rango de densidad de corriente se encuentra de $7,28E-5 - 2.64E-4$ [A/cm²], siendo el electrodo de 400°C: 1°C/min: 1h el que presenta mayor densidad de corriente.

En la tabla 5 se muestran los electrodos sintetizados con sus respectivos valores de densidad de corriente asociado a la oxidación del surfactante, así mismo, estos valores son corelacionados con las diferentes propiedades fisicoquímicas de la caracterización realiza a cada electrodo con el fin de explicar su desempeño.

Tabla 5: Densidad de corriente asociada a la oxidación del surfactante en los electrodos de TiO₂/Ti

| Temperatura de calcinación (°C) | Velocidad de calcinación (°C/min) | Tiempo de calcinación (h) | Densidad de corriente (A/cm ²) |
|---------------------------------|-----------------------------------|---------------------------|--|
| 400 | 1 | 1 | 2,64E-04 |
| | 5 | 1 | 2,02E-04 |
| | 1 | 3 | 1,64E-04 |
| | 5 | 3 | 1,59E-04 |
| 640 | 1 | 1 | 1,11E-04 |
| | 5 | 1 | 9,23E-05 |
| | 1 | 3 | 8,19E-05 |
| | 5 | 3 | 6,43E-05 |
| 800 | 1 | 1 | - |
| | 5 | 1 | - |
| | 1 | 3 | - |
| | 5 | 3 | - |

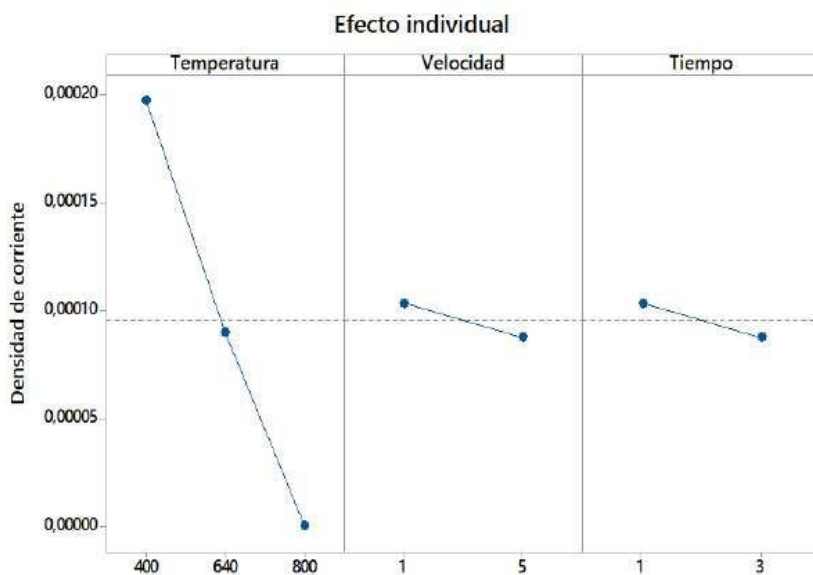


Figura 15: Efecto individual de las variables de TT sobre la densidad de corriente, J

En la Figura 15, se aprecia el efecto individual de las variables de TT sobre la densidad de corriente obtenida. Se observa que las variables presentan un efecto ya que no se obtienen líneas

horizontales. La temperatura muestra la mayor influencia al presentar una desviación de la media más pronunciada. Es apreciable la tendencia a obtener mejor respuesta electroquímica a valores bajos de las variables estudiadas.

4.2 Caracterización fisicoquímica de los electrodos de TiO₂/Ti sintetizados

La tabla 6 resume los datos cuantitativos de las propiedades fisicoquímicas medidas para electrodos de TiO₂/Ti sintetizados por TT.

Tabla 6: Características fisicoquímicas de electrodos de TiO₂/Ti sintetizados por TT

| Variables de tratamiento térmico | | | Características fisicoquímicas | | |
|----------------------------------|------------|-------|--------------------------------|---------------------|-----------------|
| T (°C) | V (°C/min) | t (h) | Angulo de contacto (°) | Fase cristalina (%) | Resistencia (Ω) |
| 400 | 1 | 1 | 41.4 | A:19.5% | 1.88E+05 |
| | 5 | | 51.1 | A:17.4% | 3.55E+05 |
| | 1 | 3 | 38.4 | A:16.3% | 5.16E+05 |
| | 5 | | 43.1 | A:13.5% | 7.52E+05 |
| 640 | 1 | 1 | 48.7 | A:10.8% | 9.55E+05 |
| | 5 | | 53.2 | A:10.2% | |
| | 1 | 3 | 44.3 | R:22.7% | 1.12E+06 |
| | 5 | | 46.7 | A:9.1% | 1.25E+06 |
| | 5 | | 46.7 | R:28% | 1.04 E+0.6 |
| 800 | 1 | 1 | 44.5 | A: 8.8% | - |
| | 5 | | 47.4 | R: 34% | |
| | 1 | 3 | 38.9 | R:93.8% | - |
| | 5 | | 45.1 | R: 94% | - |
| Ti (99.995%) | | | 62.4 | R: 98% | - |
| | | | | R: 100% | - |

4.2.1 Caracterización por ángulo de contacto: Se midió el ángulo de contacto para los doce (12) electrodos en una porción plana de las placas (ver apéndice A. Caracterización por ángulo de contacto). Se evidenció que la formación del óxido modifica la superficie permitiendo que tenga un mayor carácter hidrofílico respecto al Ti puro pues disminuye su ángulo de contacto. Todos los electrodos son hidrofílicos.

Respecto a las variables de TT, se aprecia menores valores de ángulo de contacto para velocidad de calcinación mayor y tiempo de calcinación menor, para la temperatura de síntesis no se observa relación.

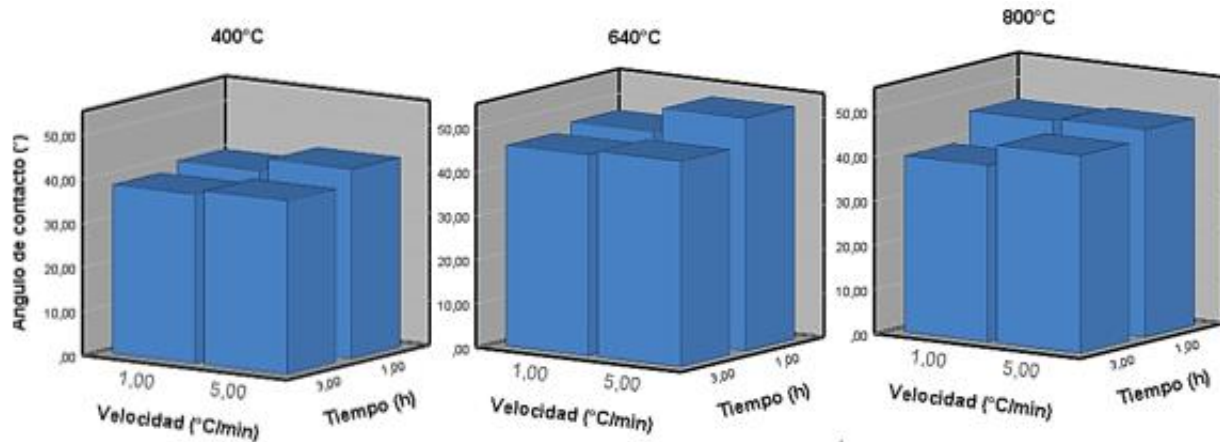


Figura 16: Efecto de las variables de TT en la hidrofiliicidad de los electrodos de TiO₂/Ti

4.2.1.1 Discusión: Efecto de la hidrofiliicidad en la densidad de corriente para los electrodos de TiO₂/Ti: La Figura 17 muestra la densidad de corriente para cada electrodo en función de su respectivo ángulo de contacto. Pese a que la hidrofiliicidad se ve afectada por el TT, no muestra tener tendencia con la respuesta electroquímica obtenida. Por ejemplo, el electrodo 800°C:1°C/min: 3h reporta un ángulo de contacto (38,9°) menor al electrodo 400°C:1°C/min:1h (41,4°) siendo que el primero no presentó respuesta electroquímica asociada a la oxidación del surfactante y el segundo la mayor densidad de corriente reportada. Por tanto, aunque es importante la afinidad con el sistema acuoso y la superficie del electrodo, la influencia del ángulo de contacto no resulta limitante para que ocurra un proceso electroquímico.

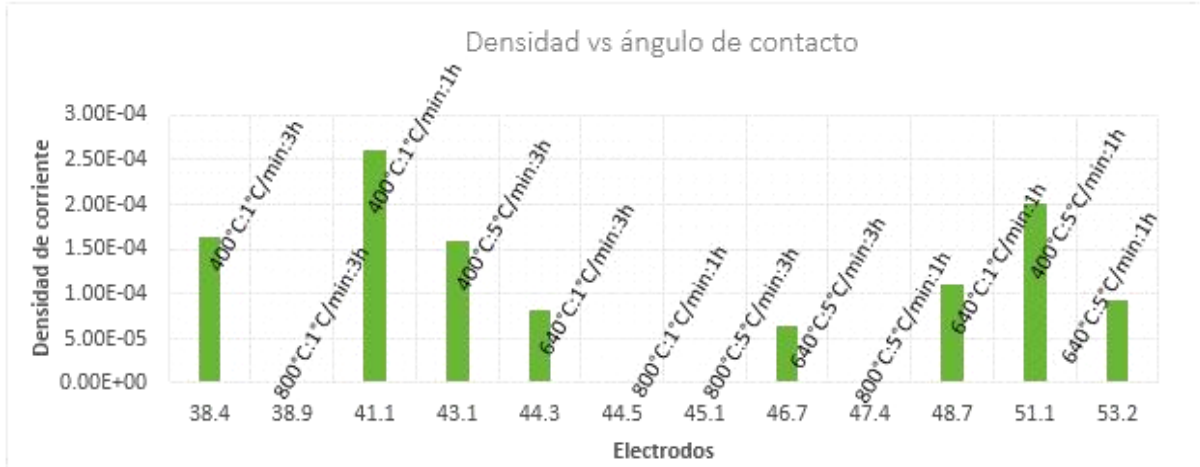


Figura 17: Efecto de la hidrofiliicidad sobre la densidad de corriente, J

4.2.2 Caracterización por espectroscopia de impedancia electroquímica: Las resistividades

reportadas en la tabla 6 y la Figura 18 muestran que los electrodos calcinados a 800°C:1°C/min;5°C/min:1h;3h presentan mayor resistencia al transporte de carga respecto a las otras dos temperaturas de calcinación. Además, es notable la tendencia de incrementar la resistencia al transporte de carga a medida del aumento tanto de la temperatura, velocidad y tiempo de calcinación. Por esta razón 400°C:1°C/min:1h es el electrodo con la menor resistencia a la transferencia de carga.

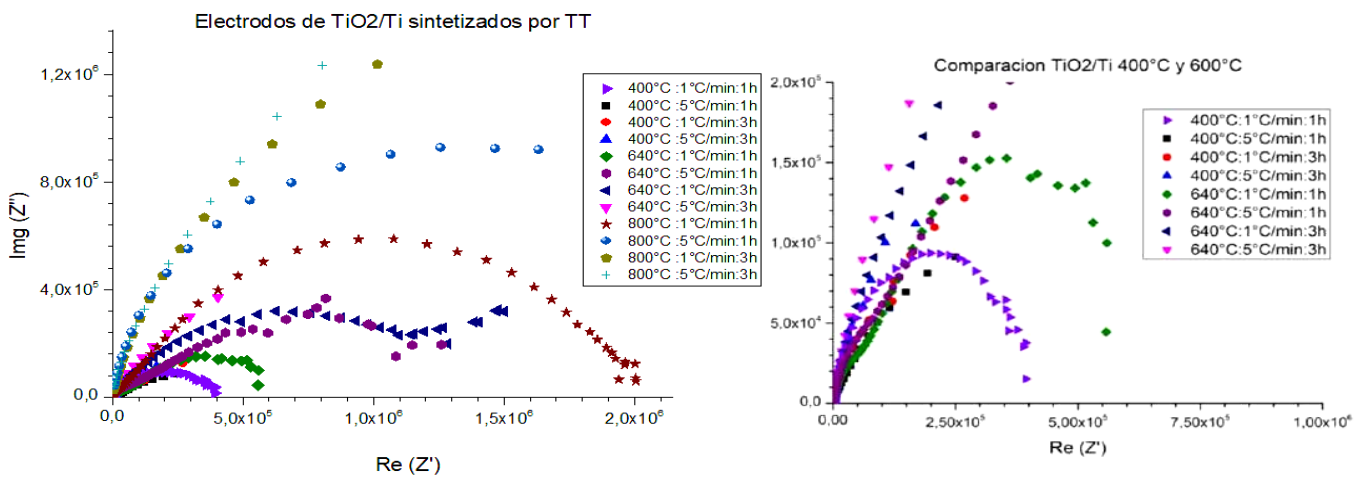


Figura 18: Diagrama de Nyquist para los electrodos de TiO₂/Ti

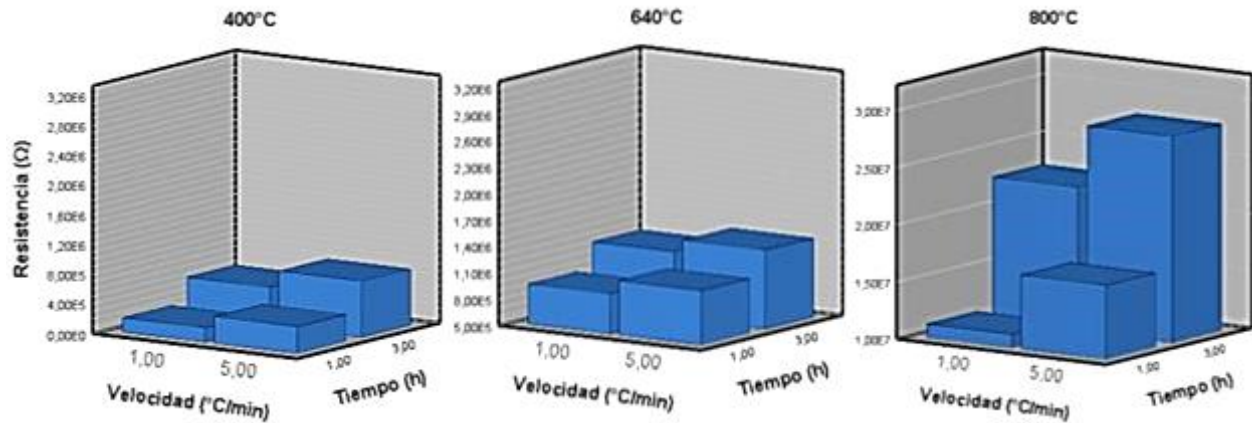


Figura 19: Efecto de las variables de TT en la Resistencia a la transferencia de carga de los electrodos de TiO₂/Ti

4.2.2.1 Discusión: Efecto de la resistencia al transporte de carga sobre la densidad de corriente para los electrodos de TiO₂/Ti: En la Figura 20 se observa que a menores valores de resistencia se obtiene una densidad de corriente mayor, siendo así que los electrodos sintetizados a 400°C presentan los mayores valores de densidad de corriente, y la tendencia se mantiene hasta llegar a 800°C, electrodos donde no se presentan procesos oxidativos. Además, la influencia de la velocidad y tiempo de calcinación es apreciable pues a los valores mayores (5°C/min;3h) de estas variables la resistencia incrementa y por tanto disminuye la densidad de corriente reportada. La relación inversamente proporcional entre la densidad de corriente y la resistividad del material muestra que esta última es un factor fundamental para llevar a cabo la degradación del surfactante.

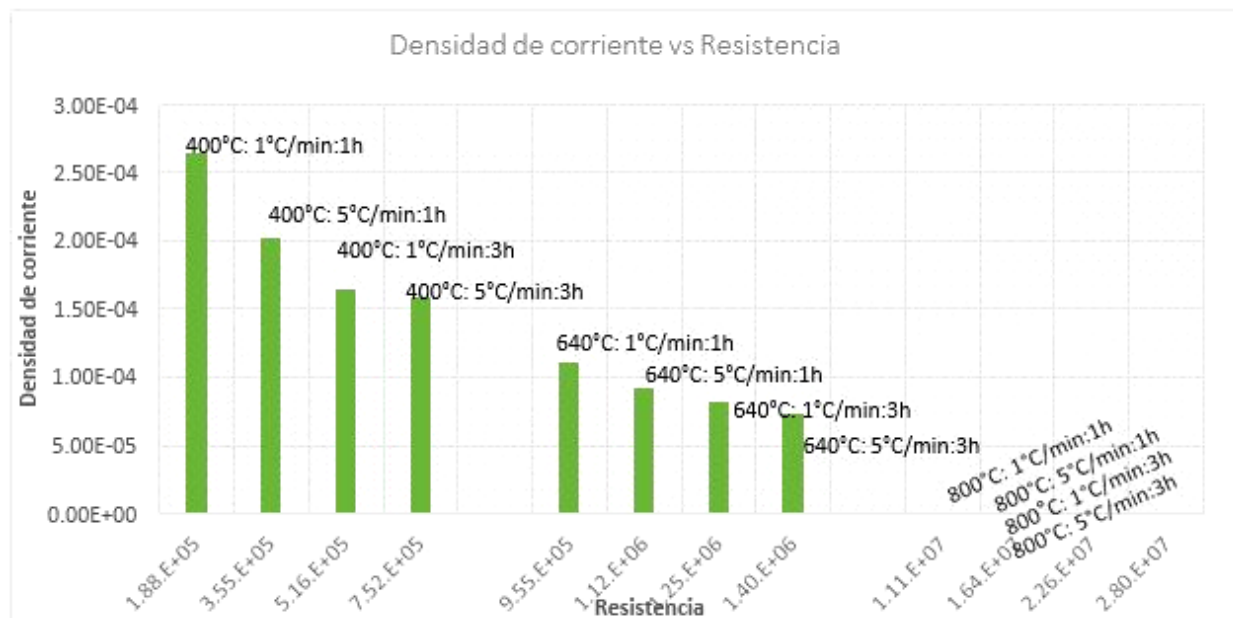


Figura 20: Efecto de la resistencia sobre la densidad de corriente, J

4.2.3 Caracterización por difracción de rayos x (DRX): La Figura 21 presenta el diagrama de difracción para los doce (12) electrodos de TiO₂/Ti. Los picos de las fases cristalinas identificados fueron referidos a (JCPDS, internacional centre for difaction data, Card No 21-1272 TiO₂ Anatase & Card No 21-1276 TiO₂ Rutile).

La fase cristalina anatasa presenta picos característicos en 25,70° en su plano de mayor intensidad [101], la fase rutilo es identificada en los picos 27.44°; 36.06°; 41.29°; 44.03°; 54.32°; 56.70°; los planos correspondientes son [110], [101], [111], [210], [211],[220]. Se reporta Ti puro a 38,37°, 40,01° y 62,77°. La temperatura determina la fase cristalina, así los electrodos sintetizados a 400°C presentan fase anatasa de manera exclusiva, 800°C fase rutilo y 640°C mezcla de ambas. La velocidad y el tiempo de calentamiento influyen en la transición de estas fases, ya que a mayores valores de estas dos variables se obtiene una disminución progresiva del porcentaje de fase anatasa presente y aumento de la fase rutilo. Por ejemplo, el electrodo sintetizado a 400°C:1°C/min:1 h presenta porcentaje de anatasa :19,5%, en comparación el electrodo calcinado a 640°C:1°C/min:1 h presenta respectivamente 10,8% anatasa y 20,3% rutilo, y para la misma

temperatura de calcinación y aumento en velocidad y tiempo (640°C:5°C/min:3 h) se obtiene 8,8% anatasa y 34% rutilo.

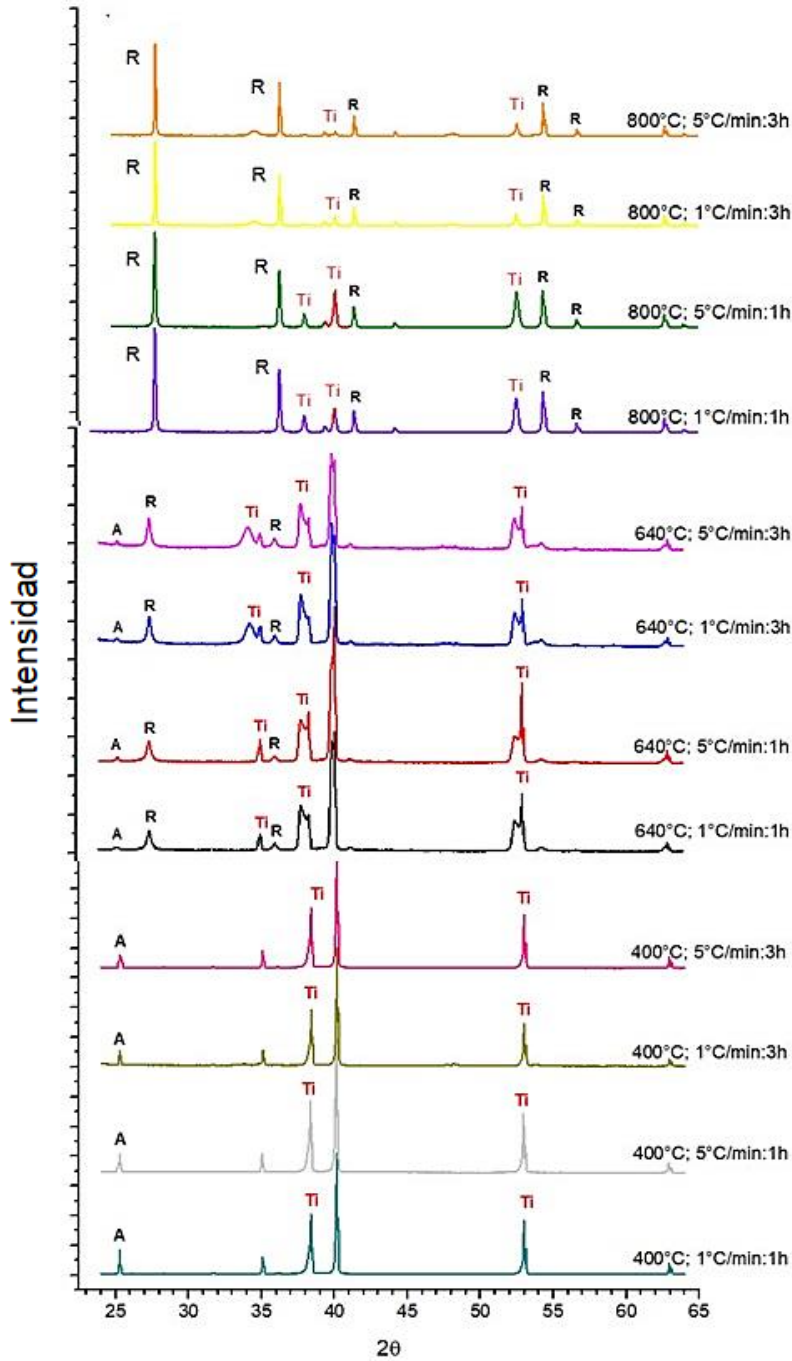


Figura 21: Difractograma de rayos X para los electrodos de TiO₂/Ti

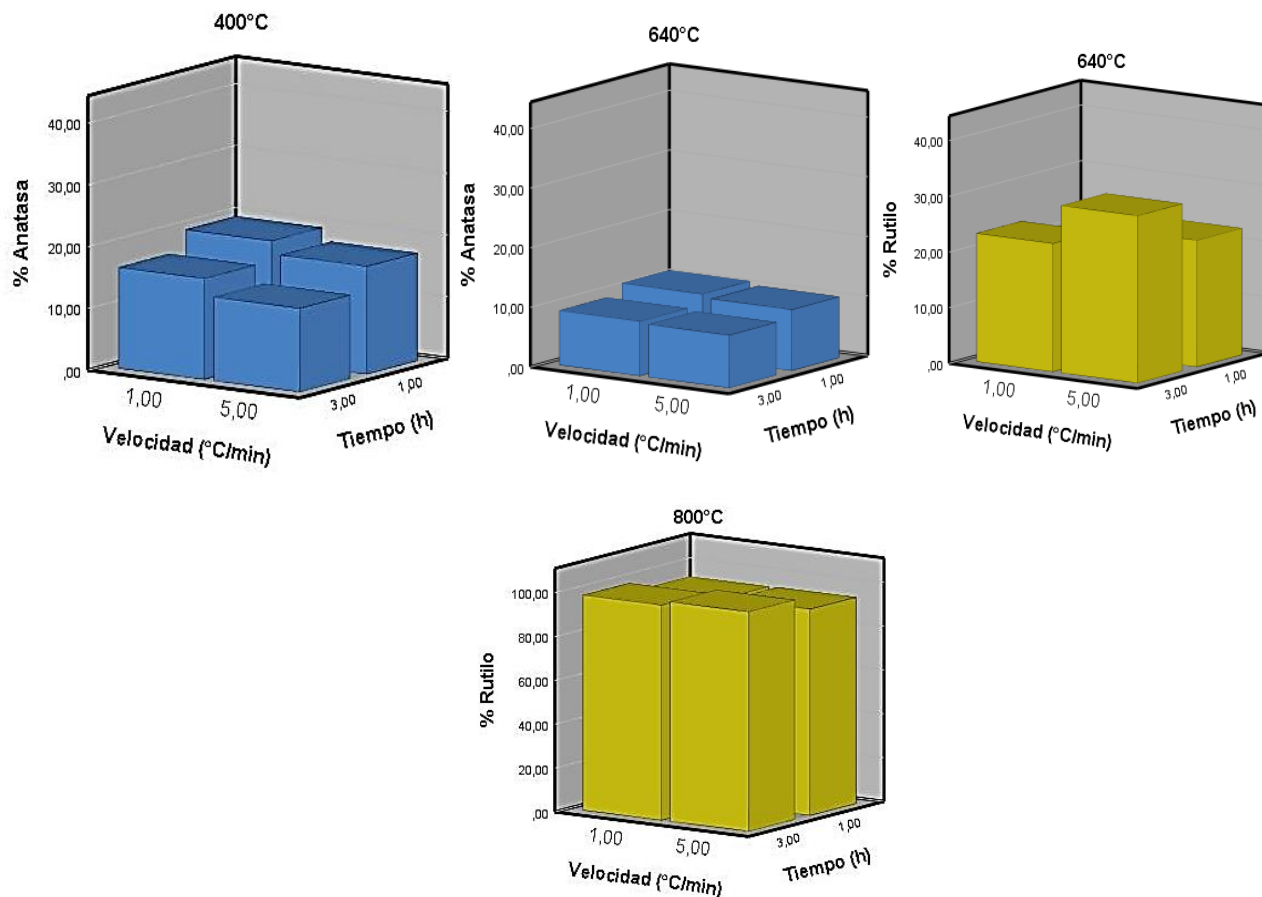


Figura 22: Efecto de las variables de TT en la fase cristalina de los electrodos de TiO₂/Ti

4.2.3.1 Discusión: Efecto de las fases cristalinas sobre la resistencia al transporte de carga en los electrodos de TiO₂/Ti: Las fases cristalina muestra tener relación con la resistividad obtenida por los electrodos. Es preciso notar que, a mayores temperaturas, velocidad y tiempo de calcinación se da progresivamente el cambio de anatasa a rutilo (Ó. Pinilla et al., 2018) y el aumento de resistencia al transporte de carga, siendo así que el electrodo 400:1°C/min:1 h presenta el mayor porcentaje de fase anatasa y menor resistividad, por otra parte, los electrodos 800°C:1°C/min;5°C/min:1h;3h con presencia exclusiva de rutilo presentan las mayores resistencias y por tanto no presentan procesos oxidativos. Esta tendencia es observada por (Bakri et al., 2017), quien respalda la prevalencia de la fase anatasa para los procesos electroquímicos.

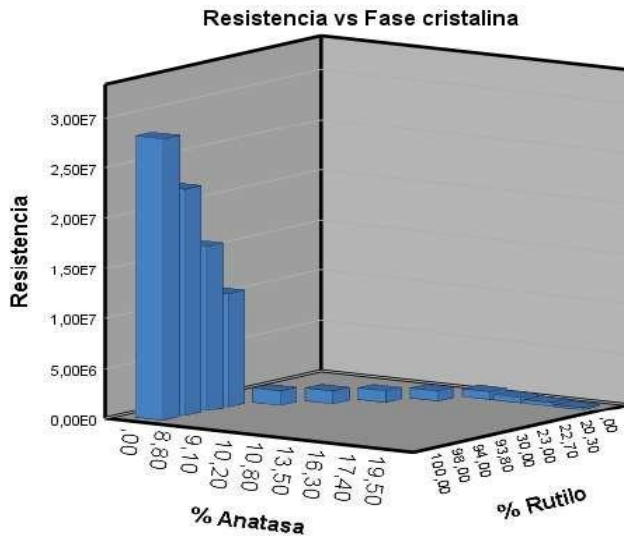
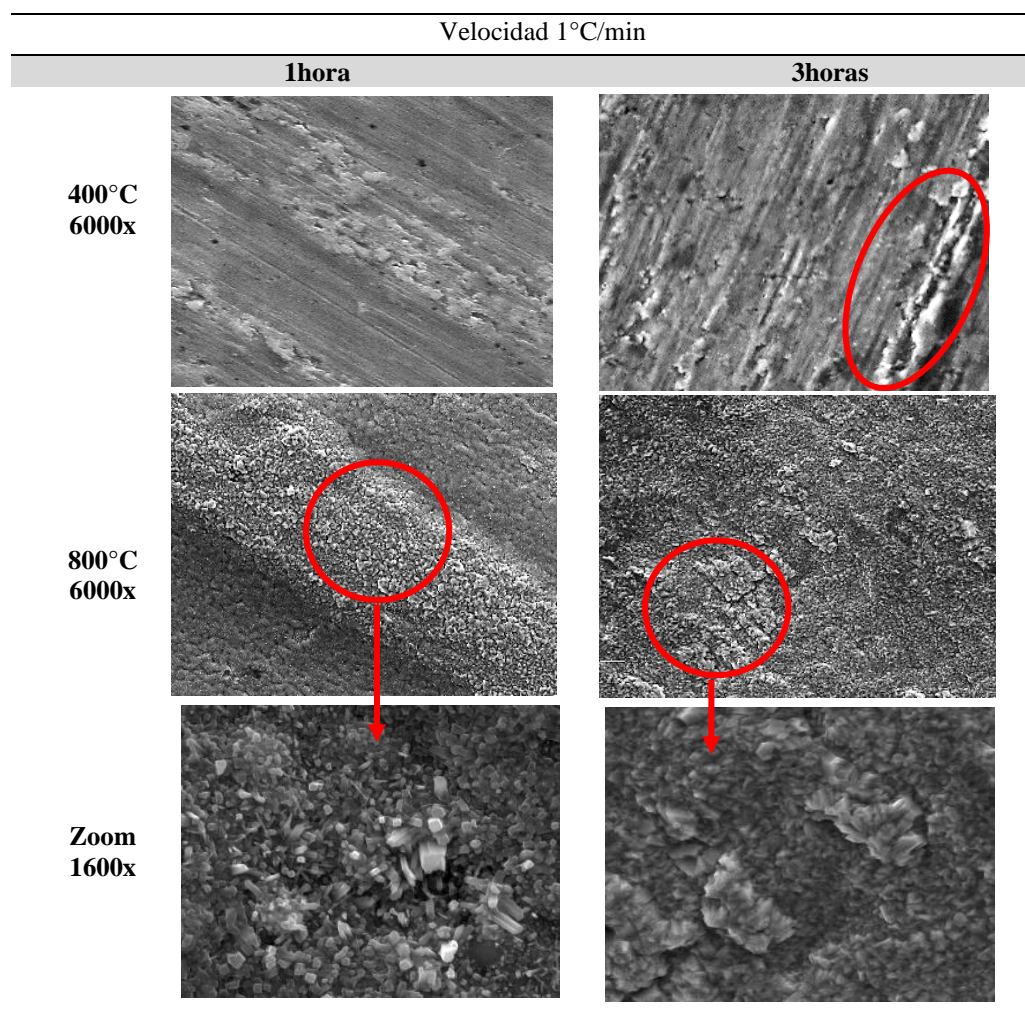


Figura 23: Efecto de la fase cristalina sobre la resistencia

4.2.4 Caracterización por microscopio electrónico de barrido (SEM): En la tabla 7, se muestran imágenes representativas a 6000x de magnitud, todas las imágenes SEM se encuentran en (ver apéndice B. Caracterización por microscopio electrónico de barrido, SEM), además se adjunta una amplificación a 16000x de magnitud para los electrodos (1°C/min: 800:1h;3h). Las imágenes SEM muestran electrodos con superficies heterogéneas con protuberancias no direccionadas ni organizada, es posible apreciar que, los electrodos calcinados a un mayor tiempo presentan protuberancias de mayor tamaño, asociado a un aumento de la cantidad TiO₂ en la superficie, además con el incremento de la temperatura las líneas de abrasión (formadas por la lija) disminuyen, lo que sugiere un mayor grosor. La velocidad de calcinación parece no afectar de forma notoria la morfología.

Tabla 7: Efecto de las variables de TT en la cantidad de TiO₂ formado en los electrodos de TiO₂/Ti

4.3 Elección del electrodo TiO₂/Ti para la desestabilización electroquímica de la microemulsión

El mejor comportamiento electroquímico (mayor densidad de corriente) fue obtenido con el electrodo sintetizado a 400°C:1°C/min:1h, resultados que fueron correlacionados con las propiedades fisicoquímicas encontradas en este electrodo, principalmente: menor resistencia a la transferencia de carga, fase cristalina (anatasa), hidrofiliidad adecuada y un grosor mínimo.

4.4 Desestabilización de la microemulsión mediante un proceso de macroelectrólisis

La tabla 8 presenta la caracterización fisicoquímica del sistema Winsor I antes y después de la prueba de macroelectrólisis.

Tabla 8: *Caracterización Fisicoquímica del sistema Winsor I antes y después de la macroelectrólisis*

| Caracterización Fisicoquímica | Antes | Después |
|--------------------------------------|--------------|----------------|
| Conductividad | 8.53 mS/cm | 11.61 mS/cm |
| pH | 7.12 | 8.42 |
| Grasas y aceites | 103 ppm | 51 ppm |
| Distribución de tamaño de gota | 604.8 nm | 1028.9 nm |

La conductividad aumentó desde 8.53 mS/cm a 11.61 mS/cm lo que es atribuido a la liberación del crudo atrapado en la fase acuosa. Se produjo un aumento de pH de 7.12 a 8,42 debido posiblemente a la generación de radicales OH⁻ los cuales contribuyen a la alcalinización del medio. El valor de grasas y aceites presentes en la fase acuosa disminuyó de 103 ppm a 51 ppm (ver apéndice C. Desestabilización de la microemulsión mediante el proceso de macroelectrólisis) lo que muestra la desestabilización electroquímica de las microemulsiones presentes en los efluentes provenientes del recobro químico. La distribución de tamaño de gota aumentó 70%, lo cual indica que las gotas de crudo atrapadas en el agua por la presencia del surfactante fueron liberadas permitiendo su coalescencia.

5. Conclusiones

A través de la caracterización fisicoquímica es posible observar que la hidrofiliidad y por tanto la adherencia de la molécula de agua a la superficie del electrodo no presenta la suficiente variación para mostrar relación significativa con el comportamiento electroquímico, la resistencia a la transferencia de carga es el fenómeno que mayor contribución presenta sobre la densidad de corriente asociada a la oxidación de la molécula del surfactante.

La resistencia a la transferencia de carga mostró estar relacionada con la fase cristalina y con el grosor de la película de óxido, pues los electrodos que presentaron fase cristalina anatasa mostraron mejores resultados que los que presentaban rutilo, esto se daba a valores bajos de temperatura (400°C), velocidad (1°C/min) y tiempo de calcinación (1h).

La temperatura de calcinación es la variable de tratamiento térmico que afecta en mayor medida la respuesta electroquímica que puede presentar un electrodo, ya que determina la fase cristalina presente lo que asegura una menor resistencia a la transferencia de carga y por tanto una mayor densidad de corriente. La velocidad y el tiempo de calcinación presentan un menor efecto ya que influyen principalmente en la transición de la fase cristalina de anatasa a rutilo por lo que la mayor densidad de corriente se obtiene a valores bajos.

El proceso de macroelectrólisis fue optimizado con el electrodo de TiO₂/Ti preparado a las condiciones de tratamiento 400°C: 1°C/min: 1h generando la desestabilización de la microemulsión tipo Winsor I.

6. Recomendaciones

Variar el tiempo en el que se lleva a cabo el proceso de macroelectrólisis pues el efecto del tiempo sobre el proceso puede inhibir o incrementar reacciones que pueden afectar el desempeño de los electrodos.

Analizar los diagramas de Bode, y los circuitos equivalentes de los sistemas en estudio, con el fin de obtener información adicional del proceso de transporte carga ya que este fenómeno es el mayor contribuyente a la degradación del surfactante.

Desarrollar los procesos fisicoquímicos usando un electrolito proveniente de campo, en lugar de uno modelo, esto con el objetivo de ver el comportamiento del proceso en condiciones de trabajo.

Referencias Bibliográficas

- Aragundy, E., Salas, V., & Torres, F. (2011). *Modificación de la Superficie del Titanio para Mejorar su Biocompatibilidad mediante la Aplicación de Técnicas de Recubrimiento con Aminas. I.* <http://www.dspace.espol.edu.ec/handle/123456789/14894>
- Árevalo, A. (2006). *Evaluación de un método por espectroscopía UV-VIS para la detección de contaminantes orgánicos en el agua.* Universidad de San Carlos de Guatemala.
- Baeza, A., & García, A. (2011). *Principios de electroquímica analítica. Colección de documentos de apoyo.* [https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(00\)00523-6](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(00)00523-6)
- Bakri, A., Shadan, M., Adriyanto, F., & Raship, N. (2017). Effect of annealing temperature of titanium dioxide thin films on structural and electrical properties. *AIP Conference Proceedings*, 1788(1).
- Becher, p. (1965). *Emulsions: Theory and Practice.*
- Cely, M. M., Castellar O., G., Pereira C., J., & Ángel V., R. (2018). Efecto de la velocidad de calentamiento sobre las propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión de aleaciones de titanio modificadas. *Ingeniare. Revista Chilena de Ingeniería*, 26(4), 577–584. <https://doi.org/10.4067/s0718-33052018000400577>
- Cruz, J. francisco. (2013). *Nanotecnología Aplicada a la Industria Petrolera.* Universidad Nacional Autónoma de México.
- Da silva, L., Santos, G. ., de Salles pupo, M., Eguiluz, K. I. B., & Salazar, G. (2018). Influence of heating rate on the physical and electrochemical properties of mixed metal oxides anodes synthesized by thermal decomposition method applying an ionic liquid. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 813, 127–133.

- Heng, I., Wei Lai, C., Ching Juan, J., Numan, A., & Iqbal, J. (2019). Low-temperature synthesis of TiO₂ nanocrystals for high performance electrochemical supercapacitors. *Ceramics International*, 45, 4990–5000.
- Jaimes, D., Pedraza, J., & Mercado, R. (2019). *Estudio de Factibilidad Técnica de la Desestabilización Electroquímica de Microemulsiones Provenientes de Recobro Químico del Petróleo*. Universidad Industrial de Santander.
- Kumar, S., Narayanan, S., Sundara, G., & Seshadri, S. . (2010). Thermal oxidation of Ti₆Al₄V alloy: Microstructural and electrochemical characterization. *Materials Chemistry and Physics*, 119(1–2), 337–346.
- Lavasani, S. H., Sarvi, M. N., & Azimi, E. (2019). *Synthesis of TiO₂ Nanoparticles via Thermal Treatment of Alkaline Leachate of Ilmenite* (Issue October 2017).
- Leelaruedee, K., Visuttipitukul, P., & Yongvanich, N. (2015). *Effect of Heating Rate on Morphology of Anti-Reflective TiO₂ Film coated by Sol-Gel with Poly (Ethylene Glycol)*. 25(1). <https://doi.org/10.14456/jmmm.2015.6>
- Morales, L. A. (2009). *Estudio del proceso de transferencia de calor convectivo en nanofluidos*. [Universidad del Norte]. <http://manglar.uninorte.edu.co/handle/10584/113>
- Morales, U., Camargo, Á., & Flórez, J. (2010). Impedancia electroquímica-interpretación de diagramas típicos con circuitos equivalentes. *DYNA (Colombia)*, 77(164), 69–75.
- Myers, D. (1999). *Surfaces, Interfaces, and Colloids: Principles and Applications*. In *Wiley-VCH: Vol. 2ª ed.* Wiley & Sons, Incorporated, John.
- Pinilla, L., & Leguizamon, O. (2015). *Evaluación Microelectrolítica De La Degradación De Un Surfactante Aniónico Presente En Agua De Producción De Petróleo Usando Fotoánodos De TiO₂/Acero Inoxidable*. Universidad Industrial de Santander.

- Pinilla, Ó., Siado, A., Cely, M., Romero, I., & Jaramillo, J. (2018). Caracterización microestructuras de la aleación de titanio Ti6Al4V oxidada térmicamente. *Prospectiva*, 16(2), 68–74.
- Rao, A. R., & Dutta, V. (2007). Low-temperature synthesis of TiO₂ nanoparticles and preparation of TiO₂ thin films by spray deposition. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91(12), 1075–1080.
- Salager, J. L., & Antón, R. (1998). Formulación HLB, PIT, R de Winsor. Cuaderno FIRP S210A. In *Cuadernos FIRP*. <https://www.firp.ula.ve/archivos/cuadernos/S210A.pdf>
- Salager, J. L., Antón, R. E., Sabatini, D. A., Harwell, J. H., Acosta, E. J., & Tolosa, L. I. (2005). Enhancing solubilization in microemulsions - State of the art and current trends. *Journal of Surfactants and Detergents*, 8(1), 3–21. <https://doi.org/10.1007/s11743-005-0328-4>
- Shrestha, N. K., & Schmuki, P. (2013). Electrochemistry at TiO₂ nanotubes and other semiconductor. *Electrochemistry*, 12(1), 87–131.
- Vázquez-Martínez, J. M., Salguero, J., Botana, F. J., Contreras, J. P., Fernández-Vidal, S. R., & Marcos, M. (2013). Metrological evaluation of the tribological behavior of laser surface treated Ti6Al4V alloy. *Procedia Engineering*, 63(June), 752–760. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2013.08.265>

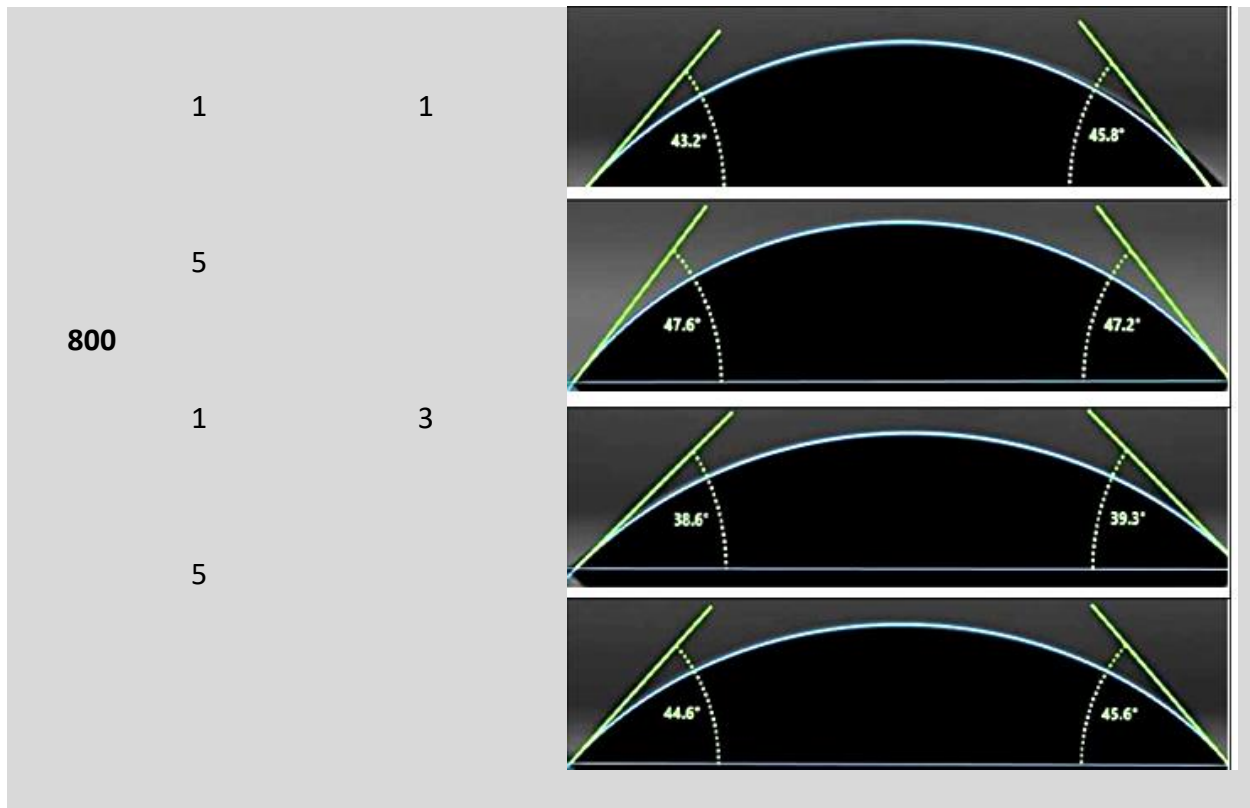
Apéndices

Apéndice A. Caracterización por ángulo de contacto

Las imágenes representan la medida de una gota estable sobre la superficie del material.

Tabla 9: Imágenes del ángulo tomado por DSA-25 de la marca KRUSS, de software ADVANCE

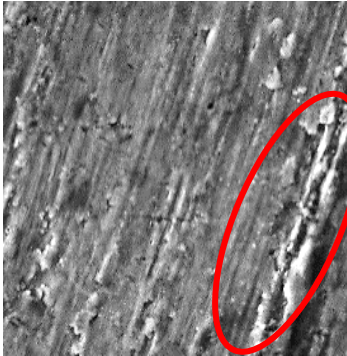
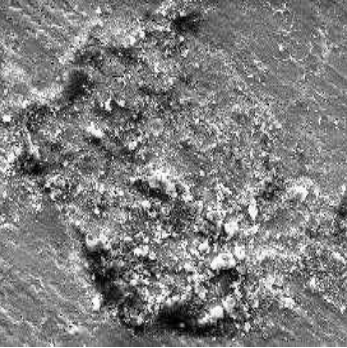
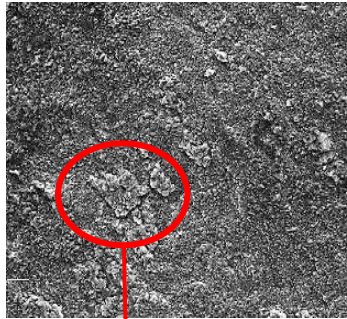
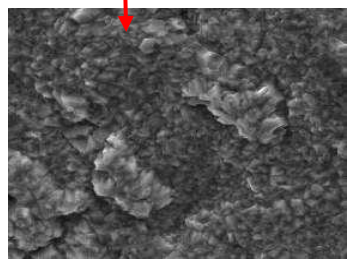
| T [°C] | V [°C/min] | t (h) | Ángulo de contacto |
|--------|------------|-------|--------------------|
| 400 | 1 | 1 | |
| | | 5 | |
| | | 3 | |
| | | 1 | |
| | 5 | 1 | |
| | | 5 | |
| | | 3 | |
| | | 1 | |
| 640 | 5 | 1 | |
| | | 5 | |
| | | 3 | |
| | | 1 | |

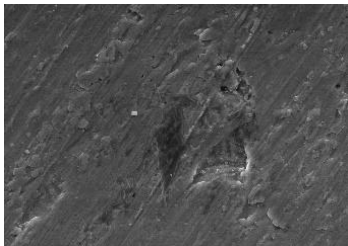
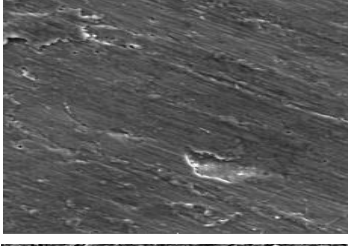
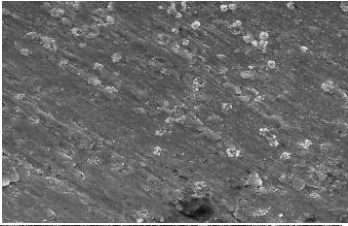
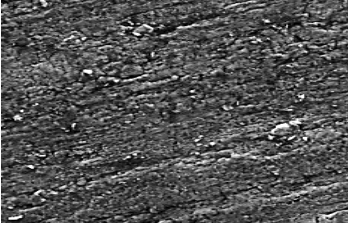
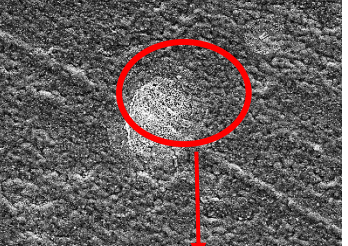

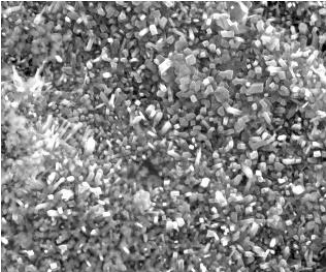
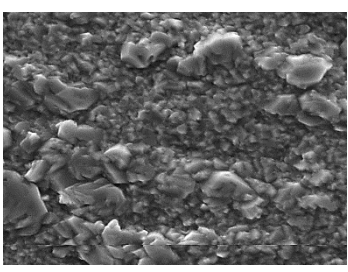


Apéndice B Caracterización por microscopio electrónico de barrido, SEM

Las imágenes tomadas con SEM TESCAN modelo VEGA 3 de los electrodos de TiO₂/Ti se presentan a continuación:

Tabla 10: Imágenes SEM tomada por TESCAN-VEGA 3 para electrodos de TiO₂/Ti sintetizados

| Velocidad de calcinación: 1°C/min | Imagen | |
|--------------------------------------|--------|--|
| | 1hora | 3horas |
| Temperatura de síntesis | 400°C |  |
| | 640°C |  |
| | 800°C |   |

| Velocidad de calcinación: | | Imagen | |
|---------------------------|---------|---|---|
| | | 1 hora | 3 horas |
| Temperatura de síntesis | 5°C/min | | |
| | 400°C |  |  |
| | 640°C |  |  |
| | 800°C |  |  |
| | |  |  |

Apéndice C Desestabilización de la microemulsión mediante el proceso de la macroelectrólisis

Imágenes del electrodo de trabajo (Izquierdo) y contraelectrodo (derecho) antes y después del proceso de macroelectrólisis. Puede notarse las gotas de crudo sobre la superficie del material debido a la liberación de las mismas.



Figura 24: Imagen del electrodo de trabajo/ Contraelectrodo antes de iniciar el proceso de macroelectrólisis

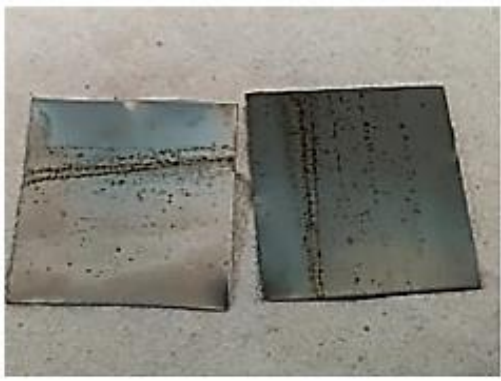
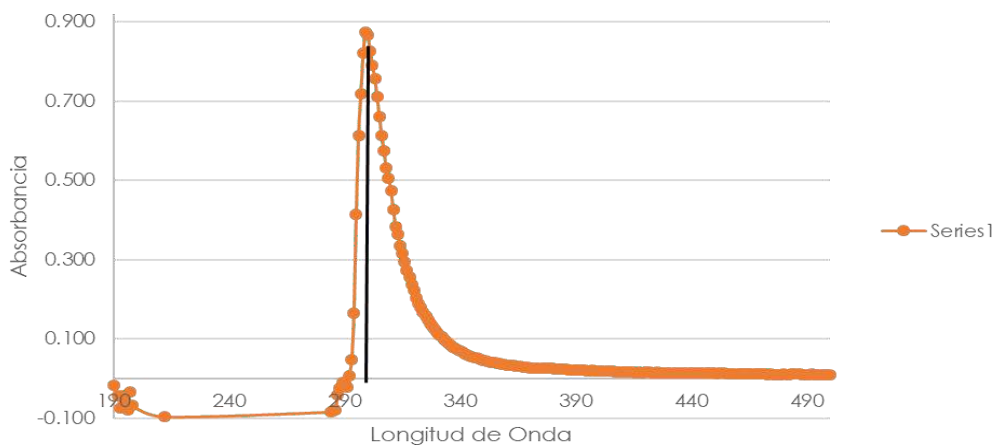


Figura 25: Imagen del electrodo de trabajo/ Contraelectrodo al finalizar el proceso de macroelectrólisis

Para la medición de grasas y aceites inicialmente se realizó un barrido un barrido espectral para determinar la longitud de onda óptima= 300 nm, haciendo uso de muestras patrón de 10 ppm (ver Figura 26 a)) y 100 ppm (ver Figura 26 b)).

a)



b)

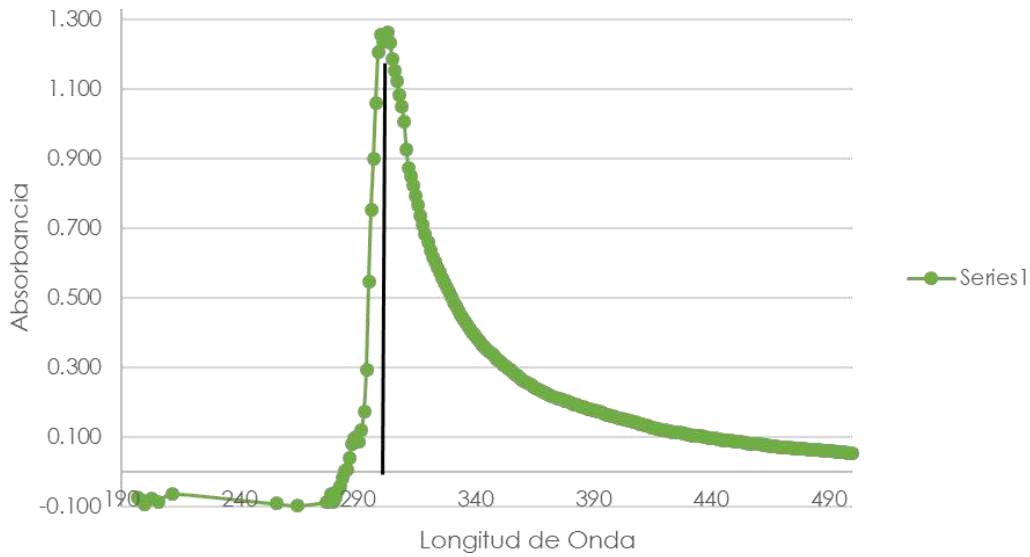


Figura 26: Barrido de longitud de onda óptima a)10ppm b)100ppm

Seguidamente se construyó una curva estándar de calibración, Concentración (ppm) vs. Absorbancia. Se prepararon disoluciones patrones con una muestra representativa de crudo para venta obtenido en campo, a concentraciones conocidas entre 10 ppm y 100 ppm: 20 ppm (0.16), 30 ppm (0.24), 40 ppm (0.28), 50 ppm (0.32), 70 ppm (0.41), 80 ppm (0.45), 90 ppm (0.50) y 100 ppm (0.53). El ajuste lineal arrojó la ecuación $y = 0.0057x$ y $R^2 = 0.9429$. Se verificó el cumplimiento de la Ley de Lambert – Beer (Árevalo, 2006) (ver Figura 27). Así, más adelante se determinaron las respectivas concentraciones (ppm) de las muestras analizadas en función del valor de absorbancia leído.

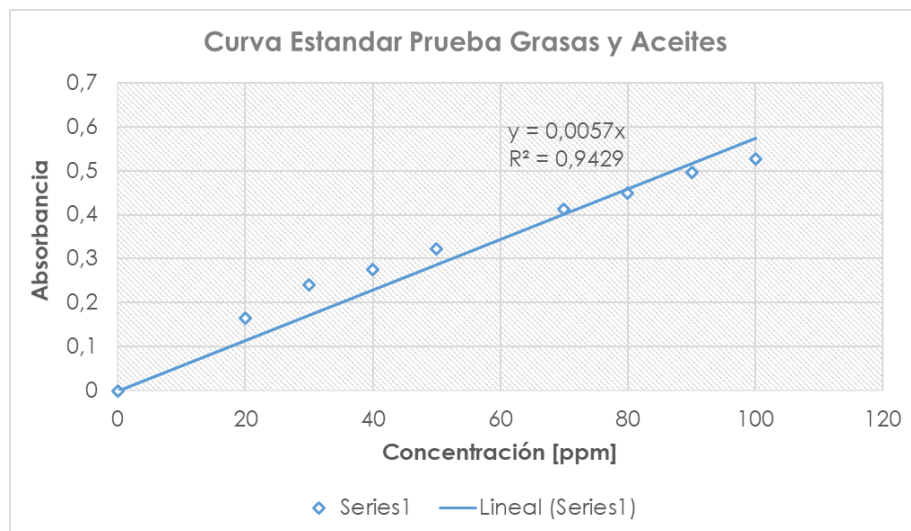


Figura 27: Curva estándar de calibración para medición de grasas y aceites referentes a un crudo colombiano

Una vez realizada la curva de calibración, se tomaron 100 mL del sistema de estudio inicial (antes del tratamiento electroquímico) (ver Figura 28 a)). Se adicionaron 25 mL de solvente y se agitó vigorosamente durante aproximadamente 1 minuto y se dejó en reposo hasta observar separación de las fases. De la fase orgánica, se tomó una alícuota (10 mL) para la determinación de grasas y aceites extraídos del sistema de estudio y se realizó la medición en el espectrofotómetro. Debido a que el valor de la lectura fue superior a 100 ppm, se realizó una dilución de la alícuota por encontrarse fuera del intervalo de la curva de calibración, y por tanto de la lectura del equipo.

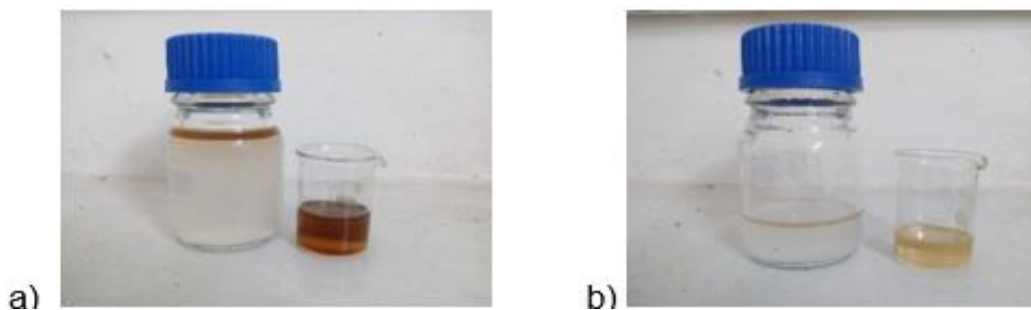


Figura 28: Extracción de grasas y aceites en el sistema Winsor I a) inicial (antes del tratamiento electroquímico) b) final (después del tratamiento electroquímico)

Para la medición de esta propiedad en el sistema de estudio final (después del tratamiento electroquímico) (ver Figura 28 b)) el procedimiento se realizó de forma similar. Se tomaron 40

mL del sistema de estudio final, por ser el volumen disponible en la celda de macroelectrólisis – compartimiento del ánodo, en un frasco tapa azul de 250 mL. Se adicionaron 10 mL de solvente y se agitó vigorosamente durante aproximadamente 1 minuto y se dejó en reposo hasta observar separación de las fases. Nuevamente se tomó una alícuota (10 mL) de la fase orgánica para la determinación de grasas y aceites extraídos y se realizaron las diluciones correspondientes para obtener la lectura del equipo en el rango de la curva de calibración.

El contenido aproximado de grasas y aceites del sistema de estudio se determinó de acuerdo con la ecuación dos (2):

$$\text{Grasas y aceites (ppm)} = \frac{\text{GyA} * \text{fd} * \text{Vste}}{100\text{mL}}$$

Ec (2)

GyA: Lectura de grasas y aceites obtenida en el espectrofotómetro en ppm.

Fd: Factor de dilución.

Vste: Volumen de solvente empleado en la extracción.

Apéndice D Producción intelectual

El presente trabajo de investigación fue presentado en el XVIII congreso colombiano de química en modalidad póster, en la fecha correspondiente del 6 al 8 de noviembre de 2019 en Popayán-Colombia.



XVIII
CONGRESO COLOMBIANO
de **Química**
Sostenibilidad e Innovación: Compromiso de Paz.

CERTIFICA QUE:

Juan S. Dueñas Carrero

Participó como ponente con el trabajo titulado:

Efecto del tratamiento térmico de electrodos de TiO₂/Ti
sobre surfactantes presentes en efluentes de recobro químico

En el XVIII Congreso Colombiano de Química, realizado en Popayán-Colombia,
del 6 al 8 de Noviembre de 2019


Fernando Hernández
Presidente Comité Organizador


Andrea Carolina Cabanzo
Presidente (E) ASQUIMCO-SUR



