



UNIVERSIDAD DE CHILE  
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS  
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA CIVIL

# **IMPACTO DE LA FOTORREDUCCIÓN (FOTO-REDOX) EN EL ESTUDIO DE LA DINÁMICA DEL DIÓXIDO DE CARBONO EN EL SALAR DEL HUASCO**

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE  
INGENIERA CIVIL

**VALENTINA BELÉN GORMAZ CORDERO**

PROFESORA GUÍA:  
ANA LUCIA PRIETO SANTA

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:  
ALBERTO DE LA FUENTE STRANGER  
KATHERINE LIZAMA ALLENDE

SANTIAGO DE CHILE  
2021

RESUMEN DE LA MEMORIA PARA OPTAR AL

TITULO DE: Ingeniera Civil

POR: Valentina Belén Gormaz Cordero

FECHA: 25 de octubre del 2021

PROFESORA GUÍA: Ana Lucía Prieto Santa

## **IMPACTO DE LA FOTORREDUCCIÓN (FOTO-REDOX) EN EL ESTUDIO DE LA DINÁMICA DEL DIÓXIDO DE CARBONO EN EL SALAR DEL HUASCO**

El Salar de Huasco se localiza en el sector andino del norte de Chile, en la Región de Tarapacá. Los sistemas acuáticos presentes en el lugar son únicos en el mundo, y se encuentran sometidos a condiciones climáticas extremadamente áridas. Diversas investigaciones en el Salar han permitido avanzar en la comprensión de los procesos de transporte-reacción que afectan a los niveles de  $CO_2$  y el  $O_2$  en el salar; sin embargo, existen limitantes en los resultados debido a la detección de tasas de consumo anómalas del  $CO_2$ . A raíz de esto, surge como motivación la incorporación de procesos químicos en el análisis que complementen el estudio del balance de masa; luego se propone estudiar la fotorreducción y su impacto en la dinámica del  $CO_2$ .

El objetivo general de este trabajo es conocer el efecto de la fotorreducción en los procesos de transporte-reacción del  $CO_2$ , mediante la elaboración de un modelo conceptual que permita obtener las evoluciones de su concentración en el tiempo, para luego ser validadas mediante una comparación de resultados con los datos de mediciones en terreno. Además, se realiza un análisis de sensibilidad del modelo para determinar los procesos con mayor efecto sobre la evolución del  $CO_2$ .

A partir de mediciones realizadas en campañas de terreno en el Salar, se tienen datos en tres sitios: 1) desierto, 2) suelo húmedo y 3) laguna. Como primera aproximación se consideraron los casos de desierto y laguna, y se evaluó el efecto de la fotorreducción de  $CO_2$  en el modelo. Mediante la cinética de Langmuir Hinshelwood, se propuso una expresión que relaciona la tasa de productividad de  $CH_4$  ante la presencia de semiconductores presente en el sitio, simulando el consumo de  $CO_2$ . Para los parámetros requeridos se utilizaron valores experimentales obtenidos de la literatura.

Para validar la expresión se compararon los flujos de  $CO_2$  estimados con respecto a las mediciones en terreno, en los dos sitios establecidos. Los resultados mostraron una diferencia significativa en la magnitud de los flujos, con una diferencia del orden de  $10^{-5}$  en escenario del desierto y de  $10^{-4}$  para la laguna.

Finalmente se recreó el modelo de la laguna del Salar mediante el software Vensim PLE, acoplando la fotorreducción como un nuevo flujo de  $CO_2$  entre las fases agua sedimentos. Los resultados indicaron que la modelación en Vensim no entregó cambios significativos en la concentración de  $CO_2$  en la laguna y, por tanto, el acoplamiento de la fotorreducción, mediante la expresión de L-H usada, no responden al flujo de  $CO_2$  registrados en terreno.

# AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, gracias mamá. Por tu amor, apoyo y entrega incondicional, por estar ahí siempre, cuando te necesito y cuando no también, por tu esfuerzo, tu nobleza y tu fortaleza. Siempre serás el mejor ejemplo, de vida y como mujer, gracias infinitas. A mi hermano por su apoyo y disposición permanente, por su energía, su humor y por ser como eres. Gracias por contenerme y ser mis pilares.

A toda mi familia y cercanos, gracias por el apoyo constante, por las palabras y los consejos. A mis amigas y amigos de vida y de universidad, los que fueron y los que siguen, gracias por su disposición, por las risas y formar parte de este proceso.

Gracias Gino, por compartir tus infinitos conocimientos y enseñarme desinteresadamente, por tu paciencia, por darte el tiempo, por las reuniones eternas de trabajo y de ocio. Gracias por las risas y sobretodo por la confianza.

A mi profesora guía, Ana Lucía Prieto, por ayudarme y guiarme en el proceso. Al profe Beto por sus conocimientos, su disposición inmediata, muchas gracias por su tiempo. A la profe Katy por aceptar ser parte de la comisión y su *feedback*.

Finalmente, agradecer al proyecto fondecyt número 1181222 por financiar parcialmente este trabajo.

# Tabla de Contenido

1. INTRODUCCIÓN .....	1
1.1. Objetivos .....	1
1.1.1. General .....	1
1.1.2. Específicos .....	1
2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA .....	2
2.1. Sitio de estudio: Salar del Huasco .....	2
2.2. Antecedentes: Consumo anómalo de CO <sub>2</sub> .....	3
2.3. Fotocatálisis del <b>CO<sub>2</sub></b> .....	4
2.3.1. Principios básicos de la fotocatálisis .....	4
2.3.2. <b>CO<sub>2</sub></b> y la fotorreducción .....	5
2.4. Metanación catalítica del <b>CO<sub>2</sub></b> .....	7
2.4.1. Emisiones de metano en lagunas someras .....	7
2.4.2. Cinética de la reacción .....	8
2.5. Condiciones fotorreductoras en el Salar del Huasco .....	11
3. METODOLOGÍA .....	11
3.1. Mediciones in-situ en el Salar del Huasco .....	11
3.2. Modelo conceptual de la dinámica del <b>CO<sub>2</sub></b> y <b>O<sub>2</sub></b> en el Salar del Huasco .....	15
3.2.1. Modelo de <b>CO<sub>2</sub></b> y <b>O<sub>2</sub></b> (Hidalgo, 2017) .....	15
3.2.2. Forzantes del sistema .....	16
3.2.3. Modelo Langmuir-Hinshelwood para fotorreducción de <b>CO<sub>2</sub></b> .....	18
3.3. Modelo propuesto .....	18
3.3.1. Parámetros estándar de la Ecuación de fotorreducción .....	20
3.3.2. Consideraciones .....	21
3.4. Validación del modelo conceptual .....	22
3.4.1. Programación en Vensim .....	22
3.4.2. Validación de expresión de fotorreducción .....	23
4. RESULTADOS .....	24
4.1. Flujo de CO <sub>2</sub> en escenarios: Desierto y Laguna .....	24
4.2. Análisis de sensibilidad .....	26
5. DISCUSIONES .....	27
5.1. Modelo de Langmuir-Hinshelwood .....	27
5.2. Modelación de la dinámica del <b>CO<sub>2</sub></b> y <b>O<sub>2</sub></b> en el Salar del Huasco incluyendo fotorreducción del <b>CO<sub>2</sub></b> .....	32

5.3. Intercambio entre fases agua-aire considerando la fotorreducción del $CO_2$ .....	33
6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES .....	35
BIBLIOGRAFÍA.....	38
ANEXOS.....	43
ANEXO A. Caracterización de suelo en el Salar del Huasco .....	43
ANEXO B. Modelo de $CO_2$ y $O_2$ (Hidalgo, 2017) .....	43
B. 1. Oxígeno disuelto .....	43
B. 2. Dióxido de carbono .....	46
B. 3. Biomasa .....	47
B. 4. Detritos .....	48
B. 5. Parámetros utilizados en el modelo .....	48
ANEXO C. Resultados.....	49
C.1 Validación de Modelo Langmuir Hinshelwood .....	49
C.2 Modelo de Langmuir-Hinshelwood según Ku et al. (2020).....	53
ANEXO D. Discusiones .....	54
D.1 Modelo de Langmuir-Hinshelwood .....	54
D.2 Modelación de la dinámica del $CO_2$ y $O_2$ en el Salar del Huasco incluyendo fotorreducción del $CO_2$ .....	56
D.3 Intercambio entre fases agua-aire considerando la fotorreducción del $CO_2$ .....	57

## Índice de Figuras

Figura 2.1: Izquierda: Ubicación de Cuencas Altiplánicas de la I Región. Derecha: Cuenca del Salar del Huasco Fuente: Flores V., 2010 .....	2
Figura 2.2: Mecanismo general de la fotocatalisis. Fuente: Collado, 2015.....	4
Figura 2.3: Pasos elementales de la fotorreducción de $CO_2$ , de acuerdo al modelo de Langmuir Hinshelwood.Adaptado de Tan et al. (2017). .....	9
Figura 2.4: Diagrama de energía de banda de los semiconductores seleccionados, los que se utilizan comúnmente para la división fotoelectroquímica del agua y la reducción de $CO_2$ . Fuente: Ulmer et al, 2019 .....	10
Figura 3.1: Serie de tiempo para el intercambio de $CO_2$ entre la atmósfera y columna de agua en azul, radiación incidente en gris y velocidad de corte en rojo, para campaña 2016. ....	12
Figura 3.2: Serie de tiempo para oxígeno disuelto en azul , radiación incidente en gris y temperatura del agua en naranja, para campaña del 2016. ....	12
Figura 3.3: Ubicación de los instrumentos en la campaña de campo E-DATA. Fuente: Suarez et al., (2020) .....	13

Figura 3.4: Series de tiempo del intercambio de $CO_2$ (positivo hacia arriba) y densidad molar del $H_2O$ , a partir de la campaña E-DATA 2018 en escenario seco (EC-Desert). .....	13
Figura 3.5: Series de tiempo del intercambio de $CO_2$ (positivo hacia arriba) y densidad molar del $CO_2$ , a partir de la campaña E-DATA 2018 en escenario seco (EC-Desert). .....	14
Figura 3.6: Series de tiempo del intercambio de $CO_2$ (positivo hacia arriba) y densidad molar del $H_2O$ , a partir de la campaña E-DATA 2018 en escenario de la laguna (EC-Water). .....	14
Figura 3.7: Series de tiempo del intercambio de $CO_2$ (positivo hacia arriba) en azul y densidad molar del $CO_2$ en naranja, a partir de la campaña E-DATA 2018 en escenario de la laguna (EC-Water). .....	14
Figura 3.8: Series de tiempo del intercambio de $CO_2$ (positivo hacia arriba) y radiación incidente en rojo, para el escenario de la laguna, a partir de la campaña de campo E-DATA 2018. ....	15
Figura 3.9: Series de tiempo de la turbulencia [m/s] y el flujo de $CO_2$ , A) escenario de la laguna. Ambos medidos en EC-Water, en campaña E-DATA 2018. B) escenario del desierto. Datos medidos, en campaña E-DATA 2018. ....	17
<i>Figura 3.10: Esquema representativo de la reacción fotocatalítica de <math>CO_2</math> en la capa de espesor <math>\delta</math> en sedimentos.</i> .....	19
Figura 3.11: Series de tiempo para A) dióxido de carbono, B) oxígeno disuelto, C) biomasa y D) detritos, de acuerdo con el modelo de Hidalgo (2017) programado en Vensim, según la campaña del 2016. ....	23
Figura 4.1: Series de tiempo del flujo de $CO_2$ simulado con parámetros de Tahir & Amin (2013) en verde, Khalilzadeh & Shariati (2018) en violeta y Tan et al. (2017) en rojo, con respecto al flujo de $CO_2$ medido en EC-Desert, E-DATA 2018. ....	24
<i>Figura 4.2: Series de tiempo del flujo de <math>CO_2</math> simulado con parámetros de Tahir &amp; Amin (2013) en verde, Khalilzadeh &amp; Shariati (2018) en violeta y Tan et al. (2017) en rojo, con respecto al flujo de <math>CO_2</math> medido en EC-Water, E-DATA 2018.</i> .....	25
<i>Figura 5.1: Serie de tiempo del flujo de <math>CO_2</math>: en verde la simulación mediante modelo de L-H considerando ajuste en los parámetros, en rojo la simulación según parámetros de Tahir &amp; Amin (2013) y en azul el flujo de medido en EC Desert, en E-DATA 2018.</i> .....	28
Figura 5.2: Espectro electromagnético. ....	30
Figura 5.3: Espectros de absorción UV-Vis, (a) diferentes fotocatalizadores dopados con Fe- y co-dopados con Fe-N, (b) diferentes fotocatalizadores dopados con N y co-dopados con Fe-N. Fuente: Khalilzadeh & Shariati, 2018. ....	31
Figura 5.4: Series de tiempo para el $CO_2$ considerando el modelo propuesto con parámetros de base en rojo, y el modelo del 2017 en azul. Las zonas sombreadas corresponden a las horas de hielo presente en la laguna. ....	33
Figura 5.5: Comparación en flujo de $CO_2$ en interfaz agua-aire. En rojo los resultados para el modelo de Hidalgo 2017, en verde para el modelo simulado actual que incluye el efecto de la fotorreducción. ....	34

Figura 5.6: Comparación en flujo de $CO_2$ en interfaz agua-aire. En azul las mediciones realizadas en terreno y en verde el flujo para el modelo propuesto que incluye el efecto de la fotorreducción, considerando $ACO_2 = 3.5$ .....	34
Figura C. 1: Series de tiempo del flujo de $CO_2$ simulado con parámetros de Tahir & Amin (2013) en verde, con respecto al flujo de $CO_2$ medido en EC-Desert, E-DATA 2018. ....	50
Figura C. 2: Series de tiempo del flujo de $CO_2$ simulado con parámetros de Tan et al. (2017) en rojo , con respecto al flujo de $CO_2$ medido en EC-Desert, E-DATA 2018..	50
Figura C. 3: Series de tiempo del flujo de $CO_2$ simulado con parámetros de Khalilzadeh & Shariati (2018), con respecto al flujo de $CO_2$ medido en EC-Desert, E-DATA 2018. ....	51
Figura C. 4: Series de tiempo del flujo de $CO_2$ simulado con parámetros de Tahir & Amin (2013) en verde, con respecto al flujo de $CO_2$ medido en EC-Water, E-DATA 2018. ....	51
Figura C. 5: Series de tiempo del flujo de $\{CO\}_2$ simulado con parámetros de Tan et al.(2017) en rojo , con respecto al flujo de $\{CO\}_2$ medido en EC-Water, E-DATA 2018. ....	52
Figura C. 6:Series de tiempo del flujo de $CO_2$ simulado con parámetros de Khalilzadeh & Shariati (2018), con respecto al flujo de $CO_2$ medido en EC-Water, E-DATA 2018. ....	52
Figura D. 1: Series de tiempo del flujo de $CO_2$ simulado mediante modelo de L-H con $I_0 = 10 - 2[mW/cm^2]$ en rojo, con respecto al flujo de $CO_2$ medido en EC-Water, en E-DATA 2018 .....	54
Figura D. 2: Series de tiempo del flujo de $CO_2$ simulado mediante modelo de L-H con $I_0 = 10 - 3[mW/cm^2]$ en rojo, con respecto al flujo de $CO_2$ medido en EC-Water, en E-DATA 2018 .....	55
Figura D. 3: Series de tiempo del flujo de $CO_2$ simulado mediante modelo de L-H con $k = 2,5 \times 10^6 [\mu mol/gcath]$ en rojo , con respecto al flujo de $CO_2$ medido en EC-Water, en E-DATA 2018.....	55
Figura D. 4: Series de tiempo del flujo de $CO_2$ simulado mediante modelo de L-H con $k = 107 [\mu mol/gcath]$ en rojo, con respecto al flujo de $CO_2$ medido en EC-Water, en E-DATA 2018. ....	56
Figura D. 5: Comparación de las series de tiempo para las variables de estado del modelo propuesto en rojo, con respecto al modelo del 2017 en verde. A) dióxido de carbono disuelto, B) oxígeno disuelto, C) biomasa, y D) detritos totales. Las zonas sombreadas corresponden a las horas de hielo presente en la laguna.....	56
Figura D. 6: Comparación en flujo de $CO_2$ en interfaz agua-aire. En azul las mediciones realizadas en terreno, en verde el flujo para el modelo propuesto y en rojo el flujo para el cao límite en que el flujo es máximo.....	57

# Índice de Tablas

Tabla 2.1: Reacciones. Fuente: Hong et al. 2013. ....	6
Tabla 3.1: Comparación de las condiciones presentes en las investigaciones experimentales para Tan et al, (2017); Tahir & Amin (2013) y Khalilzadeh & Shariati, (2018). ....	20
Tabla 3.2: Parámetros obtenidos de artículos de Tan et al. (2017); Tahir & Amin (2013) y Khalilzadeh & Shariati, (2018). ....	20
Tabla 3.3: Profundidad de penetración de luz según Ciani et al., 2015 .....	21
Tabla 3.4: Condiciones iniciales utilizadas en el modelo. Hidalgo, 2017.....	22
Tabla 4.1: Resultados del análisis de sensibilidad para un aumento del 50% en los procesos que componen la evolución temporal de $CO_2$ . $SCO_2$ : sensibilidad para el $CO_2$ .....	26
Tabla 4.2: Resultados del análisis de sensibilidad para un aumento del 50% en los parámetros. ....	26
Tabla 4.3: Resultados del análisis de sensibilidad para una disminución del 50% en los parámetros. ....	27
Tabla 5.1: Ajuste de parámetros en la expresión de foto-redox considerando el modelo L-H.....	27

# 1. INTRODUCCIÓN

Los salares se encuentran ubicados en la región altiplánica andina de Chile, Bolivia, Perú y Argentina, donde sus ecosistemas acuáticos presentan lagunas extremadamente someras de unos pocos centímetros de profundidad. En particular, el Salar de Huasco se localiza en el sector andino del norte de Chile, en la Región de Tarapacá. Se encuentra sometido a condiciones climáticas extremadamente áridas, marcadas por la importante sequedad ambiental, bajas temperaturas con grandes oscilaciones diarias, existencia de fuertes vientos y humedad bastante escasa. Además, el agua que accede al salar desde las zonas elevadas adyacentes circula sobre su superficie salina, concentrándose por evaporación y dando lugar a salmueras de fuerza iónica muy elevada (López et al., 1999).

El  $CO_2$  corresponde a un gas bastante inerte y su conversión en otras moléculas de carbono es, en general, termodinámicamente desfavorable (Hong et al. 2013). La fotorreducción del  $CO_2$  implica procesos multi-electrónicos que pueden dar lugar a una gran variedad de productos como el  $CO$ ,  $CH_4$  e hidrocarburos en la fase gaseosa, y otros compuestos oxigenados en la fase líquida, como alcoholes, aldehídos y ácidos carboxilos (Hong et al. 2013). Basado en los datos de campañas de terreno en el sitio, un estudio reciente realizó un modelo hidrodinámico que describe y cuantifica las variaciones intradiarias de  $CO_2$  y  $O_2$  en el Salar; en sus resultados se presentaron inconsistencias entre información de la literatura y lo que se observa del modelo, de modo existen grandes diferencias entre las tasas de transferencia en la interfaz aire-agua, tanto para el  $CO_2$  como el  $O_2$  (Hidalgo, 2017).

A raíz de estos resultados y considerando las altas tasas de consumo de  $CO_2$  obtenidas de la investigación mencionada, surge como motivación la incorporación de componentes asociadas a procesos químicos que permitan complementar la relación del balance de masa del sistema, particularmente para la dinámica del  $CO_2$ .

## 1.1. Objetivos

### 1.1.1. General

El principal objetivo de este trabajo es el estudio y descripción del impacto del proceso de fotorreducción del  $CO_2$  en el Salar del Huasco, mediante la generación de un modelo conceptual que describa su dinámica en el lugar.

### 1.1.2. Específicos

1. Estudiar el proceso de fotorreducción y en particular su efecto en la dinámica del  $CO_2$ .
2. Con el paso anterior proponer una expresión que describa el efecto de la fotorreducción de  $CO_2$ , para luego acoplarla al modelo de la laguna existente.

3. Efectuar una validación de la expresión a utilizar, a partir de mediciones obtenidas en campañas de terreno previas. Definir escenarios a analizar y evaluar los resultados en cada uno de ellos.
4. Recrear el modelo existente de la laguna del Salar, utilizando el software Vensim PLE. Con el modelo programado, se espera acoplar la expresión y con ello evaluar el efecto de la fotorreducción de  $CO_2$  en el sistema.

## 2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Sitio de estudio: Salar del Huasco

El Salar del Huasco es un humedal protegido por la convención internacional Rámsar, que reconoce el valor, económico, cultural y científico de diferentes humedales alrededor del mundo (Convención sobre los Humedales, 2008). Se ubica al norte de Chile ( $20^{\circ}19'40''$  S,  $68^{\circ}51'25''$  O), en la zona altiplánica de la Región de Tarapacá, a 180 km al este de la ciudad de Iquique (Figura 2.1). La base del Salar se encuentra a unos 3.800 m de altitud, con una superficie total de 51 km<sup>2</sup>, de los cuales 2,5 km<sup>2</sup> corresponden a la laguna salada, que alcanza unos pocos centímetros de profundidad de agua (Risacher et al., 2003; Herrera et al., 2009).

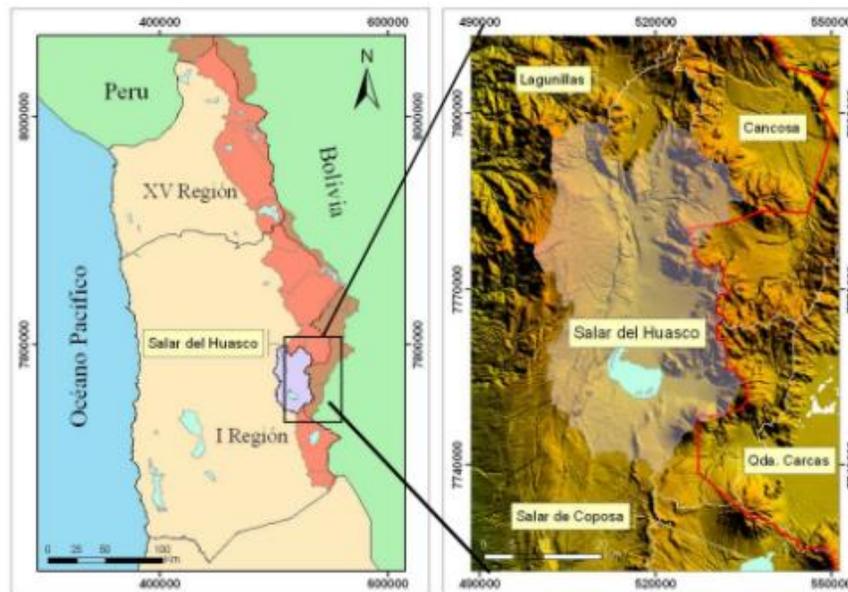


Figura 2.1: Izquierda: Ubicación de Cuencas Altiplánicas de la I Región. Derecha: Cuenca del Salar del Huasco  
Fuente: Flores V., 2010

La cuenca del Huasco es de tipo endorreica, con un funcionamiento hidrológico e hidrogeológico dominado principalmente por evaporación y napas subterráneas con recarga lateral, las que tienen tasas muy superiores a las de precipitación (Vega, 2016). Presenta un clima de tundra por efecto de la altura, en el que las precipitaciones -tanto de la Cuenca como de toda la región del Altiplano- son convectivas, con más del 80% entre los meses de diciembre y marzo, con una precipitación media anual de 134 mm (Acosta & Custodio, 2008). La variabilidad interanual de las precipitaciones es alta, en parte debido al fenómeno de oscilación del sur de El Niño (ENOS), pero

principalmente a causa de los patrones de viento en el área. Las temperaturas en la cuenca oscilan desde los  $-20^{\circ}\text{C}$  en invierno hasta los  $25^{\circ}\text{C}$  en verano (Muñoz, 2009), con importantes fluctuaciones dentro de un día que alcanzan 20 a  $30^{\circ}\text{C}$  (de la Fuente, 2014).

Debido a las condiciones extremas del sitio, en el Salar se han realizado una serie de estudios relacionados con la variación intradiaria de distintos procesos ocurridos principalmente, en la interfaz aire-agua de la laguna. Vergara (2017) analizó la evolución de procesos termodinámicos e hidrodinámicos de la laguna principal del Salar del Huasco; Hidalgo (2017) estudió los procesos de transporte-reacción del dióxido de carbono y oxígeno en la zona. Suárez et. al (2020) propusieron una extensiva campaña de terreno para mejorar en la caracterización de los procesos de evaporación en el Altiplano. Otros estudios están enfocados en el desarrollo de metodologías para análisis  $\text{CO}_2$  y  $\text{O}_2$  en cuerpos someros, incluyen a Aránguiz (2019) que estudió los procesos que vinculan al  $\text{CO}_2$  con ciclos de nutrientes particularmente en la Laguna Carén, y Ordoñez (2013) que enfocó su análisis en el transporte de  $\text{O}_2$  en la interfaz agua sedimentos para cuerpos someros.

## **2.2. Antecedentes: Consumo anómalo de $\text{CO}_2$**

Entre los estudios realizados en el Salar, destacan los resultados hallados por Hidalgo en 2017 que muestran la existencia de un consumo anómalo de  $\text{CO}_2$  en el salar, que podría ser explicado con el mecanismo de fotorreducción que se estudia en esta tesis. Su investigación se basa en la elaboración de un modelo hidrodinámico impermanente de mezcla completa del salar, que permite obtener las evoluciones diarias para el  $\text{O}_2$  y el  $\text{CO}_2$ , con una calibración y validación a través de datos medidos en terreno.

En base a los resultados, se considera que los procesos más importantes en la dinámica del Salar corresponden al balance entre la producción primaria y el flujo de masa en la interfaz aire-agua, donde la producción primaria es el mecanismo encargado de generar el flujo de  $\text{O}_2$  hacia la atmósfera, y uno de  $\text{CO}_2$  hacia el agua. Sin embargo, este balance no permite explicar las mediciones del flujo de  $\text{CO}_2$  en la interfaz aire-agua, ni tampoco las mediciones de  $\text{O}_2$  en la laguna. Luego, una de las principales conclusiones que se obtuvo del trabajo de Hidalgo (2017) fue que queda pendiente explicar las causas de las altas tasas de consumo de  $\text{CO}_2$  en horas de la tarde, que coinciden con disminuciones en la temperatura del agua reduciendo el consumo de  $\text{CO}_2$  por respiración o por degradación de materia orgánica.

De esta manera, resulta interesante estudiar otros procesos que podrían estar participando en la dinámica intradiaria del  $\text{CO}_2$  en el Salar, entre los que se encuentra la fotorreducción catalítica de  $\text{CO}_2$ .

## 2.3. Fotocatálisis del $CO_2$

### 2.3.1. Principios básicos de la fotocatalísis

La fotocatalísis se puede definir como un cambio en la velocidad de una reacción química bajo acción de la luz. Esta reacción, se produce en presencia de un sólido fotocatalizador, que puede absorber la radiación y no se altera durante el proceso (IUPAC, 1996).

La fotocatalísis heterogénea está basada en un proceso de activación fotónica, donde se pueden usar diferentes medios de reacción (gas, líquido o fase acuosa). Las reacciones en fase líquida se han empleado principalmente en procesos de eliminación de contaminantes en el agua y en fase gas se ha llevado a cabo la foto-oxidación de diferentes compuestos orgánicos (Ameta, 2018). El papel de la fotocatalísis consiste en iniciar o acelerar reacciones de reducción y oxidación (redox), en presencia de un sólido semiconductor.

Los sólidos semiconductores poseen una estructura electrónica característica, compuesta por una banda de valencia (VB en sus siglas en inglés) parcialmente llena de electrones, y una banda de conducción (CB en sus siglas en inglés) con estados electrónicos vacíos. Las VB y CB están separadas por una región denominada band gap (también llamada energy-gap,  $E_g$ ) en la que no existen estados electrónicos permitidos. En semiconductores, la separación entre ambas bandas es lo suficientemente estrecha como para permitir la excitación de los electrones desde la VB a la CB utilizando una fuente de luz. La anchura del  $E_g$  determina el rango de absorción de luz del material, mientras que la posición de las bandas condiciona la capacidad redox. En la Figura 2.2 se muestra una representación esquemática del proceso fotocatalítico.

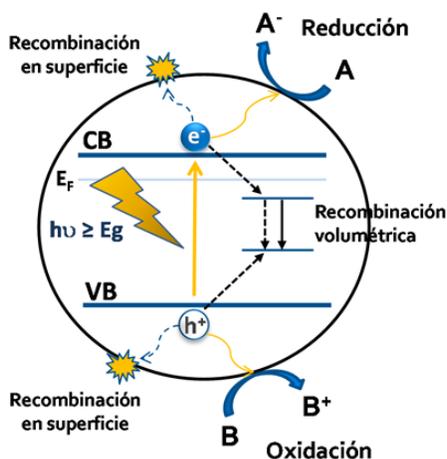


Figura 2.2: Mecanismo general de la fotocatalísis. Fuente: Collado, 2015

Los potenciales redox de las moléculas absorbida y la magnitud de la energía de  $E_g$ , determinan la velocidad de transferencia de carga a las especies donantes y

receptoras. Concretamente, las condiciones más favorables para el proceso corresponden a:

- a) un potencial redox del electrón fotogenerado en la CB lo suficientemente negativo como para actuar como donante.
- b) un potencial redox del hueco fotogenerado en la VB suficientemente positivo como para actuar como receptor de e.

Cuando el semiconductor es iluminado por luz ( $h\nu$ ) con una energía superior al  $E_g$ , un electrón es promovido de la VB hasta la CB, dejando de este modo, un hueco positivo ( $h^+$ ) en la VB y formando un par electrón-hueco ( $e^- - h^+$ ). La gran mayoría de los pares  $e^- - h^+$  se disipan en unos pocos picosegundos, neutralizándose y liberando energía. Sin embargo, unos pocos pares viven el tiempo suficiente para migrar a la superficie del semiconductor y provocar reacciones redox con las especies adsorbidas allí (Carral 2016).

Los huecos en las VB son potentes oxidantes (+1,0 hasta 3,5 V frente al electrodo normal de hidrógeno, NHE), dependiendo del semiconductor y del pH, mientras que los electrones de las CB son buenos reductores (+0,5 hasta -1,5 V frente al NHE) (Carral, 2016).

En resumen, el proceso de fotocatalisis se basa un sólido fotocatalizador sumergido en una solución, que es excitado electrónicamente a través de la absorción de radiación, en rango visible o UV. Esto conlleva reacciones de oxidación y reducción simultáneamente, en distintas zonas de la interfase existente entre el catalizador y la solución (Lucioni et al.2014).

### **2.3.2. $CO_2$ y la fotorreducción**

El  $CO_2$  es una molécula de geometría lineal (O=C=O) bastante inerte, con alta estabilidad termodinámica, y su conversión a otros compuestos de carbono es generalmente, termodinámicamente desfavorable (Hong et al. 2013). Las reacciones de conversión son por tanto endotérmicas y, requieren de un suministro elevado de energía y del empleo de catalizadores que aumenten el rendimiento del proceso.

La fotorreducción de  $CO_2$  implica procesos multi-electrónicos secuenciales que pueden dar lugar a una serie de productos que van desde el monóxido de carbono (CO), el metano ( $CH_4$ ) a hidrocarburos superiores en fase gaseosa, y varios oxigenados en la fase líquida como alcoholes, aldehídos y ácidos carboxílicos (Hong et al., 2013). En la Tabla 2.1 se muestran algunas reacciones representativas que conducen a productos gaseosos y líquidos.

Tabla 2.1: Reacciones. Fuente: Hong et al. 2013.

Producto	Reacción	$E_{redox}^{\circ}$ * (V vs NHE)
Oxígeno	$H_2O \rightarrow 0.5O_2 + 2H^+ + 2e^-$	0.82
Metano	$CO_2 + 8H^+ + 8e^- \rightarrow CH_4 + H_2O$	-0.24
Etano	$2CO_2 + 14H^+ + 14e^- \rightarrow C_2H_6 + 4H_2O$	-0.27
Monóxido de carbono	$CO_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow CO + H_2O$	-0.51
Metanol	$CO_2 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow CH_3OH + H_2O$	-0.39
Etanol	$2CO_2 + 12H^+ + 12e^- \rightarrow C_2H_5OH + 3H_2O$	-0.33
1-Propanol	$3CO_2 + 18H^+ + 18e^- \rightarrow CH_2CH_2CH_2OH + 5H_2O$	-0.31
2-Propanol	$3CO_2 + 18H^+ + 18e^- \rightarrow CH_3(OH)CH_3 + 5H_2O$	-0.30
Formaldehído	$CO_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow HCHO + H_2O$	-0.55
Acetaldehído	$2CO_2 + 10H^+ + 10e^- \rightarrow CH_3CHO + 3H_2O$	-0.36
Propaldehído	$3CO_2 + 16H^+ + 16e^- \rightarrow CH_3CH_2CHO + 5H_2O$	-0.32
Acetona	$3CO_2 + 16H^+ + 16e^- \rightarrow CH_3COCH_3 + 5H_2O$	-0.31
Ácido fórmico	$CO_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow HCOOH$	-0.58
Ácido acético	$2CO_2 + 8H^+ + 8e^- \rightarrow CH_3COOH + 2H_2O$	-0.31

\*Los potenciales de reducción se calculan utilizando la energía libre de formación de Gibbs a partir de datos termodinámicos tabulados.

En general, en las investigaciones respecto a la fotorreducción del  $CO_2$  se tiene una gran diversidad en cuanto a las configuraciones de los sistemas de reacción utilizados, ya sea en las condiciones de operación, agentes de reducción, tipo de fuentes de luz, filtros de calor y de longitud de onda usados, y uso de distintos semiconductores (en general el más utilizado corresponde a óxidos de titanio).

Además, se han estudiado la implicancia de parámetros que pueden resultar relevantes en el sistema fotocatalítico, y su influencia sobre la eficiencia y selectividad en la conversión del  $CO_2$ .

### Transporte de luz

El parámetro más crítico en la reacción corresponde al transporte de luz y su impacto en la cinética de fotorreducción del  $CO_2$  (Thompson et al. 2020). Sin embargo, se tienen estudios muy limitados acerca del impacto que tiene la variación de la irradiación sobre el rendimiento de la foto-redox (Tan et al. 2017).

A diferencia de la catálisis convencional, en la fotocatalisis la activación térmica del catalizador es reemplazada por la absorción de fotones, en un material semiconductor (Herrmann 2005). De esta manera, a mayor superficie iluminada mayor es la eficiencia fotónica, debido a una mejor absorción y utilización de luz (Tahir & Amin, 2013).

Además, la combinación secuencial de procesos en la conversión fotocatalítica del  $CO_2$  puede verse afectada sustancialmente bajo condiciones, tanto en la intensidad como en la longitud de onda de la luz incidente. En particular esto último, debido a que algunos semiconductores trabajan bajo ciertos rangos de radiación.

### **Temperatura**

Aunque en la fotocatálisis la irradiación fotónica es, generalmente, la fuente primaria de energía para la formación del par  $e^- - h^+$  a temperatura ambiente, es muy probable que la temperatura influya en la adsorción de especies reactivas y en la migración de estas mismas, y de los productos intermedios de la reacción hacia los sitios activos, por difusión superficial (Thompson et al, 2020). De este modo, a altas temperaturas la velocidad de reacción puede aumentar debido a que también lo hacen la frecuencia de las colisiones y las velocidades de difusión (Zamorano, 2008).

### **Presión**

Thomson et al. en 2020 destacan la importancia de este parámetro, y establece que es esencial disponer de información respecto a la presión de funcionamiento ideal, tolerancia de la pureza del gas y composición de la presión parcial de  $H_2O/CO_2$ . A su vez, es probable que la presión total de funcionamiento afecte a la adsorción superficial de los gases reactivos y los productos intermedios (Lee et al. 2011). Autores como Tan, Delavari y Tahir, han informado de un aumento inicial en la conversión del  $CO_2$  al hacerlo la presión, para luego disminuir la formación de productos mientras la presión sigue en aumento. Además, se considera que la selectividad también depende de esta variable, principalmente debido a que la variación en la velocidad de adsorción de reactantes difiere al aumentar la presión (Zamorano, 2008).

## **2.4. Metanación catalítica del $CO_2$**

### **2.4.1. Emisiones de metano en lagunas someras**

Como se explica en la Sección 2.4.2, la fotorreducción del  $CO_2$  puede dar lugar a una serie de productos, entre los que destacan los hidrocarburos. Entre estos, el metano ( $CH_4$ ) es uno de los mayores gases de efecto invernadero, debido a sus crecientes concentraciones y alta capacidad de absorción de radiación infrarroja (Palma-Silva 2013). Las fuentes de  $CH_4$  se clasifican en naturales o antropogénicas según el origen, con emisiones de 145-260 Tg/año y 264-428 Tg/año respectivamente. Entre todas estas fuentes, la emisión de humedales es la más importante con un aporte de 100-231 Tg/año (Menon et al. 2007).

Considerando lo anterior, se han realizado estudios que reportaron emisiones de  $CH_4$  hacia la atmósfera, particularmente de fuentes de humedales. Fusé en 2016, reporta mediciones de flujos de metano en la interfaz agua atmósfera en una laguna de la provincia de Buenos Aires, Argentina. De acuerdo con los resultados, existe una gran variabilidad en estos flujos según diferentes condiciones ambientales registradas. De

esta manera, la laguna se comporta principalmente como una fuente de  $CH_4$ , donde los mayores flujos se miden en estaciones cálidas y previo a los períodos de bajas precipitaciones.

Palma-Silva en 2013 estudian las mediciones de  $CH_4$  de dos lagos pocos profundos en el sur de Brasil, evaluando el efecto de la temperatura y el nivel trófico en el aumento de emisiones. En ambos lagos, los parámetros medidos fueron superiores en el lago eutrófico y en verano; de acuerdo con las emisiones de burbujas el lago eutrófico liberó  $7,8868 \cdot 10^{-2} \text{ g/m}^2\text{día}$  de  $CH_4$  por sobre el oligo-mesotrófico con  $8,6104 \cdot 10^{-4} \text{ g/m}^2\text{día}$ . Para el flujo difusivo se estiman valores más altos, con  $0,3804 \text{ g/m}^2\text{día}$  para el lago eutrófico, mientras que  $1,1461 \cdot 10^{-5} \text{ g/m}^2\text{día}$  para el oligo-mesotrófico.

Los humedales que incluyen un conjunto de cuerpos de agua y suelos inundados como lagos, lagunas, esteros, entre otros; son las principales fuentes naturales de  $CH_4$  con una contribución cercana al 25% de las emisiones totales (Whalen 2005). Si bien en la literatura se presentan una serie de estudios de emisiones de  $CH_4$  en distintos sistemas acuáticos, no se tienen investigaciones en lagunas desérticas como la del Salar del Huasco. De este modo, se requiere de un análisis que considere las condiciones particulares que caracterizan al sitio en estudio.

#### 2.4.2. Cinética de la reacción

La conversión de dióxido de carbono ( $CO_2$ ) y el agua ( $H_2O$ ), en metano ( $CH_4$ ) y oxígeno ( $O_2$ ) ocurre de acuerdo con la reacción general:



Al tratarse de un proceso endotérmico, con un gran cambio positivo de la energía de Gibbs ( $\Delta G^\circ_{298 \text{ K}} = 818 \text{ kJ mol}^{-1}$  o 1.037 VNHE), no ocurre espontáneamente bajo condiciones estándar y requiere de un aporte energético y de un agente de sacrificio.

La discusión más frecuente en la cinética de las reacciones catalíticas heterogéneas corresponde a los sitios activos, si deben considerarse uniformes o no uniformes. En general, la literatura muestra que la cinética de las reacciones catalíticas heterogéneas se describe mediante el modelo de Langmuir-Hinshlewood (L-H), al cual se le asocia la uniformidad de los sitios activos (Tan et al., 2017; Tahir & Amin, 2013; Thompson et al., 2020).

En la actualidad, los modelos cinéticos basados en L-H en los que se tiene constancia para la fotorreducción del  $CO_2$ , se describen mediante pasos elementales representados en la Figura 2.3.



Figura 2.3: Pasos elementales de la fotorreducción de  $CO_2$ , de acuerdo al modelo de Langmuir Hinshelwood. Adaptado de Tan et al. (2017).

1. El  $CO_2$  y el  $H_2O$  se difunden a la superficie del fotocatalizador
2. El  $CO_2$  y el  $H_2O$  se desplazan a lo largo de la superficie del fotocatalizador por difusión superficial para ocupar los sitios activos
3. Absorción de la luz y generación de agujeros de electrones en la superficie del fotocatalizador
4. Interacción entre las partículas cargadas y los reactivos adsorbidos y recombinación de las partículas cargadas
5. Desorción de los productos

Dado que aún se desconoce el mecanismo completo y los pasos de activación, no es posible incluir un paso elemental específico activado por la luz en el modelo. Sin embargo, la expresión de la tasa debe considerar la intensidad de la luz ( $I$ ), ya que la reacción se produce en los sitios activos iluminados. Como alternativa, para los modelos de fotorreducción de  $CO_2$ , es común encontrar relaciones derivadas empíricamente entre la constante cinética ( $k$ ) y el orden de reacción de la intensidad de la luz ( $\alpha$ ), como se muestra en la siguiente expresión:

$$r = kI^\alpha \frac{\prod_{i=1}^n K_i P_i}{(1 + \sum_{i=1}^z K_i P_i)^n} \quad (2.2)$$

Donde  $r$  es la tasa de reacción [ $\mu\text{mol}/g_{cat} \cdot \text{h}$ ],  $k$  la constante de velocidad [ $\mu\text{mol}/g_{cat} \cdot \text{h}$ ],  $I$  la irradiancia definida como  $I = \frac{I}{I_o}$ , con  $I_o$  la intensidad de referencia,  $K_i$  son las constantes de adsorción de equilibrio para reactivos y productos [ $\text{bar}^{-1}$ ],  $P_i$  las presiones parciales para reactivos y productos [ $\text{bar}$ ],  $n$  los reactivos adsorbidos que participan en la reacción superficial elemental y  $z$  los reactivos y productos. En término de unidades,  $g_{cat}$  corresponde a los gramos del catalizador.

Cabe destacar que este modelo utiliza presiones parciales para el cálculo de la tasa de reacción. De este modo, es válido considerarlo para describir el proceso fotocatalítico entre fases sólido-gas (Tahir & Amin, 2013).

## Fotocatalizadores

La reducción multielectrónica en la fotorreducción disminuye considerablemente el requisito energético necesario y aumenta la estabilidad de los productos formados; sin embargo, para ello se requiere disponer de catalizadores adecuados para gestionar los pasos de transferencia de múltiples pares  $e^- - h^+$ .

En la Figura 2.4 se tienen energías de banda y los potenciales redox de algunos semiconductores; en teoría, varios de estos materiales facilitan las reacciones de oxidación del agua y de reducción de  $CO_2$ .

En principio, tanto la división del agua como la reducción de  $CO_2$  se pueden generar en el mismo material semiconductor. Esto ocurre si el nivel de energía de la BC sea más negativo que el nivel de energía de la reacción de metanación del  $CO_2$  objetivo ( $-0.24 V$  vs NHE); y el nivel de energía de la BV sea más positivo que de la reacción de evolución del oxígeno ( $1.23 V$  vs NHE). Esta condición la cumplen los semiconductores que se presentan a la izquierda de la barra vertical de la Figura 2.4, mientras que a la derecha están los que tienen una alineación de banda desfavorable (Ulmer et al., 2019).

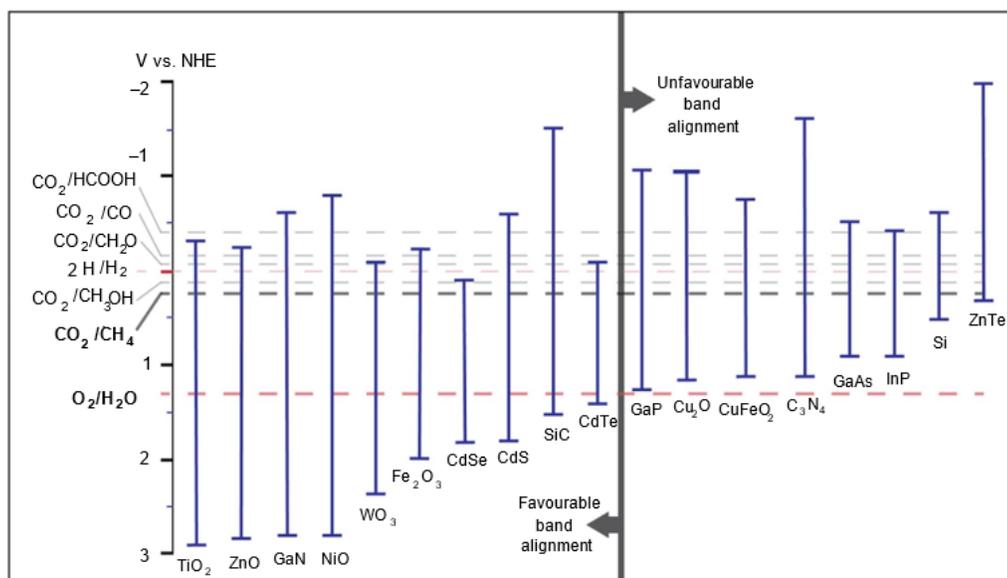


Figura 2.4: Diagrama de energía de banda de los semiconductores seleccionados, los que se utilizan comúnmente para la división fotoelectroquímica del agua y la reducción de  $CO_2$ . Fuente: Ulmer et al, 2019

Sin embargo, resulta difícil lograr la conversión deseada utilizando solo un material. El complejo mecanismo de reacción en la metanación considera varios pasos, en los que se requiere de 8 protones y electrones (Tabla 2.1) que son suministrados secuencialmente en sitios catalíticos específicos y en etapas intermedias de la reacción.

En diversos estudios se ha analizado la modificación de la superficie de fotocatalizadores (dopaje) con el objetivo de mejorar la eficiencia en la reacción (Khalilzadeh & Shariati, 2018; Tahir & Amin, 2013; Tan et al, 2017). Estas investigaciones se han centrado en el desarrollo de materiales compuestos, con el

objetivo de combinar de manera eficiente materiales absorbentes de luz y fotocatalíticamente activos.

## **2.5. Condiciones fotorreductivas en el Salar del Huasco**

Como se menciona en la 2.3, para un proceso fotocatalítico es indispensable la presencia de luz en el lugar, humedad, agente de sacrificio y fotocatalizadores.

Debido al clima presente en el sitio la radiación incidente resulta bastante significativa, registrando valores cercanos a los  $1200 \text{ W/m}^2$  (Hidalgo, 2017). En cuanto a la de humedad, se considera la presencia de la laguna del Salar del Huasco, con un área de  $2,5 \text{ km}^2$ , y unos pocos centímetros de profundidad (Risacher et al., 2003; Herrera et al., 2009). Además, en las cuencas endorreicas del Altiplano el agua es crucial para sustentar hábitats ecológicos húmedos. El área es alimentada por lluvias convectivas ocasionales, que corresponden a la fuente de recarga del acuífero y, por lo tanto, sostienen los humedales (Suárez et al., 2020).

Para determinar la presencia de catalizadores en el Salar, se cuentan con muestras del suelo seco y de costra salina a orillas de la laguna. Para ello, se realiza una caracterización de composición de suelo, en específico de minerales mayores y análisis elemental de metales. En base a los resultados, los compuestos candidatos a actuar como catalizadores corresponden al dióxido de titanio ( $TiO_2$ ), presentes en  $\sim 0,1\%$  en costra salina y  $\sim 0,4\%$  en suelo seco; y el óxido de hierro ( $Fe_2O_3$ ),  $\sim 1\%$  en costra salina y  $\sim 2,5\%$  en suelo seco. En Anexos A se muestra el detalle de la composición química de las muestras de suelos (Tabla A.1), donde los resultados corresponden a la fracción promedio presente en cada una. Además, se presentan las principales características de ambos catalizadores.

## **3. METODOLOGÍA**

### **3.1. Mediciones in-situ en el Salar del Huasco.**

Como análisis previo, se consideran campañas de terreno realizadas en el Salar del Huasco. Esto permite analizar las mediciones disponibles y evaluar las variables a considerar en el modelo.

- Campaña de terreno mayo 2016.

Entre el 17 y 20 de mayo del 2016, se realizó una campaña en terreno en el Salar (Hidalgo, 2017) donde se midieron distintas variables meteorológicas y de calidad de agua. Para el presente estudio se utilizan las variables de radiación incidente, magnitud del viento, temperatura del agua, conductividad eléctrica, y otros parámetros necesarios para el cálculo de la salinidad. Además, se cuentan con datos del OD en el agua y del intercambio de  $CO_2$  entre la atmósfera y el agua, ambos utilizados para verificar la modelación a realizar.

En la Figura 3.1, se comparan las series de tiempo del intercambio de  $CO_2$  entre la atmósfera y el agua, con la radiación incidente y velocidad de corte del viento. Con

respecto a los datos de OD en el agua, en la Figura 3.2 se compara con las mediciones de radiación incidente y temperatura del agua.

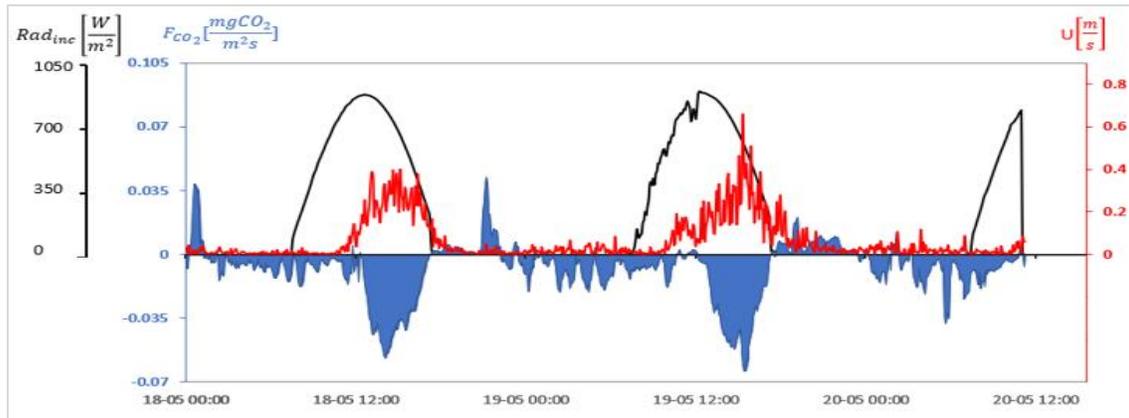


Figura 3.1: Serie de tiempo para el intercambio de  $CO_2$  entre la atmósfera y columna de agua en azul, radiación incidente en gris y velocidad de corte en rojo, para campaña 2016.

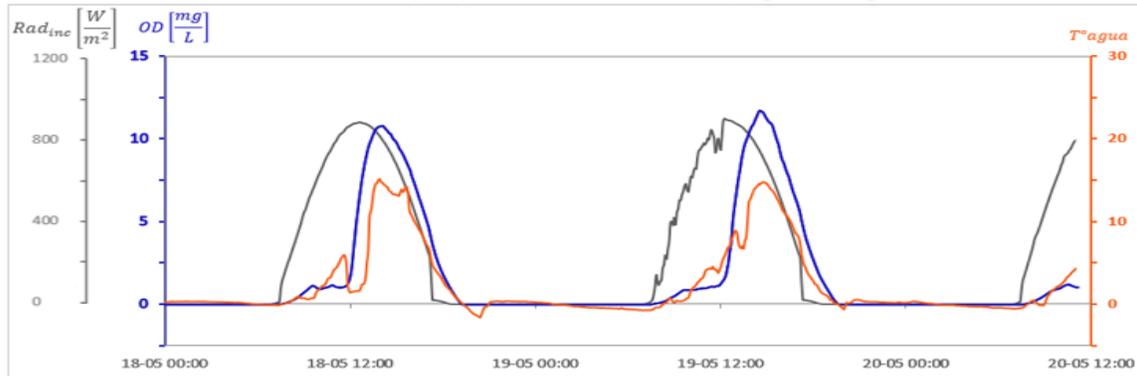


Figura 3.2: Serie de tiempo para oxígeno disuelto en azul, radiación incidente en gris y temperatura del agua en naranja, para campaña del 2016.

#### - Campaña de campo E-DATA 2018

La campaña de campo Evaporación por Transporte de Aire Seco sobre el Desierto de (E-DATA por sus siglas en inglés), se llevó a cabo entre el 12 y 26 de noviembre de 2018 (Suarez et al, 2020), y los datos se recopilaron durante ~10 días.

En E-DATA se consideraron tres casos en análisis: la laguna, desierto y suelo saturado (Figura 3.3). En el presente estudio se utilizarán como referencia dos de estos sitios, que corresponden al desierto y la laguna, detallados a continuación. La ubicación en el sitio se observa en la Figura 3.3.

##### 1. EC - Desert

El sistema EC-desert, se instala a ~5 km al sur del Salar a 2,5 m de altura, en un lugar con escasa vegetación y suelo principalmente rocoso.

##### 2. EC – Water

El sistema EC-water, se instala en la zona norte del lago salino a 1,5m de altura, aprovechando el nivel de aguas poco profundas entre ~ 0,07m y 0,15m.

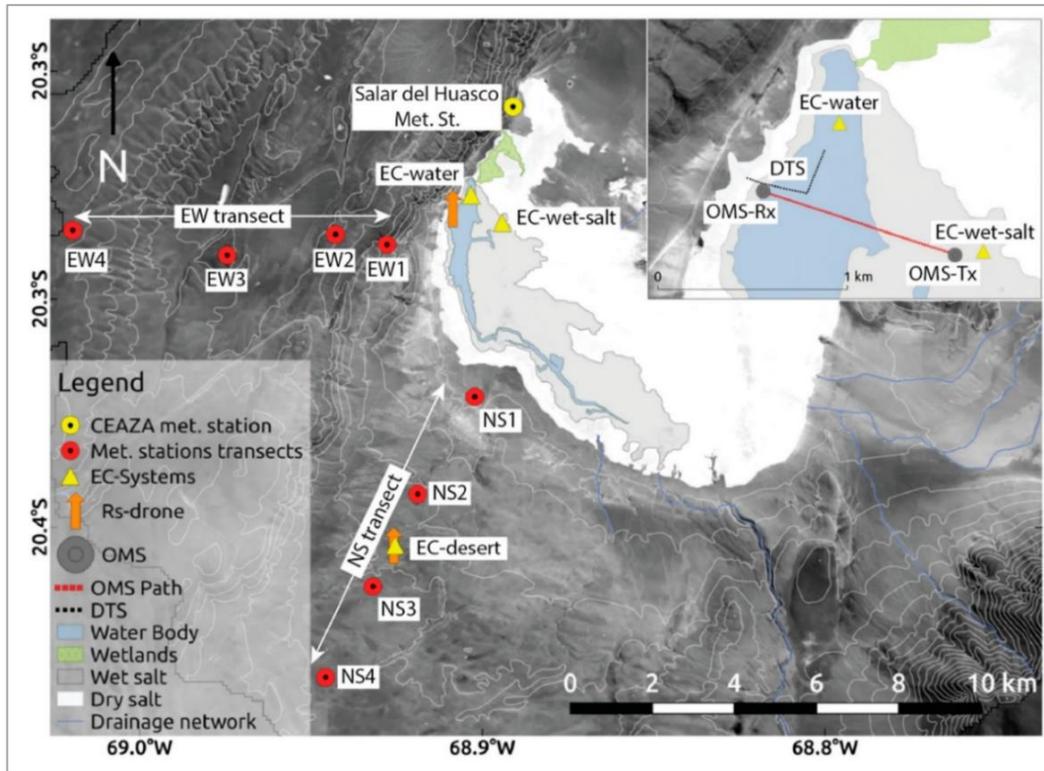


Figura 3.3: Ubicación de los instrumentos en la campaña de campo E-DATA. Fuente: Suarez et al., (2020)

En cada sitio se midieron datos meteorológicos, parámetros bioquímicos y otras variables como la temperatura del aire y agua, radiación incidente, velocidad del viento, densidad molar para el  $CO_2$  y el  $H_2O$ , y flujo del  $CO_2$  intercambiado entre aire y agua.

En el presente estudio también se utilizarán las series de tiempo del flujo de  $CO_2$ , de la densidad molar del  $H_2O$  y del  $CO_2$ . A continuación, se muestran estas mediciones para el escenario seco (Figura 3.4 y Figura 3.5), y la laguna (Figura 3.6 y Figura 3.7).

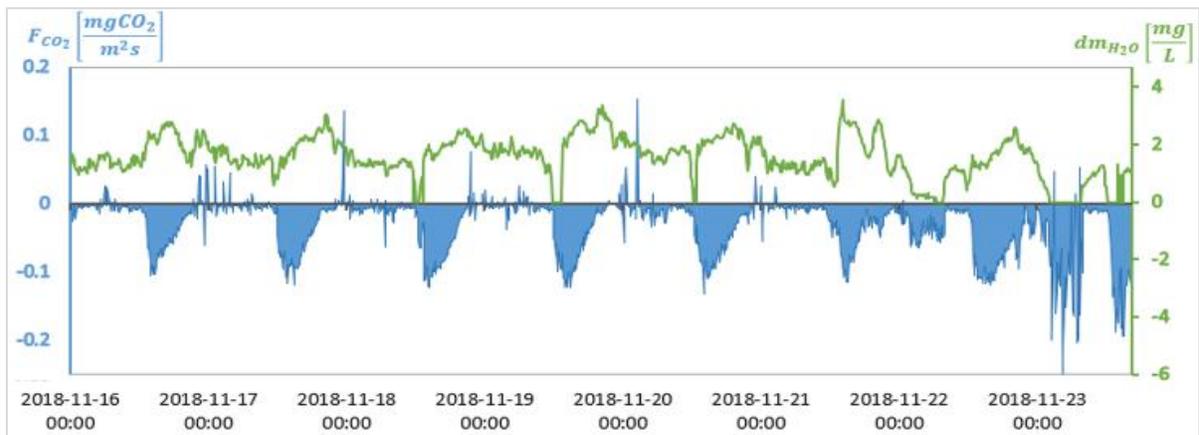


Figura 3.4: Series de tiempo del intercambio de  $CO_2$  (positivo hacia arriba) y densidad molar del  $H_2O$ , a partir de la campaña E-DATA 2018 en escenario seco (EC-Desert).

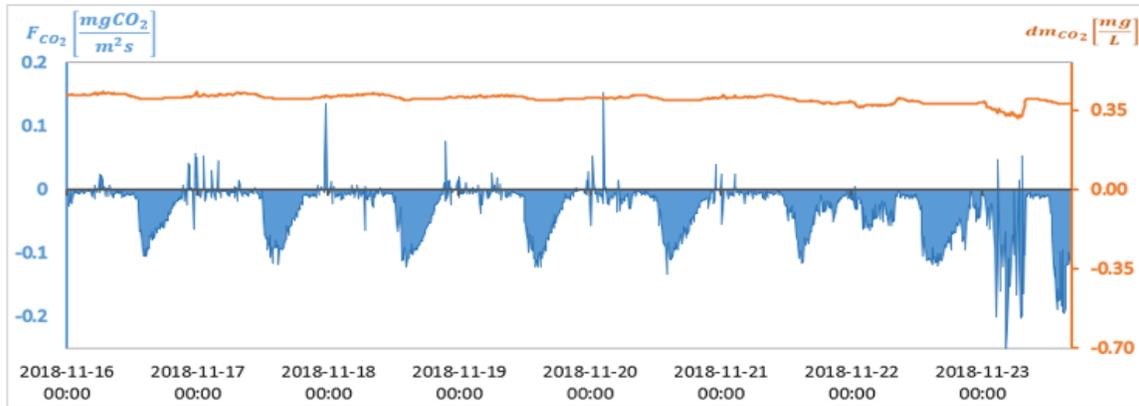


Figura 3.5: Series de tiempo del intercambio de  $CO_2$  (positivo hacia arriba) y densidad molar del  $CO_2$ , a partir de la campaña E-DATA 2018 en escenario seco (EC-Desert).

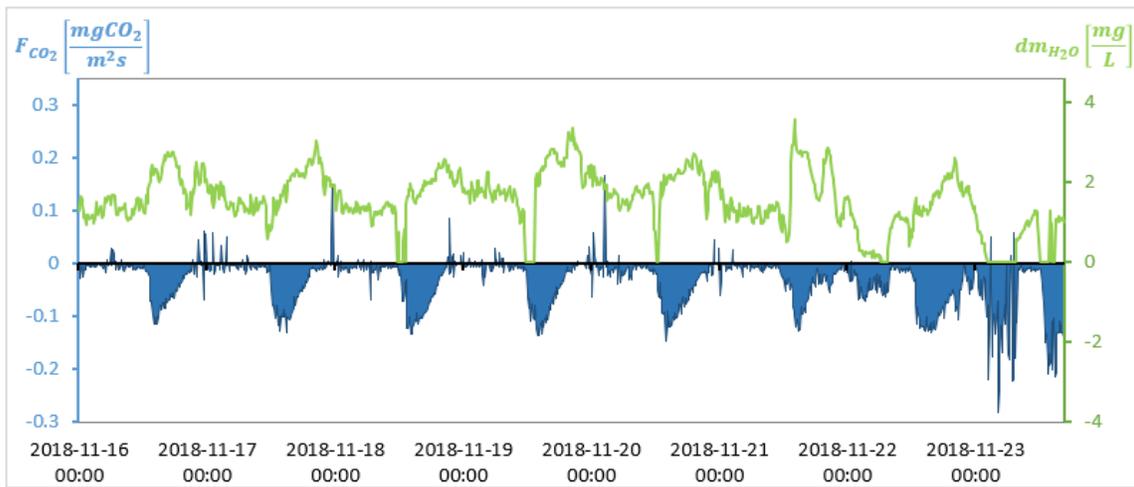


Figura 3.6: Series de tiempo del intercambio de  $CO_2$  (positivo hacia arriba) y densidad molar del  $H_2O$ , a partir de la campaña E-DATA 2018 en escenario de la laguna (EC-Water).

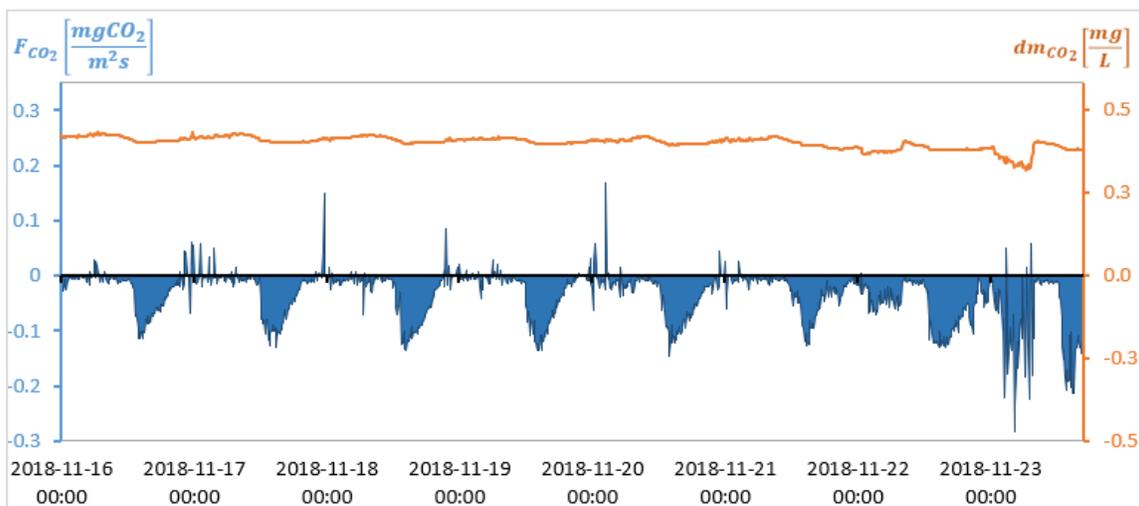


Figura 3.7: Series de tiempo del intercambio de  $CO_2$  (positivo hacia arriba) en azul y densidad molar del  $CO_2$  en naranja, a partir de la campaña E-DATA 2018 en escenario de la laguna (EC-Water).

Para la radiación incidente se tienen mediciones obtenidas en una estación meteorológica del sitio, por lo tanto, se van a utilizar estos datos para ambos escenarios. Esta variable se muestra en la Figura 3.8.

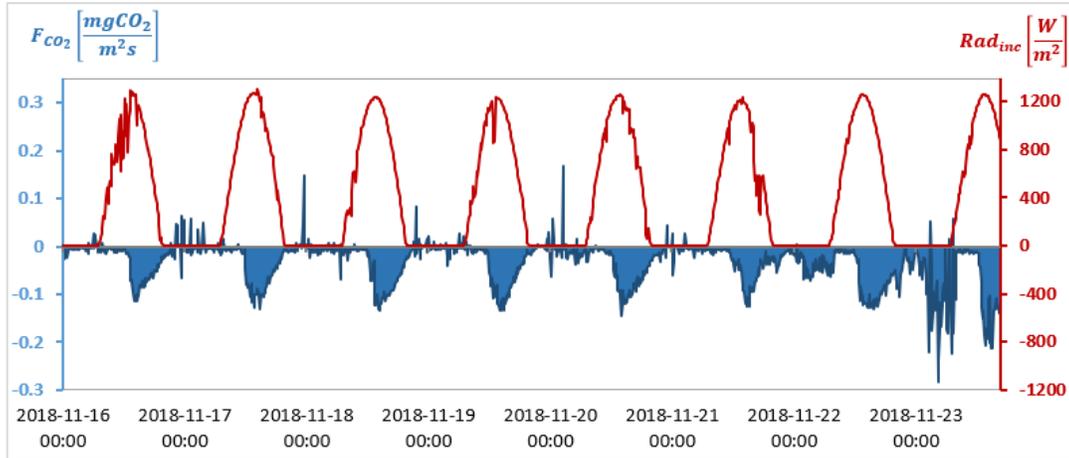


Figura 3.8: Series de tiempo del intercambio de  $CO_2$  (positivo hacia arriba) y radiación incidente en rojo, para el escenario de la laguna, a partir de la campaña de campo E-DATA 2018.

## 3.2. Modelo conceptual de la dinámica del $CO_2$ y $O_2$ en el Salar del Huasco

### 3.2.1. Modelo de $CO_2$ y $O_2$ (Hidalgo, 2017)

Hidalgo en 2017, realiza un estudio titulado “Caracterización y cuantificación de los procesos de transporte-reacción que dominan la dinámica intradiaria de dióxido de carbono y oxígeno en el Salar del Huasco”, donde considera la elaboración de un modelo hidrodinámico impermanente del Salar que permite obtener las evoluciones diarias para el oxígeno y el dióxido de carbono.

En el modelo se consideran como variables de estado al oxígeno disuelto en el agua ( $O_2$ ), dióxido de carbono en el agua ( $CO_2$ ), biomasa (B) y detritos (DET). A continuación, se presentan los procesos que definen cada una de estas variables en la modelación. El detalle del modelo se presenta en ANEXO B.

#### 3.2.1.1. Oxígeno disuelto

$$\frac{dO_2}{dt} = \left( \text{fotosíntesis bruta} + \frac{F_{SO_2}}{hw} \right) - \left( BOD + \frac{\text{reaireación}}{hw} + \text{respiración} + \text{fotorrespiración} + \bar{r} \right) \quad (3.1)$$

La producción está dada por la fotosíntesis bruta y el flujo de oxígeno en la interfaz agua-sedimentos ( $F_{SO_2}$ ), y el consumo está dado por: la demanda bioquímica de oxígeno ( $BOD$ ), la tasa de reaireación, de respiración de la biomasa, de fotorrespiración y a consumos adicionales ( $\bar{r}$ ). Los flujos de salida corresponden a flujo en los sedimentos y reaireación.

### 3.2.1.2. Dióxido de carbono

$$\frac{dCO_2}{dt} = \text{Respiración} - \frac{PhE}{hw} + \frac{F_{sCO_2}}{hw} - k_{O_2-CO_2} * \quad (3.2)$$

*(fotosíntesis bruta – fotorrespiración)*

La producción en el agua está dada por las tasas de respiración y fotorrespiración, y por el flujo interfaz agua sedimentos ( $F_{sCO_2}$ ). El consumo está dado por los intercambios de  $CO_2$  con la atmósfera y la columna de agua ( $PhE$ ) y la tasa de fotosíntesis.  $k_{O_2-CO_2}$  es la constante que relaciona las tasas a las cuales ocurre el consumo de  $CO_2$  en función de la producción de  $O_2$  debido a la fotosíntesis.

### 3.2.1.3. Biomasa

$$\frac{dB}{dt} = Grow_{wat} + Grow_{sed} - Lost_{wat} - Lost_{sed} \quad (3.3)$$

En el balance se considera el crecimiento de biomasa ( $Grow$ ) y la pérdida de esta ( $Lost$ ); el subíndice  $sed$  indica los procesos que ocurren en los sedimentos, mientras que  $wat$  a los que ocurren en el agua.

### 3.2.1.4. Detritos

$$\frac{dDET}{dt} = Lost_{wat} + Lost_{sed} - r_{O_2} - BOD \quad (3.4)$$

La concentración en el agua varía de acuerdo con la tasa de mortalidad de la biomasa en el agua ( $Lost_{wat}$ ) y en sedimentos ( $Lost_{sed}$ ), la tasa de consumo de oxígeno en los sedimentos  $r_{O_2}$  y la demanda bioquímica de oxígeno ( $BOD$ ).

### 3.2.1.5. Efecto del hielo

Las bajas temperaturas en la zona durante la noche generan que la superficie del agua se congele. Debido a esta barrera física, se considera que en las horas de hielo no hay intercambio de masas entre la atmósfera y el agua, tanto para el  $CO_2$  como el  $O_2$ ; y tampoco ocurre resuspensión.

## 3.2.2. Forzantes del sistema

En el modelo del 2017 (Hidalgo, F) se consideraron que los principales forzantes del sistema corresponden a la radiación incidente y el viento. Con respecto a la radiación incidente, en el escenario del desierto su aumento coincide con el flujo de  $CO_2$ ; pero en la laguna se tiene un desfase, debido a que una vez que la radiación aumenta aún está presente la capa de hielo sobre la superficie (Figura 3.9). Sin embargo, como se mencionó anteriormente, la radiación presente es de gran magnitud y corresponde a una de las condiciones más importantes en el proceso fotocatalítico.

Por otro lado, la velocidad de corte en la laguna varía de la misma forma y en igual horario que el flujo de  $CO_2$ : cuando la velocidad de corte aumenta el consumo de  $CO_2$  desde atmósfera hacia la laguna también (Figura 3.9A). Esto también tiene relación con el derretimiento de la capa de hielo en la zona, que coincide con el aumento del

flujo de  $CO_2$  y la velocidad de corte. Sin embargo, para el caso del desierto esta situación cambia pues cuando comienza un aumento importante de la velocidad de corte, el flujo de  $CO_2$  comienza a disminuir con la misma pendiente. En la Figura 3.9B se tiene una recta que representa esto último, donde desde esa línea divisora se observa este desfase.

Este comportamiento resulta interesante en el proceso de fotorreducción. La adsorción de gases en el proceso fotocatalítico es dominada por transporte difusivo, pero ante vientos de gran intensidad predominan los fenómenos turbulentos en la columna de agua. Ahora bien, en el transporte entre las interfaces agua-sedimentos, el flujo difusivo ocurre en la subcapa límite viscosa cercana al suelo (de la Fuente 2018) que depende de la turbulencia atmosférica presente. Sin embargo, el flujo de  $CO_2$  en el Salar se relaciona de manera directa con la radiación solar (Figura 3.9), por lo que se puede establecer que la turbulencia no es una limitación en el flujo presente, sino que corresponde a una variable secundaria. Con lo anterior, se sustenta la relación del consumo de  $CO_2$  a procesos fotocatalíticos.

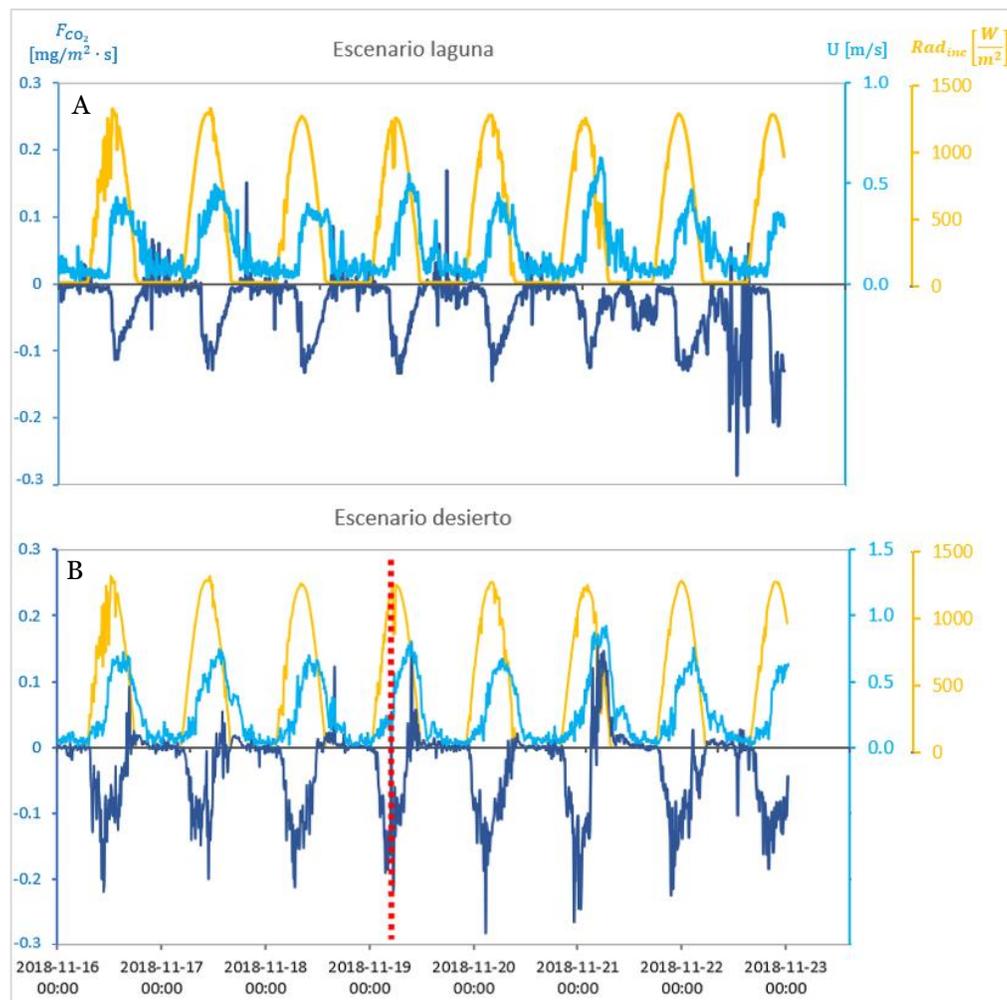


Figura 3.9: Series de tiempo de la turbulencia [m/s] y el flujo de  $CO_2$ , A) escenario de la laguna. Ambos medidos en EC-Water, en campaña E-DATA 2018. B) escenario del desierto. Datos medidos, en campaña E-DATA 2018.

### 3.2.3. Modelo Langmuir-Hinshelwood para fotorreducción de $CO_2$

De acuerdo con la Sección 2.4.2, el mecanismo de reacción fotocatalítica consta de 5 pasos elementales (Figura 2.3) Luego, es posible asumir que las etapas caracterizadas por las reacciones superficiales corresponden al paso lento, y finalmente, la que controla la velocidad (Thompson, 2020). Si los reactivos se adsorben de forma competitiva en los mismos sitios de adsorción, pero con diferentes constantes de velocidad, estas reacciones pueden postularse mediante el método de L-H, descrito en la ( 2.2) (Tan et al., 2017). Considerando que en las reacciones fotocatalíticas el  $CO_2$  y el  $H_2O$  se adsorben en los mismos sitios activos en la superficie del catalizador, la tasa de reacción corresponde a:

donde  $k$  es la constante de velocidad de cualquier producto particular,  $I$  es el flujo UV

$$r_{CH_4} = I^\alpha \frac{K_{H_2O} P_{H_2O} K_{CO_2} P_{CO_2}}{(1 + K_{H_2O} P_{H_2O} + K_{CO_2} P_{CO_2} + K_{CO} P_{CO} + K_{O_2} P_{O_2} + K_{CH_4} P_{CH_4})^2} \quad (3.5)$$

en el que se evalúan las constantes cinéticas y es diferente que el flujo UV local. En general, la velocidad de reacción fotocatalítica es proporcional a  $I^\alpha$ , donde  $\alpha$  es el orden de reacción de la intensidad de la luz, teniendo un valor de 1 o menos.  $K_{H_2O}; K_{CO_2}; K_{CO}; K_{O_2}; K_{CH_4}$  son las relaciones de las constantes de velocidad para adsorción y desorción de  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $O_2$  y  $CH_4$ , respectivamente.

La Ecuación ( 3.5) puede seguir simplificándose, suponiendo que sólo los reactivos se adsorben en la superficie del catalizador, mientras que todos los productos se desorben de manera inmediata luego de la reacción química. De este modo, el  $CO_2$  y el  $H_2O$  son adsorbidos en la superficie del catalizador y la nueva expresión corresponde a:

$$r_{CH_4} = k I^\alpha \frac{K_{H_2O} P_{H_2O} K_{CO_2} P_{CO_2}}{(1 + K_{H_2O} P_{H_2O} + K_{CO_2} P_{CO_2})^2} \quad (3.6)$$

La tasa de velocidad  $k$  y las constantes de adsorción,  $K_{H_2O}$ ,  $K_{CO_2}$ , dependen de la temperatura del sistema. Se determinan experimentalmente a través de una correlación con los datos experimentales de las presiones parciales, intensidad de luz y la tasa de producción de  $CH_4$ .

### 3.3. Modelo propuesto

El esquema de la Figura 3.10Figura 2.1 muestra la dinámica que ocurre entre las fases suelo-aire para el caso del desierto en el Salar. Los catalizadores presentes en sedimentos,  $TiO_2$  y  $Fe_2O_3$ , a través de la radiación solar incidente fotocatalizan el  $CO_2$  proveniente de la capa superior (aire), mediante el mecanismo de Langmuir-Hinshelwood. Entonces, el  $CO_2$  se fotocataliza en una capa de espesor  $\delta$  a una tasa de  $r_{CH_4}$ , generando un flujo  $F_{CH_4}$  hacia la atmósfera, sin acumulación en sedimentos ni flujos hacia abajo.

Para la confección del modelo estudiado se toma como base lo propuesto en el modelo en 2017 y se va a incluir la expresión de fotorreducción en su análisis. Luego, para

acoplar este proceso, sólo se considera la dinámica del  $CO_2$ , manteniendo el balance de las variables de estado restantes (oxígeno disuelto, biomasa y detritos).

En particular para el  $CO_2$ , la ecuación de balance utilizada en el modelo corresponde a:

$$\frac{dCO_2}{dt} = \text{Respiración} - \frac{PhE}{hw} + \frac{F_{SCO_2}}{hw} - \text{fotorreducción} \quad (3.7)$$

$$- k_{O_2-CO_2} * (\text{fotosíntesis bruta} - \text{fotorrespiración})$$

La producción de  $CO_2$  en el agua se mantiene, y está dada por las tasas de respiración y fotorrespiración, y por el flujo interfaz agua sedimentos ( $F_{SCO_2}$ ). En cuanto al consumo va a estar dado por los intercambios de  $CO_2$  con la atmósfera y la columna de agua ( $PhE$ ), la tasa de fotosíntesis, y la tasa de fotorreducción entre sedimentos y la columna de agua.

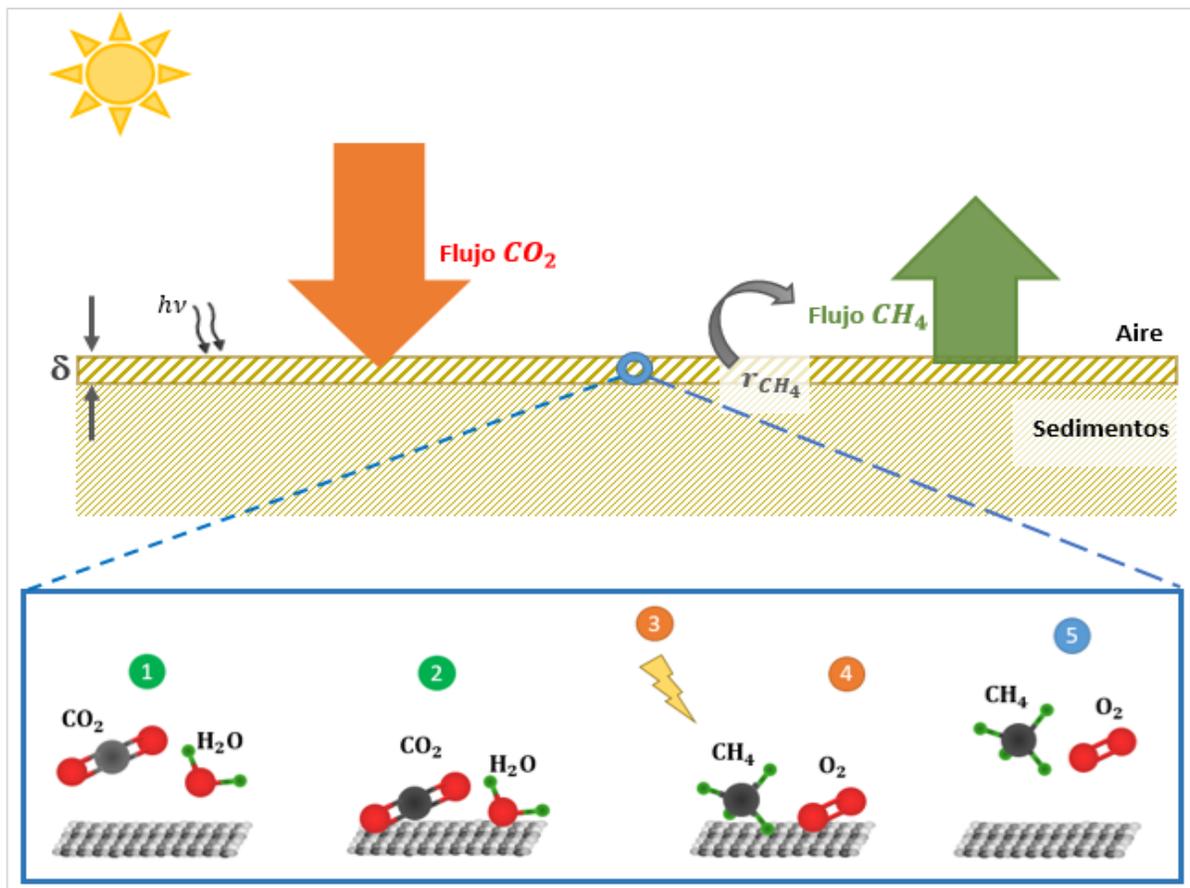


Figura 3.10: Esquema representativo de la reacción fotocatalítica de  $CO_2$  en la capa de espesor  $\delta$  en sedimentos

Luego, el proceso de fotorreducción de  $CO_2$  está directamente relacionado a la producción de metano ( $r_{CH_4}$ ), ya definida en la ( 3.6) . Considerando la concentración de catalizadores presentes en sedimentos, se obtiene una expresión que describe el efecto de la fotorreducción del a través de  $r_{CH_4}$  acuerdo con lo siguiente:

$$\text{fotorreducción} = r_{CH_4} \cdot C_{cat} \cdot \phi \cdot \rho_{suelo} \quad (3.8)$$

Donde  $C_{cat}$  es la concentración de catalizadores presentes por gramo de suelo  $[\frac{g_{cat}}{g_{suelo}}]$ ,  $\phi$  es la porosidad de suelo,  $\rho_{suelo}$  es la densidad del suelo ( $2,65 \cdot 10^6 [\frac{g_{suelo}}{m^3}]$ ).

### 3.3.1. Parámetros estándar de la Ecuación de fotorreducción

Si bien no se cuenta con fuentes de información que dispongan de parámetros estándar del modelo de L-H, el mecanismo ha sido estudiado en gran medida a través de investigaciones experimentales del proceso catalítico. En ellos se presentan diversas condiciones de operación, en cuanto a fuentes de irradiación de luz, reactivos y fotocatalizadores utilizados.

Como aproximación al caso de estudio, se consideran 3 estudios de base que analizan el proceso fotocatalítico del  $CO_2$ , y a partir de los parámetros considerados en ellos, se evalúan en la expresión de  $r_{CH_4}$  del modelo actual. La Tabla 3.1 presenta una comparación entre los artículos utilizados, según las condiciones de cada investigación experimental.

Tabla 3.1: Comparación de las condiciones presentes en las investigaciones experimentales para Tan et al, (2017); Tahir & Amin (2013) y Khalilzadeh & Shariati, (2018).

Artículos	Catalizador	I [ $W/m^2$ ]	Longitud de onda [nm]	$p_{H_2O}$ [bar]	$p_{CO_2}$ [bar]
Tan et al.	5GO – OTiO <sub>2</sub>	810	Rango visible	4,330	101,000
Tahir & Amin	MMT- TiO <sub>2</sub>	1500	252 (UV)	0,400	0,400
Khalilzadeh & Shariati	TiO <sub>2</sub> 0,12%Fe-0,5%N	850	Rango visible	0,155	0,758

Los parámetros utilizados en cada artículo y que se requieren en la Ecuación (3.6) para la producción de  $CH_4$  corresponden a:

Tabla 3.2: Parámetros obtenidos de artículos de Tan et al. (2017); Tahir & Amin (2013) y Khalilzadeh & Shariati, (2018).

Parámetro	Tahir & Amin	Tan et al.	Khalilzadeh & Shariati
$I_o [W/m^2]$	1500	810	850
$\alpha$	0,6	0,044	0,65
$k [\mu mol/g_{cat}h]$	5000	84,42	6,47
$K_{CO_2}$	30	0,0193	22,74
$K_{H_2O}$	0,75	8,07	145,2

### 3.3.2. Consideraciones

#### 3.3.2.1. Profundidad de penetración

Ciani et al. (2015) estudia la penetración de la luz en suelos y minerales, lo que permite cuantificar los procesos fotoquímicos que tienen lugar en este medio. Para esto, se determina la profundidad a la que la intensidad de la luz en la superficie se reduce en un 99%, llamada “profundidad de penetración de luz”. Los resultados varían según la longitud de luz expuesta, y se presentan a continuación:

Tabla 3.3: Profundidad de penetración de luz según Ciani et al., 2015

Medio	Profundidad de penetración de luz [ $\mu m$ ]	Longitud de onda [ $nm$ ]
Caonilita	10-100	275-500
Suelo	17-110	275
	120-300	700

Si bien los resultados son variados y dependen de la longitud de onda presente, los valores para el suelo van desde los  $17 \times 10^{-3}$  [ $mm$ ] hasta  $3 \times 10^{-1}$  [ $mm$ ]. De esta manera, el espesor de la capa en la que penetra la radiación incidente se va a considerar como una variable menor a 1 [ $mm$ ]. Con la profundidad de penetración establecida, es posible relacionar  $F_{CO_2}$  con la productividad de  $CH_4$ .

Debido al orden de magnitud del espesor de suelo, en el que penetra efectivamente la radiación solar, se establecen las siguientes consideraciones:

1. El  $CH_4$  se produce en una capa de espesor  $\delta < 1$  [ $mm$ ]. Como se trata de un gas poco soluble y menos denso que el aire (Hernandez, 2010), no hay flujo hacia abajo.
2. Debido a la magnitud de  $\delta$ , se puede establecer que la reacción ocurre justo en el límite de las fases suelo-aire y, la producción de  $CH_4$  en su totalidad se genera instantáneamente en  $z=0$  (interfaz sedimentos-atmósfera).
3. En términos de flujo, se asume que la producción total del  $CH_4$  por fotocátalisis se dirige hacia arriba (desde suelo hacia atmósfera) y, no hay acumulación ni flujos hacia abajo (sin acumulaciones ni flujo de  $CH_4$  y  $CO_2$  hacia sedimentos).

Luego, el flujo de  $CH_4$  hacia la atmósfera es representado por la fotocátalisis de  $CO_2$  que ocurre en un espesor  $\delta$ .

#### 3.3.2.2. Intensidad de luz

A partir de los registros de campañas en terreno se tienen mediciones de la radiación incidente de onda corta ( $R_{SW}$ ). Por simplicidad y como primera aproximación, se van a utilizar directamente estas mediciones en la intensidad de luz requerida en la (3.6), de tal manera que  $I = R_{SW}$ .

Como intensidad de referencia ( $I_o$ ) se va a utilizar el valor de las intensidades usadas en cada artículo ( $I_{o\_Tan}$ ,  $I_{o\_Tahir}$ ,  $I_{o\_Khalizadeh}$ ). Con esto, se van a considerar los mismos

valores de las constantes restantes ( $k$ ,  $K_i$ ,  $\alpha$ ) descritos en cada artículo, de manera directa en la ( 3.6).

### 3.3.2.3. Catalizadores

Los 3 artículos utilizados basan su análisis a partir de la fotocatalisis de  $CO_2$ , utilizando como catalizador común el  $TiO_2$ . Sin embargo, el salar presenta dos catalizadores: el  $Fe_2O_3$  y el  $TiO_2$ , y el primero está presente en mayor proporción (Tabla A. 1). Debido a la escasez de información disponible del modelo de L-H con respecto al  $Fe_2O_3$ , por simplicidad se considera la concentración promedio de ambas especies en los sedimentos. Luego,  $C_{cat} = C_{TiO_2} + C_{Fe_2O_3}$ .

Además, se va a suponer que ambos catalizadores puedan ser usados en su totalidad como parte del análisis, considerando dopaje y/o alteración en la estructura. De esta manera, puedan trabajar en las condiciones de radiación y región del espectro presente en el Salar.

### 3.3.2.4. Condiciones iniciales

De acuerdo con las mediciones en terreno y para cada variable de estado del modelo, se tienen las condiciones iniciales. El oxígeno disuelto comienza desde condiciones anóxicas, el  $CO_2$  considera la concentración de saturación, para la biomasa se estima un valor cercano a registros previos en la zona (Dorador et al. 2010); para los detritos, debido a la ausencia de mediciones en la zona, se adopta un valor considerando reportes de Hull et al. (2008) de un lago costero de características similares al Salar.

Tabla 3.4: Condiciones iniciales utilizadas en el modelo. Hidalgo, 2017

Parámetro	Condición inicial
Oxígeno disuelto	0 mg/l
Dióxido de carbono disuelto	0,1823 mg/l
Biomasa	5000 mgC/l
Detritos	4500 mgO <sub>2</sub> /l

## 3.4. Validación del modelo conceptual

### 3.4.1. Programación en Vensim

Vensim PLE es una versión básica del software para uso académico y personal. Corresponde a una plataforma diseñada para modelos de simulación que se basan en los conceptos de la dinámica de sistemas. El software edita las ecuaciones y parámetros del modelo de forma simple y resuelve las ecuaciones diferenciales mediante un método numérico, entregando resultados en forma gráfica y permitiendo su implementación en casi cualquier sistema (Aranguiz, 2019).

A partir del modelo de  $CO_2$  y  $O_2$  del 2017 (Hidalfo, F) se programa en el software Vensim PLE, obteniendo las concentraciones en la columna de agua para las 4

variables de estado consideradas. El ANEXO B contiene el detalle del modelo, para cada una de las variables de estado, y además contiene los parámetros utilizados en la programación descrita (Tabla B. 1).

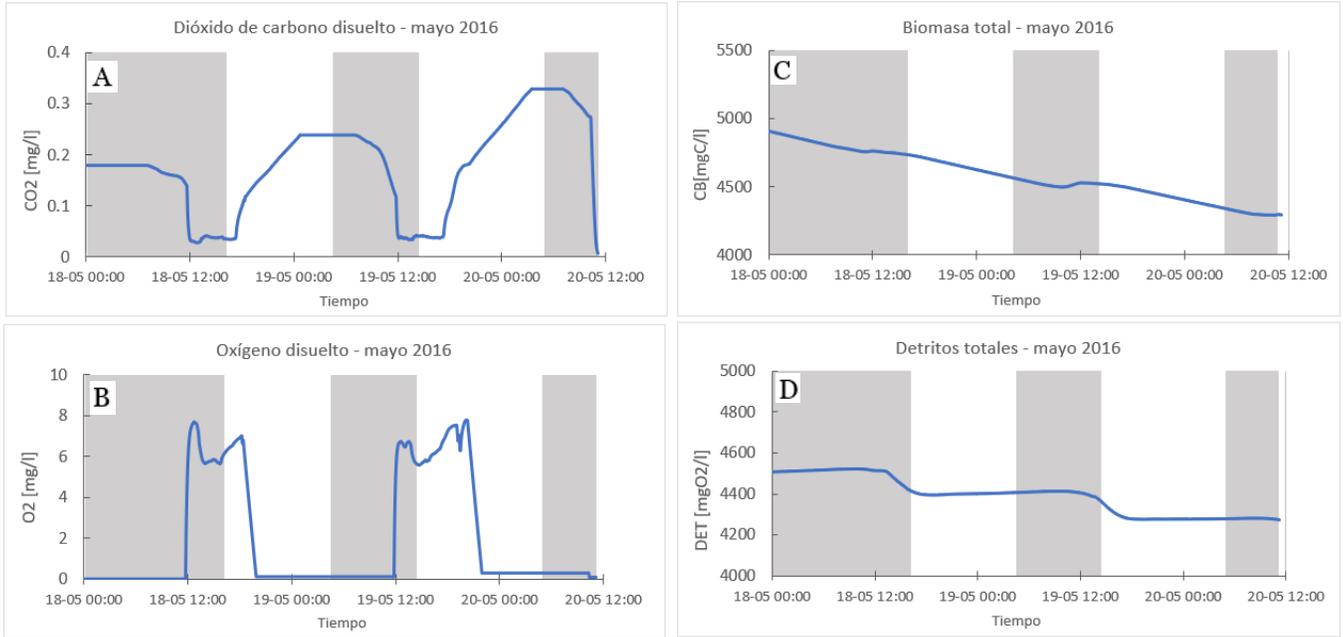


Figura 3.11: Series de tiempo para A) dióxido de carbono, B) oxígeno disuelto, C) biomasa y D) detritos, de acuerdo con el modelo de Hidalgo (2017) programado en Vensim, según la campaña del 2016.

### 3.4.2. Validación de expresión de fotorreducción

El estudio E-DATA (2018) contiene registros de distintas variables en la zona, según el sitio analizado. Por lo anterior, se van a utilizar las mediciones de esta campaña para una validación previa a la expresión de fotorreducción utilizada, considerando los casos del desierto (intercambio entre sedimentos y atmósfera) y de la laguna (intercambio entre columna de agua y atmósfera).

Para evaluar el efecto de la foto-redox de  $CO_2$  en ambos casos, se utiliza la siguiente expresión:

$$F_{CO_2} = -(r_{CH_4} \cdot C_{cat} \cdot \phi \cdot \rho_{suelo} \cdot \delta) \quad (3.9)$$

Las concentraciones expresadas como presiones parciales se obtienen mediante la Ley de Gases Ideales, según la siguiente relación:

$$p = \frac{n}{V} \cdot R \cdot T = C \cdot R \cdot T \quad (3.10)$$

Donde  $p$  es la presión parcial del gas [bar],  $C$  [ $\frac{mol}{m^3}$ ] es la concentración del gas medida en terreno,  $R$  la constante de gases ideales  $8,314 \times 10^{-5} [\frac{m^3 bar}{K mol}]$  y  $T$  la temperatura [°K]. Luego, para la validación se consideran algunos supuestos en el análisis:

- La Ecuación ( 3.6)( 2.2) si bien es válida para fases sólido-gas, involucrando presiones parciales en el cálculo, se utilizó en ambos escenarios: desierto y laguna. Esto, como una primera aproximación de los resultados, y evaluar la respuesta de los flujos de  $CO_2$  al modelo de L-H seleccionado.
- Se estableció como supuesto que la concentración parcial de  $CO_2$  justo sobre la superficie es igual a la concentración en la atmósfera. De este modo, las densidades molares medidas en terreno se evalúan directamente en la Ecuación ( 3.6).

Utilizando la expresión de fotorreducción ( 3.9), se evalúan los parámetros obtenidos de los 3 artículos de base descritos en la Tabla 3.2. Luego, a partir de la Ecuación ( 3.9) se obtiene el flujo de  $CO_2$  modelado, y se comparan con las mediciones del flujo de  $CO_2$  en terreno.

## 4. RESULTADOS

### 4.1. Flujo de $CO_2$ en escenarios: Desierto y Laguna

En el desierto la productividad de  $CH_4$  se representa como un flujo entre atmósfera-sedimentos, comparándolo directamente con el flujo medido en este escenario (aire-sedimento). Para la laguna en cambio, el intercambio de  $CO_2$  producto de la fotorreducción ocurre entre las fases agua y sedimentos, y el flujo de  $CO_2$  en terreno se midió entre aire-agua. Luego, ambos flujos se compararon para determinar alguna relación entre sí.

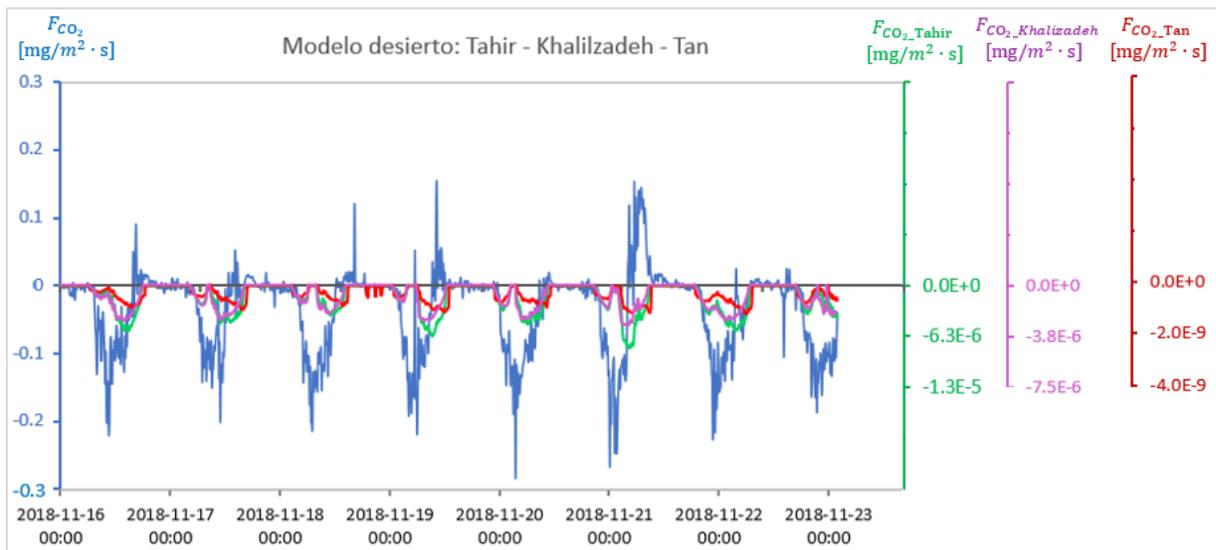


Figura 4.1: Series de tiempo del flujo de  $CO_2$  simulado con parámetros de Tahir & Amin (2013) en verde, Khalilzadeh & Shariati (2018) en violeta y Tan et al. (2017) en rojo, con respecto al flujo de  $CO_2$  medido en EC-Desert, E-DATA 2018.

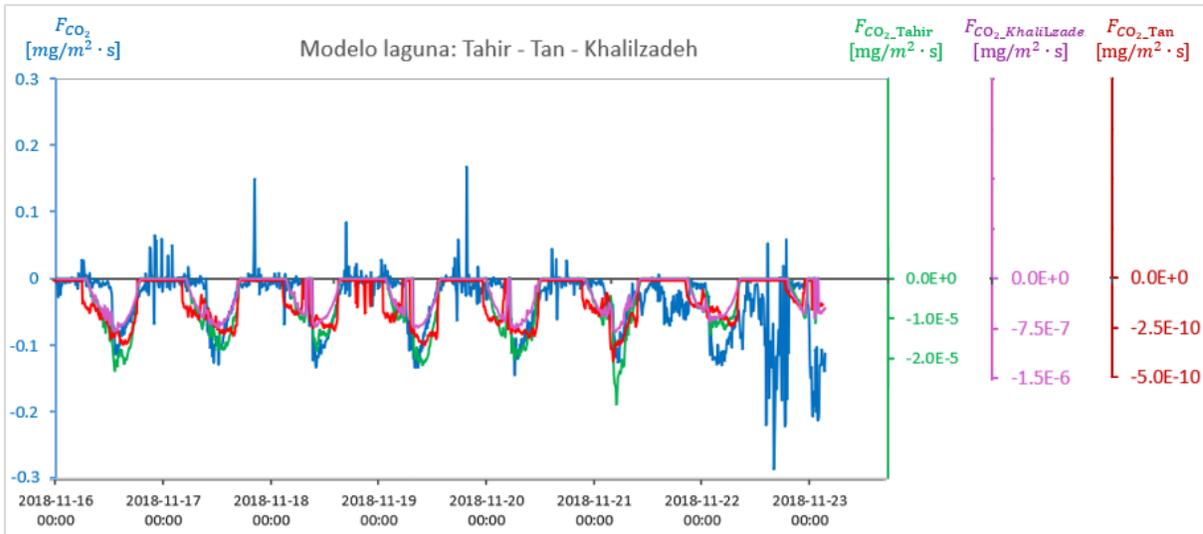


Figura 4.2: Series de tiempo del flujo de  $CO_2$  simulado con parámetros de Tahir & Amin (2013) en verde, Khalilzadeh & Shariati (2018) en violeta y Tan et al. (2017) en rojo, con respecto al flujo de  $CO_2$  medido en EC-Water, E-DATA 2018.

De acuerdo con los resultados, la Figura 4.1 muestra el caso del desierto donde los modelos de Tahir & Amin y Khalilzadeh & Shariati tienen una diferencia del orden de  $10^{-5}$  respecto al flujo de  $CO_2$  medido, mientras que el modelo de Tan et al. difiere en un orden de  $10^{-8}$ . Para la laguna, en la Figura 4.2 se observa que el flujo de  $CO_2$  calculado a partir de Tahir & Amin difiere en un orden de  $10^{-4}$ , Khalilzadeh & Shariati de  $10^{-5}$  y Tan et al. difiere en un orden de  $10^{-8}$ .

En el desierto, el comportamiento de los flujos calculados varía en similares condiciones al registrado en terreno, pero con cierto desfase. El inicio de los flujos para cada día coinciden entre sí, con un claro aumento alrededor de las 09.00 hrs, sin embargo, el peak del flujo simulado ocurre después del flujo medido: mientras las mediciones entregan el máximo registro cerca del mediodía para luego disminuir, el flujo simulado tiene su peak pasado las 16.00 hrs. En la laguna en cambio, el inicio de los flujos no coincide pues el flujo simulado inicia eso de las 09.00 hrs, pero en los datos medidos el flujo aumenta a eso del mediodía debido a que en horas previas la presencia de hielo impide el intercambio físico entre fases (Hidalgo, 2017). Sin embargo, el peak de los flujos coinciden y se da a eso de las 14.00 hrs para luego ir descendiendo hasta horas de la tarde.

Con respecto a la magnitud de los resultados, para ambos escenarios, los parámetros que mejor representan al flujo de  $CO_2$  corresponde a los mencionados por Tahir & Amin, sin embargo, los resultados difieren en gran medida a los flujos medidos. Las gráficas del flujo de  $CO_2$  medido con respecto al simulado, para cada uno de los artículos utilizados y en ambos escenarios se muestran en ANEXO C.

Debido a que la Ecuación 3.6 es válida para una reacción entre fases aire-sólido, el escenario de la laguna requiere de otra expresión para evaluar la fotorreducción. Ku et al. (2020) estudió la reducción fotocatalítica del  $CO_2$  disuelto en solución acuosa

mediante una expresión de L-H diferente y válida para este escenario. Sin embargo, al evaluar esta nueva expresión en el caso de la laguna del Salar, se obtienen resultados incluso menores a los calculados mediante el modelo de L-H definido bajo la Ecuación (3.6), tanto en la magnitud como en el comportamiento de los flujos (ANEXO C.2).

## 4.2. Análisis de sensibilidad

Con el objetivo de identificar los procesos que más influyen en el modelo se realiza un análisis de sensibilidad. Para ello, se utiliza la metodología propuesta por Jørgensen & Bendorricchio (2001) enfocando el análisis a la evolución temporal del  $CO_2$ .

En primer lugar, se realiza un análisis de sensibilidad para los procesos presentes en el modelo para el  $CO_2$  efectuando una variación de +50%. Como las variables de estado del modelo se presentan como series de tiempo, se va a considerar los valores promedios en el análisis. Los resultados se muestran en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1: Resultados del análisis de sensibilidad para un aumento del 50% en los procesos que componen la evolución temporal de  $CO_2$ .  $S_{CO_2}$ : sensibilidad para el  $CO_2$ .

Proceso	$S_{CO_2}$
Intercambio agua -sedimentos $CO_2$ ( $F_{S_{CO_2}}$ )	-0,0743
Respiración	0,3443
Intercambio aire-agua ( $PhE$ )	0,9578
Fotorreducción	-0,2092
Fotosíntesis neta	-0,6945

De acuerdo con los resultados y las sensibilidades resultantes en la Tabla 4.1, si se aumenta el consumo debido a la fotosíntesis neta entonces se tiene una disminución en la concentración del  $CO_2$  en el agua, y por el contrario, ocurre un aumento ante la respiración e intercambio aire-agua, ya que en términos generales corresponden a ingresos de  $CO_2$  desde la atmósfera hacia la columna de agua. Considerando un aumento en la fotorreducción, se presenta una disminución de  $CO_2$  pues implica un consumo que va desde el agua hacia sedimentos.

En cuanto a los valores de la Tabla 4.1, se observa que las mayores sensibilidades del  $CO_2$  se relacionan con la fotosíntesis neta,  $PhE$  y respiración. De este modo, para continuar con el análisis de sensibilidad, se realiza una variación de cada uno de los parámetros correspondientes a estos procesos. Luego, se varían en un  $\pm 50\%$  los parámetros a analizar:  $\mu_{max}$ ,  $I_h$ ,  $K_{CO_2}$ ,  $\alpha_{PhR}$ ,  $\beta_I$ ,  $K_{O_2}$ ,  $\alpha_R$ ,  $kair_{CO_2}$ . A continuación, se presentan los resultados.

Tabla 4.2: Resultados del análisis de sensibilidad para un aumento del 50% en los parámetros.

Variable	$\mu_{max}^{+50}$	$I_h^{+50}$	$K_{CO_2}^{+50}$	$\alpha_{PhR}^{+50}$	$\beta_I^{+50}$	$K_{O_2}^{+50}$	$\alpha_R^{+50}$	$kair_{CO_2}^{+50}$
$S_{CO_2}$	-0.2405	0.0804	0.1989	0.0058	-0.0009	-0.0015	0.3330	0.7163

Tabla 4.3: Resultados del análisis de sensibilidad para una disminución del 50% en los parámetros.

Variable	$\mu_{max}^{-50}$	$I_h^{-50}$	$K_{CO_2}^{-50}$	$\alpha_{pH_R}^{-50}$	$\beta_I^{-50}$	$K_{O_2}^{-50}$	$\alpha_R^{-50}$	$kair_{CO_2}^{-50}$
$S_{CO_2}$	-0.2479	0.0847	0.1434	0.0036	-0.0006	-0.0013	0.2537	0.7024

A partir de los resultados de las Tablas 4.2 y 4.3, el flujo de dióxido de carbono es mayormente sensible a los parámetros  $kair_{CO_2}$ ,  $\alpha_R$  y  $\mu_{max}$ . A su vez, los parámetros de la fotorrespiración no son determinantes para las concentraciones del  $CO_2$ . Por otro lado, esto implica que la fotorreducción no implica una sensibilidad importante en el cálculo de  $CO_2$ , y por lo tanto, los parámetros requeridos por la expresión no resultan determinantes.

## 5. DISCUSIONES

### 5.1. Modelo de Langmuir-Hinshelwood

Los resultados de la validación para la expresión de fotorreducción consideran una diferencia importante entre las magnitudes de los flujos simulados y los medidos en terreno. De los artículos utilizados, los parámetros de Tahir & Amin (2013) entregan valores más cercanos con una diferencia del orden de  $10^{-5}$  para el caso del desierto. Como el modelo de L-H es válido para este escenario y considerando lo anterior, se realiza una variación en los parámetros utilizados, a través de una serie de ajustes que entreguen resultados tal que la magnitud de los flujos de  $CO_2$  medido en el desierto y los simulados sean similares.

Analizando la expresión de fotorreducción (Ecuación 3.6), cada uno de los parámetros influye de manera directa sobre los resultados. Sin embargo, considerando sólo el proceso de fotorreducción, el flujo de  $CO_2$  presenta mayores sensibilidades asociadas a la constante de velocidad  $k$  y la intensidad de luz de referencia  $I_0$ , que condiciona la intensidad de luz utilizada ( $I_{foto-redox} = I/I_0$ ). De esta manera, se ajustan los valores de  $k$  y de  $I_0$  simultáneamente, manteniendo el resto de los parámetros utilizados en el artículo (Tahir & Amin, 2013).

La Tabla 5.1 presenta un ejemplo de este ajuste y la Figura 5.1 muestra los resultados respectivos. En ANEXO D, Sección D.1 Modelo de Langmuir-Hinshelwood se muestran otros ajustes generados, tanto para  $I_0$  como para  $k$ , donde se puede observar la variación de los flujos calculados al modificar los valores de cada parámetro.

Tabla 5.1: Ajuste de parámetros en la expresión de foto-redox considerando el modelo L-H

Parámetro	Tahir & Amin	Ajuste
$I_0 [mW/cm^2]$	150	$2 \times 10^{-2}$
$\alpha$	0,6	0,6
$k [\mu mol/g_{cat}h]$	5000	$3 \times 10^6$
$K_{CO_2}$	30	30
$K_{H_2O}$	0,75	0,75

A partir de los valores de la Tabla 5.1, el ajuste considera un valor de  $k$  del orden de  $10^6$ , sin embargo, en la investigación se reporta que el ajuste de Tahir & Amin es de los valores más altos registrados en la literatura. Por otro lado, para el caso de  $I_0$  se utiliza un valor del orden de  $10^{-2}$ , lo que implica aumentar la magnitud de la intensidad de luz utilizada en la expresión  $I_{foto-redox} = I \times 10^2$ .

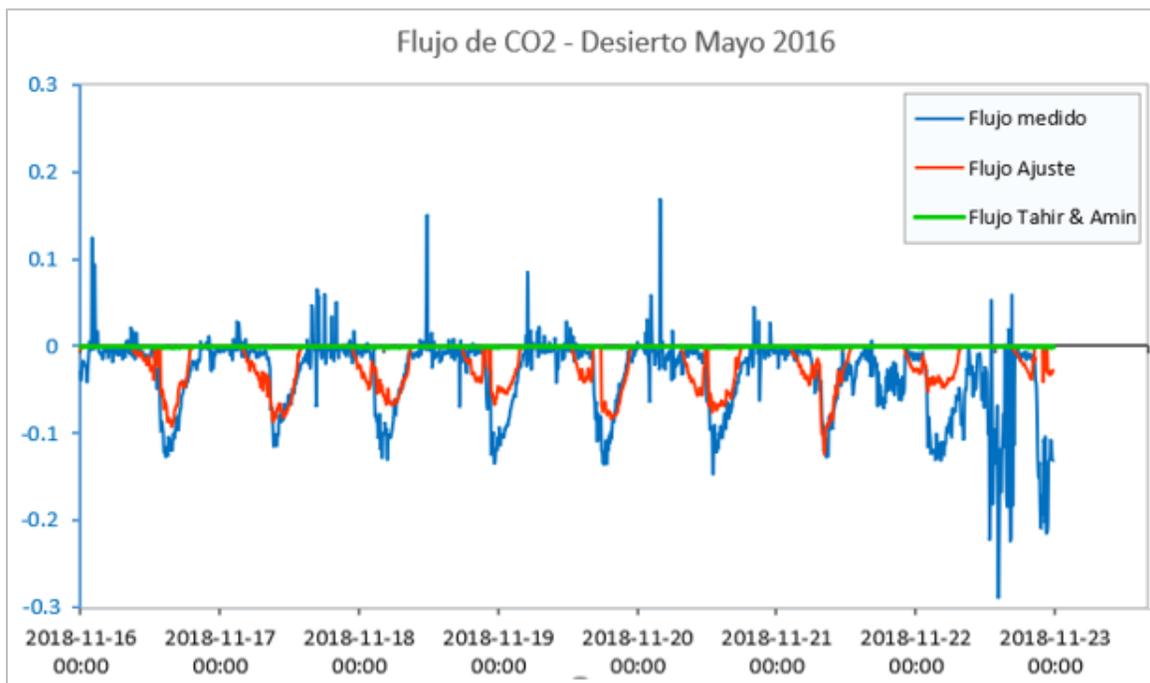


Figura 5.1: Serie de tiempo del flujo de  $CO_2$ : en verde la simulación mediante modelo de L-H considerando ajuste en los parámetros, en rojo la simulación según parámetros de Tahir & Amin (2013) y en azul el flujo de medido en EC Desert, en E-DATA 2018.

De la Figura 5.1 se observa que el flujo obtenido a partir del ajuste es similar a las mediciones realizadas en terreno, y a su vez, bastante mayor al resultado de la simulación utilizando los parámetros del artículo de base.

Teniendo en cuenta estos resultados, se analizan los parámetros principales que se requieren en la expresión de foto-redox mediante el modelo de L-H y su relación con las condiciones del sitio en estudio. Esto es necesario pues los valores de la literatura se enmarcan en sistemas que difieren a las del Salar, como en la distribución de catalizadores en el sistema, fuentes luz, filtros utilizados y tipos de flujo. Estas consideraciones adquieren gran importancia a la hora de analizar el proceso de fotorreducción, debido a las posibles modificaciones en los parámetros utilizados y con ellos mejorar los resultados obtenidos en el modelo.

### Intensidad de luz (I)

De acuerdo con Thompson et al. 2020, la fotocatalisis tiene una complejidad adicional relacionada a la participación de la luz en la activación de algunos pasos catalíticos.

Esto implica esencialmente, que el espacio de reacción no puede definirse mediante un único parámetro, sino que se requieren tanto de la cantidad de fotocatalizador como de la luz para cuantificar la velocidad de reacción en un punto concreto del espacio de reacción. A su vez, la fuente primaria de la fotocatálisis considera la irradiación fotónica para la formación del par  $e^- - h^+$ , de modo que la activación de la reacción se produce a través de la absorción de fotones en los semiconductores presentes, convirtiendo al transporte de luz en el parámetro más crítico. A pesar de ello, se tienen estudios bastante limitados con respecto al impacto de esta variable sobre la fotorreducción.

Ahora bien, en las investigaciones descritos en los artículos estudiados no se utiliza la radiación solar directa, y se consideran otros elementos mencionados a continuación:

- (1) lámpara reflectora, en general de mercurio, que emiten una intensidad de luz constante y óptima.
- (2) filtros que simulen la luz natural, eliminando el calor generado por la fuente de luz.
- (3) uso de filtros de corte UV, enfocando los experimentos únicamente en rango de luz visible. O de lo contrario, sólo en rango UV.

Es importante notar que, en general, las investigaciones utilizan fuentes de luz artificial que tienden a maximizar el rango de luz en el que se esté trabajando. Con ello, se establece que  $I$  corresponde a la intensidad de luz que efectivamente actúa en la fotocatálisis del  $CO_2$  y es considerado más bien como una irradiación fotónica efectiva. A partir de estos antecedentes, se establece que la luz artificial utilizada en los artículos dista en gran proporción a las condiciones reales en el Salar del Huasco. Los filtros utilizados en laboratorio generan que la reacción ocurra ya sea ante rango visible o rango UV, distinto a lo que ocurre en el salar que se caracteriza por una alta radiación incidente sin filtros. Por otro lado, al minimizar el calor generado por la fuente de luz se desprecia el efecto de la temperatura ante la radiación fotónica. Las contribuciones sinérgicas de luz y temperatura en la reacción corresponden a un área poco explorada (Thomson et al. 2020).

De esta manera es importante considerar que, para evaluar correctamente el mecanismo de L-H en las mediciones en terreno, es clave encontrar una expresión que permita transformar las altas tasas de radiación presenten en el Altiplano a una intensidad fotónica efectiva.

Otro punto para analizar corresponde al rango de luz en el espectro electromagnético. La radiación de la luz solar que llega a la superficie de la Tierra se compone mayormente de radiación ultravioleta (7%), visible (43%) e infrarroja (49%) (AEMET). Luego, la luz UV contiene longitudes de onda que van desde 10 [nm] a 400 [nm], mientras que el rango visible va desde 400 [nm] a 700 [nm], como se muestra en la Figura 5.2.

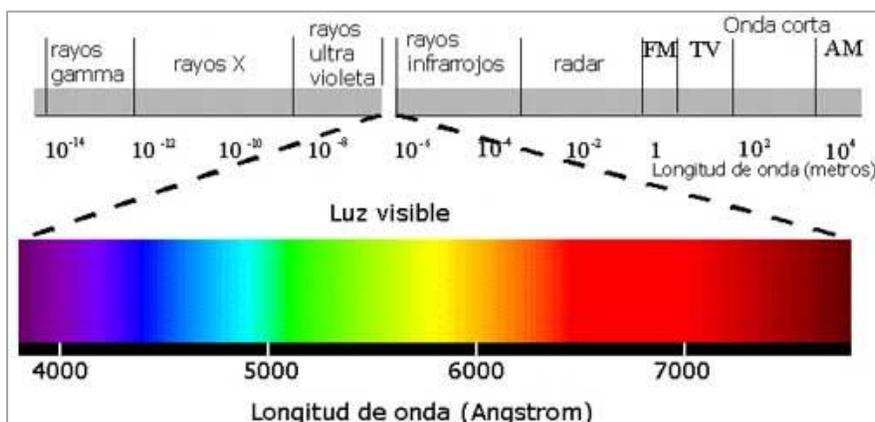


Figura 5.2: Espectro electromagnético.

Como la mayor parte de la radiación solar se encuentra entre los 350 y 100 [nm], en este rango deben moverse las transiciones de excitación de los procesos fotoquímicos iniciados mediante luz solar. Por lo tanto, se debe cumplir un mínimo de energía para que se produzca la metanación y, a su vez, la activación de catalizadores. Para  $TiO_2$  y  $Fe_2O_3$  estos niveles requeridos se muestran gráficamente en los diagramas de energía de banda de la Figura 2.4. En términos de la programación del modelo, se debe tener en cuenta esta condición, e incluir un mínimo de energía para que la reacción se lleve a cabo.

### Constante de velocidad

Utilizando un enfoque empírico en los modelos basados en L-H, la velocidad de reacción es una medida de la actividad fotocatalítica expresada de acuerdo el número de moles que han reaccionado por unidad de tiempo y de espacio de la reacción. Para las reacciones catalíticas heterogéneas se suele utilizar la superficie del catalizador como espacio de reacción, sin embargo, por simplicidad el peso del fotocatalizador sustituye a la superficie del catalizador en las mediciones (Thompson, 2020).

Las reacciones suelen expresarse en términos de moles por unidades de tiempo y por masa de catalizador, y en cada investigación se calcula de manera experimental el valor de  $k$ . De esta manera, considerar la masa total del catalizador como en el modelo actual, implica una aproximación que favorece la producción de los productos y, por tanto, el consumo de  $CO_2$ .

Por otro lado, la expresión para L-H no considera la temperatura en el análisis. Sin embargo, se tienen antecedentes que la velocidad de la reacción global aumenta con valores crecientes de temperatura, debido a la activación de etapas térmicas que siguen a la reacción fotoquímica, como por ejemplo la desorción (Saladin & Alxneit, 1997); y a que tanto las colisiones como las velocidades de difusión crecen (Zamorano, 2008). A pesar de esto, también se debe considerar el posible efecto negativo de las altas temperaturas sobre la permanencia de los estados excitados, llegando incluso a generar la desactivación del proceso. En términos de la investigación actual, no se considera en el análisis.

Ahora bien, a pesar de que el efecto de la temperatura no se aplica directamente en la expresión de fotorreducción, es interesante considerarlo en el análisis. Una alternativa a esto es estimar e incluir un factor aproximado de su efecto en la constante de velocidad de la (3.6).

## Semiconductores

La eficiencia de la fotocatalisis depende principalmente de la capacidad de absorción de radiación y ante la presencia de compuesto que absorban en igual longitud de onda (Garcés et al. 2004). Luego, se deben considerar los catalizadores presentes en el suelo y en qué condiciones trabajan.

La absorción del  $TiO_2$  en estado puro se limita sólo a la región de luz UV (Nevárez-Martínez et al., 2017), sin embargo, se ha demostrado que mediante la alteración de la estructura del semiconductor, es posible que las características de absorción de luz se desplacen hacia la región visible (Khalilzadeh & Shariati, 2018). Khalilzadeh & Shariati (2018) aplican el dopaje de fotocatalizadores en sus experimentos y demuestra que para el  $TiO_2$  mejora considerablemente su fotoactividad. En la Figura 5.3 se muestran los espectros de absorción para el  $TiO_2$  dopado con átomos de Fe y N, con un visible aumento de la actividad fotocatalítica de los catalizadores, bajo irradiación de luz visible.

En cuanto al  $Fe_2O_3$ , si bien puede absorber en el rango visible, debido a su bajo nivel de fondo en la banda de conducción, tiene una gran capacidad para recombinar pares  $e^- - h^+$  (Wei Wi et al., 2015). Por este motivo, se hace necesario que este semiconductor no trabaje en solitario, sino que se altere su estructura.

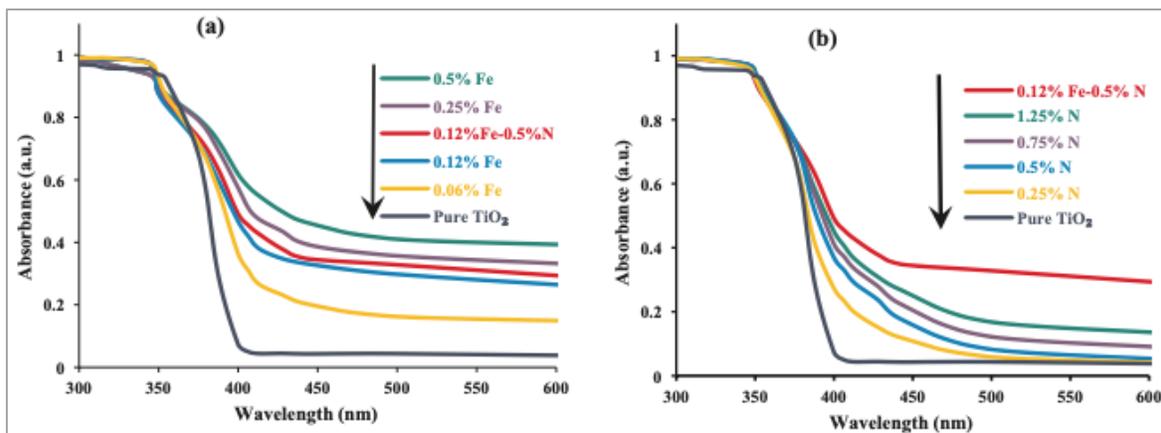


Figura 5.3: Espectros de absorción UV-Vis, (a) diferentes fotocatalizadores dopados con Fe- y co-dopados con Fe-N, (b) diferentes fotocatalizadores dopados con N y co-dopados con Fe-N. Fuente: Khalilzadeh & Shariati, 2018.

De este modo, ambos semiconductores presentes son candidatos a ser catalizadores para la fotorreducción del  $CO_2$ , sin embargo, debe incluirse en el análisis la posible alteración de su estructura en terreno. Por otro lado, como en el presente estudio se asume que el total de la masa de catalizadores presente permanece activa durante la fotorreducción en terreno, se proponer llevar a cabo técnicas de caracterización de suelo que permitan determinar la fracción efectiva de catalizadores activos.

## **Constantes de adsorción**

Los estudios experimentales de la literatura que trabajan con el modelo de L-H, y en particular los artículos utilizados como base en esta investigación, en general, consideran sistemas que presentan flujos laminares y donde el transporte es netamente difusivo. En el salar en cambio, ante la presencia de fuertes vientos el sitio presenta flujos turbulentos que se caracterizan por una componente pseudo aleatoria que genera un transporte advectivo (de la Fuente, 2018). Esto demuestra que los experimentos poseen una limitante difusiva en la transferencia de masa que en el salar no está presente, lo que puede originar aumentos en la estimación de las constantes de adsorción del sitio.

## **5.2. Modelación de la dinámica del $CO_2$ y $O_2$ en el Salar del Huasco incluyendo fotorreducción del $CO_2$**

Se realiza la simulación del modelo propuesto y descrito en la 3.3, donde se obtienen las evoluciones intradiarias de las 4 variables de estado:  $CO_2$ ,  $O_2$ , detritos y biomasa en la columna de agua, y en particular del flujo de  $CO_2$  entre la atmósfera y el agua. Para las series de tiempo se incluye la presencia de hielo sobre la laguna, representada por el área sombreada en las gráficas. En el análisis se comparan los resultados del modelo del 2017 con el modelo actual, este último utilizando los parámetros de base (Tahir & Amin, 2013). Las series de tiempo para cada variable de estado se presentan en ANEXO D, Figura D. 5.

En particular para el  $CO_2$ , para ambos modelos la magnitud de los flujos en la columna de agua es bastante similar y prácticamente iguales, lo que tiene directa relación con los resultados de la validación realizada (3.4). Usando los parámetros de base mediante el modelo L-H, la fotorreducción no implica cambios significativos en el flujo de  $CO_2$  medido y, por consiguiente, tampoco en la concentración presente en la columna de agua.

Ahora bien, la Figura 5.4 muestra que en ambos modelos la evolución de  $CO_2$  en la columna de agua es bastante similar, decae durante las horas de sol mientras que en las horas de oscuridad se tiene un alza en la concentración. Sin embargo, para la simulación actual el decaimiento de  $CO_2$  ocurre antes del mediodía coincidiendo con el aumento de la radiación en el lugar y, en consecuencia, generando un aumento en el consumo de  $CO_2$  por fotorreducción. Esta diferencia con el modelo del 2017 se debe a que la presencia de hielo disminuye significativamente la radiación en la superficie del agua, generando que el consumo se produzca en un tiempo más cercano al derretimiento del hielo. En cambio, el acoplamiento de la fotorreducción considera un consumo de  $CO_2$  en la columna de agua en cuanto la radiación comienza a aumentar, horas previas al derretimiento.

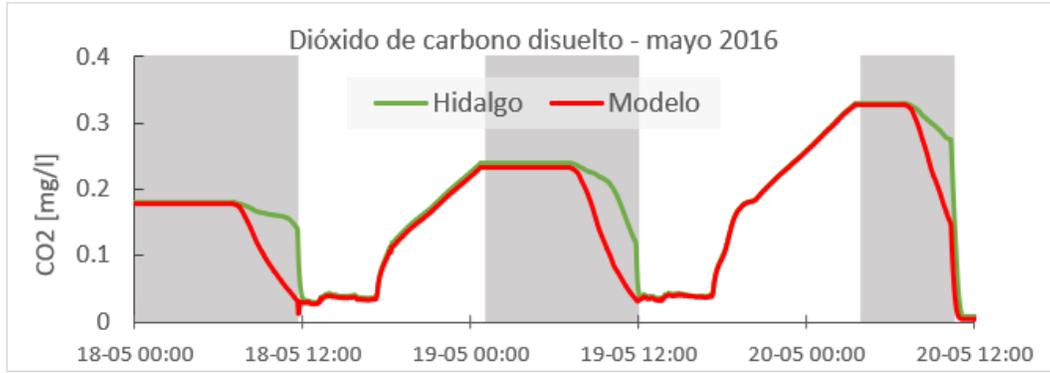


Figura 5.4: Series de tiempo para el  $CO_2$  considerando el modelo propuesto con parámetros de base en rojo, y el modelo del 2017 en azul. Las zonas sombreadas corresponden a las horas de hielo presente en la laguna.

### 5.3. Intercambio entre fases agua-aire considerando la fotorreducción del $CO_2$

El modelo propuesto incluye a la fotorreducción como un consumo directo en el balance a través de un intercambio entre interfaz agua-sedimentos ( 3.7)), es decir, el flujo producto de la reacción ocurre hacia sedimentos consumiendo el  $CO_2$  en la columna de agua. Ahora bien, para la interfaz agua-aire el modelo actual no considera modificaciones en el balance, de modo que el flujo entre la columna de agua y el aire depende únicamente del PhE, de acuerdo con lo siguiente:

$$PhE = -k_{air_{CO_2}}(CO_{2sat} - CO_{2a}) \quad (5.1)$$

$$k_{air_{CO_2}} = A_{CO_2} * (\varepsilon v)^{0.25} (Sc)^{-0.5} \quad (5.2)$$

Según la Ecuación 4.1 para que PhE aumente, la concentración de  $CO_2$  en la columna de agua ( $CO_{2a}$ ) debe disminuir. Sin embargo, los resultados de la modelación indican que los niveles de  $CO_2$  en el agua presentan una leve disminución con respecto al que modelo del 2017, pero sin cambios significativos (Figura 5.4). Esto implica que el flujo que ocurre entre agua-aire no muestre cambios notorios en sus resultados, a pesar del acoplamiento de la fotorreducción en el modelo. Como indica la Figura 5.5, el flujo entre fases agua y aire del modelo actual presenta un leve aumento respecto al modelo del 2017, sin embargo, los cambios no son significativos y a simple vista se tiene flujos prácticamente iguales.

Ahora bien, el caso límite donde PhE se maximiza, se impone una concentración de  $CO_2$  nula ( $CO_{2a} = 0$ ) de acuerdo con la Ecuación 4.1. Esto implica un aumento en el flujo, pero no contribuye a mejoras significativas, es decir, incluso cuando el término de PhE se hace máximo, el intercambio de  $CO_2$  entre esta interfaz no presenta aumentos de magnitud suficiente para responder a las mediciones obtenidas en terreno (ANEXO D, Figura D. 6).

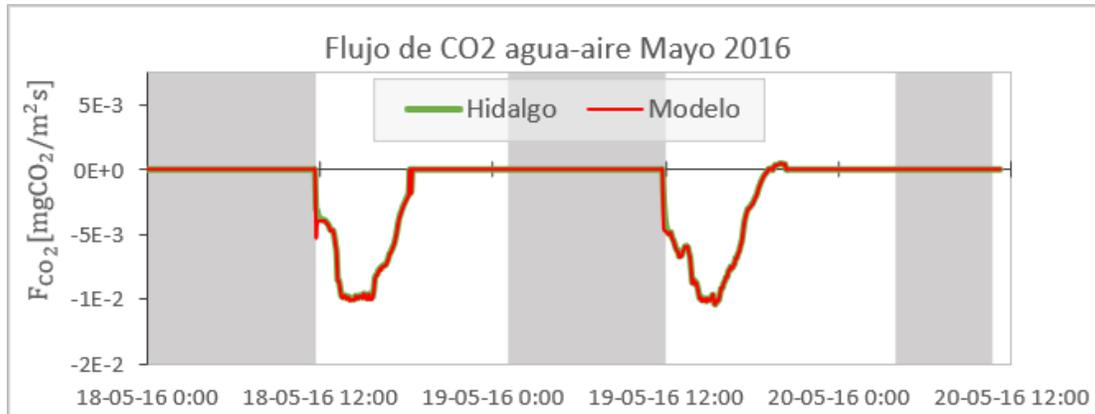


Figura 5.5: Comparación en flujo de  $\text{CO}_2$  en interfaz agua-aire. En rojo los resultados para el modelo de Hidalgo 2017, en verde para el modelo simulado actual que incluye el efecto de la fotorreducción.

En base a estas observaciones, se establece que la expresión para PhE está condicionada principalmente por el factor  $A_{\text{CO}_2}$ . Mediante pruebas de ensayo y error se obtiene que con un valor de  $A_{\text{CO}_2} = 3.5$ , el flujo se acerca a las mediciones reales en terreno, como se observa en la Figura 5.6. Este valor es mayor al encontrado en el modelo del 2017 donde  $A_{\text{CO}_2} = 2.8$ , diferencia que puede ser motivo de ciertos cambios en la programación del modelo debido a que no se utilizan los mismos softwares, Vensim PLE en la simulación actual.

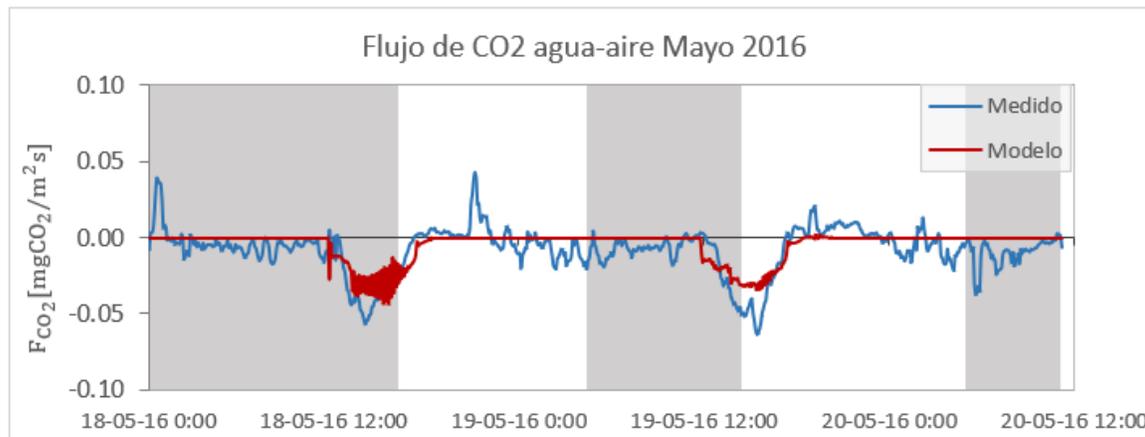


Figura 5.6: Comparación en flujo de  $\text{CO}_2$  en interfaz agua-aire. En azul las mediciones realizadas en terreno y en verde el flujo para el modelo propuesto que incluye el efecto de la fotorreducción, considerando  $A_{\text{CO}_2} = 3.5$ .

Considerando el cambio en el parámetro  $A_{\text{CO}_2}$ , se tienen estudios que establecen una mejora en la tasa estimada para el intercambio de  $\text{CO}_2$  entre agua-atmósfera ante la presencia de reacciones químicas cercano a la interfaz (Liss 1973; Hoover & Berkshire 1969; Wanninkhof & Knox 1996), sin embargo, esto ocurre ante vientos de baja intensidad en que dominan los fenómenos difusivos. Ahora bien, el viento es una de las variables de mayor importancia en la estimación del intercambio y se han investigado otras expresiones para establecer una relación con la transferencia de gases, pero no todas ellas han sido verificadas en terreno (Wanninkhof 1992; Wanninkhof & McGillis 1999).

De esta manera, se deben evaluar otras expresiones que mejor se adapten a las condiciones en terreno y realizar estudios con respecto a la tasa de transferencia de gases en la zona. Para esto se deben considerar reacciones químicas que estén ocurriendo en el proceso, como la fotorreducción  $CO_2$ , y con ello evaluar su influencia sobre el flujo entre interfaces.

A su vez, es necesario analizar con mayor profundidad el acoplamiento de la fotorreducción en el modelo, incluyendo directamente el flujo como parte de  $F_{SCO_2}$  y modificando la expresión definida, pues esta es válida para casos en que se tiene sólo un consumo (de la Fuente & Herrera 2016). Para llevar esto a cabo, en Vensim PLE se requiere trabajar con soluciones polinómicas de varias raíces y la programación se complejiza, por lo que se recomienda el uso de otro software simplifique esta consideración.

## 6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

A lo largo de la investigación, se estudiaron los principios básicos del proceso de fotocatalisis, y en particular el efecto sobre la dinámica del  $CO_2$ . La hipótesis que formula la presencia de actividad catalítica en el sitio es razonable al considerar los antecedentes registrados en el salar: alta radiación incidente, presencia de humedad y reportes de catalizadores en la zona ( $TiO_2$  y  $Fe_3O_2$ ). Estos factores en conjunto permiten, a priori, demostrar la existencia de procesos de fotorreducción del  $CO_2$ .

Debido a diversos antecedentes donde se reportan emisiones de  $CH_4$  hacia la atmósfera, particularmente de fuentes de humedales, se evaluó una posible metanación fotocatalítica del  $CO_2$  presente en el Salar. A partir de esto, se utilizó la cinética de Langmuir Hinshelwood, que corresponde a una de las expresiones más utilizadas para explicar procesos catalíticos heterogéneos, y se propuso una ecuación que describe el efecto de la fotorreducción del  $CO_2$  en el sitio de estudio. Como esta expresión es utilizada es una serie de estudios recopilados en la literatura, y a su vez, requiere de datos que ya fueron registrados en campañas de terreno en el lugar, se considera apropiado y válido su uso en la investigación.

Mediante el modelo realizado en una investigación previa (Hidalgo 2017), se incluyó el efecto de la fotorreducción de  $CO_2$  al modelo existente, de modo que se acopla al sistema. Para ello se analizaron los 2 escenarios definidos en el estudio: desierto y laguna, y se realizó la validación de la expresión de L-H. Si bien esta expresión es válida para una reacción entre fases sólido y gas, es decir, sólo para el caso del desierto, como primera aproximación a la investigación se consideró el cálculo en ambos casos. Por otro lado, se recreó el modelo existente de la laguna del Salar (Hidalgo, 2017) mediante el software Vensim PLE, obteniendo series de tiempos bastante similares a las que se obtuvieron en aquella investigación a través de Matlab. De este modo, se consideró válida la programación, permitiendo evaluar efectivamente el efecto de la fotorreducción de  $CO_2$  en el modelo.

En la validación de la expresión, utilizando los parámetros registrados en la literatura se obtuvo que los flujos simulados en ambos escenarios presentan magnitudes poco significativas y más bien despreciables en comparación al intercambio de  $CO_2$  registrado. De este modo el acoplamiento de la reacción en el modelo no implica cambios importantes en las series de tiempo de las variables de estado, y en particular, en el  $CO_2$ .

Para analizar una posible mejora en los resultados, se ajustaron los principales parámetros de la expresión de L-H. Como el flujo de  $CO_2$  presenta mayores sensibilidades asociadas a la constante de velocidad  $k$  y la intensidad de luz  $I$ , el ajuste de estos parámetros entrega flujos de magnitud similar al medido. A partir de lo anterior, se analizaron algunos factores que implican realizar ajustes a la expresión de fotorreducción planteada, y con ello obtener un modelo que responda a las condiciones que efectivamente presenta el Salar.

Entre las principales modificaciones se considera transformar las altas tasas de radiación presenten en el Altiplano a una intensidad fotónica efectiva, considerando el efecto de la temperatura y sin el uso de filtros como ocurre en el cálculo experimental de  $I$ . Para la constante de velocidad es necesario considerar el efecto de la temperatura presente en el sitio, que puede generar un aumento en la estimación de  $k$ , de acuerdo con ciertos antecedentes que indican que la velocidad de la reacción global aumenta con valores crecientes de temperatura (Saladin y Alxneit, 1997; Zamorano, 2008).

Por otro lado, es necesario analizar los semiconductores presentes con respecto a las condiciones presentes en el salar. En particular, se debe analizar la fracción efectiva de catalizadores activos mediante otras técnicas de caracterización de suelo, y obtener esta información más en detalles. A su vez, es importante considerar que la absorción del  $TiO_2$  en estado puro se milita sólo a la región de luz UV, y para el  $Fe_2O_3$ , si bien puede absorber en el rango visible, tiene una gran capacidad para recombinar pares  $e^- - h^+$ . Por este motivo, se hace necesario considerar la alteración en la estructura de ambos, y analizar su capacidad de absorción de radiación que condiciona el proceso de fotorreducción.

Con respecto a los flujos entre interfases en el modelo, se analiza el intercambio entre las fases sedimentos-agua y agua-aire. En cuanto al acoplamiento de la fotorreducción en el modelo, por simplicidad en el uso del software, se incluyó la expresión como un flujo directo entre agua-sedimentos, sin embargo, se debe modificar la expresión para  $F_{SCO_2}$  de modo que sea válida para varios flujos presentes en esta interfaz. El intercambio de  $CO_2$  entre agua-aire (PhE) mantiene una diferencia de magnitud importante, entre la simulación y los registros en terreno. Luego, se debe analizar en detalle la velocidad de transferencia de gases considerada en el balance. Es necesario que este parámetro se relacione con las condiciones del Salar, particularmente ante la presenta de fuertes vientos y fenómenos turbulentos en los horarios en que el flujo de

$CO_2$  aumenta, donde consideren además la presencia de reacciones catalíticas en el proceso.

De este modo, se propone continuar con la línea investigativa, pues si bien los resultados no responden a los flujos medidos en terreno; la similitud en el comportamiento de los flujos  $CO_2$  medido y simulados ante modificaciones en los valores de parámetros resulta bastante interesante. Además, para una futura investigación, queda propuesto estudiar en detalle todos los escenarios existentes en la zona: desierto, suelo húmedo y laguna, debido a que el consumo anómalo de  $CO_2$  se repite en todos los casos y con ello es posible comprobar en detalle si la fotorreducción del  $CO_2$  efectivamente está presente en el sitio.

Debido a que las fuentes de información utilizan parámetros determinados experimentalmente, se propone como alternativa llevar esta investigación a un estudio que considere el análisis en el laboratorio. Luego, imitando las condiciones descritas en terreno; particularmente en cuanto a la radiación incidente, temperatura y presencia de fuertes vientos que alteran el flujo laminar considerado en la literatura, sería posible determinar parámetros más confiables para el sitio en estudio.

Con ello posible determinar cambios importantes en la metodología de este estudio, para lo que cual, se debe hacer hincapié en considerar una expresión de fotorreducción válida para todos los escenarios a analizar, con valores de parámetros elegidos con un mejor criterio y que simulen efectivamente las condiciones del Salar del Huasco.

## BIBLIOGRAFÍA

A. De La Fuente and Y. Niño, “Temporal and spatial features of the thermohydrodynamics of shallow salty lagoons in northern Chile,” *Limnol. Oceanogr.*, vol. 55, no. 1, pp. 279–288, 2010.

A. de la Fuente, C. Ordóñez, and R. Pérez, “Diffusional mass transfer coefficient at the water–sediment interface for wind-induced flow in very shallow lagoons,” *Environ. Fluid Mech.*, vol. 16, no. 3, pp. 539–558, 2016.

Aránguiz Kusar, C. (2019). Estudio e identificación de los procesos bioquímicos asociados a los nutrientes N y P en interacción con el ciclo del carbono: Caso de estudio: Laguna Carén, Chile. Universidad de Chile.

Baffou, G. & Quidant, R. Nanoplasmonics for chemistry. *Chem. Soc. Rev.* 43, 3898–3907 (2014).

Baniamerian, H., Tsapekos, P., Alvarado-Morales, M., Shokrollahzadeh, S., Safavi, M., & Angelidaki, I. (2020). Anti-algal activity of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–TiO<sub>2</sub> photocatalyst on *Chlorella vulgaris* species under visible light irradiation. *Chemosphere*, 242, 125119.

Braslavsky, S. E. et al. Glossary of terms used in photocatalysis and radiation catalysis (IUPAC Recommendations 2011). *Pure Appl. Chem.* 83, 931–1014 (2011).

Carral Seoane, L. (2016). Explorando la fotosíntesis artificial: procesos reductivos sobre superficies. Facultad de Ciencias, Universidad de Coruña

Chacon Trillo, J. D. (2020). Fotorreducción de CO<sub>2</sub> sobre catalizadores basados en Ni y Mo en un microreactor optofluídico (Doctoral dissertation).

Ciani, A., Goss, K. U., & Schwarzenbach, R. P. (2005). Light penetration in soil and particulate minerals. *European journal of soil science*, 56(5), 561-574

Collado Brunete, L. (2015). Fotosíntesis Artificial: Influencia de la química superficial y los procesos optoelectrónicos en la reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub>.

Convención sobre los Humedales, 2008 (Ramsar, 1971). Grupo de Trabajo sobre Cultura. Cultura y humedales, Un documento de orientación de Ramsar. Gland (Suiza).

de la Fuente, A. (2014), Heat and dissolved oxygen exchanges between the sediment and water column in a shallow salty lagoon, *J. Geophys. Res. Biogeosci.*, 119, 596–613, doi:10.1002/2013JG002413.

de la Fuente, A. & Herrera, P., 2016. Parte II Procesos de transporte en flujos superficiales.

Fusé, V. S. (2016). *Variaciones estacionales e interanuales de la emisión de metano en una laguna del humedal pampeano* (Doctoral dissertation, Universidad Nacional de La Plata).

Getoff N, Scholes G and Weiss J (1960) reduction of carbon dioxide in aqueous solutions under the influence of radiation. *Tetrahedron Lett.*, 1, 17–23.

Hernández, M. E. (2010). Suelos de humedales como sumideros de carbono y fuentes de metano. *Terra Latinoamericana*, 28(2), 139-147. Verhoeven, J. W. (1996). Glossary of terms used in photochemistry (IUPAC Recommendations 1996). *Pure and Applied Chemistry*, 68(12), 2223-2286.

Herrmann, J. M. (2005). Destrucción de contaminantes orgánicos por fotocatalisis heterogénea. *Tecnologías solares para la desinfección y descontaminación del agua. Solar Safe Water*, 147, 164.

Hidalgo, Felipe. 2017. Caracterización y cuantificación de los procesos de transporte-reacción que dominan la dinámica intradiaria de dióxido de carbono y oxígeno en el Salar del Huasco. Memoria de Ingeniero Civil. Santiago, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile.

Hong, J., Zhang, W., Ren, J., & Xu, R. (2013). Photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub>: a brief review on product analysis and systematic methods. *Analytical methods*, 5(5), 1086-1097.

Hori y, Wakebe H, Tsukamoto T and Koga O (1995) Adsorption of CO accompanied with simultaneous charge-transfer on copper single-crystal electrodes related with electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> to hydrocarbons. *Surf. Sci.*, 335, 258–263.

Hsu, Y. K., Chen, Y. C., & Lin, Y. G. (2015). Novel ZnO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> core–shell nanowires for photoelectrochemical water splitting. *ACS applied materials & interfaces*, 7(25), 14157-14162.

Hull, V., Parrella, L. & Falcucci, M., 2008. Modelling dissolved oxygen dynamics in coastal lagoons. *Ecological Modelling*, 211(3–4), pp.468–480. [9] Jørgensen, S.E. & Bendorricchio, G., 2001. *Fundamentals of Ecological Modelling Third Edit.*, Oxford: ELSEVIER SCIENCE Ltd.

Inoue, T., Fujishima, A., Konishi, S., & Honda, K. (1979). Photoelectrocatalytic reduction of carbon dioxide in aqueous suspensions of semiconductor powders. *Nature*, 277(5698), 637-638

J. C. S. Wu, “Photocatalytic reduction of carbon dioxide (CO<sub>2</sub>),” *Dev. Innov. Carbon Dioxide* (Co, vol. 2, pp. 463–501, 2010.

Johnson, E .; Yáñez, J .; Ortiz, C .; Muñoz, J. Evaporación de aguas subterráneas someras en cuencas cerradas en el Altiplano chileno. *Hydrol. Sci. J.* 2010 , 55 , 624–635.

Jørgensen, S.E. & Bendorricchio, G., 2001. *Fundamentals of Ecological Modelling Third Edit.*, Oxford: ELSEVIER SCIENCE Ltd.

Karunakaran, C., & Senthilvelan, S. (2006). Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-photocatalysis with sunlight and UV light: Oxidation of aniline. *Electrochemistry Communications*, 8(1), 95-101.

Khalilzadeh, A.; Shariati, A. Photoreduction of CO<sub>2</sub> over heterogeneous modified STiO<sub>2</sub> 18 nanoparticles under visible light irradiation: Synthesis, process and kinetic study. *Sol. Energy* 2018, 164, 251-261.

Kumar, KV, Porkodi, K. y Rocha, F. (2008). Cinética de Langmuir-Hinshelwood: un estudio teórico. *Comunicaciones de catálisis*, 9 (1), 82-84.

Lee, J., Sorescu, D. C., Deng, X., & Jordan, K. D. (2011). Diffusion of CO<sub>2</sub> on the rutile TiO<sub>2</sub> (110) surface. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2(24), 3114-3117.

López, S., de la Fuente, A., Suárez, F., & Meruane, C. (2016, August). Laboratory study on periodic heat exchanges between water and sediment in extremely shallow flows. In *International Symposium on Stratified Flows* (Vol. 1, No. 1).

Lopez, Matilde. Comunidades bentónicas de lagunas altiplánicas y su relación con la actividad trófica. 1993. *El Altiplano, ciencia y conciencia en los Andes*. Universidad de Chile. Santiago, Chile.

Lucioni, A. C. (2014). Estudio cinético de la degradación fotocatalítica oxidativa de Rodamina B con ZnO y luz solar. *REVISTA CIENTÍFICA INGETECNO*, 1(1), 11.

M. Fernandez-García, A. Martínez-Arias, J.C. Hanson, J.A. Rodriguez. Nanostructured oxides in chemistry: Characterization and properties. *Chemical Reviews*. 104 (2004) 4063-4104.

M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, and D. W. Bahnemann, "Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis," *Chem. Rev.*, vol. 95, no. 1, pp. 69-96, 1995.

Mehta, A.J., 1992. Characterization of Cohesive Sediment Properties.

Mendoza, M. M., & SALAZAR, R. S. Síntesis, Caracterización y Evaluación de Materiales Nanoestructurados con Propiedades Fotocatalíticas Base TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y TiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Menon, S., Denman, KL, Brasseur, G., Chidthaisong, A., Ciais, P., Cox, PM, ... y Zhang, X. (2007). *Acoplamiento entre cambios en el sistema climático y biogeoquímica* (No. LBNL-464E). Lawrence Berkeley National Lab. (LBNL), Berkeley, CA (Estados Unidos).

Nevárez-Martínez, M. C., Espinoza-Montero, P., Quiroz-Chávez, F., & Ohtani, B. (2017). Fotocatálisis: inicio, actualidad y perspectivas a través del tio<sub>2</sub>. *Avances en Química*, 12(2-3), 45-59.

Ordóñez, C., 2014. Estudio experimental sobre el transporte de oxígeno en la interfaz agua-sedimentos para cuerpos de agua someros.

Palanisamy, B., Babu, C. M., Sundaravel, B., Anandan, S., & Murugesan, V. (2013). Sol-gel synthesis of mesoporous mixed Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> photocatalyst: application R. Ameta, M. S. Solanki, S. Benjamin, and S. C. Ameta, *Photocatalysis*. 2018.

Palma-Silva, C., Marinho, C. C., Albertoni, E. F., Giacomini, I. B., Barros, M. P. F., Furlanetto, L. M., ... & de Assis Esteves, F. (2013). Methane emissions in two small shallow neotropical lakes: the role of temperature and trophic level. *Atmospheric Environment*, 81, 373-379.

Ran, J., Jaroniec, M. & Qiao, S.-Z. Cocatalysts in semiconductor-based photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction: achievements, challenges, and opportunities. *Adv. Mater.* 30, 1704649 (2018). Risacher, F., Alonso, H., & Salazar, C. (2003). The origin of brines and salts in Chilean salars: a hydrochemical review. *Earth-Science Reviews*, 63(3-4), 249-293.

Stefan, H.G. & Fang, X., 1994. Dissolved oxygen model for regional lake analysis. *Ecological Modelling*, 71(1-3), pp.37-68.17 for degradation of 4-chlorophenol. *Journal of hazardous materials*, 252, 233-242.

Suárez, F. ; Lobos, F. ; de la Fuente, A. ; Vilà-Guerau de Arellano, J. ; Prieto, A.; Meruane, C. ; Hartogensis, O. E-DATA: Una campaña de campo integral para investigar la evaporación mejorada por la advección en el altiplano hiperárido. *Agua 2020* , 12 , 745. <https://doi.org/10.3390/w12030745>

T.L. Thompson, J.T. Yates Jr. Surface science studies of the photoactivation of TiO<sub>2</sub> - New photochemical processes. *Chemical Reviews*. 106 (2006) 4428-4453.

Tahir, M., & Amin, N. S. (2013). Photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction and kinetic study over In/TiO<sub>2</sub> nanoparticles supported microchannel monolith photoreactor. *Applied Catalysis A: General*, 467, 483-496.

Tan, L. L., Ong, W. J., Chai, S. P., & Mohamed, A. R. (2017). Photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> with H<sub>2</sub>O over graphene oxide-supported oxygen-rich TiO<sub>2</sub> hybrid photocatalyst under visible light irradiation: process and kinetic studies. *Chemical Engineering Journal*, 308, 248-255.

Thompson, W. A., Sanchez Fernandez, E., & Maroto-Valer, M. M. (2020). Review and analysis of CO<sub>2</sub> photoreduction kinetics. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 8(12), 4677-4692.

U. Ulmer et al., "Fundamentals and applications of photocatalytic CO<sub>2</sub> methanation," *Nat. Commun.*, vol. 10, no. 1, pp. 1-12, 2019.

W. D. Williams, T. R. Carrick, I. A. E. Bayly, J. Green, and D. B. Herbst, "Invertebrates in salt lakes of the Bolivian Altiplano," *Int. J. Salt Lake Res.*, vol. 4, no. 1, pp. 65-77, 1995.

Wang, J. C., Zhang, L., Fang, W. X., Ren, J., Li, Y. Y., Yao, H. C., ... & Li, Z. J. (2015). Enhanced photoreduction CO<sub>2</sub> activity over direct Z-scheme  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cu<sub>2</sub>O heterostructures under visible light irradiation. *ACS applied materials & interfaces*, 7(16), 8631-8639.

Whalen, S. C. (2005), Biogeochemistry of methane exchange between natural wetlands and the atmosphere, *Environ. Eng. Sci.*, 22(1), 73–94.

Wu, N., Wang, J., Tafen, D. N., Wang, H., Zheng, J. G., Lewis, J. P., ... & Manivannan, A. (2010). Shape-enhanced photocatalytic activity of single-crystalline anatase TiO<sub>2</sub> (101) nanobelts. *Journal of the American Chemical Society*, 132(19), 6679-6685.

Zappa, C.J. et al., 2007. Environmental turbulent mixing controls on air-water gas exchange in marine and aquatic systems. *Geophysical Research Letters*, 34(10).

Zhu, Y. et al. Grain boundary engineered metal nanowire cocatalysts for enhanced photoc

## ANEXOS

### ANEXO A. Caracterización de suelo en el Salar del Huasco

La composición mineral de las muestras de suelo realizadas para el sitio de estudio se muestra en la Tabla A. 1. Estos resultados provienen de una caracterización mineralógica de los suelos del Salar, realizada por un laboratorio externo (ALS Global).

Tabla A. 1: Minerales presentes en muestras de sedimentos del Salar del Huasco. Los resultados se presentan en porcentaje de la masa total recibida.

Mineral	Costra salina [%]	Suelo desierto [%]
$SiO_2$	31,3875	70,80
$Al_2O_3$	4,2325	13,80
$Fe_2O_3$	1,005	2,45
$CaO$	23,075	2,25
$MgO$	1,9975	0,62
$Na_2O$	4,2425	3,55
$K_2O$	1,1625	3,61
$TiO_2$	0,1325	0,35
$MnO$	0,0350	0,06
$P_2O_5$	0,1025	0,10
$SrO$	0,0950	0,03
$BaO$	0,0300	0,08

De los minerales presentes  $TiO_2$  y  $Fe_2O_3$  pueden actuar como catalizadores frente a las condiciones del Salar.

### ANEXO B. Modelo de $CO_2$ y $O_2$ (Hidalgo, 2017)

#### B. 1. Oxígeno disuelto

$$\frac{dO_2}{dt} = \left( \text{fotosíntesis bruta} + \frac{F_{SO_2}}{hw} \right) - \left( BOD + \frac{\text{reaireación}}{hw} + \text{respiración} + \text{fotorrespiración} + \bar{r} \right) \quad (A.1)$$

La producción está dada por la fotosíntesis bruta y el flujo de oxígeno en la interfaz agua-sedimentos ( $F_{SO_2}$ ), y el consumo está dado por: la demanda bioquímica de oxígeno ( $BOD$ ), la tasa de reaireación, de respiración de la biomasa, de fotorrespiración y a consumos adicionales ( $\bar{r}$ ). Los flujos de salida corresponden a flujo en los sedimentos y reaireación.

## Fotosíntesis bruta

La tasa de fotosíntesis está dada por la temperatura del agua ( $T_w$ ), la radiación solar ( $I$ ), el dióxido de carbono disponible y la limitación de nutrientes, que se considera en base a la biomasa en términos de clorofila ( $Chla = 0.03B$ ). Dichas relaciones se expresan en la siguiente ecuación:

$$PhS = P_{max}(T) f(I, CO_2) Chla \quad (A.2)$$

donde  $P_{max}$  es la máxima producción de oxígeno a 20°C debido a la fotosíntesis, lo que depende de la temperatura del agua como se muestra a continuación:

$$P_{max} = \mu_{max} \theta_{PhS}^{(T_w - 20)} \quad (A.3)$$

donde  $\mu_{max}$  es la máxima producción de oxígeno a los 20°C y  $\theta_{PhS}$  corresponde al coeficiente de corrección por temperatura.

La relación entre la fotosíntesis y la radiación solar se escribe de la forma:

$$f(I_m) = \frac{I_m}{I_m + I_h} \quad (A.4)$$

donde  $I_m$  es la radiación medida e  $I_h$  la constante de semisaturación de la radiación.

El efecto en la fotosíntesis del dióxido de carbono disponible en el agua se escribe de la forma:

$$f(CO_2) = \frac{CO_2}{CO_2 + K_{CO_2}} \quad (A.5)$$

donde  $CO_2$  corresponde a la concentración de dióxido de carbono en el agua, y  $K_{CO_2}$  la constante de semisaturación para el dióxido de carbono disuelto.

## Fotorrespiración

La fotorrespiración se relaciona con la temperatura del agua, la radiación solar y el oxígeno disuelto en el agua y la biomasa en función de  $Chla = 0.03B$ , según la siguiente ecuación:

$$PhR = PR_{max}(T) g(I, O_2) Chla \quad (A.6)$$

donde  $PR_{max}$  es la tasa de fotorrespiración máxima y  $g(I, O_2)$  es la función de dependencia de radiación y oxígeno disuelto.

La limitación por temperatura se expresa de la siguiente forma:

$$PR_{max} = \alpha_{PhR} \theta_{PhR}^{(T_w - 20)} \quad (A.7)$$

con  $\alpha_{PhR}$  la tasa máxima consumo de oxígeno a 20°C,  $\theta_{PhR}$  el coeficiente de corrección por temperatura.

El efecto de la radiación en la fotorrespiración se calcula de la forma:

$$g(I) = \frac{I}{I + \beta_I} \sin\left(\pi \frac{h}{24}\right)^{1.6} \quad (A.8)$$

donde  $\beta_I$  es la constante de saturación para la radiación solar,  $h$  es la hora del día e  $I$  es la radiación medida.

El efecto del oxígeno disuelto con la fotorrespiración, se considera de acuerdo a:

$$g(O_2) = \frac{O_2}{O_2 + K_{O_2}} \quad (A.9)$$

donde  $O_2$  corresponde al oxígeno disuelto en el agua, y  $K_{O_2}$  a la constante de semisaturación para el oxígeno.

### Reaireación

El flujo en la interfaz aire-agua se puede calcular como (valores negativos indican ingreso transferencia de masa desde la atmósfera hacia el agua):

$$R_{air} = -k_{air_{O_2}}(O_{2sat} - O_2) \quad (A.10)$$

donde  $k_{air_{O_2}}$  es la velocidad de transferencia del gas,  $O_{2sat}$  la concentración de saturación de oxígeno en el agua. Para el parámetro  $k_{air_{O_2}}$  se calcula mediante:

$$k_{air_{O_2}} = A_{O_2} * (\varepsilon\nu)^{0.25} (Sc)^{-0.5} \quad (A.11)$$

donde  $A_{O_2}$  es una constante adimensional,  $\nu$  corresponde a la viscosidad cinemática del agua,  $\varepsilon = (u_b^*)^3 / (hw * \kappa)$  a la tasa de energía cinética turbulenta ( $\kappa = 0.41$ , constante de Von Karman),  $hw$  la profundidad media de la columna de agua,  $u_b^*$  a la velocidad de corte del viento en el agua y  $Sc = \nu/D$  al número de Schmidt.

### Demanda bioquímica de oxígeno (BOD)

La expresión para la demanda bioquímica de oxígeno está dada por:

$$BOD = K_{BOD} \theta_{BOD}^{(T^w - 20)} DET \quad (A.12)$$

Con  $K_{BOD}$  la constante de degradación de materia orgánica y  $\theta_{BOD}$  la constante de corrección por temperatura.

### Respiración

La expresión para la respiración está dada por:

$$respiración = \frac{\alpha_R}{K_{Chla-O_2}} \theta_R^{(T^w - 20)} Chla \quad (A.13)$$

corresponde a la constante de respiración sensu,  $\theta_R$  la constante de corrección por temperatura.

### Intercambio interfaz agua-sedimentos

Para las tasas de consumo y producción se asumen constantes en profundidad. La expresión para el consumo corresponde a:

$$r_{O_2} = k_{r_{O_2}} * \theta_{r_{O_2}}^{(T_w-20)} \quad (A.14)$$

Donde  $k_{r_{O_2}}$  y  $\theta_{r_{O_2}}$  son parámetros calibrados. Para la producción, se utiliza  $\delta_p$  como la capa fotosintéticamente activa, y se utiliza 1 o 2 [mm] en condiciones con y sin viento respectivamente. Luego, se define el término de producción en sedimentos como  $P = SOP * \delta_p$  y producción efectiva como  $P_{ef} = P - r * \delta_p$ , con  $r$  la tasa de consumo. Luego se tiene:

$$SOP = P_{max}(T)f(I, CO_{2sed})Chla_{sed} \quad (A.15)$$

En el caso en que  $P_{ef} > 0$ , el flujo en sedimentos se define como:

$$F_s = \frac{S}{2} \left[ \left( \frac{1}{k_w} + \frac{2P}{S} \right) - \sqrt{\left( \frac{1}{k_w} + \frac{2P}{S} \right)^2 - 4 \left( \frac{P * P_{ef}}{S} - \frac{C_L}{S} \right)} \right] \quad (A.16)$$

Para  $P_{ef} < 0$ , el flujo en sedimentos se define como:

$$F_s = \frac{S}{2} \left[ \left( \frac{1}{k_w} \right) - \sqrt{\left( \frac{1}{k_w} \right)^2 + \frac{4C_L}{S}} \right] \quad (OA.17)$$

### B. 2. Dióxido de carbono

$$\frac{dCO_2}{dt} = \text{Respiración} - \frac{PhE}{hw} + \frac{F_{SCO_2}}{hw} - k_{O_2-CO_2} * (\text{fotosíntesis bruta} - \text{fotorrespiración}) \quad (A.18)$$

La producción de dióxido de carbono en el agua está dada por las tasas de respiración y fotorrespiración, y por el flujo interfaz agua sedimentos ( $F_{SCO_2}$ ). El consumo está dado por los intercambios de  $CO_2$  con la atmósfera y la columna de agua ( $PhE$ ) y la tasa de fotosíntesis.  $k_{O_2-CO_2}$  es la constante que relaciona las tasas a las cuales ocurre el consumo de  $CO_2$  en función de la producción de  $O_2$  debido a la fotosíntesis.

Los procesos de fotosíntesis bruta, fotorrespiración y respiración ya fueron discutidos en el balance del  $O_2$ .

### Intercambios interfaz aire-agua (*PhE*)

El cálculo de los intercambios físicos entre la atmósfera y el cuerpo de agua (valores negativos indican transporte desde la atmósfera hacia el agua), se expresan como:

$$PhE = -kair_{CO_2}(CO_{2sat} - CO_2) \quad (A.19)$$

donde  $CO_2$  corresponde a la concentración de dióxido de carbono en el agua,  $CO_{2sat}$  a la concentración de dióxido de carbono saturado, y  $kair_{CO_2}$  a la velocidad de transferencia del gas, definida como:

$$kair_{CO_2} = A_{CO_2} * (\epsilon v)^{0.25} (Sc)^{-0.5} \quad (A.20)$$

### Intercambios interfaz agua-sedimentos (dióxido de carbono)

Los intercambios en la interfaz agua-sedimentos para el dióxido de carbono (valores positivos indican transporte desde los sedimentos hacia el agua), se expresan como:

$$F_{SCO_2} = \frac{S_{CO_2}}{2k_w} \left( 1 - \sqrt{1 + 4 \frac{k_w CO_2}{S_{CO_2}}} \right) \quad (OA.21)$$

donde  $S_{CO_2} = 2\phi r_{CO_2} D_s$ , donde  $r_{CO_2} = SOP * k_{O_2-CO_2}$  corresponde a la tasa de consumo debido a la fotosíntesis realizada por la biomasa,  $k_w$  es el coeficiente de transferencia de masa en la interfaz agua- sedimentos.

### B. 3. Biomasa

$$\frac{dB}{dt} = Grow_{wat} + Grow_{sed} - Lost_{wat} - Lost_{sed} \quad (A.22)$$

En el balance de biomasa ( $B$ ) se considera el crecimiento de biomasa ( $Grow$ ) y la perdida de esta ( $Lost$ ); el subíndice  $sed$  indica los procesos que ocurren en los sedimentos, mientras que  $wat$  a los que ocurren en el agua.

La biomasa en los sedimentos y en el agua se calcula con:

$$B_{wat} = \overline{SST} * B \quad (A.23)$$

$$B_{sed} = \overline{(1 - SST)} * B \quad (A.24)$$

Donde  $\overline{SST}$  corresponde al porcentaje de sedimentos que se resuspende a un viento dado.

### Crecimiento de biomasa

El crecimiento de la biomasa tanto en los sedimentos como en el agua está dado por la producción primaria, por lo que se utilizó una relación estequiométrica entre carbono y oxígeno obteniendo:

$$Grow_{wat} = NPhS K_{C-O_2} \quad (A.25)$$

$$Grow_{SOP} = NPhS K_{C-O_2} \quad (A.26)$$

donde  $K_{C-O_2}$  es la relación estequiométrica entre el carbono y oxígeno.

### Pérdida de biomasa

La pérdida de biomasa se debe a la muerte natural de esta, que es considerada como un porcentaje de decaimiento ( $K_{lost}$ ) de la biomasa viva, por lo que:

$$Lost_{wat} = K_{lost} B_{wat} \quad (OA.27)$$

$$Lost_{sed} = K_{lost} B_{sed} \quad (A.28)$$

### B. 4. Detritos

$$\frac{dDET}{dt} = Lost_{wat} + Lost_{sed} - r_{O_2} - BOD \quad (OA.29)$$

La concentración de detritos en el agua varía de acuerdo a la tasa de mortalidad de la biomasa en el agua ( $Lost_{wat}$ ) y en sedimentos ( $Lost_{sed}$ ), la tasa de consumo de oxígeno en los sedimentos  $r_{O_2}$  y la demanda bioquímica de oxígeno ( $BOD$ )

Las expresiones para los detritos en el agua y los sedimentos quedan:

$$DET_{wat} = \overline{SST} * DET \quad (A.30)$$

$$DET_{sed} = (1 - \overline{SST}) * DET \quad (A.31)$$

### B. 5. Parámetros utilizados en el modelo

En la validación del modelo se programa el modelo de  $CO_2$  y  $O_2$  del 2017 descrito anteriormente, y que requiere de una serie de parámetros. Los valores utilizados son descritos en la tabla a continuación.

Tabla B. 1: Valores de los parámetros utilizados en modelo de  $CO_2$  y  $O_2$  del 2017.

Parámetro	Rango de valores	Valor adoptado	Unidad	Referencias
$\mu_{max}$	3,51 – 116,64	116,64	$\frac{mgO_2}{mgChla * h}$	(Hammer 1981)
$\theta_{PhS}$	1,036	1,036	-	(Hull et al. 2008)
$I_h$	50	50	$\frac{W}{m^2}$	(Hull et al. 2008)
$K_{CO_2}$	3,4-5	3,4	$\mu M$	(Burkhardt et al. 2001)
$\alpha_{PhR}$	3,5	3,5	$\frac{mgCO_2}{mgChla * h}$	(Hull et al. 2008)

$\beta_I$	150	150	$\frac{W}{m^2}$	(Hull et al. 2008)
$K_{O_2}$	2,5	2,5	$\frac{mgO_2}{l}$	(Hull et al. 2008)
$k_{rO_2}$	1,463	1,463	$\frac{mgO_2}{l * min}$	
$\theta_{rO_2}$	1,099	1,099	-	
$\bar{r}$	-	100	$\frac{mgO_2}{l * día}$	Calibrado
$A_{O_2}$	-	0,13	-	Calibrado
$A_{CO_2}$	-	2,8	-	Calibrado
$\phi$	0,8	0,8	-	(de la Fuente 2014)
$K_S$	3-11	3-11	$mm^{-1}$	(Cerco & Seitzinger 1997)
$K_{BOD}$	0,02-3,4	3,4	$día^{-1}$	(Stefan & Fang 1994)
$\theta_{BOD}$	1,047; 1,13	1,047	-	(Stefan & Fang 1994)
$\alpha_R$	0,02-0,6	0,35	$día^{-1}$	(Stefan & Fang 1994)
$K_{Chla-O_2}$	0,008	0,008	$\frac{mgChla}{mgCO_2}$	(Stefan & Fang 1994)
$\theta_R$	1,08; 1,045; 1,047	1,08	-	(Hull et al. 2008), (Stefan & Fang 1994)
$K_{O_2-CO_2}$	1/3,43	1/3,43	$\frac{mgO_2}{mgCO_2}$	(Mukherjee et al. 2008)
$K_{C-O_2}$	0,38	0,38	$\frac{mgC}{mgO_2}$	(Hull et al. 2008)
$K_{B-Chla}$	0,03	0,03	$\frac{mgChla}{mgC}$	(Hull et al. 2008)
$K_{lost}$	0,01-0,08	0,01-0,08	$día^{-1}$	(Rittman & McCarty 2001)
$\rho_{sed}$	1000-2000	1000	$\frac{kg}{m^3}$	(de la Fuente 2014)
$Hw$	0,05-0,07	0,07	$m$	(de la Fuente 2014)
$\delta_p$	1 y 2	1 y 2	$mm$	(de la Fuente 2014)

## ANEXO C. Resultados

### C.1 Validación de Modelo Langmuir Hinshelwood

Para la validación del modelo de L-H se utilizan 3 artículos cuyos parámetros se requieren en la expresión de fotorreducción. En las Figuras C.1, C.2 y C.3 se

muestran las simulaciones en el escenario del desierto, de acuerdo con los parámetros de base (Tahir & Amin, 2013; Tan et. al, 2017; Khalilzadeh & Shariati, 2018).

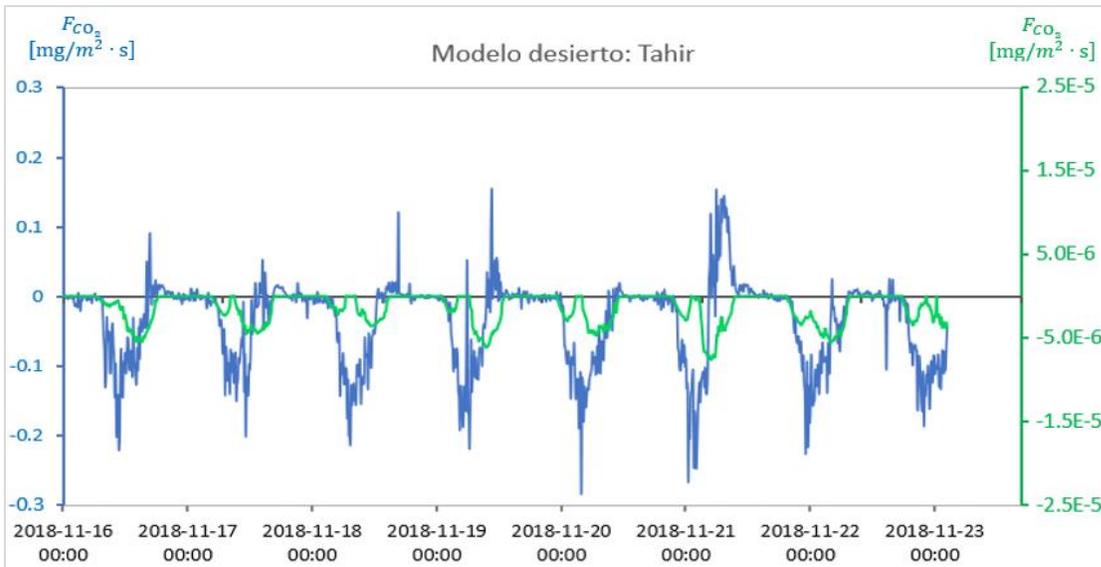


Figura C. 1: Series de tiempo del flujo de CO<sub>2</sub> simulado con parámetros de Tahir & Amin (2013) en verde, con respecto al flujo de CO<sub>2</sub> medido en EC-Desert, E-DATA 2018.

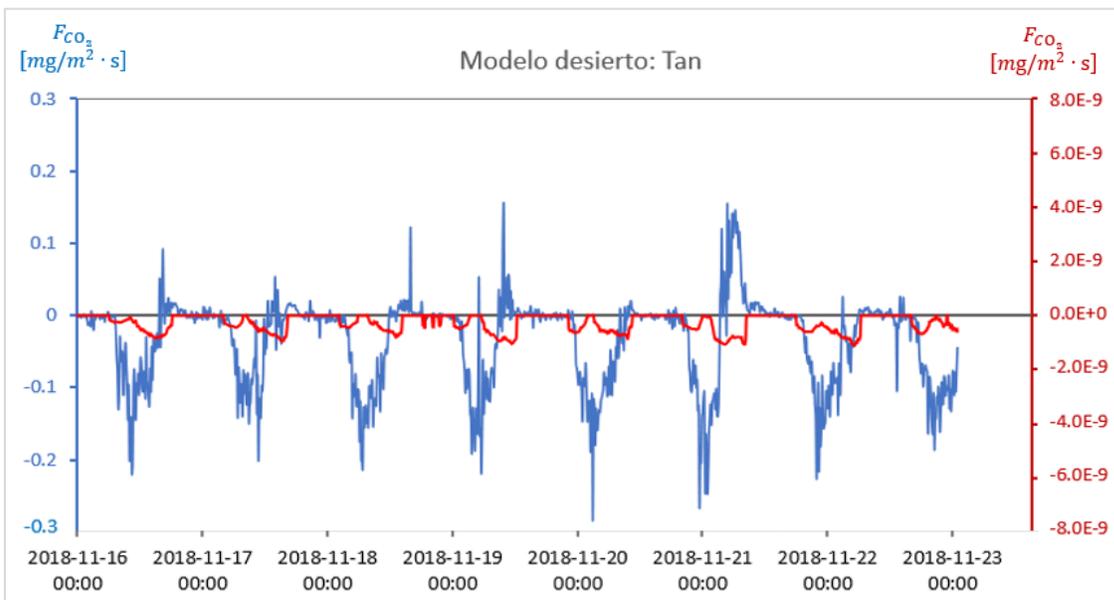


Figura C. 2: Series de tiempo del flujo de CO<sub>2</sub> simulado con parámetros de Tan et al. (2017) en rojo, con respecto al flujo de CO<sub>2</sub> medido en EC-Desert, E-DATA 2018.

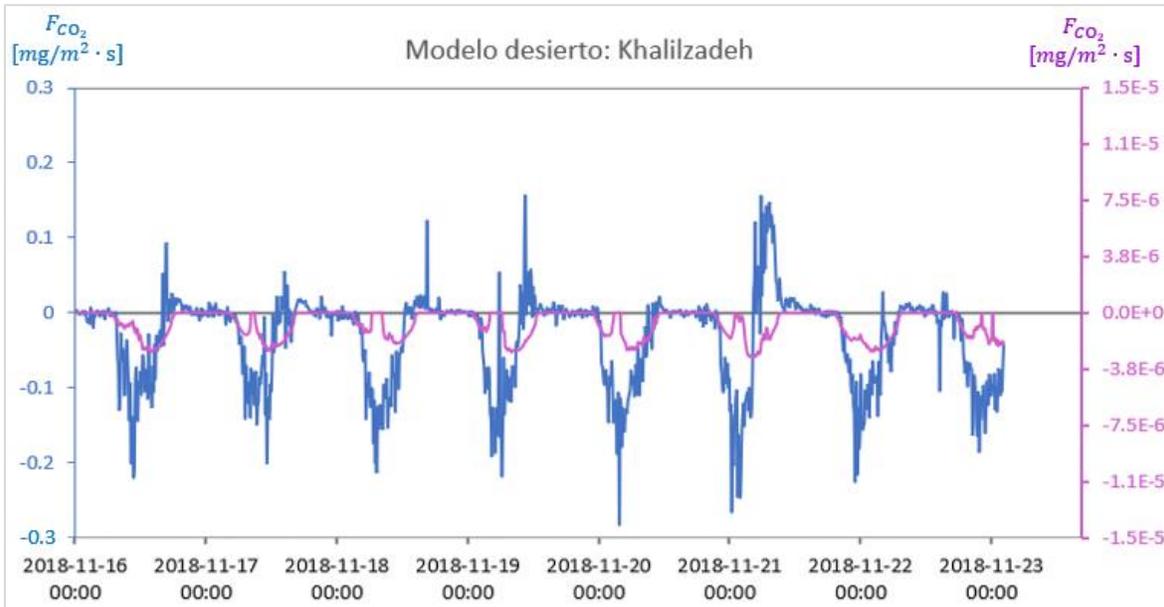


Figura C. 3: Series de tiempo del flujo de CO<sub>2</sub> simulado con parámetros de Khalilzadeh & Shariati (2018), con respecto al flujo de CO<sub>2</sub> medido en EC-Desert, E-DATA 2018.

En las Figuras C.4, C.5 y C.6 se muestran las simulaciones en el escenario de la laguna, de acuerdo con los parámetros de los 3 artículos base (Tahir & Amin, 2013; Tan et al., 2017; Khalilzadeh Shariati, 2018)

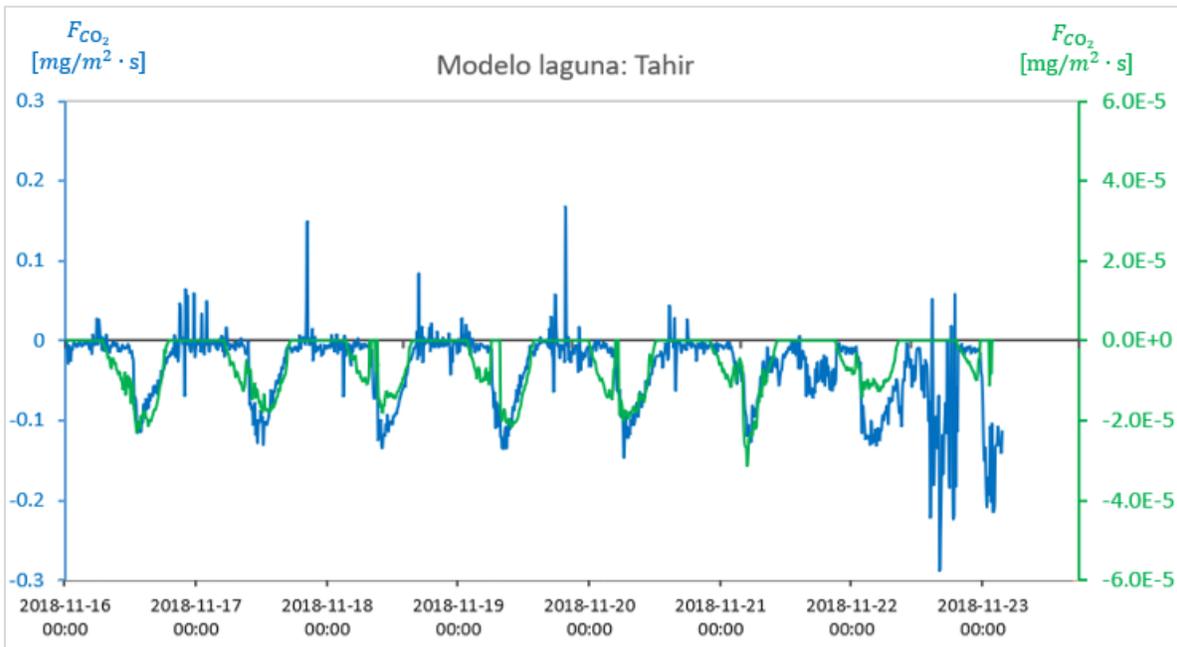


Figura C. 4: Series de tiempo del flujo de CO<sub>2</sub> simulado con parámetros de Tahir & Amin (2013) en verde, con respecto al flujo de CO<sub>2</sub> medido en EC-Water, E-DATA 2018.

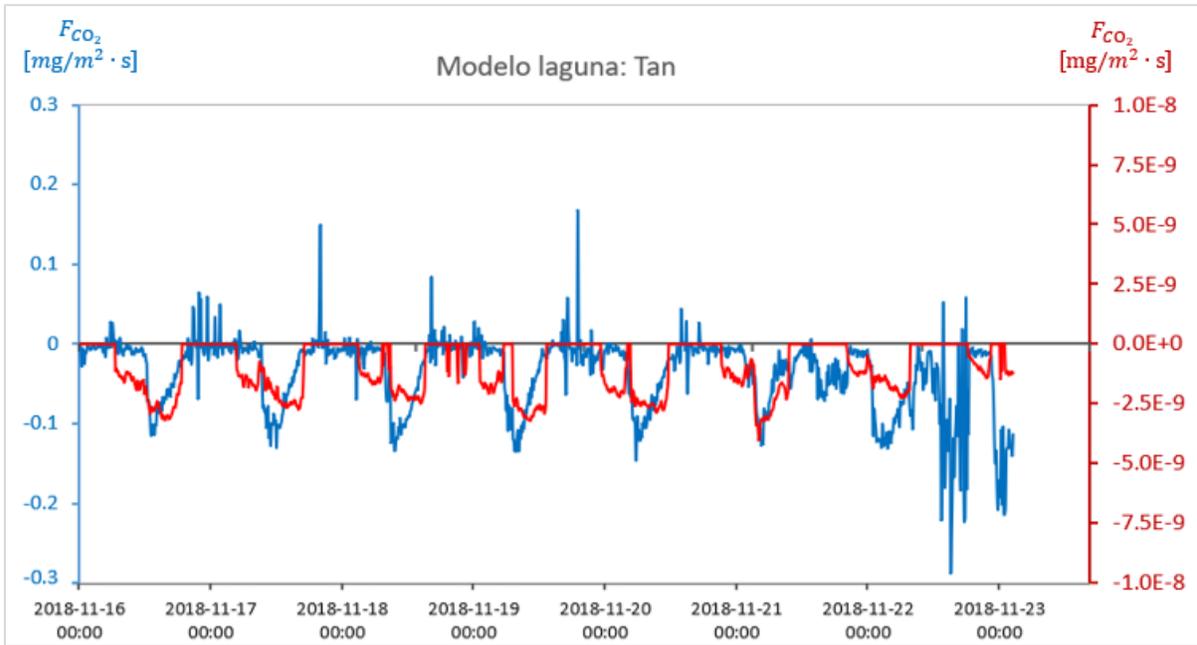


Figura C. 5: Series de tiempo del flujo de  $\{CO\}_2$  simulado con parámetros de Tan et al.(2017) en rojo , con respecto al flujo de  $\{CO\}_2$  medido en EC-Water, E-DATA 2018.

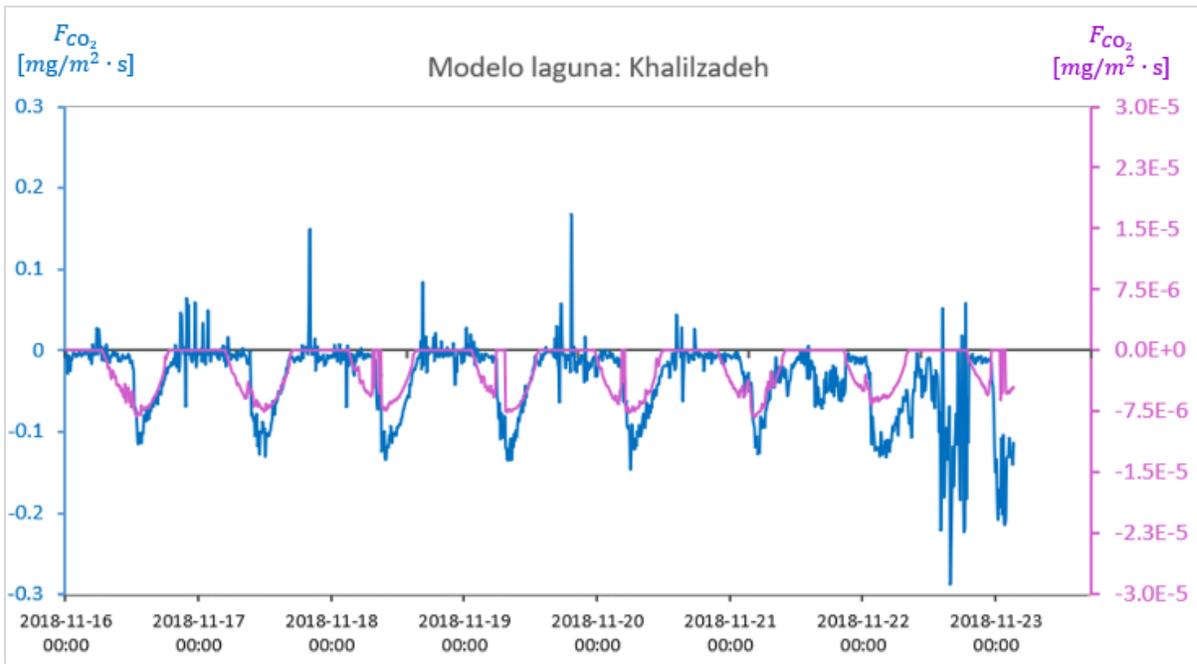


Figura C. 6:Series de tiempo del flujo de  $CO_2$  simulado con parámetros de Khalilzadeh & Shariati (2018), con respecto al flujo de  $CO_2$  medido en EC-Water, E-DATA 2018.

## C.2 Modelo de Langmuir-Hinshelwood según Ku et al. (2020)

La cinética de Langmuir-Hinshelwood es una de las expresiones más utilizadas para explicar procesos catalíticos heterogéneos, y su expresión viene dada por distintas formas (Kumar et al., 2008). En un estudio realizado por Ku et al. (2020), se estudia la reducción fotocatalítica del  $CO_2$  disuelto en solución acuosa, mediante fuentes de luz ultravioleta (UV-LED). Como fotocatalizador se utiliza el  $TiO_2$ , y la expresión para calcular la tasa de reacción está dada por:

$$r_A = -k \cdot I^n \cdot \frac{K_{ads} \cdot C}{1 + K_{ads} \cdot C} \quad (A.32)$$

donde  $r_A$  es la tasa de reducción fotocatalítica del  $CO_2$  [ $M \text{ min}^{-1}$ ],  $k$  es la constante de velocidad [ $M \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1} \text{ mW}^{-1}$ ],  $I$  es la intensidad de luz incidente [ $\text{mW cm}^{-2}$ ],  $n$  es el orden de la intensidad de luz UV,  $K_{ads}$  es la constante de adsorción del  $CO_2$  [ $M^{-1}$ ] y  $C$  es la concentración de  $CO_2$  [ $M$ ].

Como se utiliza un catalizador presente en el Salar ( $TiO_2$ ) y la investigación se realiza en solución acuosa, se evalúan estos valores de parámetros que muestra la Ecuación A.12. A continuación, se muestra el resultado de la validación con esta nueva expresión del modelo L-H en solución acuosa.

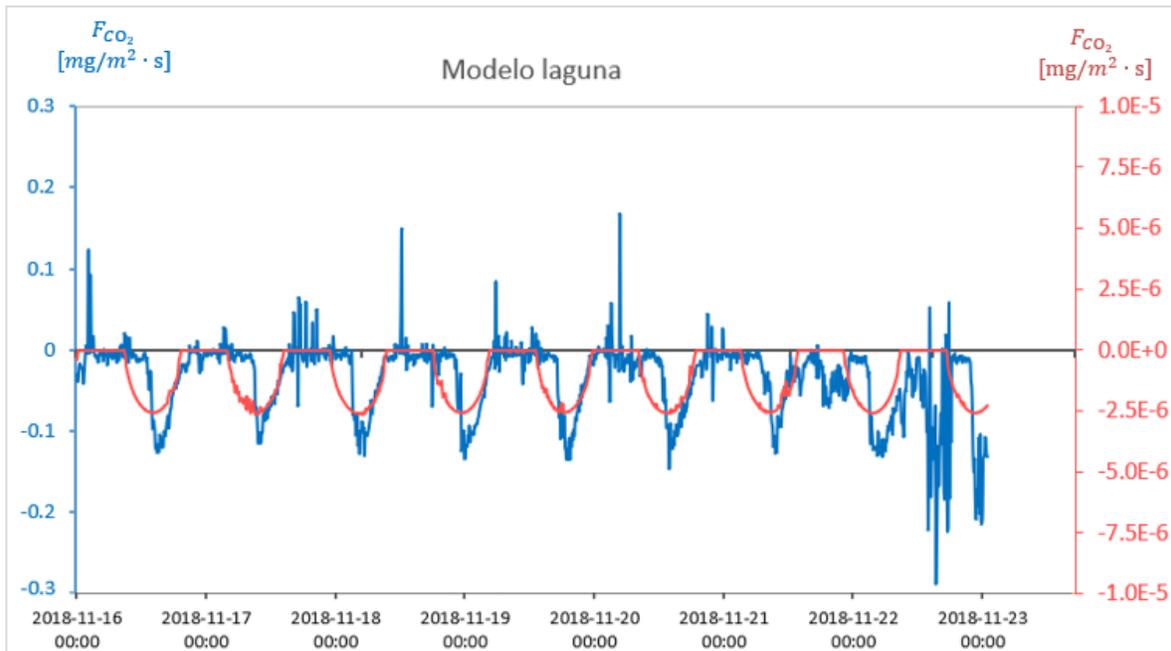


Figura C. 7: Series de tiempo del flujo de  $CO_2$  simulado con parámetros de Ku et al. (2020) en rojo, con respecto al flujo de  $CO_2$  medido en EC-Water, en E-DATA 2018 en azul.

Tabla C. 1: Valores de parámetros para modelo L-H en solución acuosa. Ku et al. (2020)

Parámetro	Valor
$k$ [M/min]	$2,5 \times 10^{-5}$
$n$	0,44
$K_{ads}$	26,49

Los flujos de  $CO_2$  de la Figura C.7 presentan diferencias con un orden de magnitud de  $10^{-5}$ , mayor que los resultados de Tahir & Amin (2020) que difieren en un orden de  $10^{-4}$  para la laguna. Con respecto al comportamiento de flujos, se tiene el mismo desfase anterior en que el flujo simulado inicia unas horas previas a los datos medidos, sin embargo, el peak de los flujos no coincide presentando un leve desfase en los resultados.

## ANEXO D. Discusiones

### D.1 Modelo de Langmuir-Hinshelwood

Analizando la expresión de fotorreducción, se evalúa el flujo de  $CO_2$  modificando los parámetros de la reacción del modelo L-H. Ajustando el valor de  $I_0$ , se presentan 2 simulaciones: usando  $I_0 = 10^{-3}$  [mW/cm<sup>2</sup>] y  $I_0 = 10^{-2}$  [mW/cm<sup>2</sup>] como se observa en las Figuras D.1 y D.2 respectivamente.

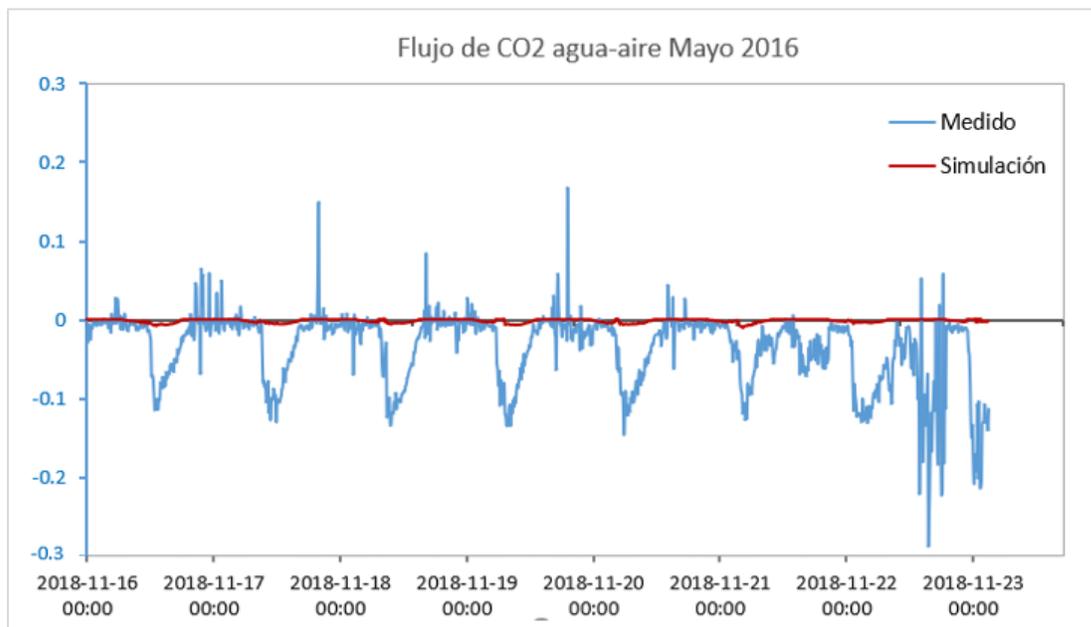


Figura D. 1: Series de tiempo del flujo de  $CO_2$  simulado mediante modelo de L-H con  $I_0 = 10^{-2}$  [mW/cm<sup>2</sup>] en rojo, con respecto al flujo de  $CO_2$  medido en EC-Water, en E-DATA 2018

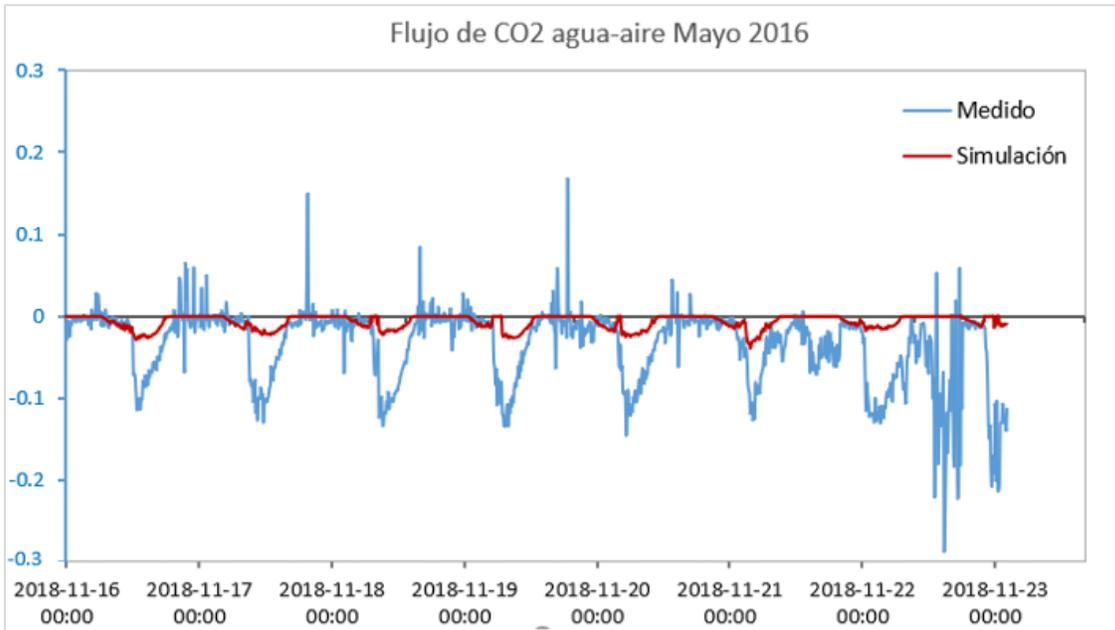


Figura D. 2: Series de tiempo del flujo de  $CO_2$  simulado mediante modelo de L-H con  $I_0 = 10^{-3} [mW/cm^2]$  en rojo, con respecto al flujo de  $CO_2$  medido en EC-Water, en E-DATA 2018

Ajustando el valor de  $k$ , se presentan 2 simulaciones: usando  $k = 2,5 \times 10^6 [\mu mol/g_{cat}h]$  y  $k = 10^7 [\mu mol/g_{cat}h]$  como se observa en las Figuras D.3 y D.4 respectivamente.

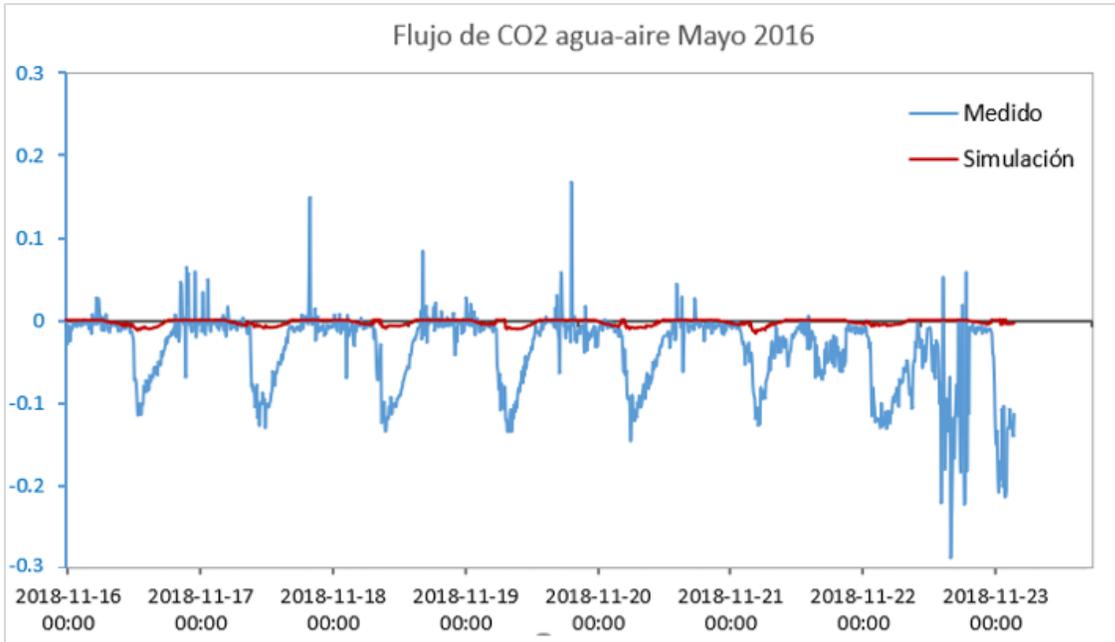


Figura D. 3: Series de tiempo del flujo de  $CO_2$  simulado mediante modelo de L-H con  $k = 2,5 \times 10^6 [\mu mol/g_{cat}h]$  en rojo, con respecto al flujo de  $CO_2$  medido en EC-Water, en E-DATA 2018.

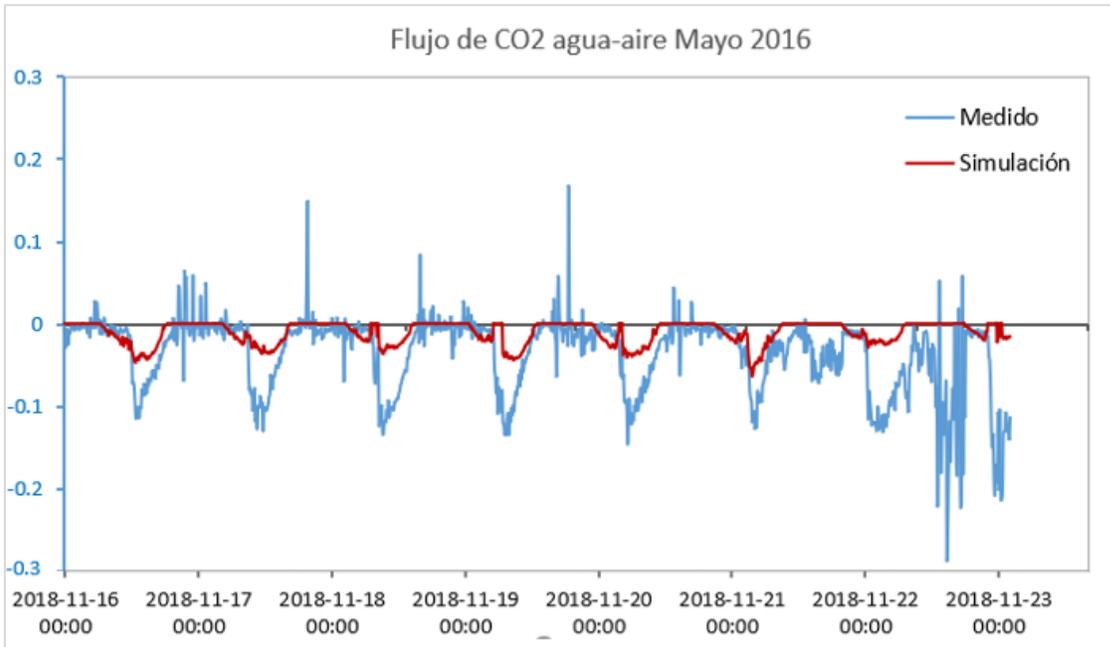


Figura D. 4: Series de tiempo del flujo de  $CO_2$  simulado mediante modelo de L-H con  $k = 10^7 [\mu mol/g_{cat}h]$  en rojo, con respecto al flujo de  $CO_2$  medido en EC-Water, en E-DATA 2018.

## D.2 Modelación de la dinámica del $CO_2$ y $O_2$ en el Salar del Huasco incluyendo fotorreducción del $CO_2$

Se realiza la simulación del modelo propuesto considerando los parámetros de base, la Figura D.5 presenta las series de tiempo para las 4 variables de estado consideradas.

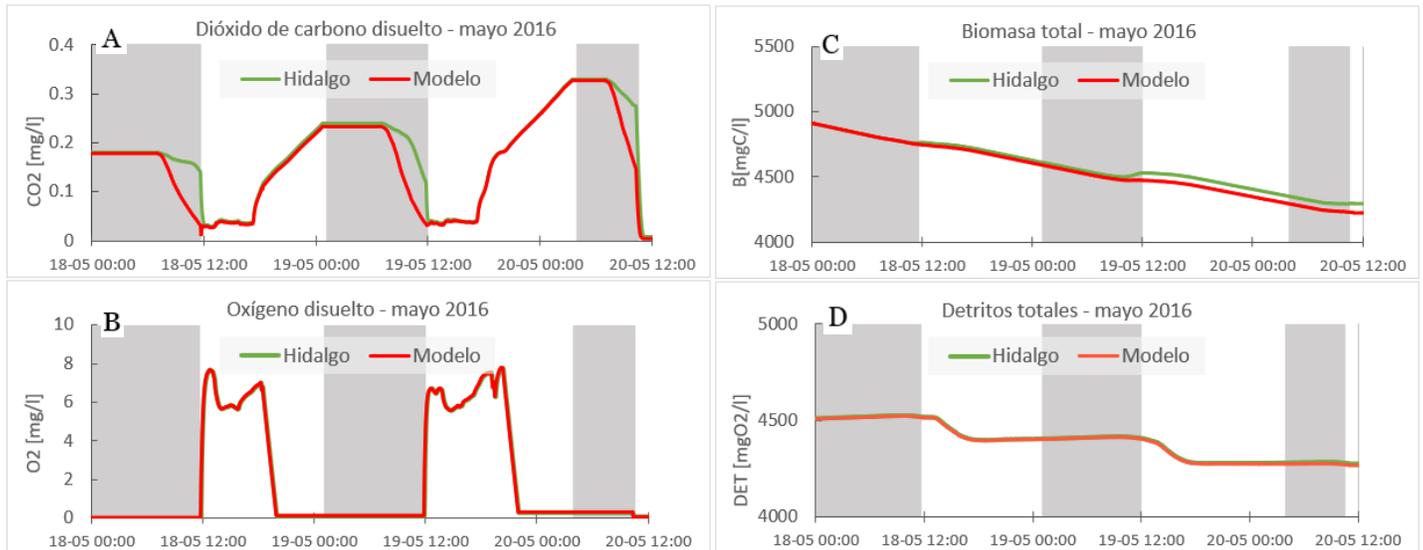


Figura D. 5: Comparación de las series de tiempo para las variables de estado del modelo propuesto en rojo, con respecto al modelo del 2017 en verde. A) dióxido de carbono disuelto, B) oxígeno disuelto, C) biomasa, y D) detritos totales. Las zonas sombreadas corresponden a las horas de hielo presente en la laguna.

### D.3 Intercambio entre fases agua-aire considerando la fotorreducción del $CO_2$

Se evalúa el caso límite en que se maximiza el flujo entre fases agua-aire considerando  $CO_2 = 0$ . En la Figura D.6 se comparan los resultados del modelo propuesto y el caso límite, con respecto a las mediciones realizadas en terreno.

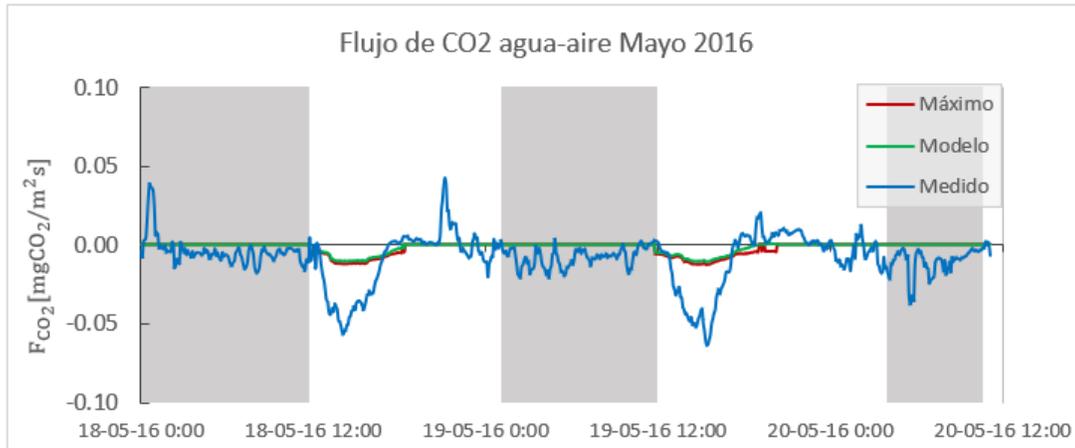


Figura D. 6: Comparación en flujo de  $CO_2$  en interfaz agua-aire. En azul las mediciones realizadas en terreno, en verde el flujo para el modelo propuesto y en rojo el flujo para el caso límite en que el flujo es máximo.