

**EVALUACIÓN MICROELECTROLÍTICA DE LA DEGRADACIÓN DE UN
SURFACTANTE ANIÓNICO PRESENTE EN AGUA DE PRODUCCIÓN DE
PETRÓLEO USANDO FOTOÁNODOS DE TiO₂/ACERO INOXIDABLE**

**LEIDY VIANEY PINILLA MARTINEZ
OSCAR FERNANDO LEGUIZAMÓN WALTEROS**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2015

**EVALUACIÓN MICROELECTROLÍTICA DE LA DEGRADACIÓN DE UN
SURFACTANTE ANIÓNICO PRESENTE EN AGUA DE PRODUCCIÓN DE
PETRÓLEO USANDO FOTOÁNODOS DE TiO₂/ACERO INOXIDABLE**

**LEIDY VIANEY PINILLA MARTINEZ
OSCAR FERNANDO LEGUIZAMÓN WALTEROS**

Trabajo de grado para optar por el título de Ingeniero Químico

Director

Dr. JULIO ANDRÉS PEDRAZA AVELLA

Co-Director

Mg. SANDRA MILENA GARCÍA BUITRAGO

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2015

AGRADECIMIENTOS

Al Grupo de Investigación en Minerales, Biohidrometalurgica y Ambiente GIMBA por su colaboración y constante apoyo en el proyecto.

Al Dr Julio Andrés Pedraza Avalla director del proyecto por su confianza depositada en nosotros.

A Mg. Sandra Milena García Buitrago por su constancia y dedicación al proyecto de investigación.

A Mg. María Inés Lizcano Carreño por su colaboración en el inicio del proyecto.

DEDICATORIA

Agradezco al señor todo poderoso por iluminarme y guiarme en mis estudios universitarios.

A mi familia, mi mama Marina Walteros Pérez, inigualable mujer quien soñó en un proyecto de vida para mi y si, hoy es un sueño realizado, has sido mi mano derecha y quien me ha guiado en el complicado proceso, gracias por tanta dedicación a ser madre, mi padre Jairo Alberto Leguizamón Ballesteros, a mis hermanas Laura, Lizeth, Johanna y Alejandra por estar en cada momento importante de mi vida y ser un apoyo espiritual.

A mis abuelos Polo Leguizamón, Luz Emilia Pérez y José Emiro Walteros Oicatá que aunque no están presente, el sigue y seguirá siendo parte importante en mi vida, gracias por tantos momentos que compartimos juntos, gracias padre.

A mis amigos, compañeros y docentes que me ayudaron a culminar la universidad.

Oscar Fernando Leguizamón Walteros

DEDICATORIA

Agradezco a mi familia por la oportunidad de brindarme educación universitaria y enseñarme a reconocer valores como la constancia, la responsabilidad y dedicación las cuales fueron fundamentales para finalizar mis estudios universitarios, a el director Dr. Julio Andrés Pedraza Avella, Co-Directora Mg. Sandra Milena García Buitrago y al Grupo de Investigaciones en Minerales Biohidrometalurgia y Ambiente por permitirnos ser parte de él; ya que lo aprendido en la realización de este trabajo de grado nos permitió ampliar nuestro conocimiento en un contorno experimental e investigativo. Agradezco a todo el grupo de docentes que hicieron parte en mi formación como estudiante y a la Universidad Industrial de Santander por permitirme hacer parte de su comunidad.

“La constancia es el complemento indispensable de todas las demás virtudes humanas.”

Giuseppe Mazzini

Leidy V. Pinilla Martinez

CONTENIDO

INTRODUCCION	16
1 OBJETIVOS	18
1.1 OBJETIVO GENERAL	18
1.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS	18
2 CONCEPTOS TEÓRICOS	19
2.1 TECNICAS DE OXIDACIÓN AVANZADA EN LA REMEDIACIÓN DE AGUAS CONTAMINADAS	19
2.2 FOTOELECTROCATÁLISIS	21
2.3 AGUA DE PRODUCCIÓN	22
3 METODOLOGÍA	24
3.1 PREPARACIÓN DE LOS ELECTRODOS	24
3.1.1 Fotoánodo	24
3.1.2 Cátodo.	25
3.2 SOLUCIÓN MODELO (AGUA DE PRODUCCIÓN)	25
3.3 ESTUDIO DE MICROELECTRÓLISIS	26
3.3.1 Fotoánodo	26
3.3.2 Cátodo.	28
3.4 EVALUACIÓN PARA LA DEGRADACIÓN DEL SURFACTANTE ANIÓNICO ENORDET O242	28
4 RESULTADOS	30
4.1 ESTUDIO DE LA FOTOACTIVIDAD DE LA PELÍCULA SEMICONDUCTORA TiO ₂	30
4.2 ESTUDIO DE MICROELECTRÓLISIS	31
4.2.1 Fotoánodo	31
4.2.2 Curvas de corriente muestreada contra potencial	32
4.2.3 Curvas de voltamperometría cíclica para el fotoánodo (cv)	33
4.2.4 Cátodo.	35

4.3 DEGRADACIÓN DEL SURFACTANTE ENORDET O242.....	37
5 CONCLUSIONES.....	40
6 RECOMENDACIONES	41
REFERENCIAS BIBLIOGRAFIA.....	42
BIBLIOGRAFÍA	46
ANEXOS	50

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Comparación brecha de energía para a) metal, b) semiconductor y c) aislante.	20
Figura 2. Representación esquemática de un proceso fotoelectrocatalítico.	22
Figura 3. Representación de cadena de carbonos: sulfonato de olefina interna...	23
Figura 4. Diseño y montaje final de la celda para evaluar la degradación del surfactante aniónico enordet O242	29
Figura 5. Evolución del OCP de una malla de acero inoxidable AISI 304 recubierta con una película de TiO ₂ en presencia y ausencia de luz.	30
Figura 6. Voltamperogramas lineales de una malla de acero inoxidable AISI 304 recubierta con TiO ₂ para estudiar el intervalo de potencial de oxidación del surfactante enordet O242 en agua de producción.....	31
Figura 7. Curvas de corriente muestreada contra potencial de una malla de acero inoxidable AISI 304 recubierta con TiO ₂ a un tiempo de muestreo de 2,64 segundos.	33
Figura 8. Voltamperometría cíclica para la oxidación del surfactante enordet O242 recubiertas con películas de TiO ₂ y técnica sandblasting. a) pico de oxidación malla de acero ASIS 304. b) pico de oxidación para la especie activa enordet O242.....	34
Figura 9. Voltamperograma cíclico para la oxidación de la malla de acero inoxidable AISI 304 con sandblasting y sin recubrimiento de TiO ₂ (2 ciclos).	35
Figura 10. Voltamperograma lineal de una malla de acero inoxidable AISI 304 con electrodeposición de níquel para estudiar el intervalo de potencial donde ocurre la formación y desprendimiento de hidrógeno en agua de producción.....	36
Figura 11. Variación de la concentración del surfactante enordet O242 en agua de producción.	39

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Potencial Redox estándar de diferentes agentes oxidantes	19
Tabla 2. Composición de solución modelo (agua de producción).	26
Tabla 3. Parámetros operacionales del fotoánodo y cátodo para llevar a cabo la oxidación del surfactante enordet O242.	38

LISTA DE ANEXOS

ANEXO A. Método para la determinación de la concentración de surfactantes aniónicos en solución acuosa.	50
ANEXO B. Cronoamperometría para la oxidación del surfactante Enordet O242 con incidencia de luz UV.....	52
ANEXO C. Área geométrica de 1 rombo para malla de acero inoxidable AISI 304.	53
ANEXO D. Cálculos para obtención de área anódica y catódica.....	53

RESUMEN

TÍTULO: EVALUACIÓN MICROELECTROLÍTICA DE LA DEGRADACIÓN DE UN SURFACTANTE ANIÓNICO PRESENTE EN AGUA DE PRODUCCIÓN DE PETRÓLEO USANDO FOTOÁNODOS DE TiO_2 /ACERO INOXIDABLE. *

AUTORES: PINILLA MARTINEZ, Leidy Vianey, LEGUIZAMÓN WALTEROS, Oscar Fernando. **

PALABRAS CLAVE: Foelectrocatalisis, Semiconductores, electrodos, técnicas electroquímicas.

RESUMEN

La explotación de petróleo se realiza mediante varios métodos de extracción en los cuales se utilizan aguas de inyección con ciertas concentraciones de aditivos que resultan contaminantes para el medio ambiente. Debido a ello se han investigado e implementado nuevas técnicas electroquímicas con el fin de purificar estas aguas de producción degradando los aditivos en porcentaje para su reutilización.

En el siguiente trabajo se realizó un estudio microelectrolítico utilizando la técnica de fotoelectrocatalisis; la cual resulta un proceso más eficiente ya que la presencia de luz permite obtener una mayor eficiencia en la etapa de degradación del surfactante que se trabajó (enordet O242). Se elaboró una celda electroquímica compuesta por un fotoánodo, una malla de acero inoxidable AISI 304 la cual se trató mediante la técnica sandblasting y seguidamente se recubrió por el método de inmersión dip-coating por una película de TiO_2 el cual se escogió por sus propiedades eléctricas y fisicoquímicas. Para el cátodo se utilizó una malla de acero inoxidable AISI 304 recubierta con níquel, y se elaboró una solución de agua sintética.

Se diseñó un reactor compuesto por dos compartimientos; anódico y catódico con sus respectivos electrodos de referencia de calomelanos, se encontraron parámetros con el fin de garantizar la etapa de degradación y producción de hidrógeno; la relaciones de área anódica y catódica fué de 2 a 1, la densidad de corriente anódica obtenida de $3,3482 \text{ mA/cm}^2$ y la densidad de corriente catódica es de $-6,6022 \text{ mA/cm}^2$, se obtuvo un potencial de celda de 2,7 V y un porcentaje de degradación del surfactante enordet O242 de 42,75% al cabo de 90 minutos.

*Proyecto de grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería química. Director: Dr. Julio Andrés Pedraza Avella Codirector: Ing. Sandra Milena García Buitrago

ABSTRACT

TITLE: MICRO-ELECTROLYTIC DEGRADATION EVALUATION OF A SURFACTANT PRESENT IN THE WATER USING OIL PRODUCTION OF PHOTOANODES TiO₂/ STAINLESS ANION. *

AUTORS: PINILLA MARTINEZ, Leidy Vianey, LEGUIZAMÓN WALTEROS, Oscar Fernando. **

KEY WORDS: Phototoelectrocatalytic, Semiconductors, electrodes, electrochemical techniques.

Summary

Oil exploration is performed by various methods of extraction in which water injection used with certain concentrations of additives which are polluting the environment. Because of this, have been investigated and implemented new electrochemical techniques to purify these production waters percentage degrading additives for reuse.

The following paper presents a study using microelectrolytic photoelectrocatalytic technique was performed; which is a more efficient process since the presence of light allows greater efficiency in the process of degradation of surfactant worked (enordet O242). An electrochemical cell comprising a photoanode, a mesh of stainless steel AISI 304 which was treated by sandblasting technique and then coated by dipping method dip -coating a film of TiO₂ which was chosen for its electrical properties was developed and physicochemical. For the cathode mesh AISI 304 stainless steel coated with nickel was used, and a solution of synthetic water was developed.

A reactor comprising two compartments are designed; anode and cathode electrodes with their respective reference calomel encountered parameters ensure degradation step and hydrogen production; the anodic and cathodic relations area was 2 to 1, the anodic current density obtained from 3.34 mA / cm² and the cathodic current density is -6.60 mA / cm², the cell potential was obtained 2,7 V and a percentage of degradation surfactant enordet O242 42.75% after 90 minutes.

* Project of degree

** Faculty of Physical Chemistry Engineerings. School of chemistry Engineering Director: Dr. Julio Andrés Pedraza Avella Codirector: Ing. Sandra Milena García Buitrago

INTRODUCCION

El aumento global de consumo energético ha llevado a grandes compañías petroleras a generar crecimiento en la explotación de campos petroleros implementando nuevos métodos de recobro químico; uno de estos métodos es el recobro terciario el cual usa compuestos sintéticos como surfactantes aniónicos con ciertas propiedades fisicoquímicas, que alteran la interfaz petróleo-agua generando una explotación más eficiente del petróleo [1].

La extracción de petróleo se realiza fundamentalmente en tres etapas; en las dos primeras etapas se alcanza a extraer entre un 25-30% del petróleo que está en pozo; mientras que en la tercera etapa se logra obtener un aproximado de 60-80% del petróleo restante en el sitio [2]. Para realizar la tercera etapa del recobro químico es necesario inyectar aditivos (surfactantes, polímeros, etc.) con agua al yacimiento. El fin de estos aditivos es reducir la tensión superficial petróleo/agua para hacer más eficiente la extracción. Se debe tener en cuenta que el agua es un subproducto que siempre se obtiene en el proceso, ya que por cada barril de petróleo que se logra extraer se generan cinco barriles de agua [2], la cual es contaminada por la implementación del recobro terciario con aditivos como los surfactantes [3]. Los tensioactivos son contaminantes en pequeñas proporciones y se pueden adicionar al yacimiento de acuerdo a propiedades específicas de cada crudo como: temperatura, salinidad y concentraciones de iones divalentes en el agua y tipo de crudo [4-5].

La inyección del tensioactivo genera como subproducto agua de producción, la cual debe ser tratada para su reutilización. Para dar solución al problema de aguas contaminadas con surfactantes se ha explorado la implementación de procesos de oxidación avanzada mediante el uso de técnicas fotoelectroquímicas a escala laboratorio.

La implementación de técnicas netamente electroquímicas me permiten realizar una degradación eficiente de los compuestos orgánicos presentes en el electrolito debido a las grandes corrientes que se alcanzan. Sin embargo, los costos energéticos son altos. Por ende, la implementación de técnicas fotoelectroquímicas mediante el uso de fotoánodos que al ser iluminados generan una fotocorriente adicional es una opción viable, ya que disminuye la cantidad de energía que se requiere para estos procesos tradicionales [6].

El presente trabajo tiene como finalidad evaluar la remoción del surfactante aniónico enordet O242 y la posibilidad de producción de hidrógeno mediante un estudio microelectrolítico el cual consiste en encontrar las relación de área/volumen y área/concentración en la zona anódica y catódica, a partir de agua de producción sintética. Se utilizará la técnica de oxidación fotoelectroquímica empleando una celda de dos compartimientos conformada por un fotoánodo (malla de acero inoxidable AISI 304 recubierta con una película semiconductora de TiO_2) el dióxido de titanio se escogió por sus propiedades eléctricas, presenta sensibilidad a la luz y absorbe radiación electromagnética[6] y un cátodo (malla de acero inoxidable AISI 304 niquelada). Los parámetros que se medirán son: relación de áreas, densidad de corriente, potencial de celda y porcentaje de degradación.

1 OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL

Evaluar la factibilidad de degradación microelectrolítica del surfactantes aniónico enordet O242 mediante el uso de una malla de acero inoxidable AISI 304 recubierta con una película semiconductor de TiO_2 en agua de producción sintética de petróleo.

1.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Establecer el potencial anódico y catódico para garantizar la degradación del surfactante enordet O242 en agua de producción sintética.
- Determinar la relación de áreas de los electrodos y la corriente de celda para llevar a cabo el estudio de microelectrólisis.
- Evaluar la degradación del surfactante aniónico enordet O242 mediante el uso de técnicas fotoelectroquímicas en agua de producción sintética.

2 CONCEPTOS TEÓRICOS

2.1 TÉCNICAS DE OXIDACIÓN AVANZADA EN LA REMEDIACIÓN DE AGUAS CONTAMINADAS

La oxidación de diferentes contaminantes orgánicos disueltos en el agua se han estudiado mediante modelos de oxidación como la fotocatalisis homogénea, la fotocatalisis heterogénea y la fotoelectrocatalisis [7-8]. Algunas de las ventajas de estas técnicas es el poder oxidante de los radicales $\text{OH}\cdot$ (hidroxilo) en comparación con otras especies de menor potencial redox estándar representadas en (Tabla 1.) generados en la interface semiconductor/electrolito que es mayor que en otros procesos de oxidación convencionales [8].

Tabla 1. Potencial redox estándar de diferentes agentes oxidantes.

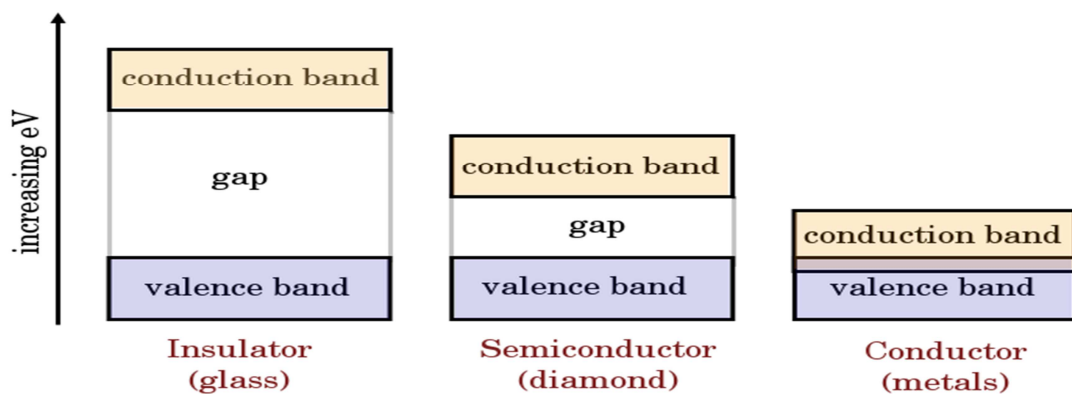
Especie	Eo (V, 25 °C)	Especie	Eo (V, 25 °C)
Flúor	3,03	Radical perhidróxilo	1,70
Radical hidroxilo	2,80	Permanganato	1,68
Oxígeno atómico	2,42	Dióxido de cloro	1,57
Ozono	2,07	Ácido hipocloroso	1,49
Peróxido de hidrógeno	1,78	Cloro	1,36

FUENTE: FORERO, J.E.; Ortiz, O.P.; Rios, F. "Aplicación de procesos de oxidación avanzada como tratamiento de fenol en aguas residuales industriales de refinería", *ciencia, tecnología y futuro*. Vol 3, No. 1 (2005), p. 97-105. Imagen modificada.

Para que el proceso resulte eficiente y pueda llevarse a cabo es necesario una explicación sobre las propiedades de los sólidos las cuales son analizadas satisfactoriamente por la teoría de bandas que describe la estructura electrónica y los intervalos de energía que los electrones tienen en un sólido.

La diferencia que hay entre un sólido aislante, un semiconductor y un metal se describe brevemente en la Figura 1, la cual da una explicación de la banda de valencia (*BV*), la banda de conducción (*BC*) y la banda prohibida. Para un semiconductor es posible disminuir la brecha de energía igualando el nivel de Fermi de cada semiconductor. Diferentes formas de energía pueden promover la excitación de los electrones haciendo que pasen de la banda de valencia (*BV*) a la banda de conducción (*BC*).

Figura. 1. Comparación brecha de energía para a) metal, b) semiconductor y c) aislante.

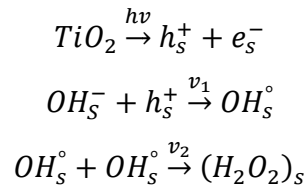


FUENTE: Adaptado de; REEDIJJK, Jan. CRICH, David. MARQUARDT, Roberto. POOLE, Colin. WANDEL, Klaus. BARONE, Vincenzo. KNIGHT, David. MORBIDELLI, Massimo. KREBS, Bernt. Electronic Conductivity of Solids. En: Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering. 2 ed. Elsevier: volumen 9, 2013. p. 1007-1034.

La energía de los fotones ($h\nu$) que incide sobre la superficie de un semiconductor debe ser mayor o igual a la energía de la brecha de energía prohibida (band gap), los electrones de la *BV* pueden ser promovidos a la *BC* y en consecuencia la conductividad del sólido se incrementa por la formación de pares electrón-hueco ($e^- - h^+$) que aumentan el poder oxidante del semiconductor [8].

La oxidación puede llevarse a cabo por medio de los huecos fotogenerados. Para que el proceso ocurra, es necesario que la molécula a oxidar este sobre la

superficie del semiconductor o sea absorbida. La vía por la cual se generan los pares electrón-hueco (también llamados portadores de carga) y el mecanismo de producción de radicales libres OH^\cdot que permiten la oxidación de la molécula se describe a continuación **[8]**.

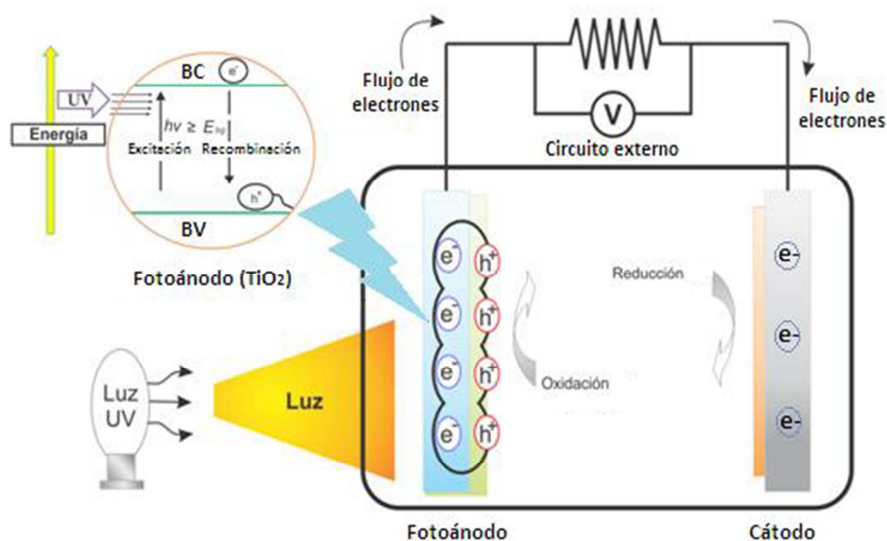


La fotoelectrocatalisis ha mostrado en diferentes estudios efectos promisorios en la remoción de contaminantes disueltos en agua, la aplicación de un potencial externo evita la recombinación de los pares electrón-hueco y permite que la oxidación sea más rápida respecto a otros procesos de oxidación **[9]**.

2.2 FOTOELECTROCATÁLISIS

La implementación de técnicas fotoelectrocatalíticas ha sido ampliamente estudiada en la degradación de contaminantes orgánicos **[10]**. La aplicación simultánea de un potencial externo y radiación UV sobre un semiconductor conlleva a la formación de portadores de carga. Los electrones fotogenerados son conducidos por el circuito externo hacia el contraelectrodo para llevar a cabo reacciones de reducción, mientras que los huecos fotogenerados viajan hacia la superficie del semiconductor para llevar a cabo reacciones de oxidación. Por tanto, la fotoelectrocatalisis es una manera eficaz de aumentar la eficiencia fotocatalítica (reducen la recombinación de los portadores de carga) **[5-11]**.

Figura 2. Representación esquemática de un proceso fotoelectrocatalítico.



FUENTE: Adaptado de; LIANOS, P. "Production of electricity and hydrogen by photocatalytic degradation of organic wastes in photoelectrochemical cell. The concept of the photofuelcell: A review of a re-emerging research field", ELSEVIER; J. Hazard Materials, 185, (2001): p.575-590.

En la figura 2. se ilustra el comportamiento de los electrones transferidos al cátodo y los pares hueco-electrón sobre la superficie del semiconductor en una celda fotoelectroquímica cuando hay incidencia de luz.

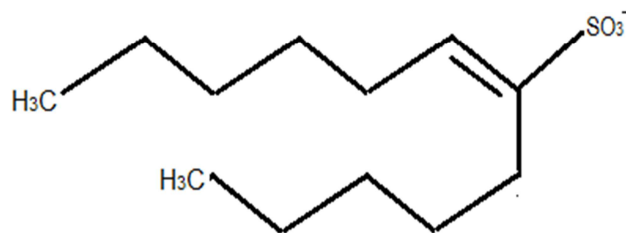
2.3 AGUA DE PRODUCCIÓN

En el proceso de extracción del petróleo, el agua de producción contiene sólidos suspendidos disueltos, compuestos insolubles, contenido bacteriano, cationes (metales), aniones (cloruros, carbonatos, sulfatos), hidrocarburos y fenoles. Gran parte de esta agua es inyectada nuevamente al pozo con aditivos como surfactantes y polímeros para mejorar la extracción del petróleo mediante la implementación de métodos de recobro químico terciario [12-13]. El fin de estos

aditivos es reducir la tensión superficial petróleo/agua para hacer más eficiente la extracción.

El tensioactivo aniónico en el presente trabajo es el surfactante enordet O242, que se caracteriza por ser un sulfonato de olefina interna el cual se disocia en un anión anfífilo y un catión metálico. Su estructura se forma por cadenas de hidrocarburos alifáticos (C₂₀-C₂₄) unido al grupo carboxilo, sulfato (ver Figura 3). La propiedad más importante es su capacidad de adsorberse en interfases líquido-líquido y líquido-sólido. Sin embargo, si se cambian las energías de interacción entre dichas fases se pueden producir tensiones interfaciales extremadamente bajas [6].

Figura 3. Representación de cadena de carbonos: sulfonato de olefina interna.



FUENTE: Salayer J. Y., "Surfactantes tipos y usos Mérida Venezuela" *Cuaderno FIRP 300 A* vol.2 No.2 (2002), p. (2-49).

3 METODOLOGÍA

3.1 PREPARACIÓN DE LOS ELECTRODOS

3.1.1 Fotoánodo.

Se empleó como fotoánodo una malla de acero inoxidable AISI 304 recubierta con una película de TiO₂, preparada por el método sol-gel empleando la técnica dip-coating. Antes de soportar la película fue necesario realizar un pretratamiento a la malla implementando la técnica de Sandblasting (pulimiento con chorro de arena) con el fin de modificar las propiedades físicas del material, especialmente la rugosidad. Con esta técnica se puede aumentar el área superficial expuesta de los sustratos y generar una mayor adherencia del recubrimiento [5,13]. Posteriormente, las mallas fueron lavadas en un baño ultrasónico con acetona y luego con alcohol durante 20 min con el fin de remover impurezas presentes en la superficie.

Para la preparación del sol se tuvieron en cuenta estudios previos realizados por el grupo de investigación (GIMBA y CICAT) [14,15]. El tratamiento del sol-gel para el recubrimiento de las mallas que servirán como fotoánodos se llevó a cabo siguiendo la metodología reportada en la literatura [16].

Etapas 1: Premezclado de 15 ml butanol y 1,5 ml Acetil-Acetona (AcAc).

Etapas 2: Adición de 3.288 ml de Butóxido de Titanio (precursor).

Etapas 3: Agitación durante un lapso de tiempo 60 min.

Etapas 4: Maduración la solución en ausencia de luz (8 días; tiempo establecido en referencias de investigaciones por grupo de investigación GIMBA).

Una vez preparado el sol, se procedió a realizar el recubrimiento de las películas mediante la técnica dip-coating, la cual consiste en la inmersión de las mallas con

el fin de crear sobre las mallas de acero inoxidable AISI 304 películas fotocatalizadoras que produzcan fotocorriente en la celda fotoelectroquímica[13]. Los parámetros empleados fueron una velocidad de inmersión-extracción de 3 cm/min con un tiempo de inmersión de 1 min. Seguidamente, las mallas soportadas con el sol se secaron a temperatura ambiente (25°C) durante 25 min. Posteriormente se llevaron a un horno a una temperatura de 100°C durante 25 min y se dejaron enfriar hasta temperatura ambiente para así nuevamente repetir el recubrimiento por segunda vez.

Finalmente las mallas soportadas con el sol fueron llevadas a la mufla teniendo en cuenta las siguientes etapas en estudios anteriores [16]:

Etapas 1: Aumento de temperatura a 110°C con velocidad de 3°C/min.

Etapas 2: Sostenimiento de temperatura durante 1 h.

Etapas 3: Aumento de temperatura a 400°C con velocidad de 3°C/min.

Etapas 4: Sostenimiento de temperatura durante 1 h.

Etapas 5: Disminución de temperatura a 25°C.

3.1.2 Cátodo. Se empleó como cátodo una malla de acero inoxidable AISI 304 sin recubrimiento de TiO₂, la cual tuvo un tratamiento de lavado en un baño ultrasónico con acetona y con alcohol durante 20 min con el fin de remover impurezas presentes en la superficie. Después se les realizó un tratamiento de electrodeposición de níquel debido a que el elemento presenta propiedades como: resistencia al desgaste y abrasión, anticorrosivo, ductilidad, lubricación, propiedades eléctricas, permite la formación y desprendimiento de hidrógeno gaseoso [17].

3.2 SOLUCIÓN MODELO (AGUA DE PRODUCCIÓN).

Se elaboró una solución sintética de agua de producción, los reactivos y sus respectivas concentraciones fueron suministrados por el Instituto Colombiano del

Petróleo (ICP), con el fin de estudiar la remoción del surfactante aniónico enordet O242. Cabe resaltar que la solución modelo a estudiar presenta una concentración de 60 ppm de surfactante.

La solución modelo se preparó empleando reactivos de grado analítico y agua desionizada. Los reactivos empleados y sus respectivas concentraciones se muestran en la Tabla 2.

TABLA 2. Composición de solución modelo (agua de producción).

Reactivo	Concentración (g/l)
Na_2SO_4	1.24
NaCl	6.49
KCl	0.13
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.4252
$\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1.387
Enordet O242	0.06

FUENTE: Información suministrada por el Instituto Colombiano de Petróleos (ICP).

3.3 ESTUDIO DE MICROELECTRÓLISIS

Los experimentos de microelectrólisis se realizaron empleando un Potenciostato-Galvanostato Gamry 600 en una celda convencional de tres electrodos.

3.3.1 Fotoánodo. Se realizaron pruebas de voltamperometría lineal empezando desde el potencial de circuito abierto (OCP) en un tiempo de 3600 s hasta un potencial de estudio de 1,5 V vs SCE a una velocidad de barrido de 10 mV/s. Esta prueba se realizó con el fin de determinar el intervalo de potencial dónde ocurren las reacciones redox, es decir, el intervalo de potencial en cual se puede oxidar la especie surfactante (tensioactivo aniónico enordet O242).

El electrodo de trabajo empleado para dicho estudio fue una malla de acero inoxidable AISI 304 recubierta con una película de TiO_2 con un área geométrica de $0,816 \text{ cm}^2$ 1 rombo (Anexo 3). El contraelectrodo empleado fue una barra de grafito de $6,15 \times 102 \text{ mm}$ (Alfa Aesar, 99,9995%) y finalmente el electrodo de referencia empleado fue un electrodo de calomel saturado (SCE).

Los experimentos se realizaron en ausencia y en presencia de luz artificial; para ello fue necesario el uso de una lámpara de halogenuros metálicos de doble terminal y doble envoltura de 150 W con filtro de luz UV (Philips MHN-TD 150W/842 Rx7s).

Seguidamente, se realizaron pruebas de cronoamperometría aplicando una serie de pulsos de potencial, partiendo desde el potencial de circuito abierto (OCP) hasta un potencial comprendido en el intervalo entre 0,5 y 1,45 V vs SCE (determinado en la prueba de voltamperometría lineal) durante 5 segundos en presencia de luz artificial. A partir de los cronoamperogramas obtenidos se construyeron curvas de corriente muestreada contra potencial a un tiempo de muestreo de 2,64 segundos. Esta prueba se realizó con el fin de determinar las condiciones operacionales anódicas para garantizar la degradación del surfactante enordet O242 en agua de producción sintética.

Finalmente, se realizaron pruebas de voltamperometría cíclica (3 ciclos) partiendo desde el OCP hacia potenciales positivos de 1,6 V vs SCE y luego invirtiendo la dirección del barrido a valores negativos -1,4 V vs SCE. Esta prueba se realizó con el fin de analizar si existe un comportamiento de pasivación en la superficie del fotoánodo por adherencia del surfactante en la superficie del electrodo.

El volumen de solución modelo empleado fue 60 mL, el cual fue burbujeado con N₂ durante 20 min antes de cada experimento con el fin de eliminar el oxígeno disuelto y mantener una atmósfera inerte.

3.3.2 Cátodo. Se realizaron pruebas de voltamperometría lineal empezando desde el potencial de circuito abierto (OCP) en un tiempo de 3600 s hasta un potencial de estudio de -1,6 V vs SCE a una velocidad de barrido de 10 mV/s. Esta prueba se realizó con el fin de determinar el intervalo de potencial donde ocurre la formación y desprendimiento de hidrógeno.

El electrodo de trabajo empleado para dicho estudio fue una malla de acero inoxidable AISI 304 con electrodeposición de níquel proporcionada por la empresa Niquelados Moreno S.A, con un área geométrica de 0,816 cm² (1 rombo)(Anexo 3). El contraelectrodo empleado fue una barra de grafito de 6,15 × 102 mm (Alfa Aesar, 99,9995%) y finalmente el electrodo de referencia empleado fue un electrodo de calomel saturado (SCE).

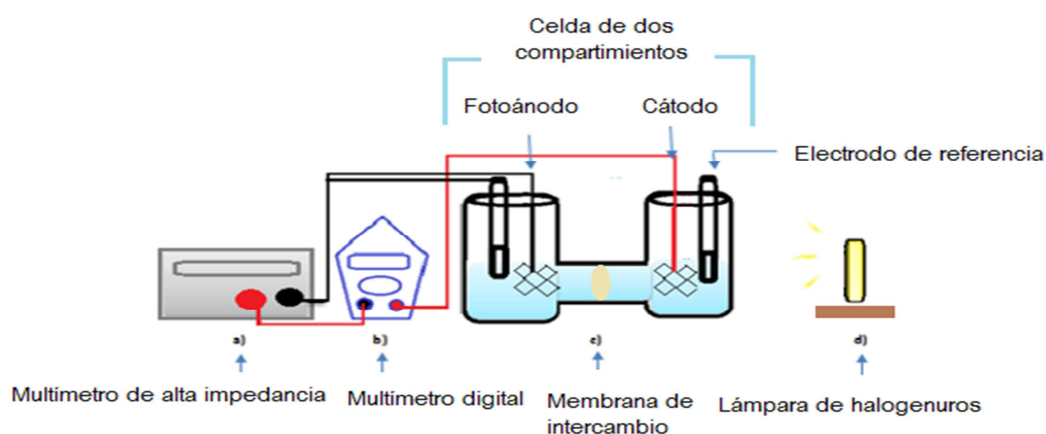
3.4 EVALUACIÓN PARA LA DEGRADACIÓN DEL SURFACTANTE ANIÓNICO ENORDET O242

Para evaluar la degradación del surfactante aniónico enordet O242 fue necesario emplear una celda de dos compartimientos con capacidad de 40 mL en cada uno. Se empleó una fuente de poder Agilent E3620A quien suministró el potencial de celda requerido en el proceso, un multímetro digital Amprobe 30XR-A para monitorear la corriente de celda y un multímetro de alta impedancia equipado con un electrodo de tierra flotante Agilent 34410A utilizando como electrodo de referencia un electrodo de calomel saturado para censar los potenciales anódicos y catódicos obtenidos experimentalmente en las pruebas de microelectrólisis. Los experimentos se realizaron en presencia de luz artificial para ello fue necesario el

uso de una lámpara de halogenuros metálicos de doble terminal y doble envoltura de 150 W con filtro de luz UV (Philips MHN-TD 150W/842 Rx7s).

Cabe resaltar que la reacción se llevó a cabo empleando la solución modelo de agua de producción Tabla 2 durante 90 minutos y utilizando las respectivas áreas anódicas (2 rombos) y catódicas (1 rombo) en cada compartimiento y separados por una membrana de intercambio iónico Ionac MA-7500. La representación gráfica del experimento realizado para la degradación del surfactante aniónico se muestra en la Figura 4.

Figura. 4 Diseño y montaje final de la celda para evaluar la degradación del surfactante aniónico enordet O242.



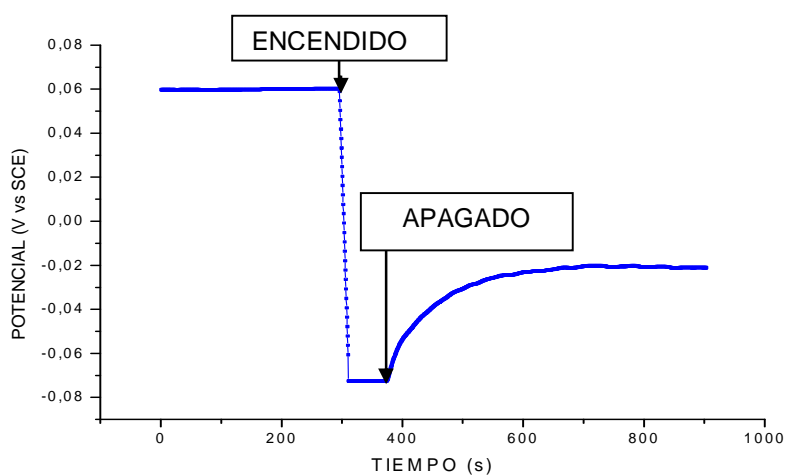
Para medir la degradación del surfactante enordet O242 se recolectaron muestras (volumen de 2 mL) cada 30 minutos en el compartimiento anódico. Se realizó una curva de calibración con patrones de 0,4, 0,8, 1,2, 1,6 y 2,0 ppm y se empleó un espectrofotómetro UV-Vis (Genesys 10s UV-Vis) a una longitud de onda de 652 nm (Anexo 1).

4 RESULTADOS

4.1 ESTUDIO DE LA FOTOACTIVIDAD DE LA PELÍCULA SEMICONDUCTORA TiO_2

La fotoactividad de la película semiconductor recubierta con TiO_2 se realizó mediante la prueba de potencial a circuito abierto (OCP) con iluminación y sin iluminación. El comportamiento de una malla de acero inoxidable AISI 304 recubierta con TiO_2 en ausencia y presencia de luz se muestra en la Figura 5.

Figura. 5 Evolución del OCP de una malla de acero inoxidable AISI 304 recubierta con una película de TiO_2 , en presencia y ausencia de luz.



FUENTE: Autores

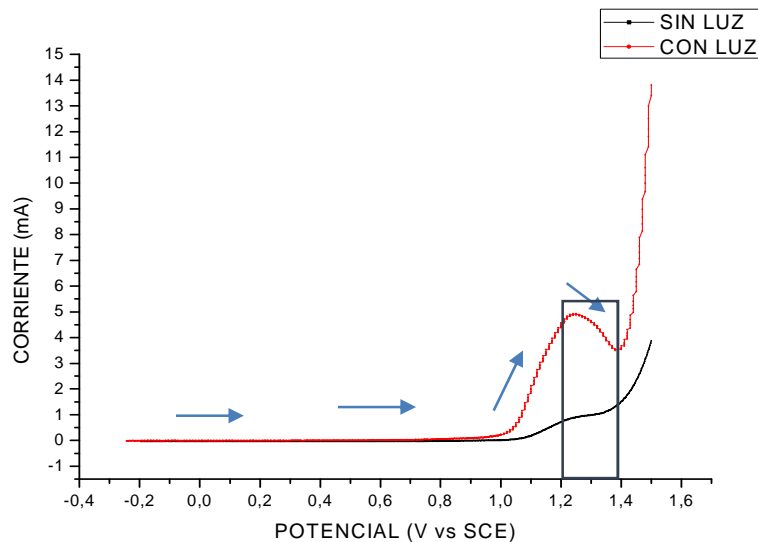
Se puede apreciar que al iluminar la película semiconductor el sistema tiende hacia valores negativos de potencial debido a la generación de portadores de carga (par electrón-hueco) en la interface. Seguidamente se observa una estabilidad del potencial en un lapso de 70 segundos y posteriormente al apagar la lámpara el sistema tiende a regresar a su posición inicial. Sin embargo, no lo

alcanza debido a que las condiciones energéticas en la interface han cambiado en la malla de acero inoxidable AISI 304. [18]

4.2 ESTUDIO DE MICROELECTRÓLISIS

4.2.1 Fotoánodo. Para obtener el intervalo de potencial donde ocurre la oxidación de la especie surfactante aniónico enordet O242 fue necesario desarrollar las pruebas en ausencia y presencia de luz. Los voltamperogramas característicos de una malla de acero inoxidable AISI 304 recubierta con TiO_2 en agua de producción sintética se muestran en la Figura 6.

Figura. 6 Voltamperogramas lineales de una malla de acero inoxidable AISI 304 recubierta con TiO_2 para estudiar el intervalo de potencial de oxidación del surfactante enordet O242 en agua de producción.



FUENTE: Autores

Se observa que en presencia de luz se alcanzan corrientes mayores que en ausencia de luz. La corriente comienza a incrementarse en potenciales próximos a

0,9 V vs SCE y continua aumentando a medida que el potencial se hace más positivo hasta encontrar un pico característico atribuido a la oxidación del surfactante aniónico enordet O242 en 1,25 V vs SCE. Se calculó una relación de corriente en presencia y ausencia de luz de 3,30 garantizando la fotoactividad en las películas de acero inoxidable AISI 304. (Ver ecuación Ec.1)

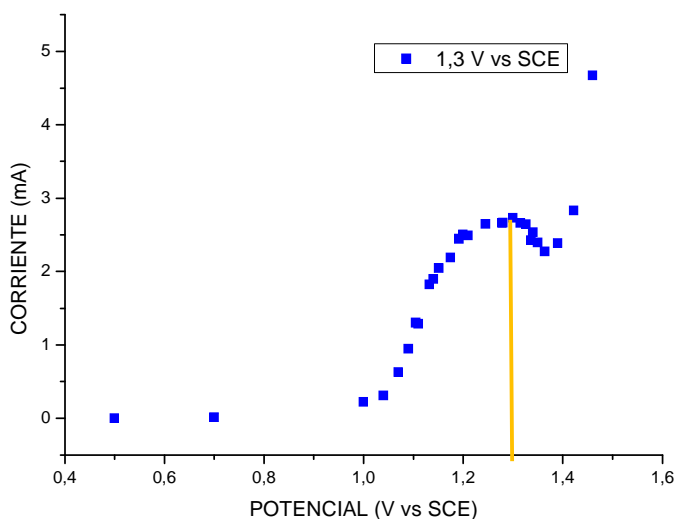
$$\textit{Relación de corriente} = \frac{4,92}{1,49} = 3.30 \quad (\text{Ec.1})$$

A potenciales mayores de 1,4 V vs SCE se le asocia con la evolución del medio. Cabe destacar que el pico característico es más notorio en presencia de luz debido a la formación de pares electrón-hueco en la superficie del semiconductor, haciendo evidente un aumento de la fotocorriente generada [19].

Finalmente, estos resultados permitieron seleccionar un intervalo de potencial entre 1,2 y 1,3 V vs SCE para estudiar la oxidación de la especie surfactante aniónico enordet O242.

4.2.2 Curvas de corriente muestreada contra potencial. Las curvas de corriente muestreada contra potencial que determinan las condiciones operacionales anódicas para garantizar la degradación del surfactante enordet O242 en agua de producción sintética se ilustra en la Figura 7. Los cronoamperogramas que permitieron la construcción de estas curvas se muestran en el Anexo B.

Figura. 7. Curvas de corriente muestreada contra potencial de una malla de acero inoxidable AISI 304 recubierta con TiO_2 a un tiempo de muestreo de 2,64 segundos.



FUENTE: Autores

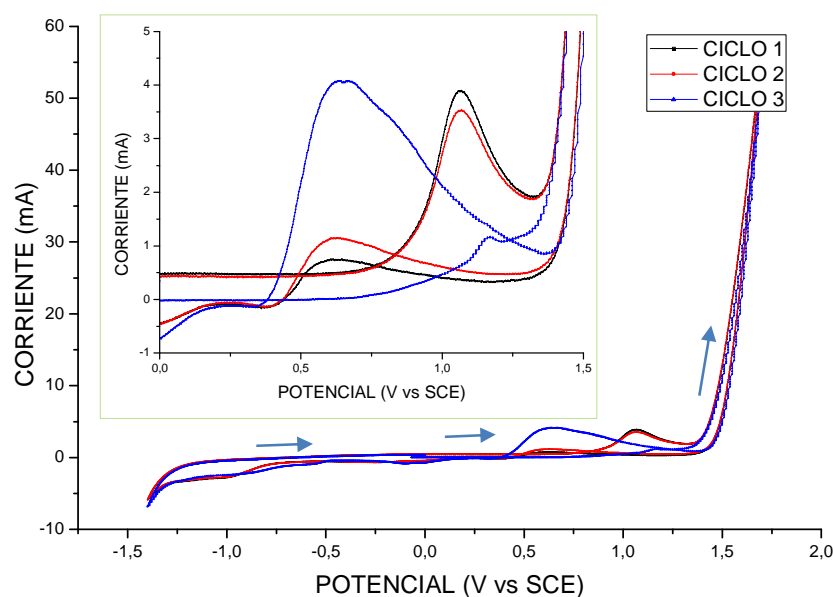
En la gráfica se puede observar un incremento de la corriente hasta encontrar un intervalo de potencial entre 1,2 y 1,3 V vs SCE atribuido a la oxidación del surfactante aniónico enordet O242, resultados similares se obtuvieron en los voltamperogramas lineales (ver Figura 6).

A partir de estos resultados se puede establecer que la condición operacional anódica para llevar a cabo la degradación del surfactante aniónico enordet O242 es: potencial anódico de 1,3 V vs SCE.

4.2.3 Curvas de voltamperometría cíclica para el fotoánodo (cv). Se elaboraron pruebas de voltamperometría cíclica (3 ciclos), para determinar el comportamiento de la película y los fenómenos asociados al electrodo (fotoánodo).

El surfactante aniónico Enordet O242 se oxida en un intervalo de potencial de (0,9 V vs SCE a 1,4 V vs SCE), la solución se nitrogenó y se agitó por un periodo de tiempo de 20 min, el barrido empezó desde su OCP hasta valores de 1,7 V vs SCE y luego se cambió el sentido del barrido hasta valores de -1,5 V vs SCE. El voltamperograma característico de la CV se muestra en la Figura 8.

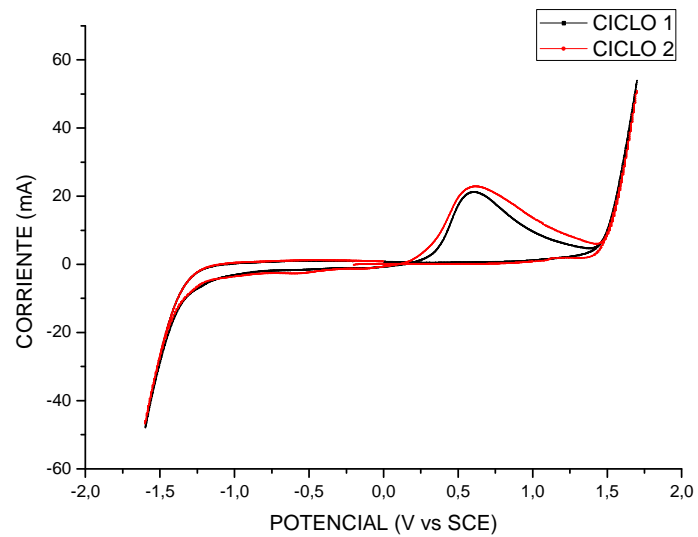
Figura. 8 Voltamperometría cíclica para la oxidación del surfactante enordet O242 recubiertas con películas de TiO₂ y técnica sandblasting.



FUENTE: Autores

En la Figura 9 se observa la formación de un pico de oxidación (a) en el intervalo de potencial 0,5 V vs SCE a 0,7 V vs SCE, cuando se cambia la dirección de barrido a valores negativos; se asume que este pico de potencial es asociado a la oxidación de elementos presentes en la malla de acero inoxidable AISI 304 [21,22], que compiten con la oxidación del surfactante enordet O242.

Figura. 9 Voltamperograma cíclico para la oxidación de elementos en la malla de acero inoxidable AISI 304 con sandblasting y sin recubrimiento de TiO₂ (2 ciclos).

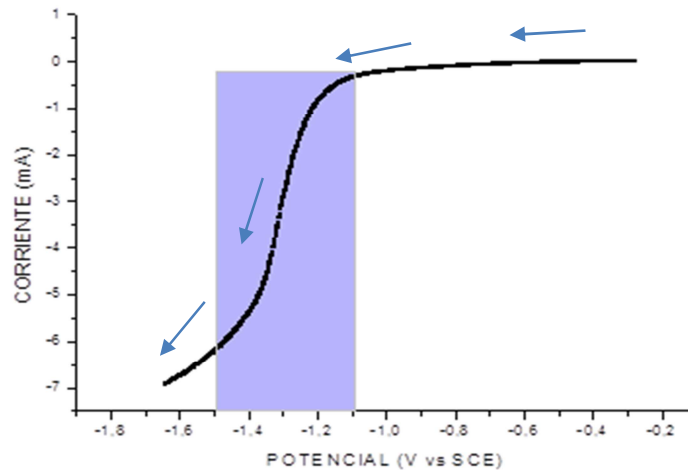


FUENTE: Autores

En la curva se ilustra el intervalo de potencial 0,5 V vs SCE a 0,9 V vs SCE, el cual es asociado a la oxidación de elementos presentes en la malla de acero inoxidable AISI 304.

4.2.4 Cátodo. El voltamperograma característico de una malla de acero inoxidable AISI 304 con electrodeposición de níquel se muestra en la Figura 10.

Figura. 10 Voltamperograma lineal de una malla de acero inoxidable AISI 304 con electrodeposición de níquel para estudiar el intervalo de potencial donde ocurre la formación y desprendimiento de hidrógeno en agua de producción.



FUENTE: Autores

En la Figura 11 se puede evidenciar que la reacción catódica no está limitada por la transferencia de masa (el agua que es la especie que se reduce siempre está disponible en el cátodo) a diferencia de la reacción anódica (el surfactante enordet O242 que es la especie que se oxida debe migrar a la superficie del ánodo). Por ende, el aumento negativo de la corriente a partir de -1,1 V vs SCE se asocia con la evolución del medio.

Estos resultados permitieron establecer un intervalo de potencial entre -1,1 V vs SCE hasta -1,5 V vs SCE para estudiar la formación y desprendimiento de hidrógeno. Sin embargo, teniendo en cuenta que a mayores potenciales mayor será la producción de hidrógeno y también los costos energéticos, se decidió seleccionar un potencial catódico de -1,4 V vs SCE para continuar con los estudios de degradación del surfactante aniónico enordet O242.

4.3 DEGRADACIÓN DEL SURFACTANTE ENORDET O242

Con el fin de llevar a cabo de manera simultánea la degradación de enordet O242 y la producción de hidrogeno en la celda de dos compartimientos, se debe imponer un potencial de celda desde la fuente que garantice una corriente de celda fija para los dos electrodos. Para ello se tiene en cuenta la siguiente relación:

$$I_{Cátodo} = I_{Ánodo} \quad (E.2)$$

Para satisfacer este requerimiento es necesario determinar una relación adecuada de áreas entre el fotoánodo y cátodo. Con este fin se hace uso de la definición de densidad de corriente (ver Ecuación E.3.), relacionando las densidades de corriente anódica y catódica con sus respectivas áreas geométricas (ver Ecuación E.4).

$$J = \frac{I [mA]}{A [cm^2]} \quad (E.3)$$

$$\frac{A_{Cátodo}}{A_{ánodo}} = \frac{J_{ánodo}}{J_{Cátodo}} \quad (E.4)$$

Donde J representa la densidad de corriente en $[mA.cm^2]$, I está relacionada con la corriente en $[mA]$ y A es el área de los electrodos en $[cm^2]$.

$$\frac{A_{Catodo}}{A_{Anodo}} = \frac{3,30}{1,67} \quad (E.5)$$

Reemplazando las densidades de corriente se obtiene que el área del cátodo deba ser la mitad de veces que el área del ánodo.

Se halló el área geométrica (A_g) de la malla de acero inoxidable AISI 304 (ver Anexo C), y el valor obtenido es $0,816 \text{ cm}^2$ (Ver ecuación E.6):

$$A_g = A_{\text{cátodo}} = A_{\text{ánodo}} \quad (\text{E.6})$$

Las condiciones operacionales anódicas y catódicas determinadas experimentalmente para garantizar la degradación del surfactante enordet O242 en agua de producción sintética se muestran en la Tabla 3.

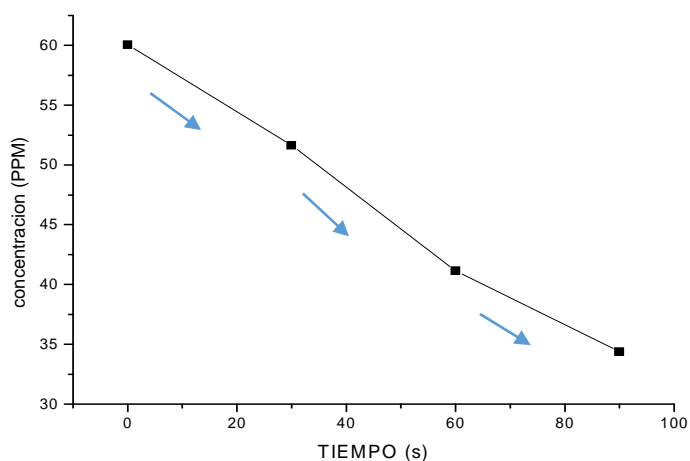
Tabla 3. Parámetros operacionales del fotoánodo y cátodo para llevar a cabo la oxidación del surfactante enordet O242.

ELECTRODO	POTENCIAL (V vs SCE)	ÁREA GEOMETRICA (cm^2)	DENSIDAD DE CORRIENTE (mA/cm^2)	Nº DE ROMBOS	POTENCIAL DE CELDA (V)
Fotoánodo	1,3	0,816	1,67	2	2,7
Cátodo	-1,4		-3,30	1	

Para el compartimiento anódico se estableció un área de operación de $0,816 \text{ cm}^2$ que representan 2 rombos y para el compartimiento catódico se estableció un área de operación de $0,816 \text{ cm}^2$ que representan 1 rombo. De esta manera se garantizó una corriente de celda de $2,73 \text{ mA}$ al imponer un potencial de celda desde la fuente de $-2,7 \text{ V}$.

Para evaluar la degradación del surfactante ENORDET O242 en agua de producción sintética fue necesario emplear una celda de dos compartimientos separados por una membrana de intercambio iónico Ionac MA-7500 y así aumentar la eficiencia de remoción. La variación de la concentración del surfactante enordet O242 durante 90 minutos de reacción fotoelectroquímica se muestra en la Figura 11.

Figura. 11 Variación de la concentración del surfactante enordet O242 en agua de producción.



FUENTE: Autores

Se evidenció una disminución lenta en la concentración del surfactante enordet O242 con el tiempo, en los primeros 30 minutos de reacción tan solo se disminuye la concentración en 9 ppm. Seguidamente hay una rápida disminución del surfactante hasta degradar más del doble (20ppm), finalmente se logra un agotamiento lento de la especie electroactiva (enordet O242) en la superficie del electrodo ocasionando una degradación del 42,75% (35 ppm) al cabo de 90 minutos. (Anexo A)

5 CONCLUSIONES

- En los estudios se determinó que las películas de TiO_2 presentaron un comportamiento fotoactivo; la relación de corriente con incidencia de luz UV es 3,3 veces mayor que en ausencia de luz UV.
- Se determinaron los potenciales de degradación del surfactante enordet O242; estos se encuentran en un intervalo de potencial catódico de -1,4 V vs SCE y un potencial anódico de 1,3 V vs SCE.
- Con los parámetros calculados se determinó un porcentaje de degradación 42,75% del surfactante enordet O242. Adicionalmente, se observó producción de hidrógeno en el cátodo a potenciales mayores a -1 V vs SCE.
- Las condiciones para la degradación del surfactante enordet O242 son relación de áreas fotoánodo/cátodo de 2 a 1 (rombos), asociadas a una corriente de celda de 2,73 mA.

6 RECOMENDACIONES

- Los resultados expuestos en la voltamperometría cíclica y en el estudio de fotoactividad para el fotoánodo muestran una oxidación de elementos presentes en las mallas de acero inoxidable AISI 304; se sugiere utilizar sustratos de titanio para los electrodos.
- Elaborar mediciones por medio de cromatografía de gases (GC, Gas Chromatographic) con el fin de cuantificar el hidrogeno generado en el compartimiento catódico; ya que es un subproducto de un alto valor energético en el proceso de oxidación.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ROJAS GONZALES H. H., MOROYOQUI GORTARES P., FERNANDEZ MONDACA I., Cortes Balderas J. J. "Influencia de los surfactantes en la remediación de suelos contaminados con hidrocarburos". *Revista Facultad de Ciencias Básicas* 7. No.1 (2011), p. 94-115.
- [2] Unidad de comunicaciones Corporativas de Ecopetrol S.A. Recobro mejorado: Ecopetrol va por el petróleo difícil. En: Revista e⁺ [en línea]. Edición 4 (julio-septiembre de 2014). Disponible en: <<http://www.ecopetrol.com.co/especiales/revistae-4/48.html>> [citado en 14 de enero de 2015]
- [3] Shell Chemicals. Surfactantes ENORDET para recuperación mejorada de petróleo. Abril de 2013. [Online] http://s08.static-shell.com/content/dam/shellnew/local/business/chemicals/downloads/pdf/productsservices/ourproducts/Shell_ENORDET_808593_DS_Surfactants_Brochure_Spanish.pdf
- [4] LIANOS P., "Production of electricity and hydrogen by photocatalytic degradation of organic wastes in photoelectrochemical cell. The concept of the photofuel cell: A review of a re-emerging research field". *Hazard Materials*, no.185 (2001), p. 575-590.
- [5] HOYOS R. Aguas de producción de Castilla: De residuo a recurso. En: Carta petrolera [en línea]. No 124 octubre-diciembre de 2010 <<http://www.ecopetrol.com.co/especiales/cartapetrolera124/produccion.htm>> [citado en 14 de enero de 2015].

- [6] FERRAZA E.R.A., Oliveiraa G.A.R., Grandoa M.D., Lizierb T.M. ,Zanonib M.V.B., Oliveiraa D.P."Photoelectrocatalysis based on Ti / TiO₂ nanotubes removes toxic properties of the azo dye disperse red 1, disperse red 13, disperse orange 1 and aqueous samples chloride". *Environmental Management*, Vol.124. no.033(2013), p. 108-114.
- [7] FORERO J. E., ORITZ, O P., RIOS F., Aplicación de procesos de oxidación avanzada como tratamiento de fenol en aguas residuales industriales de refinería. En: CT&F ciencia, tecnología y futuro [en línea]. Vol 3, No 1(2005), p. 97-109.
- [8] ZHOU L., TAN X., ZHAO L., Y SUN M., "Photocatalytic oxidation of NO_x over visible-light-responsive nitrogen-doped TiO₂", *Journal of Chemical and Engineering*, vol. 24,No.6 (2007), p. 1017-1021
- [9] WUPING K., BO WANG, HONGZHU MA, LIN GU. "Comparative assessment of the efficiency of TiO₂/OTE thin film electrodes fabricated by three deposition methods: Photoelectrochemical degradation of the DBS anionic surfactant". *ELSEVIER, Journal of Hazardous Materials* Vol. 137, no.3 (2006), p. 1263-1882.
- [10] HORST FR., ROLAND J.W.," Stability of fluorinated surfactants in advanced oxidation processes a follow up of degradation products using flow injection–mass spectrometry, liquid chromatography–mass spectrometry and liquid chromatography–multiple stage mass spectrometry" *ELSEVIER, Journal of Chromatography A*, Vol. 55, no.1082 (2005), p.110–119.
- [11] CANDAL R. J., BILMES S. A.,BLESA M. A. Semiconductores con actividad fotocatalítica, Capítulo 4, M.A. Blesa (ed.), Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo (CYTED). Digital Grafic, La Plata, Argentina. ISBN 987-43-3809-1. p. 51-77. 2001

[12] SALAGER J. L, Surfactantes tipos y usos, CUADERNO FIRP S300-A. Universidad de los Andes. Escuela de Ingeniería Química, Laboratorio de formulación, Interfases, Reología y procesos. Merida, Venezuela. 2005.

[13] VIANA DE J., Asociación regional de empresas de petróleo y gas natural en Latinoamérica y el caribe, Disposición y tratamiento del agua producida (2007). http://www.oilproduction.net/files/tratamiento_de_aguas_producidas.pdf

[14] JARAMILLO GUTIERREZ 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 (tesis de maestría). Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.

[15] LIZCANO CARREÑO M.I.(2013), Oxidación fotoelectrocatalítica de fenol en solución acuosa usando fotoánodos de TiO_2/N /grafeno soportadas en acero inoxidable (tesis de maestría). Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Santander.

[16] BARATI N., MA FAGHIHI SANI ,H. GHASEMI B, Z. SADEGHIAN C ,SMM MIRHOSEINI UN "Preparation of uniform TiO_2 nanostructure film on 316L stainless steel by sol-gel dip coating". *ELSEVIER, Surface Science Applied*. Volumen 255, no. 20 (2009), p. 8309-8.714.

[17] JLASSI. M, STA. I, HAJJI. M, EZZAOUIA. H, "Optical and electrical properties of nickel oxide thin films synthesized by sol-gel spin coating". *Elsevier Materials Science in Semiconductor Processing*, v 21, no. 018 (2014): p. 7-13.

- [18] DEB NATH, N. C. LEE. H.J, CHOI. W.Y, LEE.J.J. "Electrochemical approach to enhance the open-circuit voltage (V_{oc}) of dye-sensitized solar cells (DSSCs)". Elsevier *Electrochimica acta*, v 109, no 38 (2013): p. 39-45. BONTEMPELLI G., TONIOLO R., " Encyclopedia of Electrochemical Power Sources" , Measurement method I, Electrochemical: Linear Sweep and Cyclic Voltammetry Jürgen Garche, vol.4, no.123 (2010).p. 12-30.
- [19] XIE. J.B, LI. X. Z. "*Interactive oxidation of photoelectrocatalysis and electro-Fenton for azo dye degradation using TiO_2 -Ti mesh and reticulated vitreous carbon electrodes*". Elsevier *Materials Chemistry and Physics*, v 95, no 067 (2006): p. 39-50.
- [20] PIMENTEL. Marcio, OTURAN. Nihal, DEZOOTTI, Marcia, OTURA. Mehmet. "Phenol degradation by advanced electrochemical oxidation process electro-Fenton using a carbon felt cathode". Elsevier *Applied Catalysis B: Environmental*, v 83, no 072 (2008): p. 140-149.
- [21] JURADO E., FERNÁNDEZ-SERRANO M., NÚÑEZ-OLEA J., LUZÓN G., LECHUGA M. " Simplified spectrophotometric method using methylene blue for determining anionic surfactants: Applications to the study of primary biodegradation in aerobic screening tests", *Chemosphere* , Vol. 65, no.2 (2006) , p. 278-285

BIBLIOGRAFÍA

BARATI N., MA FAGHIHI SANI ,H. GHASEMI B, Z. SADEGHIAN C ,SMM MIRHOSEINI UN “Preparation of uniform TiO₂ nanostructure film on 316L stainless steel by sol–gel dip coating”.ELSEVIER, Surface Science Aplied. Volumen 255, no. 20 (2009), p. 8309-8.714.

CANDAL R. J., BILMES S. A.,BLESA M. A. Semiconductores con actividad fotocatalitica, Capítulo 4, M.A. Blesa (ed.), Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo (CYTED). Digital Grafic, La Plata, Argentina. ISBN 987-43-3809-1. p. 51-77. 2001

DEB NATH, N. C. LEE. H.J, CHOI. W.Y, LEE.J.J. “Electrochemical approach to enhance the open-circuit voltage (Voc) of dye-sensitized solar cells (DSSCs)”. Elsevier Electrochimica acta, v 109, no 38 (2013): p. 39-45.BONTEMPELLI G., TONIOLO R., “ Encyclopedia of Electrochemical Power Sources” , Measurement method I, Electrochemical: Linear Sweep and Cyclic VoltammetryJürgen Garcke, vol.4, no.123 (2010).p. 12-30.

FERRAZA E.R.A., Oliveiraa G.A.R., Grandoa M.D., Lizierb T.M. ,Zanonib M.V.B., Oliveiraa D.P.”Photoelectrocatalysis based on Ti / TiO₂ nanotubes removes toxic properties of the azo dye disperse red 1, disperse red 13, disperse orange 1 and aqueous samples chloride”. Environmental Management, Vol.124. no.033(2013), p. 108-114.

FORERO J. E., ORITZ, O P., RIOS F., Aplicación de procesos de oxidación avanzada como tratamiento de fenol en aguas residuales industriales de refinería. En: CT&F ciencia, tecnología y futuro [en línea]. Vol 3, No 1(2005), p. 97-109.

HORST FR., ROLAND J.W.," Stability of fluorinated surfactants in advanced oxidation processes a follow up of degradation products using flow injection–mass spectrometry, liquid chromatography–mass spectrometry and liquid chromatography–multiple stage mass spectrometry" ELSEVIER, Journal of Chromatography A, Vol. 55, no.1082 (2005), p.110–119.

HOYOS R. Aguas de producción de Castilla: De residuo a recurso. En: Carta petrolera [en línea]. No 124 octubre-diciembre de 2010 <<http://www.ecopetrol.com.co/especiales/cartapetrolera124/produccion.htm>> [citado en 14 de enero de 2015].

JARAMILLO GUTIERREZ 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 (tesis de maestría). Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.

JURADO E., FERNÁNDEZ-SERRANO M., NÚÑEZ-OLEA J., LUZÓN G., LECHUGA M. "Simplified spectrophotometric method using methylene blue for determining anionic surfactants: Applications to the study of primary biodegradation in aerobic screening tests", Chemosphere , Vol. 65, no.2 (2006) , p. 278-285.

JLASSI. M, STA. I, HAJJI. M, EZZAOUIA. H, "Optical and electrical properties of nickel oxide thin films synthesized by sol–gel spin coating". Elsevier Materials Science in Semiconductor Processing, v 21, no. 018 (2014): p. 7-13.

LIZCANO CARREÑO M.I.(2013),Oxidación fotoelectrocatalítica de fenol en solución acuosa usando fotoánodos de TiO_2/N /grafeno soportadas en acero inoxidable (tesis de maestría). Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Santander.

LIANOS P., "Production of electricity and hydrogen by photocatalytic degradation of organic wastes in photoelectrochemical cell. The concept of the photofuel cell: A review of a re-emerging research field". Hazard Materials, no.185 (2001), p. 575-590.

PIMENTEL. Marcio, OTURAN. Nihal, DEZOTTI, Marcia, OTURA. Mehmet. "Phenol degradation by advanced electrochemical oxidation process electro-Fenton using a carbon felt cathode". Elsevier Applied Catalysis B: Environmental, v 83, no 072 (2008): p. 140-149.

ROJAS GONZALES H. H., MOROYOQUI GORTARES P., FERNANDEZ MONDACA I., Cortes Balderas J. J. "Influencia de los surfactantes en la remediación de suelos contaminados con hidrocarburos". Revista Facultad de Ciencias Básicas 7. No.1 (2011), p. 94-115.

SALAGER J. L, Surfactantes tipos y usos, CUADERNO FIRP S300-A. Universidad de los Andes. Escuela de Ingeniería Química, Laboratorio de formulación, Interfases, Reología y procesos. Merida, Venezuela. 2005.

Shell Chemicals. Surfactantes ENORDET para recuperación mejorada de petróleo. Abril de 2013. [Online] http://s08.static-shell.com/content/dam/shellnew/local/business/chemicals/downloads/pdf/productsservices/ourproducts/Shell_ENORDET_808593_DS_Surfactants_Brochure_Spanish.pdf.

Unidad de comunicaciones Corporativas de Ecopetrol S.A. Recobro mejorado: Ecopetrol va por el petróleo difícil. En: Revista e⁺ [en línea]. Edición 4 (julio-septiembre de 2014). Disponible en: <<http://www.ecopetrol.com.co/especiales/revistae-4/48.html>> [citado en 14 de enero de 2015].

VIANA DE J., Asociación regional de empresas de petróleo y gas natural en Latinoamérica y el caribe, Disposición y tratamiento del agua producida (2007). http://www.oilproduction.net/files/tratamiento_de_aguas_producidas.pdf.

WUPING K., BO WANG, HONGZHU MA, LIN GU. "Comparative assessment of the efficiency of TiO₂/OTE thin film electrodes fabricated by three deposition methods: Photoelectrochemical degradation of the DBS anionic surfactant". ELSEVIER, Journal of Hazardous Materials Vol. 137, no.3 (2006), p. 1263-1882.

XIE. J.B, LI. X. Z. "Interactive oxidation of photoelectrocatalysis and electro-Fenton for azo dye degradation using TiO₂-Ti mesh and reticulated vitreous carbon electrodes". Elsevier Materials Chemistry and Physics, v 95, no 067 (2006): p. 39-50.

ZHOU L., TAN X., ZHAO L., Y SUN M., "Photocatalytic oxidation of NO_x over visible-light-responsive nitrogen-doped TiO₂", Journal of Chemical and Engineering, vol. 24, No.6 (2007), p. 1017-1021.

ANEXOS

ANEXO A. Método para la determinación de la concentración de surfactantes aniónicos en solución acuosa.

Para obtener una concentración determinada del surfactante enordet O242, se determinó mediante el método de azul de metileno; MBAS (Methylene Blue Active Substance) [20].

El método consiste en transferir el catión azul de metileno, de una solución acuosa; (enordet O242) de 2.0 [ppm], 1.2 [ppm], 0.8 [ppm], 0.4 [ppm], hacia un líquido inmiscible con agua (Cloroformo). Formándose un par iónico por el anión del surfactante enordet O242 y el catión del azul de metileno. La concentración del tensioactivo es medido con la intensidad de color que se genera extrayendo muestras de 2 [mL], y son medidas por espectrofotometría a 652 nm [20].

Reactivos

- Solución de fenolftaleína.
- Solución de hidróxido de sodio 1 N.
- Ácido sulfúrico 1 N y 6 N.
- Agua Tipo I.
- Cloroformo.
- Solución de azul de metileno.
- Solución de lavado.

Procedimiento para la realización de la curva de calibración

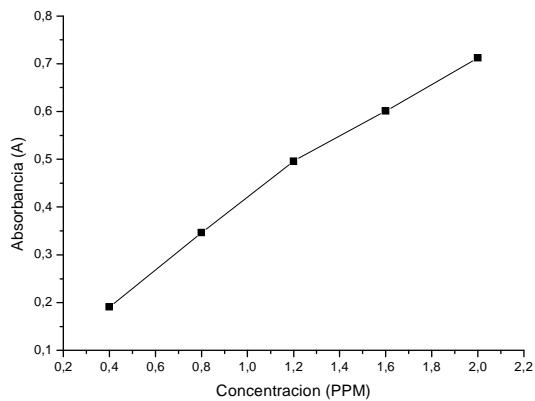
- Preparar 50 mL de solución acuosa (estándares) conteniendo 0,4, 0,8, 1,2, y 2,0 ppm de surfactante aniónico a evaluar.
- A 25 mL de cada estándar adicionar 1 gota de fenolftaleína, 1 a 2 gotas de hidróxido de sodio 1N.
- Adicionar 7 mL de la solución de azul de metileno y 15 mL de cloroformo.
- Agitar durante 30 segundos y dejar separar las fases.
- Extraer la capa superior
- Adicionar al cloroformo, 25 mL de solución de lavado, agitar y separar nuevamente las fases. Extraer el cloroformo.
- Determinar la absorbancia en un espectrofotómetro a 652 nm, seguidamente se elabora una curva patrón de absorbancia vs ppm de enordet O242.
- La ecuación de la recta obtenida a partir de los resultados se ilustra a continuación:

$$y = 0.3243X + 0.0801$$

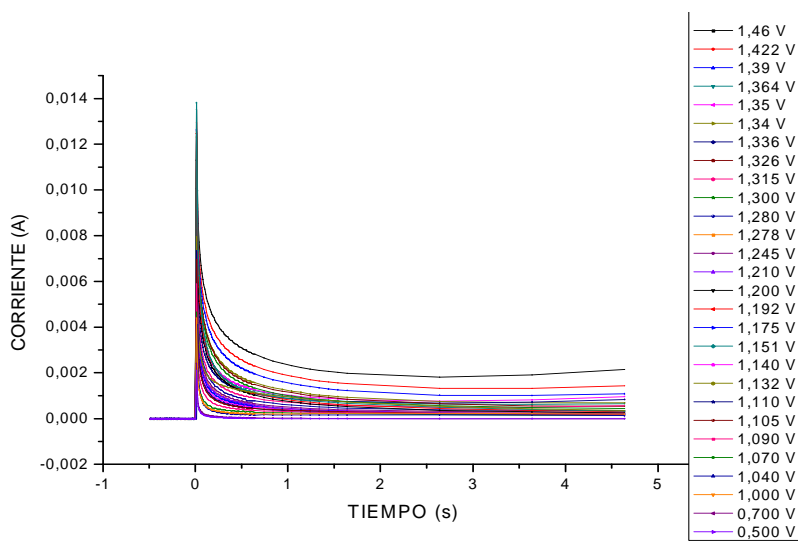
Determinación de la concentración de surfactante aniónico en las muestras

- Tomar 2 mL de enordet O242 y diluirlos en 25 mL de solución.
- Repetir los pasos para la realización de la curva.
- Determinar la absorbancia en un espectrofotómetro a 652 nm, seguidamente se elabora una curva patrón de absorbancia vs ppm de enordet O242.

Curva de calibración para surfactante aniónico

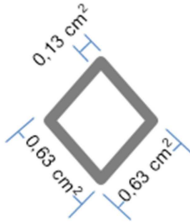


ANEXO B. Cronoamperometría para la oxidación del surfactante Enordet O242 con incidencia de luz UV.



ANEXO C. Área geométrica de 1 rombo para malla de acero inoxidable AISI 304.

- a) Estructura total b) medidas para 1 rombo



$$A = 2\pi r \cdot L1 \quad A = 2\pi r \cdot L2$$

$$A = 2\pi \left(\frac{0,13}{2}\right) (0,63) \quad A = 2\pi \left(\frac{0,13}{2}\right) (0,37)$$

$$A1 = 0,257 \text{ cm}^2 \quad A2 = 0,1511 \text{ cm}^2$$

$$A = (A1 + A2) * 2$$

$$A_{total} = 0,816 \text{ cm}^2$$

Área geométrica total: $0,816 \text{ cm}^2$

ANEXO D. Cálculos para obtención de área anódica y catódica

- a) En los voltamperogramas se obtiene los siguientes datos:

$$J_{Cat} = -3,3011 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2} \quad J_{Anod} = 1,6741 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$$

- b) Mediante la siguiente relación:

$$J_{anod} * A_{anod} = J_{cat} * A_{cat}$$

$$A_{cat} = 0,50713 * A_{anod}$$

- c) El área anódica obtenida utilizando 2 rombos:

$$A_{anod} = 0,816 \text{ cm}^2$$

d) El área catódica es:

$$A_{cat} = 0,4138 \text{ cm}^2$$

e) Área promedio

$$\frac{1 \text{ catodo} * 0,4138 \text{ cm}^2}{0,408 \text{ cm}^2} \approx 1$$

f) El potencial de celda obtenido fue

$$\begin{aligned} E_{celda} &= E_{cat} - E_{anod} \\ &= -1,4 \text{ V} - 1,3 \text{ V} \\ &= -2,7 \text{ V} \end{aligned}$$

g) Corriente obtenida

$$\begin{aligned} I &= 6,69647 \text{ mA/cm}^2 * 0,408 \text{ cm}^2 \\ I &= 2,7321 \text{ mA} \end{aligned}$$