



UNIVERSIDAD DE CHILE  
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS  
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA, BIOTECNOLOGÍA Y  
MATERIALES

**CARACTERIZACIÓN Y MODELAMIENTO FISCOQUÍMICO DEL  
TRANSPORTE Y REACTIVIDAD DE DIÓXIDO DE CARBONO EN EL  
SALAR DE HUASCO**

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL QUÍMICO

GINO FRANCISCO VERA SÁNCHEZ

PROFESOR GUÍA  
FRANCISCO GRACIA CAROCA  
PROFESORA COGUÍA  
ANA PRIETO SANTA

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:  
RODRIGO ESPINOZA GONZÁLEZ  
ALBERTO DE LA FUENTE STRANGER

Este trabajo ha sido financiado parcialmente por:  
Proyecto Fondecyt número 1181222.

SANTIAGO DE CHILE  
2021

## CARACTERIZACIÓN Y MODELAMIENTO FISCOQUÍMICO DEL TRANSPORTE Y REACTIVIDAD DE DIÓXIDO DE CARBONO EN EL SALAR DE HUASCO

En este estudio se presenta el modelamiento fisicoquímico de la evolución intradiaria de dióxido de carbono en el Salar de Huasco. Estudios previos han permitido comprender y describir los procesos que ocurren en el ambiente acuático del Salar, específicamente la transferencia de dióxido de carbono y oxígeno; sin embargo, los modelos planteados no logran representar por completo las tasas de consumo de dióxido de carbono. Es por esto que surge como motivación construir un modelo fisicoquímico del salar en dos sitios de estudio: laguna, correspondiente al cuerpo de agua superficial del salar, y desierto, correspondiente a los alrededores secos; incluyendo procesos fotoquímicos de potencial ocurrencia.

El objetivo general de este trabajo es caracterizar y cuantificar el consumo y producción de dióxido de carbono en el Salar de Huasco. Para lograrlo, se utilizaron datos de calidad de agua y caracterización de suelo recopilados en mediciones *in situ* en campañas realizadas en los años 2016 y 2018, con el fin de determinar si existen condiciones fotocatalíticas. Luego, a partir de series de tiempo obtenidas en las mismas campañas, se llevó a cabo un ajuste de parámetros en modelos fenomenológicos con y sin fotorreducción los que se validaron estadísticamente y fueron comparados con referencias bibliográficas.

En la caracterización de suelo se detecta la presencia de óxido de hierro y óxido de titanio, minerales que son fotocatalíticamente activos en el espectro UV-Visible, lo cual permitiría la reducción del dióxido de carbono en presencia de irradiación solar. Para el sitio desierto se encuentra que la transferencia de masa de dióxido de carbono en la interfaz suelo - aire puede ser descrito de acuerdo con una cinética fotocatalítica de segundo orden que incorpora la radiación extraterrestre con una constante cinética de  $1,908 \cdot 10^{-8} m^6 mmol W^{-1} s^{-1}$ . En el sitio laguna se obtienen dos modelos que representan la evolución intradiaria de dióxido de carbono, oxígeno disuelto, biomasa y detritos, y que se ajustan a las mediciones experimentales de transferencia de masa de dióxido de carbono en la interfaz agua - aire. En el primer modelo se calibra solo la constante de transferencia de masa en la interfaz agua - aire, obteniéndose un valor adimensional de 3,49; en el segundo modelo se incorpora el proceso de fotorreducción en los sedimentos de la laguna, mediante una ley cinética potencial de segundo orden con una constante de valor  $9,99 \cdot 10^{-4} L m^3 mg^{-1} min^{-1} W^{-1}$ .

En ambos modelos se cumplen supuestos estadísticos de regresión no lineal y significancia estadística, sin embargo, al comparar con valores reportados en literatura, las constantes de cinética catalítica presentan diferencias de hasta 3 órdenes de magnitud, lo cual puede deberse a que las condiciones de operación de los experimentos reportados no son iguales a las condiciones del salar. En términos de régimen fluidodinámico, los montajes experimentales son llevados a cabo en régimen laminar, mientras que en el salar los vientos presentan altas velocidades; además, la radiación y la temperatura en el salar son oscilatorias y pueden llegar a valores extremos distintos en el día y la noche.

*Pies para qué los quiero si  
tengo alas para volar.*

***Frida Kahlo***

# Agradecimientos

Creo que esta es la sección de la memoria que más me costó escribir. En este proceso estuve acompañado de mucha gente, así que si no los menciono, no se enojen, los quiero igual.

En primer lugar, quiero agradecer a mis padres por sacarse la cresta para que yo fuera capaz de estudiar. Sepan que los quiero mucho y que este logro también es de ustedes. También a mi hermana Fernanda y mi sobrina Amanda por estar siempre presentes.

También agradecer a profesores y profesoras que marcaron mi paso por la universidad: al profe Pancho, por ayudarme con mis infinitas dudas y por siempre hacerse un tiempito para escucharme y guiarme en mi formación; a la profesora Ana por haber confiado en mí y jugársela conmigo, por ayudarme semana a semana en la escritura, por las risas y los tecitos online; a la profe Monica Soler de quien aprendí disciplina y constancia en el lab de materiales; y al profe Beto, que me acogió en el proyecto y siempre estuvo disponible para guiarme.

A quienes me acompañaron en este proceso de la tesis: Vale, gracias por ayudarme a entender a nuestro antepasado jaja, por las risas programando y nuestros momentos de ocio viendo ropa; Sice, gracias por el teleapoyo, los consejos de colores y las risas.

A la gente del DIQBM con quienes compartí gran parte de mi paso en la universidad, y que de una u otra forma me ayudaron a crecer como profesional y persona. En particular gracias a Ami, Javi, Anusch, Consu, Campusano, Sice, Alex, Pame, Diego y Gina, sin ustedes el paso por el departamento no habría sido lo mismo. Mención especial a Cata, Naro y Pali, con quienes los últimos tres años desarrollamos una amistad super especial. Nunca olvidaré nuestras tardes de estudio, las oncesitas del buen pan y tantos otros recuerdos que siempre llevaré conmigo. Bueno, con Naro sigo en nuestro reality versión magíster, así que Cata te iremos a robar tecito y de alguna manera llevaremos a la Pali.

Gracias también a mis amigos que me acompañan desde el plan común, por todas esas papi-tas en los pastos, las chelitas de media semana y todas las anécdotas que tenemos... Tamara, Oscar, Panky, Amanda, Javi, Sergio, Mabel, Dana siempre estaré agradecido de haber encontrado personas tan bacanes. Los adoro y serán grandes profesionales.

A Carla y Natalia, que me han acompañado hace ya muchos años. No tengo mucho que escribir, porque todo lo que las quiero y valoro lo saben y con un párrafo no me alcanzaría para agradecerles todo.

Finalmente, al Fondecyt número 1181222, por haber financiado parcialmente este trabajo de título.

# Tabla de Contenido

<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Sitio de estudio: Salar del Huasco . . . . .	1
1.2. Modelamiento previo del transporte y reactividad del dióxido de carbono . .	2
1.3. Emisiones de metano en lagunas salinas . . . . .	5
1.4. Fotocatálisis . . . . .	5
1.4.1. Principio fisicoquímico . . . . .	5
1.4.2. Fotorreducción de dióxido de carbono . . . . .	6
1.4.3. Fotocatalizadores . . . . .	8
1.4.4. Factores incidentes en el desempeño . . . . .	9
1.4.5. Cinética de fotorreducción . . . . .	9
1.5. Modelamiento numérico . . . . .	10
1.5.1. Ecuaciones diferenciales ordinarias . . . . .	11
1.5.2. Ajuste de parámetros . . . . .	11
1.5.3. Análisis estadístico . . . . .	12
<b>2. Objetivos</b>	<b>14</b>
2.1. Objetivos . . . . .	14
2.1.1. Objetivo general . . . . .	14
2.1.2. Objetivos específicos . . . . .	14
<b>3. Metodología</b>	<b>15</b>
3.1. Mediciones <i>in situ</i> en el salar . . . . .	15
3.1.1. Campaña de terreno de mayo 2016 . . . . .	15
3.1.2. Campaña de terreno E-DATA 2018 . . . . .	15
3.1.3. Sitios de modelamiento . . . . .	16
3.2. Caracterización de suelo . . . . .	16
3.3. Cinética catalítica . . . . .	17
3.4. Integración de proceso fotocatalítico en modelo previo . . . . .	17
3.4.1. Sitio 1: Desierto . . . . .	17
3.4.2. Sitio 2: Laguna . . . . .	18
3.5. Condiciones iniciales, variables y parámetros previamente utilizados . . . . .	19
3.5.1. Sitio 1: Desierto . . . . .	19
3.5.2. Sitio 2: Laguna . . . . .	19
3.5.3. Variables de entrada . . . . .	20
3.5.4. Parámetros de simulación . . . . .	20
3.6. Ajuste de parámetros cinéticos . . . . .	21
3.6.1. Sitio 1: Desierto . . . . .	21

3.6.2. Sitio 2: Laguna . . . . .	21
3.6.3. Validación estadística del ajuste . . . . .	21
3.6.4. Comparación con literatura . . . . .	22
<b>4. Resultados y discusiones</b>	<b>24</b>
4.1. Caracterización de suelo . . . . .	24
4.2. Ajuste de parámetros cinéticos y análisis estadístico . . . . .	24
4.2.1. Sitio 1: Desierto . . . . .	24
4.2.2. Sitio 2: Laguna . . . . .	30
4.3. Limitaciones . . . . .	39
<b>5. Conclusiones</b>	<b>40</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>42</b>
<b>Anexos</b>	<b>46</b>
<b>Anexo A. Modelo previo de especies en la laguna del Salar por Hidalgo en 2017: Resumen</b>	<b>46</b>
A.1. Oxígeno disuelto . . . . .	46
A.1.1. Fotosíntesis bruta (PhS) . . . . .	46
A.1.2. Fotorrespiración (PhR) . . . . .	47
A.1.3. Reiareación (Rair) . . . . .	47
A.1.4. Demanda bioquímica de oxígeno (BOD) . . . . .	48
A.1.5. Respiración (Res) . . . . .	48
A.1.6. Intercambio en interfaz agua-sedimentos $FS_{O_2}$ . . . . .	48
A.2. Dióxido de carbono . . . . .	50
A.2.1. Fotosíntesis bruta . . . . .	50
A.2.2. Fotorrespiración . . . . .	50
A.2.3. Respiración . . . . .	50
A.2.4. Intercambios en interfaz aire-agua (PhE) . . . . .	50
A.2.5. Intercambio en interfaz agua - sedimentos . . . . .	51
A.3. Biomasa . . . . .	51
A.4. Detritos . . . . .	52
<b>Anexo B. Integración de cinética catalítica en modelo de transferencia</b>	<b>53</b>
<b>Anexo C. Caracterización completa de suelo</b>	<b>55</b>
<b>Anexo D. Escenario laguna: simulación de modelos descartados</b>	<b>56</b>
<b>Anexo E. Escenario laguna: análisis de residuos de modelos descartados</b>	<b>59</b>

# Índice de Tablas

3.1.	Definición de modelos . . . . .	19
3.2.	Parámetros utilizados en el modelo original. . . . .	20
3.3.	Parámetros utilizados en el estudio de Tahir y Amin (2013b). . . . .	22
3.4.	Parámetros utilizados en el estudio de Tan, Ong, Chai, y Mohamed (2017). . . . .	23
3.5.	Parámetros utilizados en el estudio de Khalilzadeh y Shariati (2018). . . . .	23
4.1.	Caracterización de suelo: detección de minerales principales. . . . .	24
4.2.	Sitio desierto: Resumen de los resultados del ajuste de parámetros y su respectivo análisis estadístico básico. . . . .	26
4.3.	Sitio desierto: Cálculo de RMSE. . . . .	27
4.4.	Valores estimados de constante cinética. . . . .	29
4.5.	Sitio laguna: Resumen resultados ajuste de parámetros y su respectivo análisis estadístico básico. . . . .	35
4.6.	Sitio laguna: Cálculo de RMSE. . . . .	35
4.7.	Tabla comparativa de valores de constante cinética. . . . .	38
C.1.	Caracterización de suelo: detección de minerales. . . . .	55

# Índice de Ilustraciones

1.1.	A la izquierda: ubicación geoespacial del Salar del Huasco. A la derecha: Cuenca del Salar del Huasco. Adaptado de Vergara Alvarado (2017). . . . .	2
1.2.	Resultados de simulación campaña de mayo de 2016. Adaptado de Hidalgo Durán (2017). . . . .	4
1.3.	Comparación entre flujo de interfaz agua - aire medido y modelado para la campaña de mayo de 2016. Adaptado de Hidalgo Durán (2017). . . . .	4
1.4.	Esquema del mecanismo de fotocatalisis en semiconductor. Adaptado de Hoffmann, Martin, Choi, y Bahnemann (1995). . . . .	6
1.5.	Representación gráfica de los estados termodinámicos de la reacción de metanación de dióxido de carbono. Adaptado de Ulmer et al. (2019). . . . .	7
1.6.	Diagrama de bandas de energía para algunos semiconductores. Recuperado de Rongé et al. (2014). . . . .	8
1.7.	Etapas del mecanismo de fotoreducción de dióxido de carbono en medio acuoso. Adaptado de Tahir y Amin (2013b). . . . .	10
3.1.	Ubicación de los instrumentos en la campaña E-DATA. Fuente: Suárez et al. (2020) . . . . .	16
4.1.	Ajuste de parámetros utilizando una ley cinética de primer orden con respecto a la concentración de dióxido de carbono en el aire. Modelo p. . . . .	25
4.2.	Ajuste de parámetros utilizando una ley cinética de segundo orden con respecto a la concentración de dióxido de carbono en el aire. Modelo s. . . . .	25
4.3.	Ajuste de parámetros utilizando una ley cinética de primer orden con respecto a la concentración de dióxido de carbono y primer orden con respecto a la concentración de agua en el aire. Modelo pp. . . . .	26
4.4.	Gráfico QQ construido para los residuos del modelo de primer orden (p). Contraste con distribución normal teórica. . . . .	27
4.5.	Gráfico QQ construido para los residuos del modelo de segundo orden (s). Contraste con distribución normal teórica. . . . .	28
4.6.	Gráfico QQ construido para los residuos del modelo de primer orden parcial para cada reactivo (pp). Contraste con distribución normal teórica. . . . .	28
4.7.	Simulación de concentración de dióxido de carbono y oxígeno disuelto en la laguna. . . . .	31
4.8.	Simulación de concentración de biomasa y detritos en la laguna. . . . .	32
4.9.	Comparación entre modelo de intercambio de dióxido de carbono en interfaz agua-aire y medición experimental. . . . .	33
4.10.	Gráfico QQ construido para los residuos del modelo 1. Contraste con distribución normal teórica. . . . .	36
4.11.	Gráfico QQ construido para los residuos del modelo 4. Contraste con distribución normal teórica. . . . .	36



4.12.	Gráfico QQ construido para los residuos del modelo 6. Contraste con distribución normal teórica. . . . .	37
D.1.	Modelo 2: Simulación de concentración de dióxido de carbono y oxígeno disuelto en la laguna. . . . .	56
D.2.	Modelo 3: Simulación de concentración de dióxido de carbono y oxígeno disuelto en la laguna. . . . .	57
D.3.	Modelo 5: Simulación de concentración de dióxido de carbono y oxígeno disuelto en la laguna. . . . .	57
D.4.	Modelo 7: Simulación de concentración de dióxido de carbono y oxígeno disuelto en la laguna. . . . .	58
E.1.	Gráfico QQ construido para los residuos del modelo 2. Contraste con distribución normal teórica. . . . .	59
E.2.	Gráfico QQ construido para los residuos del modelo 3. Contraste con distribución normal teórica. . . . .	60
E.3.	Gráfico QQ construido para los residuos del modelo 5. Contraste con distribución normal teórica. . . . .	60
E.4.	Gráfico QQ construido para los residuos del modelo 7. Contraste con distribución normal teórica. . . . .	61

# Capítulo 1

## Introducción

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

Los salares corresponden lagunas salinas poco profundas de menos de 10 centímetros de profundidad que están formadas por una costra de sal resultante de la evaporación del agua en los lagos salinos. Estas cuencas endorreicas se encuentran típicamente ubicados en los Andes Centrales de Chile, Bolivia y Argentina, con elevaciones que superan los 4000 metros sobre el nivel del mar (De la Fuente y Niño, 2010; De la Fuente et al., 2016). Las lagunas y lagos salinos son indicadores sensibles de un pasado tectónico y de eventos climáticos pasados (Caspers, 1983).

Los ecosistemas de salares se consideran extremadamente frágiles debido a la escasez de recursos hídricos superficiales. En estos ecosistemas existe producción bentónica primaria, la cual sustenta toda una cadena trófica, que incluye especies como el flamenco andino. Además, la comunidad bentónica está involucrada en la transferencia de oxígeno y dióxido de carbono, ya que las algas participan en el proceso de fotosíntesis (Lopez, 1983). El conocimiento de la hidrodinámica de estos ecosistemas es limitada. La razón principal es la inaccesibilidad que pueden llegar a alcanzar estas lagunas andinas (Williams et al., 1995).

El Salar del Huasco se encuentra ubicado en la comuna de Pica en la Región de Tarapacá entre dos sierras que van desde Norte a Sur y llegan a superar los 4500 metros de altura. La superficie total del salar es de 51 km<sup>2</sup>, de los cuales 2,5 km<sup>2</sup> corresponden a la laguna salada la cual posee escasos centímetros de profundidad (Risacher, Alonso, y Salazar, 2003). La ubicación geoespacial del salar y la laguna se muestran en la Figura 1.1. Corresponde a un humedal protegido por la convención internacional Rámsar, que reconoce el valor ecológico, económico, cultural y científico de diferentes humedales alrededor del mundo. Por otro lado, debido a sus particularidades y su valor ecológico el Salar del Huasco fue declarado Monumento Nacional en mayo del 2005, en la categoría de Santuario de la Naturaleza. Luego, en junio del año 2020, adquiere la categoría de Parque Nacional.

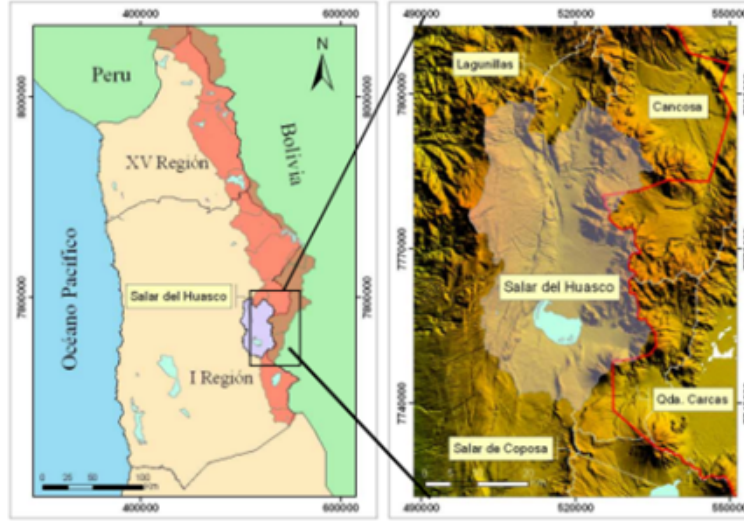


Figura 1.1: A la izquierda: ubicación geoespacial del Salar del Huasco. A la derecha: Cuenca del Salar del Huasco. Adaptado de Vergara Alvarado (2017).

La cuenca del Huasco es del tipo endorreica, con un funcionamiento hidrológico e hidrogeológico dominado principalmente por la evaporación y napas subterráneas con recarga lateral (Vega Quintana, 2016). Las temperaturas en la cuenca oscilan entre los  $-20^{\circ}\text{C}$  en invierno y los  $20^{\circ}\text{C}$  en verano, aunque se han registrado algunas fluctuaciones que permiten alcanzar los  $30^{\circ}\text{C}$  (Muñoz Pardo, 2009).

## 1.2. Modelamiento previo del transporte y reactividad del dióxido de carbono

Hidalgo Durán (2017) en su trabajo “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”, plantea un modelo para simular las concentraciones de distintos compuestos en la laguna del salar.

El modelo establece el siguiente sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias:

$$\frac{dOD}{dt} = PhS - PhR + Reair + FS_{O_2} - BOD - Res \quad (1.1)$$

$$\frac{dCO_2}{dt} = FS_{CO_2} + PhE + Res - PhS + PhR \quad (1.2)$$

$$\frac{dB}{dt} = Grow_{wat} + Grow_{sed} - Dead_{wat} - Dead_{sed} \quad (1.3)$$

$$\frac{dDET}{dt} = Dead_{wat} + Dead_{sed} - BOD - \bar{r} \quad (1.4)$$

En donde:

- $OD$ : corresponde a una variable de control que representa la concentración de oxígeno disuelto en el agua en  $[\text{mg/L}]$ .

- $CO_2$ : corresponde a una variable de control que representa la concentración dióxido de carbono disuelto en el agua en  $[mg/L]$ .
- $B$ : corresponde a una variable de control que representa la concentración de biomasa disuelta en el agua en  $[mg/L]$ .
- $DET$ : corresponde a una variable de control que representa la concentración de detritos disueltos en el agua en  $[mg/L]$ .
- $PhS$ : corresponde a un modelo de la fotosíntesis, proceso por el cual los organismos fotosintéticos convierten materia inorgánica en orgánica en  $mg/L - min.$
- $PhR$ : corresponde a un modelo de la fotorrespiración, proceso metabólico que realizan organismos fotosintéticos en  $mg/L - min.$
- $Reair$ : corresponde a un modelo de la reaireación, proceso de intercambio con la atmósfera en  $mg/L - min.$
- $FSO_2$ : corresponde a un modelo de intercambio de oxígeno en la interfase agua sedimentos en  $mg/L - min.$
- $BOD$ : corresponde a un modelo de la degradación de materia orgánica en  $mg/L - min.$
- $Res$ : corresponde a un modelo de la respiración, proceso metabólico que realizan los organismos fotosintéticos en  $mg/L - min.$
- $FS_{CO_2}$ : corresponde a un modelo del intercambio de dióxido de carbono en la interfase agua sedimentos en  $mg/L - min.$
- $PhE$ : corresponde a un modelo del intercambio de dióxido de carbono entre las fases acuosa y gaseosa en  $mg/L - min.$
- $Grow_{wat}$ : corresponde al crecimiento de biomasa en la columna de agua.
- $Grow_{sed}$ : corresponde al crecimiento de biomasa en los sedimentos en  $mg/L - min.$
- $Dead_{wat}$ : corresponde a la muerte de microorganismos en la columna de agua en  $mg/L - min.$
- $Dead_{sed}$ : corresponde a la muerte de microorganismos en los sedimentos en  $mg/L - min.$
- $\bar{r}$ : corresponde a una tasa de consumo de detritos en  $mg/L - min.$

Cabe destacar que cada uno de los términos correspondientes a procesos dentro del modelo, tienen expresiones algebraicas recopiladas de distintas fuentes. Para encontrar sus expresiones completas se recomienda revisar el Anexo A.

Las simulaciones obtenidas por el modelo de Hidalgo muestran cómo evolucionan las variables de control utilizando como variables de entrada mediciones tomadas en las distintas campañas realizadas en el salar. Para la campaña de mayo de 2016 se obtuvieron las evoluciones temporales mostradas en la figura 1.2.

Simulación original de especies en laguna del Salar del Huasco (Hidalgo 2017)

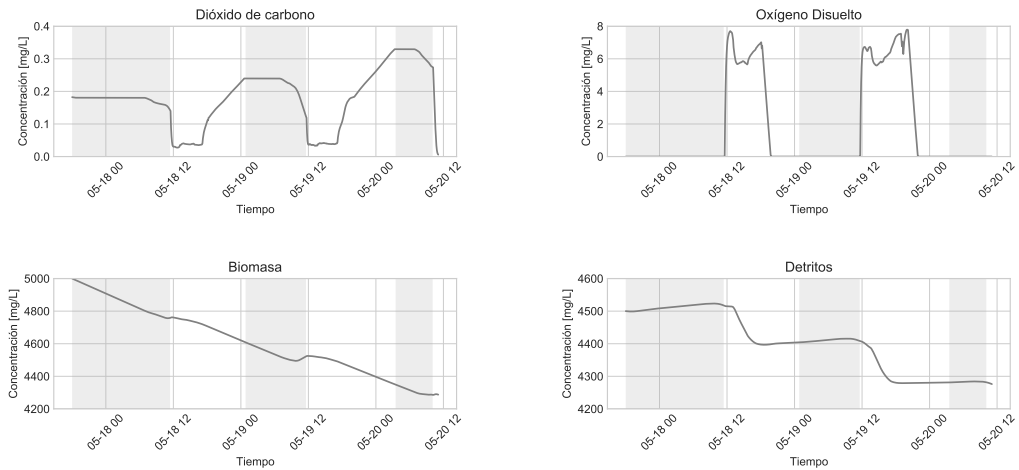


Figura 1.2: Resultados de simulación campaña de mayo de 2016. Adaptado de Hidalgo Durán (2017).

Para la validación del modelo se utilizó la medición experimental del intercambio en la interfaz agua - aire. El resultado se muestra en la figura 1.3.

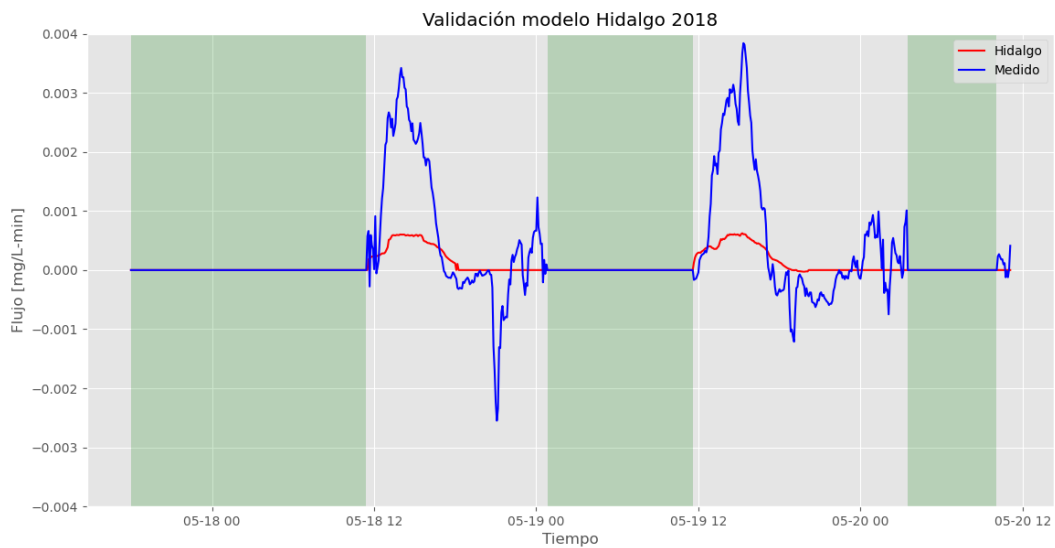


Figura 1.3: Comparación entre flujo de interfaz agua - aire medido y modelado para la campaña de mayo de 2016. Adaptado de Hidalgo Durán (2017).

Dentro de las principales conclusiones del trabajo de Hidalgo y de relevancia para el presente estudio es que en la etapa de validación se encuentra que existe una gran diferencia entre el flujo agua - aire modelado y el medido.

De acuerdo con Hidalgo, la expresión analítica del flujo, está dada por la expresión presentada en la ecuación 1.5

$$PhE = -k_{sat}(CO_{2,sat} - CO_2) \quad (1.5)$$

con  $k_{sat}$ , la constante de saturación del dióxido de carbono en el agua y  $CO_{2,sat}$  la concentración de saturación del dióxido de carbono en el agua.

A su vez, se tiene que la constante de saturación está definida por la ecuación 1.6.

$$k_{sat} = A_{PhE} \cdot (\varepsilon\nu)^{0,25}(Sc)^{-0,5} \quad (1.6)$$

con  $A_{PhE}$ , una constante de transferencia de masa;  $\varepsilon$ , la tasa de energía turbulenta;  $\nu$ , la viscosidad cinemática del agua; y  $Sc$ , el número de Schmidt.

Se tiene que este flujo ( $PhE$ ) depende directamente de la concentración de dióxido de carbono en el agua, por lo que para lograr los niveles de flujo de la medición es necesario que disminuya aún más la concentración de dióxido de carbono, lo que se puede lograr con un proceso adicional de consumo del mismo en la columna de agua; o que la constante de transferencia de masa ( $A_{PhE}$ ) sea mayor a la utilizada en el estudio.

### 1.3. Emisiones de metano en lagunas salinas

Las emisiones de metano desde humedales corresponden a unas de las mayores contribuciones en la atmósfera de este gas de efecto invernadero (GEI) (Whalen, 2005). Existe investigación relacionada con el flujo difusivo de metano en algunos humedales, en donde el objetivo principal es encontrar la tasa de emisión con el fin de cuantificar las emisiones. Dentro de estas investigaciones se destaca a Harriss, Sebacher, Bartlett, Bartlett, y Crill (1988), en donde logra medir un flux de  $0,25 \text{ mmol CH}_4 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  desde manglares de agua salada inundados por las mareas en el sur de Florida. También se tiene el estudio de Sotomayor, Corredor, y Morell (1994) quienes midieron fluxes en un rango de  $0,019$  a  $0,16 \text{ mmol CH}_4 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  para manglares no contaminados de salinidad marina en Puerto Rico.

No existe investigación de emisiones de metano en lagunas salinas en zonas desiertas. La razón principal es que las características de lagunas como la encontrada en el Salar del Huasco poseen características únicas y limitadas al Altiplano en Chile (Rojas Líbano, 2017).

## 1.4. Fotocatálisis

### 1.4.1. Principio fisicoquímico

Fotocatálisis es un término que combina dos palabras foto, que tiene relación con fotón; y catálisis, que corresponde a un proceso de alteración en la velocidad de una reacción química debido a la presencia de una sustancia llamada catalizador. Un fotocatalizador es un material produce un cambio en la velocidad de una reacción química al estar expuesto a luz, estos materiales generalmente corresponden a semiconductores.

La fotocatálisis ocurre por distintas etapas, en donde el conjunto de todas ellas puede denominarse mecanismo. La descripción de este se encuentra en la siguiente figura:

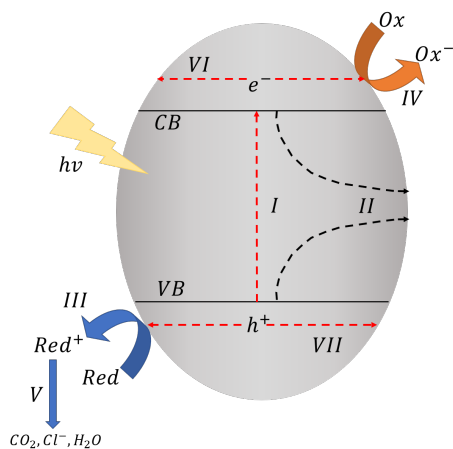


Figura 1.4: Esquema del mecanismo de fotocatalisis en semiconductor. Adaptado de Hoffmann et al. (1995).

En la figura 1.4 es posible distinguir distintos números romanos, éstos representan las etapas del mecanismo fotocatalítico y son: I - Formación de portadores de carga debido a radiación incidente; II - Liberación de calor; III - Iniciación de proceso oxidativo debido a agujero de carga positiva en la banda de valencia; IV Iniciación de proceso reductor debido a electrón promovido a capa de conducción; V - Adición de calor y reacción fotocatalítica para producción de diversos compuestos; VI - Captura de un electrón en la banda de conducción mediante un enlace superficial; VII - Captura de un agujero de banda de valencia en la superficie del semiconductor.

Para que ocurra fotocatalisis, la velocidad de reacciones de óxido - reducción es alterada en presencia de un semiconductor irradiado. Cuando el semiconductor es irradiado con luz, cuya energía ( $h\nu$ ) es igual o mayor que su brecha de bandas (*band-gap*), un electrón es promovido desde la capa de valencia (VB) a la capa de conducción (CB), dejando un agujero ( $h^+$ ) en el material irradiado. Los agujeros de la banda de valencia son oxidantes fuertes (+1.0 to 3.5 V *versus* Electrodo Normal de Hidrógeno (NHE, por su sigla en inglés)), mientras que los electrones promovidos a la banda de conducción poseen una alta capacidad reductora (+0.5 to -1.5 V *versus* NHE)(Hoffmann et al., 1995).

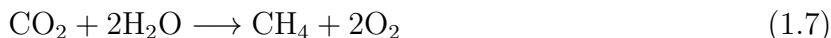
### 1.4.2. Fotorreducción de dióxido de carbono

El dióxido de carbono puede ser reducido a hidrocarburos debido a transferencia electrónica y por iones de hidrógeno ( $H^+$ ) con irradiación de luz en soluciones acuosas. Este proceso puede llevarse a cabo por fotólisis directa, reducción fotoquímica, electroquímica y reducción fotocatalítica (Braslavsky et al., 2011; Baffou y Quidant, 2014).

La fotólisis directa puede llevarse a cabo cuando hay protones de alta energía, en donde el rendimiento obtenido depende de la dosis de radiación y el pH de la solución. En la reducción fotoquímica, se requiere sacrificar a algún compuesto para la transferencia electrónica (Getoff et al., 1960). En el proceso electroquímico, se utiliza energía eléctrica para generar el ion hidrógeno y reducir al dióxido de carbono (Hori et al., 1995). Por otro lado, en la reducción fotocatalítica, el dióxido de carbono es reducido a hidrocarburos mediante el uso de semiconductores como el  $TiO_2$  u  $ZnO$ , generalmente en solución acuosa (Anpo et al., 1984,

1987).

La producción de metano es posible mediante la conversión de dióxido de carbono y agua en metano y oxígeno. La reacción química involucrada corresponde a la mostrada en la ecuación 1.7.



La reacción mostrada anteriormente es de tipo endergónica y presenta una alta variación de la energía de Gibbs ( $\Delta G_{298\text{K}}^\circ = 818\text{kJ/mol}$ ), además a condiciones estándar no ocurre de manera espontánea. De acuerdo con Braslavsky et al. (2011) si la energía utilizada para el proceso fotocatalítico es proporcionada por la luz solar, la reacción se le puede denominar “fotosíntesis artificial”.

Termodinámicamente, la síntesis de moléculas orgánicas a partir de dióxido de carbono y agua puede ser explicada separando la reacción de descomposición del agua (*water splitting*) y la reducción de dióxido de carbono, tal como se muestra en la figura 1.5.

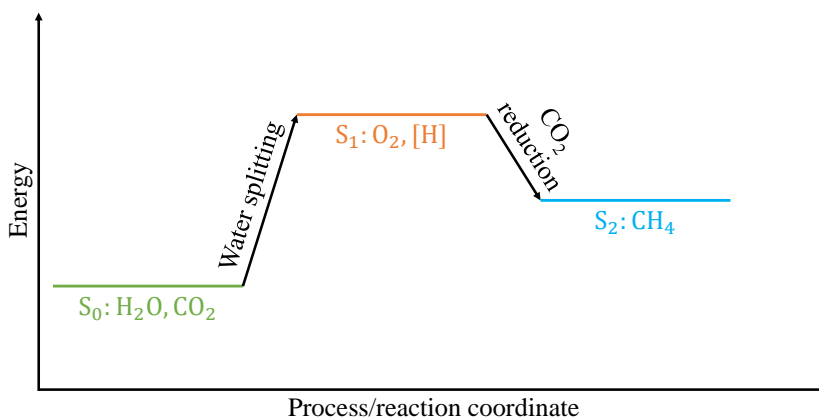


Figura 1.5: Representación gráfica de los estados termodinámicos de la reacción de metanación de dióxido de carbono. Adaptado de Ulmer et al. (2019).

Inicialmente, los reactantes se encuentran en sus estados energéticos más bajos ( $S_0$ ). La descomposición del agua es la siguiente etapa, la cual corresponde a una reacción endergónica, y que eleva el nivel energético a su máximo valor en el mecanismo  $S_1$ . La energía necesaria para el paso anterior debe ser provista por alguna fuente, la cual puede ser luz solar, electricidad o calor. En la transición a la siguiente etapa, hidrógeno y oxígeno es producido. Bajo condiciones estándar (1 bar, 298K,  $\text{pH} = 0$ ), la molécula de dihidrógeno ( $\text{H}_2$ ) es termodinámicamente equivalente a dos cationes ( $\text{H}^+$ ) y dos electrones ( $\text{e}^-$ ). Estos equivalentes generados en la descomposición del agua son consumidos durante la metanación de dióxido de carbono. Por otro lado, a condiciones estándar, la etapa de reducción de dióxido de carbono a metano es espontánea y exergónica, lo que lleva a un nivel energético intermedio  $S_2$  (Ulmer et al., 2019).



### 1.4.3. Fotocatalizadores

De acuerdo con (Chan et al., 2011), los fotocatalizadores se pueden agrupar en los siguientes grupos:

- Dióxido de titanio.
- Óxido de zinc.
- Otros óxidos metálicos como óxido de molibdeno.

Diversos óxidos metálicos han sido estudiados en las últimas décadas para distintas aplicaciones, las que incluyen fotooxidación de anilina en presencia de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  irradiado con luz solar y UV (Karunakaran y Senthilvelan, 2005); el mismo autor, indica que no todos los fotocatalizadores tienen la misma eficiencia en determinadas reacciones, indica que por ejemplo  $\text{TiO}_2$  (anatasa),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{CsO}$ ,  $\text{HgO}$  degradan fenol al ser irradiados con luz solar mientras que  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  no fueron capaces (Karunakaran y Dhanalakshmi, 2008).

La selectividad y eficiencia de los fotocatalizadores en las distintas reacciones está condicionado fuertemente a la energía asociada al *bandgap* de cada óxido y de la energía de la celda reactivo/producto de la reacción. Un esquema de estas condiciones para reducción a especies hidrocarbonadas es posible observarla en la figura 1.6.

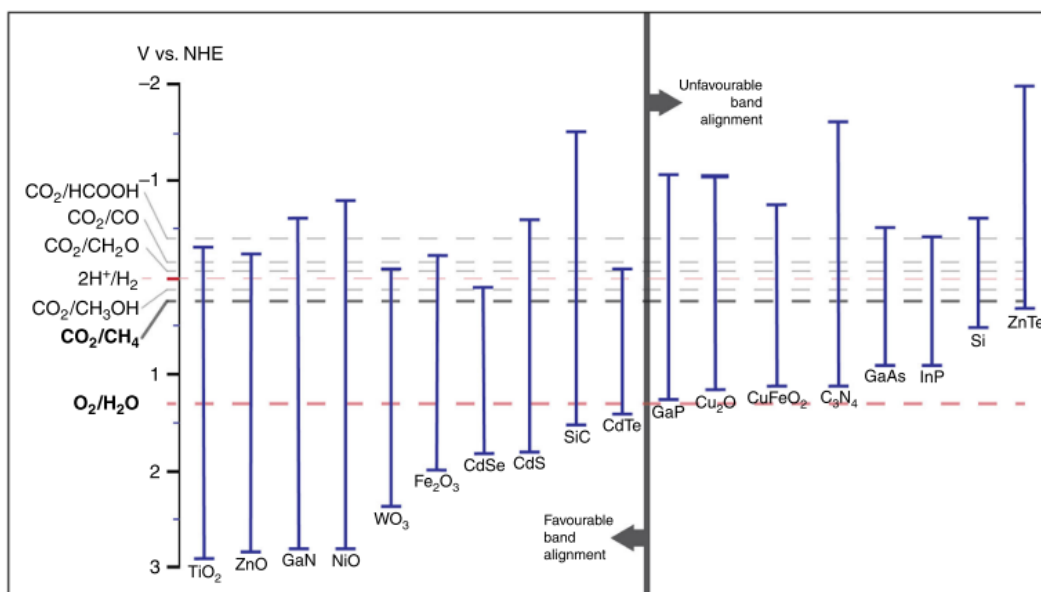


Figura 1.6: Diagrama de bandas de energía para algunos semiconductores. Recuperado de Rongé et al. (2014).

Los materiales presentados en la imagen corresponden a los comúnmente utilizados para reducción de dióxido de carbono acompañados de *water splitting* fotoelectroquímico. La línea divisoria en el centro indica cuáles semiconductores poseen una banda favorable para llevar a cabo reducción de dióxido de carbono a hidrocarburos.

#### 1.4.4. Factores incidentes en el desempeño

Existen diversos factores que influyen en el desempeño de una reacción fotocatalítica, dentro de ellos se encuentran los siguientes:

- **Transporte de la luz:** para poder modelar y estudiar las reacciones fotocatalíticas se debe considerar la irradiación absorbida por el medio de la reacción y la absorbida por el fotocatalizador. La distancia entre la fuente de la luz y la superficie del catalizador también afecta el perfil de intensidad, esto puede observarse en el estudio llevado a cabo por (Moazzem Hossain y Raupp, 1999), en donde se modela cómo la intensidad decrece a medida que la fuente de luz se aleja de la superficie del fotocatalizador impregnado en un monolito.
- **Temperatura:** La temperatura del medio puede afectar fuertemente en la adsorción de las especies en la superficie del catalizador. Por otro lado, se ha observado que la difusión molecular es afectada por la temperatura (Yildiz et al., 2008). Un campo no estudiado corresponde al estudio del efecto de la temperatura en la conductividad de los electrones excitados que se generan durante la reacción.
- **Presión:** si bien el impacto de las presiones parciales de los gases no ha sido completamente estudiado, algunos autores como Tan et al. (2017), Tahir y Amin (2013b), han reportado incrementos en la conversión de dióxido de carbono al operar a mayores presiones parciales del mismo gas.

#### 1.4.5. Cinética de fotorreducción

El dióxido de carbono corresponde a una molécula covalente ( $C=O$ ,  $\Delta H \approx 800$  kJ/mol) con una estructura lineal y momento dipolar neto nulo. Esto ofrece una oportunidad extremadamente limitada para la transferencia de electrones y transformaciones químicas (Ulmer et al., 2019).

La fotocatalisis ofrece una ruta posible para doblar la forma lineal de dióxido de carbono, creando momentos dipolares y conduciendo a la reactividad química.

La cinética de la fotorreducción de  $CO_2$  aún no es un campo completamente explorado. Sin embargo, existen algunos estudios relacionados, en donde se plantean mecanismos a partir del modelo de Langmuir-Hinshelwood (LH) (Tahir y Amin, 2013a, 2013b; Tan et al., 2017; Khalilzadeh y Shariati, 2018). Las etapas del mecanismo de Langmuir-Hinshelwood se muestran en la figura 1.7.

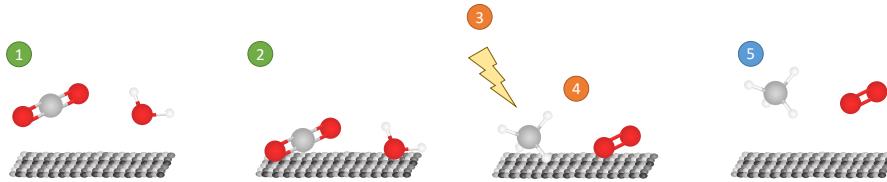


Figura 1.7: Etapas del mecanismo de fotoreducción de dióxido de carbono en medio acuoso. Adaptado de Tahir y Amin (2013b).

En la imagen previa, los átomos de carbono se representan con esferas grises, los átomos de oxígeno en rojo y los de hidrógeno en blanco. Las etapas del mecanismo se detallan a continuación:

1. Una molécula de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  difunden hacia la superficie del catalizador. Si el proceso ocurre en la naturaleza, el catalizador puede hallarse en el suelo.
2. Las moléculas de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  ocupan los sitios activos en la superficie. El traslado de las moléculas es debido a la difusión superficial.
3. La luz es absorbida y genera los huecos electrónicos en la superficie del catalizador.
4. La interacción con los huecos electrónicos, los electrones y los reactantes adsorbidos participan de una recombinación de los átomos generando los productos.
5. Los productos de la reacción son desorbidos desde la superficie.

El mecanismo completo y las etapas de activación de la reacción son aún desconocidos, existen algunas propuestas para determinados catalizadores, por lo que no es posible incluir una etapa elemental de activación de la luz en el modelo. Sin embargo, es posible considerar la intensidad de la luz en la expresión de la ley de velocidad, debido a que la reacción se lleva a cabo en sitios activos iluminados (Lasa, Serrano, y Salaices, 2005). En este sentido, es común encontrar relaciones basadas en el mecanismo de Langmuir-Hinshelwood como la que se muestra en la ecuación 1.8.

$$r = kI^\alpha \frac{\prod_{i=1}^n K_i P_i}{(1 + \sum_{i=1}^z K_i P_i)^n} \quad (1.8)$$

en donde  $r$  es la velocidad de reacción  $\mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$ ,  $k$  es la constante de velocidad  $\mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$ ,  $I$  es la irradiancia ( $I = \frac{I}{I_0}$ ),  $\alpha$  es el orden de reacción de la intensidad de luz (adimensional),  $K_i$  es la constante de adsorción de los reactantes y productos  $\text{bar}^{-1}$ ,  $n$  indica el número de reactantes adsorbidos y  $z$  indica el número de reactantes y productos.

## 1.5. Modelamiento numérico

Los métodos numéricos corresponden a algoritmos que permiten realizar operaciones matemáticas complejas de manera discreta. Mediante métodos numéricos es posible llegar a soluciones de problemas que no pueden ser resueltos analíticamente, por lo que son ampliamente utilizados en el ámbito de la ingeniería para el modelamiento de sistemas.

### 1.5.1. Ecuaciones diferenciales ordinarias

Los métodos construidos para resolver ecuaciones diferenciales ordinarias se pueden categorizar en implícitos y explícitos. Dentro de los explícitos se encuentran los métodos de Runge Kutta, los que permiten resolver ecuaciones diferenciales como las que se muestran en la ecuación 1.9 (Chapra y Canale, 2005):

$$\dot{x} = f(t, x) \quad (1.9)$$

donde  $x$  es un vector que contiene las variables dependientes en un instante determinado  $t$ .

Los métodos de Runge Kutta establecen una iteración como la que se muestra en la ecuación 1.10:

$$x_{i+1} = x_i + \phi h \quad (1.10)$$

la que indica que el valor de la variable dependiente transcurrido un tiempo  $h$  está dado por el valor que había antes de  $h$  más la pendiente de la ecuación por  $h$ . Los métodos de Runge Kutta plantean expresiones que aproximen el valor de la derivada.

El método más sencillo de Runge Kutta corresponde al método de Euler, que aproxima la pendiente como indica la ecuación 1.11:

$$\phi = f(t_i, x_i) \quad (1.11)$$

lo que establece la iteración:

$$x_{i+1} = x_i + f(t_i, x_i)h \quad (1.12)$$

El método de Euler genera errores de truncamiento originados por la aproximación de la pendiente, además, se presentan errores de redondeo causados por el número de cifras que puede almacenar cada computador o que una persona es capaz de escribir (Constantinides y Mostoufi, 1999).

En el caso de la ingeniería de procesos, las variables dependientes pueden ser concentraciones, las que de acuerdo con la naturaleza no pueden presentar valores negativos. El método de Euler no es capaz por sí mismo limitar la no negatividad de sus variables, por lo que se suelen realizar modificaciones sobre la iteración anterior, estableciendo la relación de la ecuación 1.13:

$$x_{i+1} = \begin{cases} x_i + f(t_i, x_i)h & \text{si } x_i + f(t_i, x_i)h \geq 0 \\ 0 & \text{si no} \end{cases} \quad (1.13)$$

### 1.5.2. Ajuste de parámetros

El ajuste de parámetros corresponde a la calibración de parámetros de un modelo con el fin de representar el comportamiento observado de un sistema. Este proceso corresponde a un problema de optimización, llamado regresión no lineal en donde se minimiza la diferencia que existe entre el modelo de un proceso y la observación experimental del mismo.

Para llevar a cabo el ajuste de parámetros se considera el modelo general  $f$  tal como muestra

la ecuación 1.14 (Rice, 2006):

$$y_i = f(\beta, x_i) + \varepsilon_i \quad (1.14)$$

en donde  $y_i$  corresponde a la predicción  $i$ -ésima de una variable observada,  $\beta$  es vector de parámetros a ajustar,  $x_i$  son las variables predictoras y  $\varepsilon_i$  es la diferencia asociada a la predicción. Cabe destacar que como supuesto de regresión no lineal se tiene que los errores  $\varepsilon_i$  siguen una distribución normal de media 0 y una determinada desviación estándar.

### 1.5.3. Análisis estadístico

El análisis estadístico tiene como objetivo estudiar qué tan significativos son los parámetros ajustados en el modelo, lo que se mide haciendo perturbaciones en los parámetros y estudiando su impacto en el sistema.

Sea  $\epsilon$  el vector diferencia entre la predicción  $y_i$  y la medición experimental  $y_i^{exp}$ , se define la desviación estándar del error como indica la ecuación 1.15:

$$s^2 = \frac{\epsilon^T \epsilon}{n - k} \quad (1.15)$$

en donde  $n$  es el número de mediciones experimentales y  $k$  el número de parámetros ajustados. Por otro lado, se define para  $Y$  el conjunto de todas las predicciones  $y_i$  la matriz jacobiana de derivadas parciales (usualmente numéricas) con respecto a cada parámetros  $\beta_j$  evaluada en los  $n$  puntos experimentales de acuerdo con:

$$J = \begin{bmatrix} \frac{\partial Y_1}{\partial \beta_1} & \frac{\partial Y_1}{\partial \beta_2} & \dots & \frac{\partial Y_1}{\partial \beta_k} \\ \frac{\partial Y_2}{\partial \beta_1} & \frac{\partial Y_2}{\partial \beta_2} & \dots & \frac{\partial Y_2}{\partial \beta_k} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial Y_n}{\partial \beta_1} & \frac{\partial Y_n}{\partial \beta_2} & \dots & \frac{\partial Y_n}{\partial \beta_k} \end{bmatrix} \quad (1.16)$$

Se plantea la siguiente prueba de hipótesis para demostrar que existe significancia estadística de cada uno de los parámetros

$$H_0 : \beta_i = 0 \quad (1.17)$$

$$H_a : \beta_i \neq 0 \quad (1.18)$$

en donde  $H_0$  es la hipótesis nula y significa que el parámetro ajustado no presenta significancia estadística y  $H_a$  corresponde al caso contrario.

Para rechazar la hipótesis nula, para cada uno de los parámetros se construye el estadístico presentado en la ecuación 1.19:

$$t = \frac{\beta_i}{s^2 \cdot a_{ii}} \quad (1.19)$$

con  $a_{ii}$  elemento de la diagonal de la matriz  $A = (J^T J)^{-1}$ . Cabe destacar que el estadístico  $t$  posee una distribución t de student de  $N - k$  grados de libertad (Constantinides y Mostoufi, 1999).

Además, para cada parámetro se define el intervalo de confianza mostrado en la ecuación 1.20:

$$\beta_i - t_{1-\alpha/2}s\sqrt{a_{ii}} \leq \bar{\beta}_i \leq \beta_i + t_{1-\alpha/2}s\sqrt{a_{ii}} \quad (1.20)$$

con  $t_{1-\alpha/2}$  el estadístico teórico para el nivel de confianza  $\alpha$  permitido para la prueba de hipótesis.

La hipótesis nula se rechazará, es decir, se tendrá significancia estadística en dos casos:

1. El estadístico t calculado es mayor que el estadístico teórico ( $t > t_{1-\alpha/2}$ ).
2. El intervalo de confianza calculado no incluye el 0.

# Capítulo 2

## Objetivos

### 2.1. Objetivos

#### 2.1.1. Objetivo general

Caracterizar y cuantificar el consumo y producción de dióxido de carbono en el Salar del Huasco y su relación con procesos de fotorreducción a metano.

#### 2.1.2. Objetivos específicos

- Caracterizar el suelo y agua del Salar del Huasco y establecer si se cumplen las condiciones para que se lleven a cabo procesos de fotorreducción.
- Construir un modelo diferencial que permita describir la evolución intradiaria de dióxido de carbono, oxígeno disuelto, biomasa y detritos; y que incluya procesos de fotorreducción.
- Calibrar parámetros cinéticos de la fotorreducción con base en una comparación entre modelo fenomenológico y mediciones realizadas *in situ* en campañas previas (años 2016 y 2018).
- Comparar los valores de los parámetros calibrados con literatura en donde se tengan condiciones experimentales similares, o en donde se estudien fotocatalizadores encontrados en el salar; además de realizar una validación estadística del ajuste.

# Capítulo 3

## Metodología

### 3.1. Mediciones *in situ* en el salar

#### 3.1.1. Campaña de terreno de mayo 2016 (Hidalgo Durán, 2017)

Entre el 17 y 20 de mayo del 2016, se realizó una campaña en terreno en el salar, en donde se midieron distintas variables meteorológicas y parámetros de calidad de agua, dentro de las cuales se destacan radiación incidente, magnitud del viento, temperatura del agua, conductividad eléctrica, entre otros. Además se cuenta con series de tiempo que dan información sobre la cantidad de oxígeno disuelto en el agua y el intercambio de dióxido de carbono en la interfaz agua - aire.

#### 3.1.2. Campaña de terreno E-DATA 2018 (Suárez et al., 2020)

Entre el 12 y 16 de noviembre de 2018 se llevó a cabo la campaña Evaporación por Transporte de Aire Seco sobre el Desierto de Atacama (E-DATA por sus sigla en inglés).

En la investigación se recopiló información de tres sitios del salar: laguna, el desierto y el suelo saturado. La ubicación de cada una de los puntos de muestreo se muestra en la figura 3.1. Para este estudio se utilizan los datos de dos sistemas: EC - Desert, instalado a 5 kilómetros al sur del salar a 2,5 m de altura, en un lugar con escasa vegetación y suelo rocoso; y EC - Water, instalado en la zona norte del lago salino a 1,5 m de altura, aprovechando su nivel de aguas poco profundas entre 0,07 m y 0,15 m.



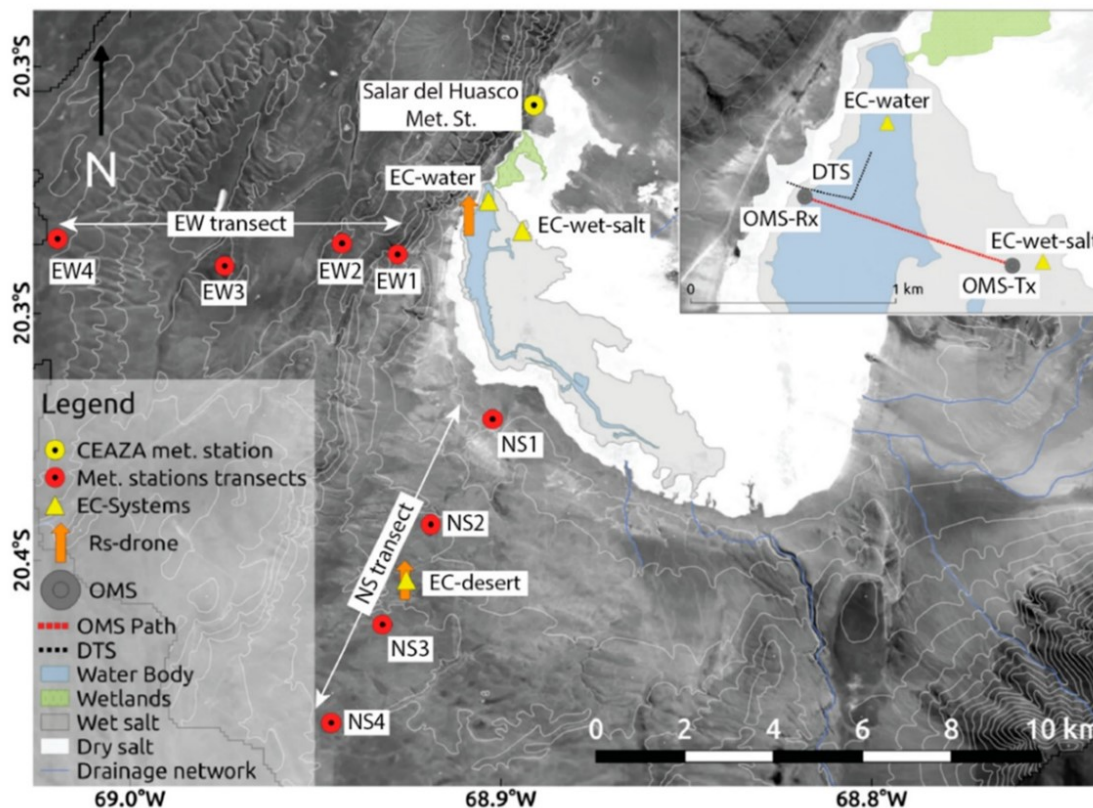


Figura 3.1: Ubicación de los instrumentos en la campaña E-DATA. Fuente: Suárez et al. (2020)

En cada uno de los sistemas 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 dióxido de carbono y agua en la atmósfera, y el flujo de dióxido de carbono en la interfaz aire - agua.

### 3.1.3. Sitios de modelamiento

Para este estudio se definieron dos sitios en donde se realizará el modelamiento de la evolución intradiaria de dióxido de carbono:

- Sitio 1: Desierto. Para realizar el modelamiento se utilizaron los datos de la campaña del año 2018 del sistema EC - Desert. En este sitio, se considera un ambiente completamente seco con aporte de humedad desde la atmósfera.
- Sitio 2: Laguna. Para realizar el modelamiento se utilizaron los datos de la campaña del año 2016. Este sitio corresponde al cuerpo de agua superficial del salar.

## 3.2. Caracterización de suelo

En la campaña del año 2018 se tomaron muestras de suelo de distintos puntos del Salar del Huasco. Con el fin de buscar la presencia de minerales posiblemente fotocatalíticos se reali-

zó una caracterización de composición de suelo. Se prepararon muestras de 100 gramos, las cuales fueron analizadas por un laboratorio externo (ALS Global) utilizando dos técnicas.

La primera técnica de caracterización utilizada fue fluorescencia de rayos X, con la cual se puede detectar la presencia de los siguientes minerales:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{LOI}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{SiO}_2$ . Para los fines específicos de este estudio se destaca la detección de dióxido de titanio y óxido de hierro, debido a su actividad fotocatalítica reportada para la reacción de interés.

La segunda técnica de caracterización utilizada fue un análisis ICP, con el fin de detectar trazas de elementos metálicos.

### 3.3. Cinética catalítica

La integración del proceso fotocatalítico se puede estudiar desde dos perspectivas: la primera aproximación es estudiar la fotocatalisis como un proceso que incide directamente en el intercambio de dióxido de carbono en la interfase agua - sedimentos, y la segunda es incluir el proceso directamente en el balance de dióxido de carbono.

La ley de velocidad del proceso fotocatalítico se modela como una expresión algebraica, la cual puede presentar distintos órdenes de reacción.

Cabe destacar que los procesos fotocatalíticos ocurren en la superficie del fotocatalizador, y que la radiación disponible para la reacción proviene de la luz solar, por lo que se debe considerar las superficies expuestas a la radiación.

La expresión general para la cinética a utilizar en este estudio es de tipo potencial, y se muestra en la ecuación 3.1:

$$-r = k_{cat}CO_2^\alpha I_0 \quad (3.1)$$

En donde,  $k_{cat}$  es la constante cinética,  $CO_2$  es la concentración de dióxido de carbono  $\alpha$  es el orden de reacción para la concentración (0, 1 ó 2, según corresponda) e  $I_0$  es la radiación incidente.

## 3.4. Integración de proceso fotocatalítico en modelo previo

### 3.4.1. Sitio 1: Desierto

En el sitio del desierto se tienen mediciones de flujo de dióxido de carbono entre la interfase sólida y gaseosa. Debido a que en teoría no existen otros procesos que puedan estar explicando este flujo, se plantea la hipótesis de que éste corresponde directamente al proceso fotocatalítico. De esta manera, se establece:

$$F_{CO_2} = r \quad (3.2)$$

En donde  $r$  corresponde a una expresión para la ley cinética, la cual puede tomar las distintas

formas descritas en el inciso anterior.

### 3.4.2. Sitio 2: Laguna

El proceso fotocatalítico se integró en el modelo base de Hidalgo Durán (2017) de dos maneras distintas. La primera forma corresponde a adicionar la cinética fotocatalítica directamente en el balance de masa de la ecuación 1.2, lo que matemáticamente se traduce a

$$\frac{dCO_2}{dt} = FS_{CO_2} + PhE + Res - PhS + PhR + Photoredox \quad (3.3)$$

En donde *Photoredox* corresponde a la expresión presentada en la ecuación 3.1.

Además, en este modelo se conserva la expresión original para el flujo de dióxido de carbono ( $FS_{CO_2}$ ) en la interfaz agua sedimentos, la cual se muestra en la ecuación 3.4.

$$FS_{CO_2,or} = \frac{S_{CO_2}}{2k_w} \left( 1 - \sqrt{1 + 4 \frac{k_w CO_2}{S_{CO_2}}} \right) \quad (3.4)$$

La segunda forma de integrar el proceso corresponde a la inclusión del término fotocatalítico en la deducción del flujo en la interfase agua - sedimentos, en el cual la fotorreducción cobra un rol importante al ocurrir en la superficie que determina dicha interfaz. Las expresiones algebraicas que describen el flujo en la interfaz agua sedimentos se detallan en las ecuaciones 3.5, 3.6 y 3.7:

**Orden 0:**

$$FS_{CO_2,cero} = - \frac{I_0 k_w k_{cat} + \sqrt{I_0^2 k_w^2 k_{cat}^2 + 2CO_2 k_w^2 s_{CO_2} + 2I_0 k_w k_{cat} s_{CO_2} + k_w^2 k_{cat}^2 + s_{CO_2}^2}}{k_w} \quad (3.5)$$

**Orden 1:**

$$FS_{CO_2,uno} = \frac{k_w (CO_2 I_0^2 k_{cat}^2 - s_{CO_2} - CO_2 I_0 k_w k_{cat} + \sqrt{-2CO_2 I_0 k_w k_{cat} s_{CO_2} + 2CO_2 k_w^2 s_{CO_2} + s_{CO_2}^2})}{I_0^2 k_{cat}^2 - 2I_0 k_w k_{cat} + k_w^2} \quad (3.6)$$

**Orden 2:**

$$FS_{CO_2,dos} = \frac{k_w (s_{CO_2} CO_2 - RootOf(I_0 k_{cat} Z^4 + CO_2 k_w s_{CO_2} - \sqrt{2} s_{CO_2}^2 Z - k_w s_{CO_2} Z^2)^2)}{s_{CO_2}} \quad (3.7)$$

en donde:

- $I_0$  corresponde a la radiación incidente efectiva en los sedimentos de la laguna, calculada de acuerdo con la metodología de Hidalgo Durán (2017).
- $k_w$  es la constante de transferencia de masa en la interfaz agua sedimentos, calculada siguiendo la metodología de Hidalgo Durán (2017).
- $k_{cat}$  corresponde a la constante de la ley de velocidad, la cual será calibrada mediante algoritmos de optimización y análisis estadístico.

- $s_{CO_2}$  corresponde a un término relacionado con la porosidad del medio, la difusividad del dióxido de carbono y la fotosíntesis en sedimentos  $s_{CO_2} = \phi D_{sr_o}$ .
- $CO_2$  es la concentración de dióxido de carbono en la fase acuosa.

Las deducciones de estas expresiones se pueden encontrar en el Anexo B. Además, es necesario destacar que la resolución de elementos como raíces se llevan a cabo utilizando métodos numéricos.

De acuerdo con lo mencionado anteriormente, dado el balance de masa presentado en la ecuación 3.3, se construyeron siete modelos, los cuales incluyen modificaciones a los términos  $FS_{CO_2}$  y  $Photoredox$  de acuerdo con la tabla 3.1.

Tabla 3.1: Definición de modelos

Modelo	$FS_{CO_2}$	$Photoredox$	Parámetros calibrados
1	$FS_{CO_2,or}$	-	$A_{PhE}$
2	$FS_{CO_2,cero}$	-	$A_{PhE}$ y $k_{cat}$
3	$FS_{CO_2,or}$	$-k_{cat}I_0$	$A_{PhE}$ y $k_{cat}$
4	$FS_{CO_2,uno}$	-	$A_{PhE}$ y $k_{cat}$
5	$FS_{CO_2,or}$	$-k_{cat}CO_2I_0$	$A_{PhE}$ y $k_{cat}$
6	$FS_{CO_2,dos}$	-	$A_{PhE}$ y $k_{cat}$
7	$FS_{CO_2,or}$	$-k_{cat}CO_2^2I_0$	$A_{PhE}$ y $k_{cat}$

## 3.5. Condiciones iniciales, variables y parámetros previamente utilizados

### 3.5.1. Sitio 1: Desierto

El modelo planteado para este sitio no posee incluida una ecuación diferencial, solo consta de una expresión algebraica, por lo que no existen condiciones iniciales y se calibra la constante cinética en función de mediciones en terreno.

### 3.5.2. Sitio 2: Laguna

El modelo de concentraciones en la laguna corresponde a una ecuación diferencial ordinaria, por lo que se requieren condiciones iniciales para poder simular. Las condiciones usadas para este estudio corresponden a las utilizadas por Hidalgo Durán (2017), y se muestran a continuación:

- $CO_{2,0} = 0, 1823mg/L$
- $O_{2,0} = 0mg/L$
- $B_0 = 5000mg/L$
- $DET_0 = 4500mg/L$

### 3.5.3. Variables de entrada

Las variables de entrada, tales como temperatura de la columna de agua, radiación, entre otras fueron recopiladas a partir de las bases de datos generadas para la campaña del año 2016 (en el caso de la laguna) y para la campaña E-DATA del año 2018 (en el caso del desierto).

### 3.5.4. Parámetros de simulación

Las constantes que forman el modelo planteado por Hidalgo Durán (2017) se preservaron para este estudio y se presentan en la tabla 3.2

Tabla 3.2: Parámetros utilizados en el modelo original.

Parámetro	Valor	Unidad
$\mu_{max}$	116,64	$mgO_2 mgChla^{-1} h^{-1}$
$\theta_{PhS}$	1,036	-
$I_h$	50	$W m^{-2}$
$K_{CO_2}$	3,4	$\mu M$
$\alpha_{PhR}$	3,5	$mgCO_2 mgChla^{-1} h^{-1}$
$\beta_I$	150	$W m^{-2}$
$K_{O_2}$	2,5	$mgO_2 L^{-1}$
$k_{rO_2}$	1,463	$mgO_2 L^{-1} min^{-1}$
$\theta_{rO_2}$	1,099	-
$\bar{r}$	100	$mgO_2 L^{-1} dia^{-1}$
$A_{O_2}$	0,13	-
$A_{CO_2}$	2,8	-
$\phi$	0,8	-
$K_S$	3	$mm^{-1}$
$K_{BOD}$	3,4	$dia^{-1}$
$\theta_{BOD}$	1,047	-
$\alpha_R$	0,35	$dia^{-1}$
$K_{Chla-O_2}$	0,008	$mgChlamgCO_2^{-1}$
$\theta_R$	1,08	-
$K_{O_2-CO_2}$	1/3,43	$mgCO_2 mgO_2^{-1}$
$K_{C-O_2}$	0,38	$mgC mgO_2^{-1}$
$K_{B-Chla}$	0,03	$mgChlamgC^{-1}$
$K_{lost}$	0,015	$dia^{-1}$
$\rho_{sed}$	1000	$kg m^{-3}$
$h_w$	0,07	$m$

## 3.6. Ajuste de parámetros cinéticos

El ajuste de parámetros se llevó a cabo utilizando el algoritmo *downhill simplex*, mediante la función *fmin* de la biblioteca *scipy.optimize* de Python. Las funciones objetivo de cada problema de optimización se detallan en los incisos 3.6.1 y 3.6.2.

### 3.6.1. Sitio 1: Desierto

En el caso del sitio del desierto, se utilizó como función objetivo el error cuadrático medio, el cual se definió como muestra la ecuación 3.8:

$$ECM = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (F_{CO_2,i} - r_i)^2 \quad (3.8)$$

en donde  $F_{CO_2,i}$  corresponde a la medición experimental del flujo de dióxido de carbono en la interfase,  $r_i$  corresponde a la ley cinética y  $n$  corresponde al número de observaciones.

### 3.6.2. Sitio 2: Laguna

En este sitio, se utilizó como función objetivo el error cuadrático medio comparando el valor de la transferencia de dióxido de carbono en la interfaz agua - aire medido experimentalmente y el simulado, tal como muestra la ecuación 3.9:

$$ECM = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (PhE_{medido,i} - PhE_{modelado,i})^2 \quad (3.9)$$

en donde  $PhE_{medido,i}$  corresponde a la medición experimental del flujo de dióxido de carbono en la interfase agua - aire,  $PhE_{modelado,i}$  corresponde al valor obtenido mediante simulación de la evolución intradiaria de dióxido de carbono.

Además, en este sitio se tiene la opción de realizar el ajuste de uno o dos parámetros. Al realizar el ajuste de un parámetro, se estudia la magnitud de la constante de transferencia de masa ( $A_{CO_2}$ ) de la ecuación 3.10.

$$PhE = -A_{CO_2} \cdot (\varepsilon\nu)^{0,25} (Sc)^{-0,5} (CO_{2,sat} - CO_2) \quad (3.10)$$

En el caso de realizar ajuste de dos parámetros, se calibra la constante de transferencia  $A_{CO_2}$  y la de reacción  $k_{cat}$ .

### 3.6.3. Validación estadística del ajuste

La validación del ajuste de parámetros se realizó mediante la utilización de los siguientes indicadores estadísticos: coeficiente de determinación ( $R^2$ ), coeficiente de correlación de Pearson ( $\rho$ ), p-valor de cada parámetro, y el valor de la raíz del error cuadrático medio (RMSE). Por otro lado, se estudió el cumplimiento del supuesto de residuos con distribución normal mediante el uso de *quantile-quantile plots*.

### 3.6.4. Comparación con literatura

Los valores de los parámetros que fueron ajustados se compararon con algunos modelos cinéticos reportados en literatura.

Para establecer una relación en el sitio seco se utilizaron tres modelos que presentan matrices similares, los estudios llevados a cabo por Tahir y Amin (2013b) Tan et al. (2017) y Khalilzadeh y Shariati (2018), quienes ajustaron cinéticas con base en el mecanismo de Langmuir Hinshelwood. Los tres estudios mencionados realizan fotocatalisis heterogénea en fase sólido - gas. La expresión de la ley cinética empleada corresponde a la mostrada en la ecuación 3.11:

$$-r = k_{cat} I^a K_{H_2O} K_{CO_2} \frac{P_{H_2O} P_{CO_2}}{(1 + K_{H_2O} P_{H_2O} + K_{CO_2} P_{CO_2})^2} \quad (3.11)$$

en donde  $k_{cat}$  corresponde a la constante cinética,  $I$  corresponde a la radiación incidente,  $a$  es el orden de reacción para la radiación,  $K_{H_2O}$  y  $K_{CO_2}$  son las constantes de equilibrio de adsorción para el agua y el dióxido de carbono, respectivamente; y  $P_{H_2O}$  y  $P_{CO_2}$  son las presiones parciales del agua y el dióxido de carbono, respectivamente.

Para comparar los valores obtenidos con los reportados se relacionan las leyes cinéticas como se muestra en las ecuaciones 3.12 y 3.13:

$$-r_{reportado} = -r_{Huasco} \quad (3.12)$$

$$k_{cat} I^a K_{H_2O} K_{CO_2} \frac{P_{H_2O} P_{CO_2}}{(1 + K_{H_2O} P_{H_2O} + K_{CO_2} P_{CO_2})^2} \cdot y_{cat} \phi \rho_{suelo} \delta_{suelo} = k_{Huasco} C_{CO_2}^\alpha I \quad (3.13)$$

en donde  $y_{cat}$  corresponde a la fracción de suelo que presenta catalizador,  $\phi$  es la porosidad del suelo,  $\rho_{suelo}$  es la densidad del suelo estudiado,  $\delta_{suelo}$  corresponde a la altura que se considera fotocatalíticamente activa,  $C_{CO_2}$  es la concentración de dióxido de carbono y  $\alpha$  es el orden de reacción de la concentración de dióxido de carbono.

Las condiciones de operación de los estudios utilizados para realizar la comparación se encuentran en las tablas 3.3, 3.4 y 3.5.

Tabla 3.3: Parámetros utilizados en el estudio de Tahir y Amin (2013b).

Parámetro	Valor	Unidad
Radiación	150	$mW/cm^2$
Temperatura	373	$K$
Presión	0,4	$bar$

Tabla 3.4: Parámetros utilizados en el estudio de Tan et al. (2017).

Parámetro	Valor	Unidad
Radiación	177,2	$mW/cm^2$
Temperatura	25	$^{\circ}C$
Presión	1	$bar$
Flujo	30	$ml/min$

Tabla 3.5: Parámetros utilizados en el estudio de Khalilzadeh y Shariati (2018).

Parámetro	Valor	Unidad
Radiación (visible)	70	$W$
Flujo	13	$ml/min$

En el caso del ajuste realizado en el modelo de la laguna, uno de los trabajos que presenta condiciones similares en cuanto a catalizadores y radiación corresponde al de Ku, Yan, y Luong (2020), quienes para un modelo cinético tipo Langmuir reportan una constante de valor  $0,113 \frac{mg-m^2}{L-min-W}$ . Para establecer una relación entre este valor y las constantes obtenidas en este trabajo se establece una relación entre ambas leyes cinéticas, tal como muestran las ecuaciones 3.14 y 3.15:

$$-r_{Ku} = -r_{Huasco} \quad (3.14)$$

$$k_{Ku, et. al.} \cdot I^n \left( \frac{K_{ads}C_A}{1 + K_{ads}C_A} \right) = \frac{k_{Huasco}C_A^\alpha I}{h_w} \quad (3.15)$$

En donde,  $I$  corresponde a la radiación incidente,  $n$  es el orden de reacción de la radiación,  $K_{ads}$  corresponde a una constante de equilibrio de adsorción,  $C_A$  es la concentración de dióxido de carbono,  $\alpha$  corresponde al orden de reacción (0, 1 ó 2) de la cinética utilizada en este estudio y  $h_w$  es la altura de columna de agua. Es importante señalar que las condiciones de reacción del experimento reportado son una temperatura de  $25^{\circ}C$ , pH igual a 2 y agitación de 300 RPM.

De la expresión anterior se tiene que si el modelo de Ku et al. (2020) presentase una cinética de orden potencial como el de este trabajo, se debe cumplir lo señalado en la ecuación 3.16:

$$k_{Huasco} = k_{Ku} \cdot I^n \left( \frac{K_{ads}C_A}{1 + K_{ads}C_A} \right) \cdot \left( \frac{h_w}{C_A^\alpha I} \right) \quad (3.16)$$



# Capítulo 4

## Resultados y discusiones

### 4.1. Caracterización de suelo

En la tabla 4.1 se muestran los resultados resumidos de la caracterización de suelo realizada en el salar. De acuerdo con la teoría presentada anteriormente, se presentan solo aquellos minerales que resultan de interés para el estudio, mientras que la caracterización completa es posible encontrarla en el Anexo C.

Tabla 4.1: Caracterización de suelo: detección de minerales principales.

Mineral	Costra Salina % en muestra	Desierto % en muestra
$Fe_2O_3$	1,19	2,45
$TiO_2$	0,17	0,35

Los minerales que se encuentran en la caracterización corresponden a óxido de hierro y dióxido de titanio, los cuales presentan actividad fotoquímica en el espectro visible y UV, respectivamente.

### 4.2. Ajuste de parámetros cinéticos y análisis estadístico

#### 4.2.1. Sitio 1: Desierto

El sitio de desierto corresponde a una medición realizada a partir de las campañas del año 2018. Se realizó un ajuste de la constante  $k_{cat}$  de la ecuación 3.2. Los resultados del ajuste se muestra en las figuras 4.1, 4.2 y 4.3.

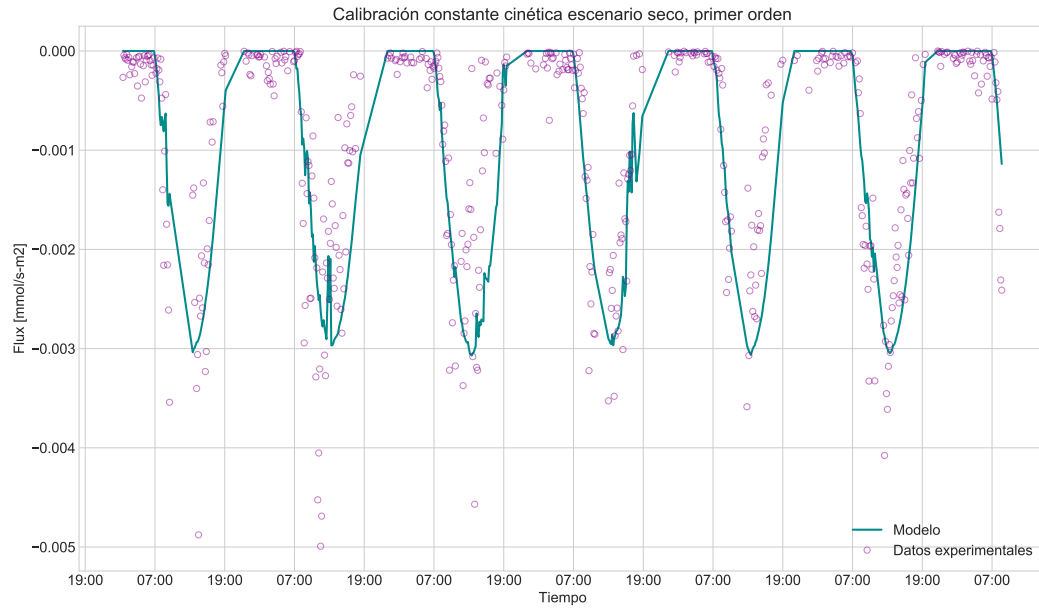


Figura 4.1: Ajuste de parámetros utilizando una ley cinética de primer orden con respecto a la concentración de dióxido de carbono en el aire. Modelo p.

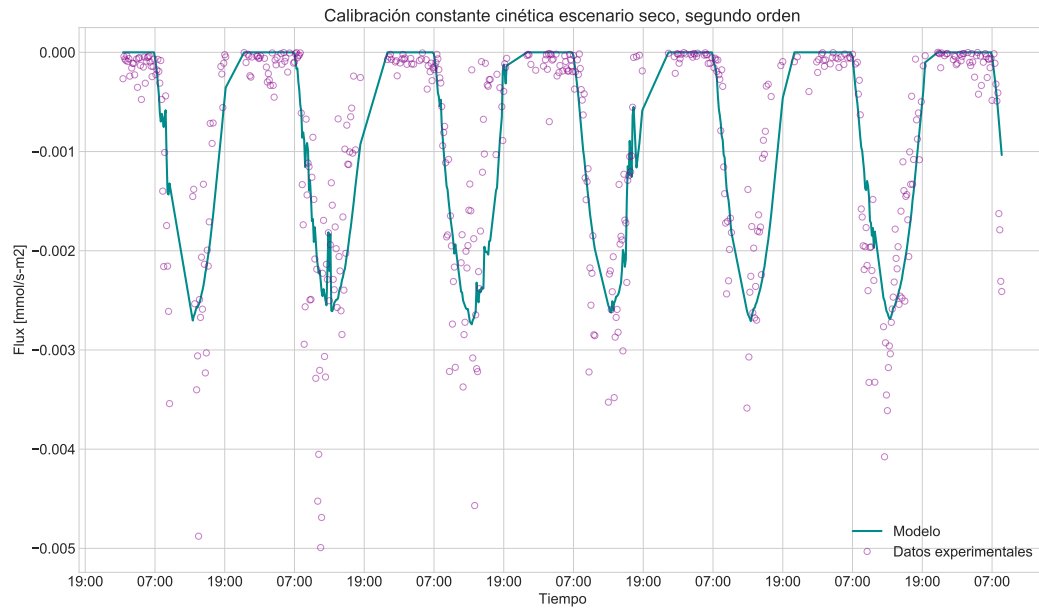


Figura 4.2: Ajuste de parámetros utilizando una ley cinética de segundo orden con respecto a la concentración de dióxido de carbono en el aire. Modelo s.

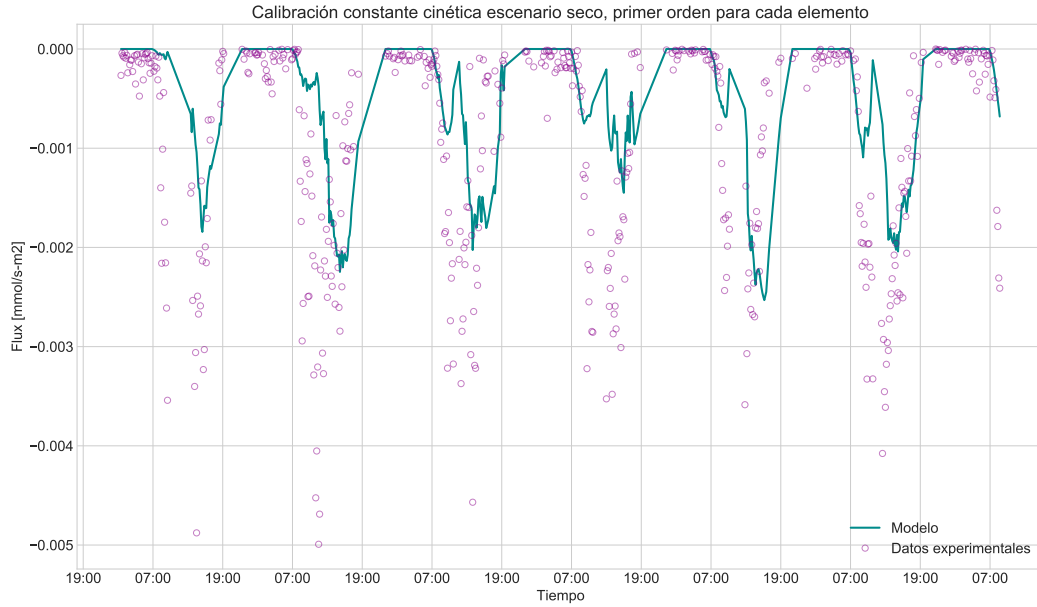


Figura 4.3: Ajuste de parámetros utilizando una ley cinética de primer orden con respecto a la concentración de dióxido de carbono y primer orden con respecto a la concentración de agua en el aire. Modelo pp.

A partir de las figuras 4.1, 4.2 y 4.3, se deduce que los valores experimentales pueden ser representados con una expresión algebraica de una cinética catalítica. En primera instancia, se tiene que los ajustes para primer (p) y segundo (s) orden presentan señales de un buen ajuste, es decir, los modelos pasan por entre los datos experimentales y no existe un sobreajuste. Hay presencia de valores atípicos, los que se pueden asociar a errores del equipo de medición en terreno. Por otro lado, se puede decir que el modelo de primer orden con respecto a cada reactivo (pp) se descarta debido a que no logra pasar por entre los datos experimentales. Además, es posible observar que los picos de ese modelo están desplazados con respecto a los de los datos experimentales. Por otro lado,

En la tabla 4.2 se muestran los valores hallados para la constante cinética para cada uno de los modelos planteados: primer orden (p), segundo orden (s) y primer orden con respecto a la concentración de cada reactivo (pp). Además, se muestra el *p-value* de cada valor ajustado, si se rechaza la hipótesis nula de la regresión, el coeficiente de correlación de Pearson ( $\rho$ ) y el coeficiente de determinación ( $R^2$ ).

Tabla 4.2: Sitio desierto: Resumen de los resultados del ajuste de parámetros y su respectivo análisis estadístico básico.

Modelo	Parámetro	Valor	Unidad	p-value	$\rho$	$R^2$
<b>p</b>	$k_{cat}$	$2,288 \cdot 10^{-7}$	$\frac{m^3}{W \cdot s}$	<0,001	0,826	0,683
<b>s</b>	$k_{cat}$	$1,908 \cdot 10^{-8}$	$\frac{m^6}{mmol \cdot W \cdot s}$	<0,001	0,829	0,687
<b>pp</b>	$k_{cat}$	$2,384 \cdot 10^{-9}$	$\frac{m^6}{mmol \cdot W \cdot s}$	<0,001	0,547	0,299

Además, en la tabla 4.3 se muestran los valores de la raíz del error cuadrático medio para cada uno de los modelos planteados para el sitio seco.

Tabla 4.3: Sitio desierto: Cálculo de RMSE.

Modelo	Parámetro	Valor
<b>p</b>	RMSE	$6,86 \cdot 10^{-4}$
<b>s</b>	RMSE	$6,31 \cdot 10^{-4}$
<b>pp</b>	RMSE	$1,02 \cdot 10^{-3}$

A partir de los indicadores estadísticos calculados, se puede observar que el ajuste de primer y segundo orden son similares en términos del coeficiente de correlación de Pearson el rechazo de la hipótesis nula y en el error cuadrático medio. Esto quiere decir que ambos poseen una alta correlación con respecto a los datos experimentales y que existe significancia estadística para describir el flujo de dióxido de carbono mediante una cinética fotocatalítica de primer y segundo orden. La principal diferencia se encuentra en el valor de la constante cinética, en donde se tiene una diferencia de un orden de magnitud.

En las figuras 4.4, 4.5 y 4.6 se muestran gráficos QQ, en los cuales se estudia el cumplimiento o no cumplimiento del supuesto de distribución normal de los residuos de la regresión.

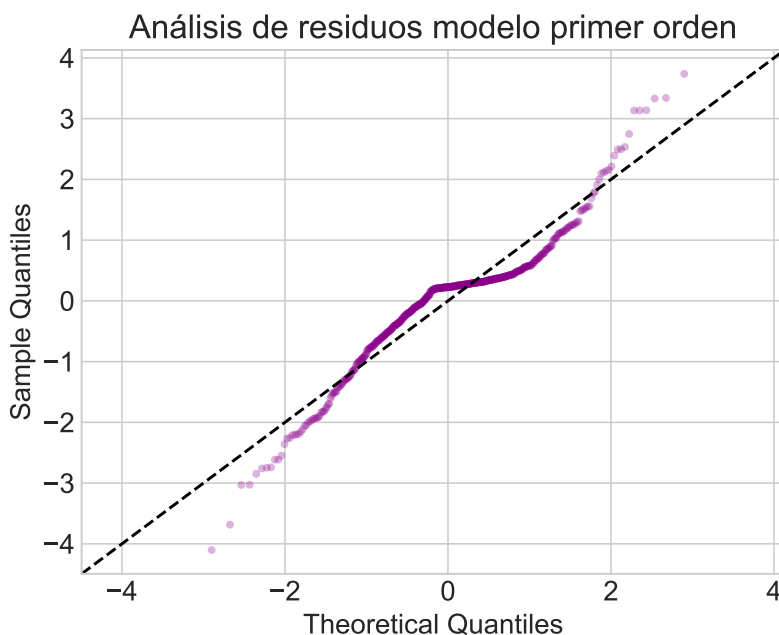


Figura 4.4: Gráfico QQ construido para los residuos del modelo de primer orden (p). Contraste con distribución normal teórica.

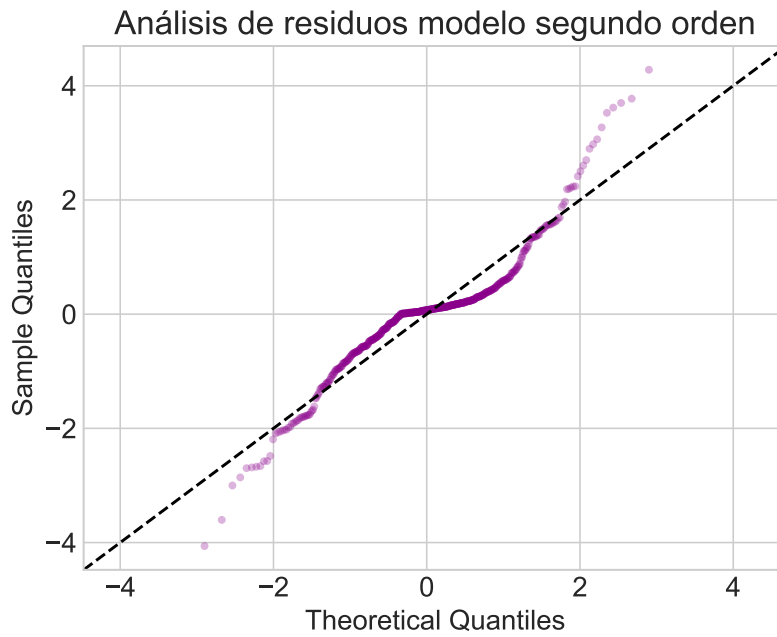


Figura 4.5: Gráfico QQ construido para los residuos del modelo de segundo orden (s). Contraste con distribución normal teórica.

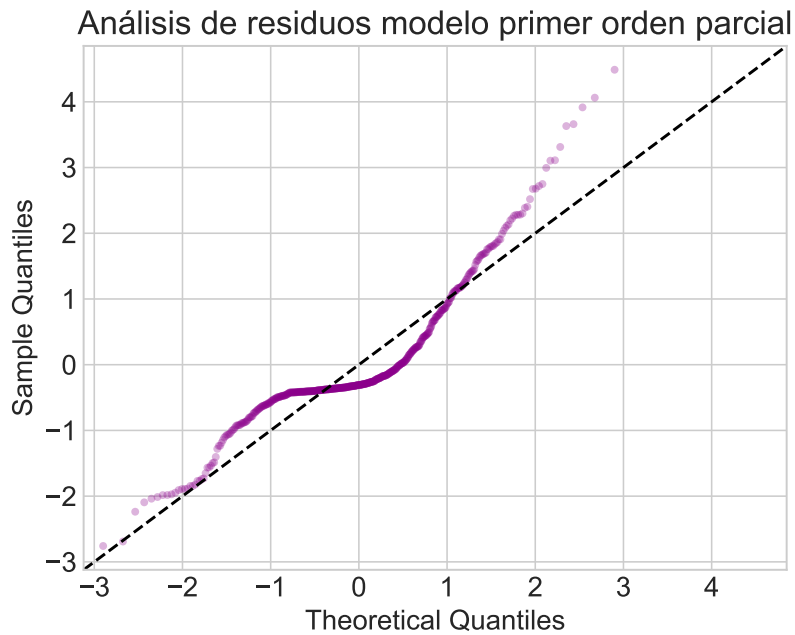


Figura 4.6: Gráfico QQ construido para los residuos del modelo de primer orden parcial para cada reactivo (pp). Contraste con distribución normal teórica.

Con respecto a las gráficas previas, se tiene que el modelo pp no cumple el supuesto de distribución normal en los residuos, por lo que se descarta como modelo. En el caso de los ajustes de primer y segundo orden, no se puede asegurar la distribución normal, ya que existe una pequeña oscilación en torno a la curva teórica; sin embargo, mediante inspección visual se

observa que el modelo de segundo orden está más cercano a la curva teórica, especialmente en los outliers de las colas.

Con el fin de comparar los valores obtenidos de la regresión con los valores reportados en literatura se utilizó la relación presentada en la ecuación 4.1, la cual fue obtenida a partir de la ecuación 3.13 presentada en la sección de metodología.

$$k_{Huasco} = k_{cat} I^a K_{H_2O} K_{CO_2} \frac{P_{H_2O} P_{CO_2}}{(1 + K_{H_2O} P_{H_2O} + K_{CO_2} P_{CO_2})^2} \cdot y_{cat} \phi \rho_{suelo} \delta_{suelo} \cdot \frac{1}{C_{CO_2}^a I} \quad (4.1)$$

Para utilizar esta relación se consideraron los siguientes valores de las constantes:  $k_{cat}$ ,  $a$ ,  $K_{H_2O}$ ,  $K_{CO_2}$  tomaron el valor de cada una de las referencias mencionadas anteriormente;  $P_{H_2O}$ ,  $P_{CO_2}$ ,  $C_{CO_2}$ ,  $I$  tomaron valores promedio medidos en terreno; para  $\rho_{suelo}$  se utilizó un valor de  $2,65 \cdot 10^6 g_{suelo}/m^3_{suelo}$ ,  $y_{cat}$  toma el valor del porcentaje de catalizador provisto en la tabla 4.1 y  $\phi$  tomó el valor 0,8.

Reemplazando los valores mencionados se construye la tabla 4.4 en donde se muestran aproximaciones de la constante cinética para este estudio de acuerdo con literatura.

Tabla 4.4: Valores estimados de constante cinética.

Modelo	$k_{Huasco}$	$k_{Tan}$	$k_{Tahir}$	$k_{Khalilzade}$	Unidad
<b>p</b>	$1,908 \cdot 10^{-8}$	$1,841 \cdot 10^{-15}$	$8,361 \cdot 10^{-10}$	$5,248 \cdot 10^{-10}$	$\frac{m^6}{mmol W s}$
<b>s</b>	$2,384 \cdot 10^{-9}$	$3,741 \cdot 10^{-17}$	$1,698 \cdot 10^{-11}$	$1,066 \cdot 10^{-11}$	$\frac{m^6}{mmol W s}$

De acuerdo con los valores que se muestran en la tabla 4.4, existe una diferencia de tres órdenes de magnitud entre los valores ajustados y los estimados a partir de la literatura, siendo los ajustados lo que presentan mayor valor. Esta diferencia se puede atribuir a la simplicidad del modelo, es decir, pueden existir procesos que están ocurriendo en paralelo, que están consumiendo dióxido de carbono en este sitio y no fueron considerados al momento de describir la captación del gas. El incorporar procesos en paralelo significaría una disminución de la tasa de reacción fotocatalítica, lo que permitiría llegar a valores cinéticos en las escalas reportadas. Además, en esta simplificación no se ha incluido el efecto del viento, el cual puede tener impacto en la transferencia de masa de los reactivos. Por otro lado, los experimentos utilizados para realizar la comparación fueron llevados a cabo bajo condiciones de operación controladas, lo cual dista de las características del salar, en donde se tiene la radiación, la temperatura y el viento como variables oscilatorias. Otro aspecto importante corresponde a que los trabajos utilizados para la comparación, fueron llevados a cabo bajo régimen laminar, lo cual dista de la condición turbulenta presentada en el salar y que podría incidir en las constantes de adsorción del modelo al estar limitadas por transferencia de masa.

A partir de los antecedentes mostrados anteriormente, se concluye que el modelo que mejor describe la transferencia de dióxido de carbono en la interfaz suelo - aire corresponde a la cinética de segundo orden con respecto a la concentración de dióxido de carbono. Con base en los datos reportados, existen indicios de que el proceso catalítico está ocurriendo en paralelo a otros procesos debido a las magnitudes de diferencia. Finalmente, se recomienda realizar

una caracterización de la capacidad catalítica del suelo del salar, estudiar su actividad y los efectos que pueda tener las variables de entrada oscilatorias en el sistema con el fin de validar los valores obtenidos mediante el ajuste con mediciones experimentales.

#### **4.2.2. Sitio 2: Laguna**

Utilizando los datos obtenidos en terreno se llevaron a cabo distintas simulaciones con el fin de calibrar las constantes de los siete modelos planteados. Los resultados obtenidos para la evolución intradiaria de las especies presentes la laguna se muestran en las figuras 4.7, 4.8. Por otro lado, se muestra la comparación de cada uno de los modelos con la medición experimental de la transferencia de dióxido de carbono en la interfaz agua - aire en la figura 4.9. Es importante destacar en este punto que no se presentan todos los modelos planteados, sino que se encuentran aquellos de mayor relevancia. Las simulaciones restantes se pueden encontrar en el Anexo D.

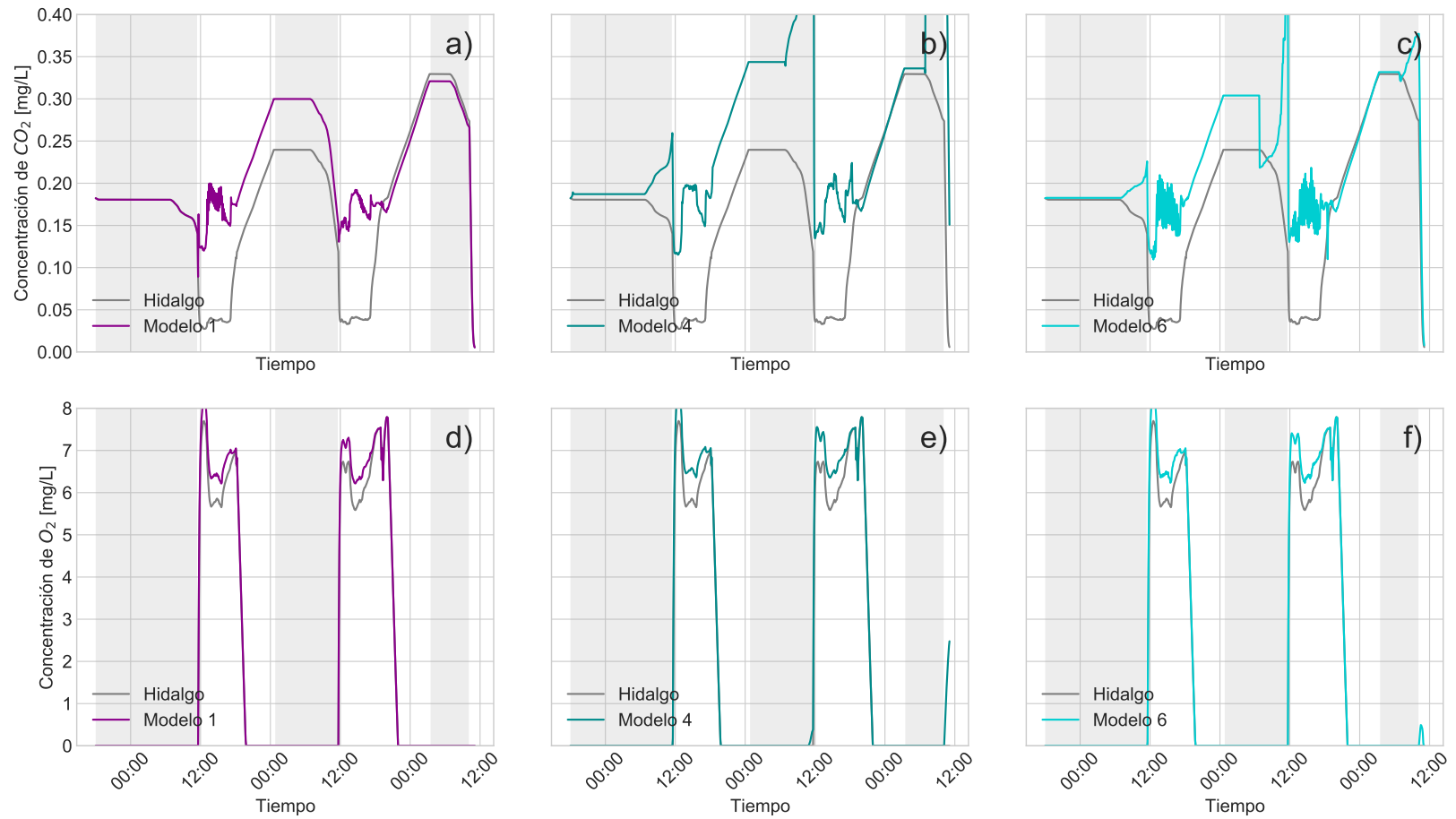


Figura 4.7: Simulación de concentración de dióxido de carbono y oxígeno disuelto en la laguna. a) y d) corresponden al modelo 1, es decir, en donde sólo se modifica la constante de transferencia de masa. b) y e) corresponden al modelo 4, en donde se integra una cinética de primer orden, mientras que c) y f) son los resultados del modelo 6, en donde se tiene una cinética de segundo orden. Las franjas en gris representan las horas con presencia de hielo en la superficie de la laguna.



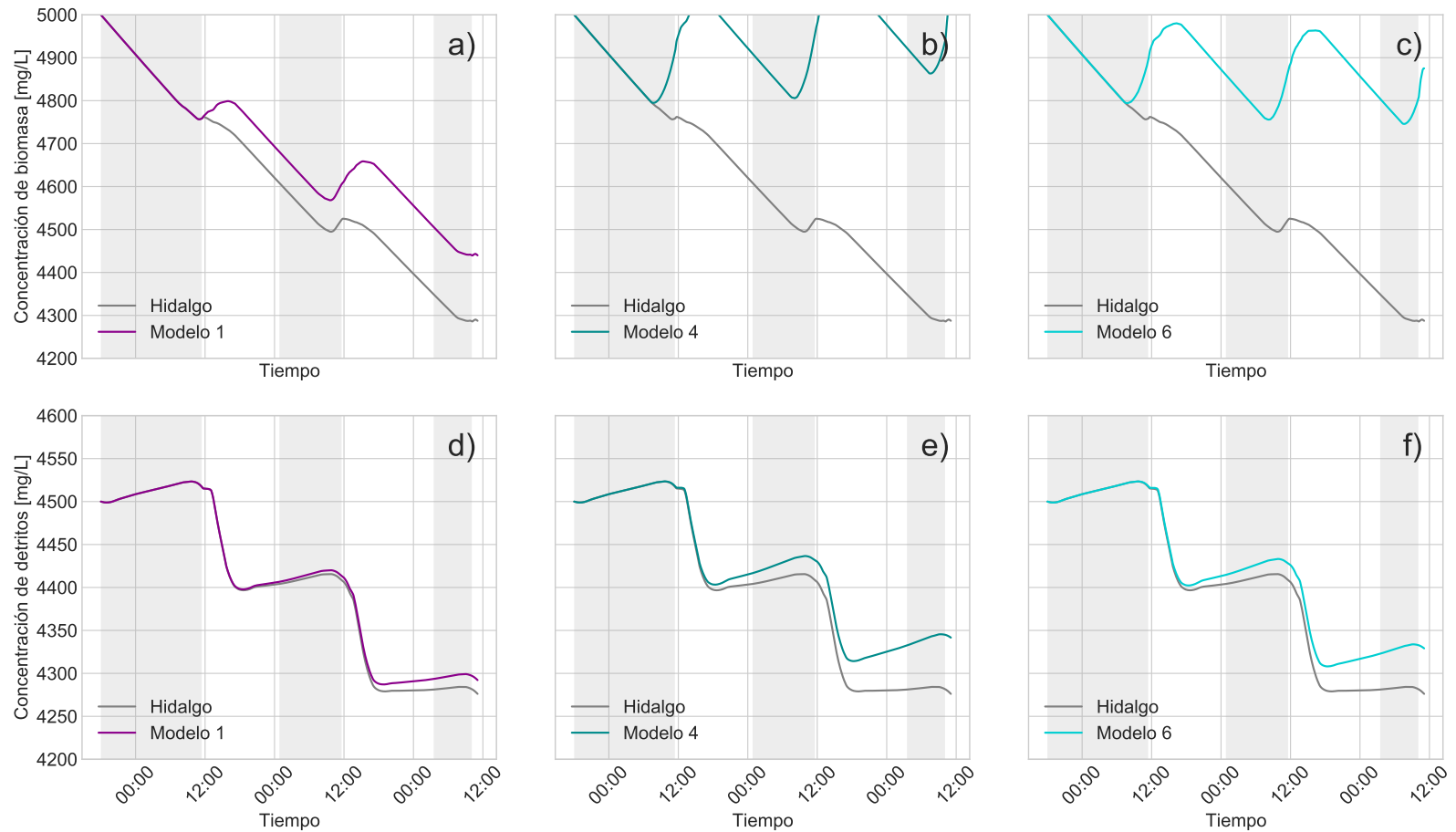


Figura 4.8: Simulación de concentración de biomasa y detritos en la laguna. a) y d) corresponden al modelo 1, es decir, en donde sólo se modifica la constante de transferencia de masa. b) y e) corresponden al modelo 4, en donde se integra una cinética de primer orden, mientras que c) y f) son los resultados del modelo 6, en donde se tiene una cinética de segundo orden. Las franjas en gris representan que hay hielo en la superficie de la laguna. Las franjas en gris representan las horas con presencia de hielo en la superficie de la laguna.

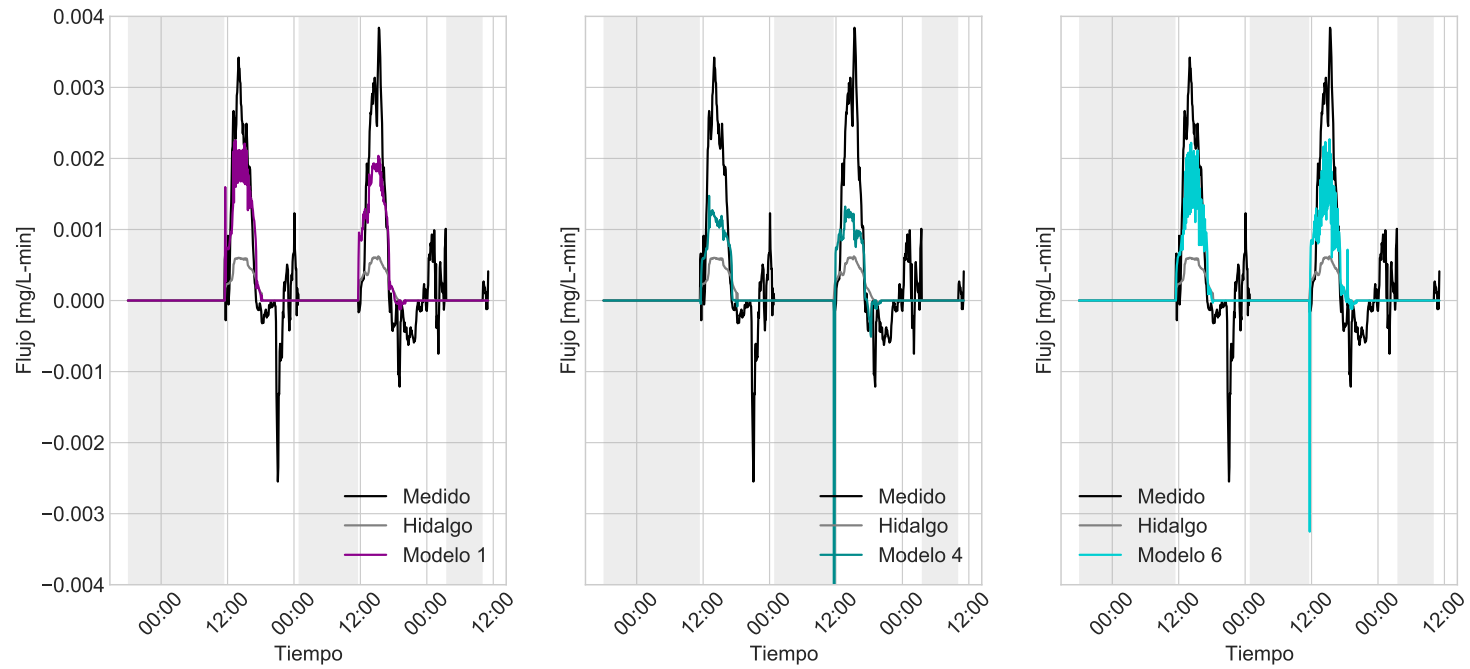


Figura 4.9: Comparación entre modelo de intercambio de dióxido de carbono en interfaz agua-aire y medición experimental. En la primera figura se muestra la comparación entre los valores experimentales con el modelo 1, en la segunda con el modelo 4 que presenta una cinética fotocatalítica de primer orden, y en la última el modelo 6 con cinética fotocatalítica de segundo orden.

A partir de las simulaciones presentadas en las figuras anteriores se observa que la inclusión de un término potencial en el modelo, representando la fotocatalisis, mejora el modelo de intercambio de dióxido de carbono en la interfaz agua - aire con respecto al modelo previo. Por otro lado, se observa que las tendencias del modelo de Hidalgo Durán (2017) se mantienen en las nuevas simulaciones, aunque con aparición de picos más pronunciados. Sin embargo, se debe tener en consideración que la no inclusión de este proceso, traducido en una única modificación a la constante de transferencia de masa en la interfaz agua - aire, también presenta un buen ajuste en términos visuales.

En la figura 4.8 se observa que en los distintos modelos que describen la concentración de detritos en el agua, existe un decaimiento constante, por lo que al realizar simulaciones en períodos más largos, los detritos desaparecerían y con ello los procesos en donde se encuentran involucrados. La razón de este fenómeno puede ser que el modelo no está incluyendo todos los procesos de generación de detritos o que las tasas de decaimiento son menores, por lo que se recomienda revisar si existen procesos en paralelo, realizar un estudio en terreno relacionado a los detritos en la laguna o recalibrar las constantes de crecimiento y decaimiento de ellos. Otra razón de este resultado es que se esté sobreestimando la concentración inicial de detritos para la simulación. Por otro lado, se observa que el modelo con proceso catalítico de segundo orden estabiliza la concentración de biomasa, la que en el modelo de Hidalgo y en el modelo 1 de este estudio, decaen en el tiempo sin señales de recuperarse, lo que no es representativo de lo que ocurre en el sistema real.

En la tabla 4.5 se muestran los valores hallados para la constante de transferencia en la interfaz agua - aire y la constante cinética para cada uno de los modelos planteados. Además, se muestran los *p-values* para cada uno de los parámetros, el rechazo o no rechazo de la hipótesis nula, el coeficiente de correlación de Pearson ( $\rho$ ) y el coeficiente de determinación asociado ( $R^2$ ).

Tabla 4.5: Sitio laguna: Resumen resultados ajuste de parámetros y su respectivo análisis estadístico básico.

Modelo	Parámetro	Valor	Unidad	p-value	$\rho$	$R^2$
<b>1</b>	$A_{PhE}$	3,494	-	<0,001	0,759	0,576
<b>2</b>	$k_{cat}$	$4,344 \cdot 10^{-5}$	$\frac{mg \ m^3}{L \ min \ W}$	0,621	0,755	0,570
	$A_{PhE}$	3,506	-	<0,001		
<b>3</b>	$k_{cat}$	$5,614 \cdot 10^{-5}$	$\frac{mg \ m^3}{L \ min \ W}$	<0,001	0,757	0,574
	$A_{PhE}$	1,390	-	<0,001		
<b>4</b>	$k_{cat}$	$1,075 \cdot 10^{-3}$	$\frac{m^3}{min \ W}$	<0,001	0,398	0,158
	$A_{PhE}$	2,486	-	<0,001		
<b>5</b>	$k_{cat}$	$7,848 \cdot 10^{-5}$	$\frac{m^3}{min \ W}$	0,130	0,751	0,564
	$A_{PhE}$	2,610	-	<0,001		
<b>6</b>	$k_{cat}$	$9,999 \cdot 10^{-4}$	$\frac{L \ m^3}{mg \ min \ W}$	<0,001	0,722	0,521
	$A_{PhE}$	2,800	-	<0,001		
<b>7</b>	$k_{cat}$	$1,136 \cdot 10^{-3}$	$\frac{L \ m^3}{mg \ min \ W}$	<0,001	0,707	0,500
	$A_{PhE}$	1,612	-	<0,001		

Los modelos seleccionados corresponden a aquellos que rechazan la hipótesis nula de la regresión, y que además no presentan comportamientos anómalos en la simulación (oscilaciones o divergencia).

En la tabla 4.6 se muestran los valores de la raíz del error cuadrático medio para cada uno de los modelos planteados para el sitio de la laguna.

Tabla 4.6: Sitio laguna: Cálculo de RMSE.

Modelo	Parámetro	Valor
<b>1</b>	RMSE	$6,35 \cdot 10^{-4}$
<b>2</b>	RMSE	$6,38 \cdot 10^{-4}$
<b>3</b>	RMSE	$6,08 \cdot 10^{-4}$
<b>4</b>	RMSE	$9,72 \cdot 10^{-4}$
<b>5</b>	RMSE	$6,21 \cdot 10^{-4}$
<b>6</b>	RMSE	$6,88 \cdot 10^{-4}$
<b>7</b>	RMSE	$6,81 \cdot 10^{-4}$

Además, en las figuras 4.10, 4.11 y 4.12 se muestran gráficos QQ, en los cuales se estudia el cumplimiento o no cumplimiento del supuesto de distribución normal de los residuos de la regresión.

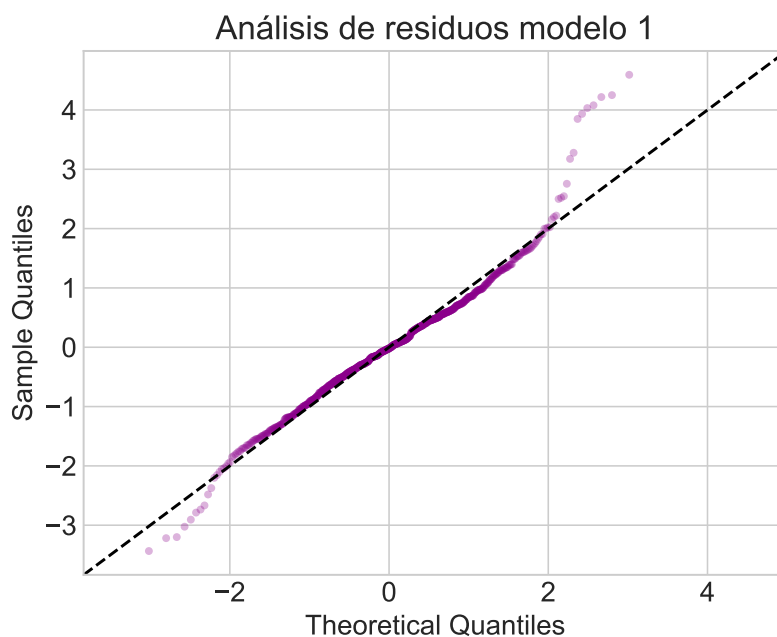


Figura 4.10: Gráfico QQ construido para los residuos del modelo 1. Contraste con distribución normal teórica.

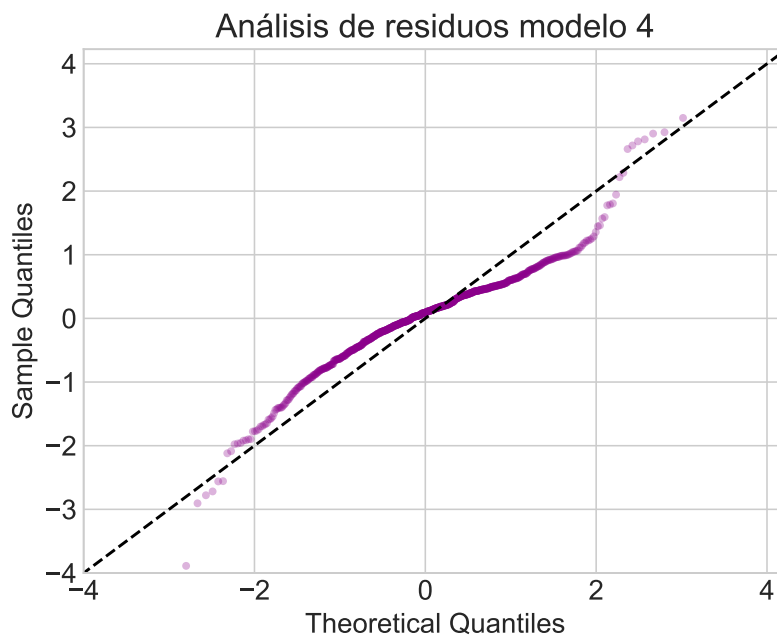


Figura 4.11: Gráfico QQ construido para los residuos del modelo 4. Contraste con distribución normal teórica.

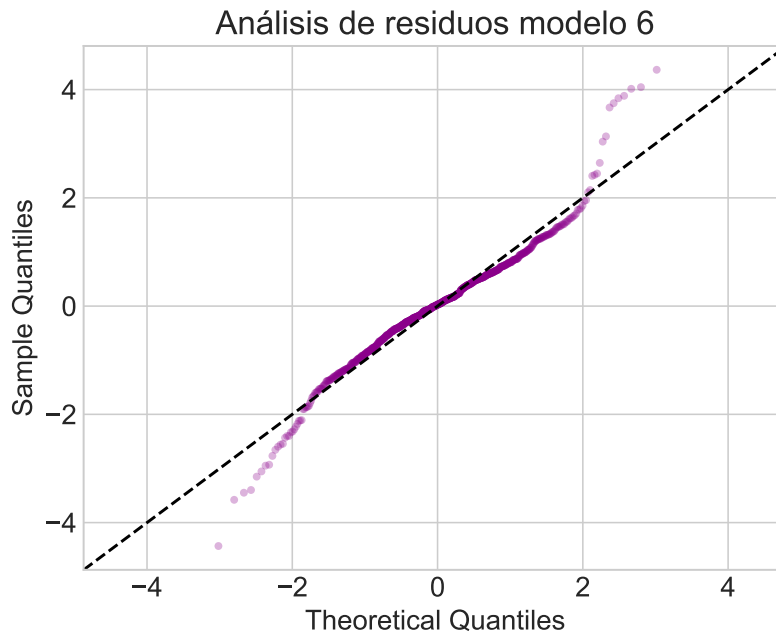


Figura 4.12: Gráfico QQ construido para los residuos del modelo 6. Contraste con distribución normal teórica.

De igual manera que con los resultados de la simulación de las variables de estado, en las figuras anteriores se muestran los residuos de los planteamientos más relevantes. Los gráficos que muestran la distribución de los residuos restantes se encuentran en el Anexo E.

Con respecto a qué modelo corresponde a una mejor representación del transporte de dióxido de carbono se tienen las siguientes observaciones:

- Todos los modelos presentan un RMSE del mismo orden de magnitud, por lo que este parámetro si bien es una herramienta utilizada para poder discriminar, en este caso no aporta mayor información.
- En el modelo de primer orden (4) se observa que los residuos de la regresión no presentan distribución normal, lo que hace que el modelo se descarte por incumplimiento de este supuesto. El modelo en donde sólo se ajusta la constante de transferencia (1) y la inclusión de cinética catalítica de segundo orden (6) sí presentan residuos que distribuyen de acuerdo con el supuesto de la regresión, por lo que se plantean como buenos candidatos.
- El coeficiente de correlación de Pearson para ambos modelos es mayor a 0,7, lo que se puede interpretar como una alta correlación entre los valores experimentales y simulados.

Con el fin de comparar los valores obtenidos de la regresión con los valores reportados en literatura se utilizó la relación presentada en la ecuación 4.2, la cual fue obtenida a partir de la ecuación 3.15 presentada en la sección de metodología.

Al reemplazar los valores ajustados en el experimento, se obtiene la relación para las constantes cinéticas presentadas en la ecuación 4.2:

$$k_{Huasco} = 0,113 \cdot I^{-0,56} \cdot \frac{6,02 \cdot 10^{-4} C_A^{1-\alpha}}{1 + 6,02 \cdot 10^{-4} C_A} \cdot 0,07 \quad (4.2)$$

Luego, para cada uno de los órdenes de reacción, al reemplazar con los valores máximos del modelo, es decir, radiación de 894 W/m<sup>2</sup> y una concentración de dióxido de carbono de 0,4 mg/L, se obtienen los valores presentados en la tabla 4.7.

Tabla 4.7: Tabla comparativa de valores de constante cinética.

Orden de reacción	$k_{Huasco}$	$k_{cat}$	Unidad
<b>Cero</b>	$4,344 \cdot 10^{-5}$	$4,236 \cdot 10^{-8}$	$\frac{mg \ m^3}{L \ min \ W}$
<b>Primer</b>	$1,075 \cdot 10^{-3}$	$1,059 \cdot 10^{-8}$	$\frac{m^3}{min \ W}$
<b>Segundo</b>	$9,999 \cdot 10^{-4}$	$2,647 \cdot 10^{-7}$	$\frac{L \ m^3}{mg \ min \ W}$

De acuerdo con la tabla 4.7, se observa una diferencia de hasta cuatro órdenes de magnitud con los valores obtenidos desde el ajuste de parámetros, siendo estos últimos los que presentan magnitudes mayores. Las posibles razones para estas diferencias se enumeran a continuación:

- Pese a que existen condiciones similares de operación, éstas no son exactamente iguales, ya que la temperatura se mantiene constante en todo el experimento, lo que dista del comportamiento oscilatorio del salar; y que se opera con un pH igual a 2, el que difiere del pH de la laguna (cerca a 7).
- Las condiciones fisicoquímicas del salar podrían favorecer la fotocatalisis. En la simulación de este modelo no se estudió el efecto de la temperatura, la presión atmosférica o la salinidad del salar en la constante catalítica; por lo que algunas de estas variables podrían incidir en la magnitud del efecto.
- Los flujos utilizados en el trabajo de Ku et al. (2020) presentan un régimen laminar, por lo que el proceso catalítico puede estar limitado por transporte, lo cual no ocurre en el salar, en donde existe un régimen turbulento provocado por la velocidad del viento sobre una columna de agua pequeña. Para estudiar este efecto se necesita realizar un montaje experimental con el fin de estudiar si aumentan los valores de las constantes del modelo y así compensar la diferencia actual que existe.

Por otro lado, Hidalgo Durán (2017) en el modelo original utiliza una constante de transferencia de valor 0,4, la cual fue obtenida a partir de literatura en donde se estudiaban cuerpos de agua salinos costeros. Al calibrar sólo la constante de transferencia de masa se obtiene un valor que es 8,7 veces el valor utilizado en el modelo original, mientras que al incluir el efecto de la fotorreducción la constante de transferencia es sólo 4 veces mayor. Como el valor de  $A_{CO_2}$  utilizado previamente no fue obtenido a partir de estudios en cuerpos de agua de condiciones iguales al salar, no se puede asegurar que la magnitud del valor calibrado deba estar en el entorno de la constante original. Sin embargo, al utilizarla como referente, sería preferible adoptar el modelo con cinética catalítica de segundo orden, debido a su mayor cercanía.

A partir de los antecedentes mostrados anteriormente, se concluye que los modelos 1 y 6 pueden ser adoptados para la descripción de la emisión intradiaria de dióxido de carbono en

la laguna del Salar del Huasco. Finalmente, para preferir uno sobre el otro se recomienda realizar pruebas catalíticas con el fin de calibrar la constante cinética de manera analítica, probar los valores calibrados en distintas campañas para observar si existe sobreajuste de datos y si son representativos para el sitio de estudio bajo otras condiciones, y estudiar si existe efecto del viento en la fotorreducción.

### 4.3. Limitaciones

Con respecto a la caracterización de suelo, es importante destacar que la presencia de estos minerales no garantiza que se pueda presentar fotorreducción, ya que la estructura cristalina que posea el mineral es determinante (Tsai y Cheng, 1997; Chiarello et al., 2011; Wang et al., 2014; Mishra y Chun, 2015). Con el fin de estudiar la estructura cristalina de los minerales de interés se recomienda llevar a cabo nuevas pruebas de caracterización, tales como difracción de rayos X.

Por otro lado, se debe tener en consideración que el óxido de hierro presenta actividad fotocatalítica reportada bajo irradiación de luz en el espectro visible, mientras que el dióxido de titanio la presenta para radiación UV. Este dato es relevante debido a que implica que se debe descomponer la radiación extraterrestre incidente en el sitio de estudio.

Por el lado de las simulaciones, tanto para el sitio del desierto como la laguna, se recomienda realizar una caracterización catalítica analítica que permita validar los modelos construidos. Además, cada uno de los modelos deben ser simulados en distintas campañas con el fin de concluir si cada uno es representativo de la dinámica intradiaria de los compuestos en distintos escenarios atmosféricos.



# Capítulo 5

## Conclusiones

La caracterización del suelo del Salar del Huasco mostró que existen minerales que bajo irradiación solar pueden dar origen a procesos de fotorreducción de dióxido de carbono. El suelo del desierto como el de las costras salinas presentan  $Fe_2O_3$  y  $TiO_2$ , los cuales en determinadas fases presentan actividad fotocatalítica en el espectro UV-Vis. Se recomienda que para saber la fracción efectiva de minerales que son activos se deben llevar a cabo nuevas técnicas de caracterización.

En cuanto al sitio seco, se utilizó una aproximación simplificada del consumo de dióxido de carbono, reduciéndolo a cinéticas de fotorreducción del tipo potencial. Con el fin de representar el comportamiento del consumo, se realizó un ajuste de parámetros sobre la constante catalítica de la ley cinética, en donde se obtiene que un modelo de segundo orden permite describir la evolución intradiaria de dióxido de carbono. La calibración presenta significancia estadística y se cumple parcialmente el supuesto de normalidad de los residuos. La simplicidad del modelo planteado y la diferencia de hasta 3 órdenes de magnitud con valores reportados en literatura son un indicador de que es posible que no se estén considerando procesos que transcurren en paralelo o que no se están considerando adecuadamente otras variables físicas, tales como la velocidad del viento.

Con respecto a la laguna, se realizaron dos tipos de experimentos sobre el modelo que le antecede a este trabajo: se estudió el valor necesario de la constante de transferencia de masa de la interfaz agua - aire para describir el transporte de dióxido de carbono entre ambas fases, y por otro lado, se estudió el efecto en el balance y la transferencia de masa de la inclusión de un término asociado a fotorreducción de dióxido de carbono.

En el primer experimento se obtiene una constante de transferencia de masa de una magnitud 8,7 veces mayor a la utilizada en el modelo original (0,4), proveniente de literatura. La calibración presenta significancia estadística y cumple el supuesto de regresión que indica que los residuos de la misma deben presentar una distribución normal centrada en el origen. En el segundo experimento, la constante de transferencia es 4 veces mayor a la original y la constante catalítica es de  $9,99 \cdot 10^{-4} L mg^{-1} min^{-1} m^3 W^{-1}$  para una cinética de segundo orden. Esta calibración también presenta significancia estadística y cumple con el supuesto de la regresión.

Los experimentos numéricos realizados indican que ambos modelos permiten describir el

transporte de dióxido de carbono en la laguna del Salar del Huasco. Con el fin de discriminar qué modelo preferir para realizar simulaciones se recomienda estudiar qué fracción de los minerales presentes en el suelo efectivamente son fotocatalíticamente activos, probar el desempeño como agentes reductores con el fin de encontrar valores cinéticos empíricos y simular con valores rescatados de distintas campañas para añadir una nueva validación al modelo y descartar sobreajuste a los datos experimentales. Sin embargo, el modelo de segundo orden entrega una simulación de biomasa estabilizada, lo que se relaciona directamente con el proceso real ocurriendo que ocurre el salar.

Por otro lado, se propone realizar una caracterización de los detritos en la laguna, ya que en la simulación su concentración tiende a disminuir sin señales de estabilización. Las razones de este fenómeno podrían ser la sobreestimación de la condición inicial para la simulación o la no consideración de procesos en paralelo.

Finalmente, se debe tener presente que las mediciones y simulaciones están acotadas a estaciones específicas del año, por lo que se propone validar el modelo con mediciones tomadas en periodos más extensos y en épocas distintas.

# Bibliografía

- Anpo, M., Aikawa, N., Kodama, S., y Kubokawa, Y. (1984). Photocatalytic hydrogenation of alkynes and alkenes with water over TiO<sub>2</sub>. Hydrogenation accompanied by bond fission. *Journal of Physical Chemistry*, *88*(12), 2569–2572. doi: 10.1021/j150656a028
- Anpo, M., Shima, T., Kodama, S., y Kubokawa, Y. (1987). Photocatalytic hydrogenation of CH<sub>3</sub>CCH with H<sub>2</sub>O on small-particle TiO<sub>2</sub>: Size quantization effects and reaction intermediates. *Journal of Physical Chemistry*, *91*(16), 4305–4310. doi: 10.1021/j100300a021
- Baffou, G., y Quidant, R. (2014). Nanoplasmonics for chemistry. *Chem. Soc. Rev.*, *43*, 3898–3907. doi: 10.1039/C3CS60364D
- Braslavsky, S., Braun, A., Cassano, A., Emeline, A., Litter, M., Palmisano, L., . . . Serpone, N. (2011, 01). Glossary of terms used in photocatalysis and radiation catalysis (iupac recommendations). *Pure Appl. Chem*, *83*, 931–1014. doi: 10.1351/PAC-REC-09-09-36
- Caspers, H. (1983). L. c. beadle: The inland waters of tropical africa. an introduction to tropical limnology. second edition.-475 pp. london/new york: Longman 1981. isbn 0-582-48341-6. \$22.50. *Internationale Revue der gesamten Hydrobiologie und Hydrographie*, *68*(1), 142–143. doi: <https://doi.org/10.1002/iroh.19830680114>
- Chan, S. H. S., Wu, T. Y., Juan, J. C., y Teh, C. Y. (2011). Recent developments of metal oxide semiconductors as photocatalysts in advanced oxidation processes (AOPs) for treatment of dye waste-water. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, *86*(9), 1130–1158. doi: 10.1002/jctb.2636
- Chapra, S. C., y Canale, R. (2005). *Numerical methods for engineers* (5.<sup>a</sup> ed.). USA: McGraw-Hill, Inc.
- Chiarello, G. L., Di Paola, A., Palmisano, L., y Selli, E. (2011). Effect of titanium dioxide crystalline structure on the photocatalytic production of hydrogen. *Photochem. Photobiol. Sci.*, *10*, 355–360. doi: 10.1039/C0PP00154F
- Constantinides, A., y Mostoufi, N. (1999). *Numerical methods for chemical engineers with matlab applications with cdrom* (1st ed.). USA: Prentice Hall PTR.
- De la Fuente, A., y Niño, Y. (2010). Temporal and spatial features of the thermohydrodynamics of shallow salty lagoons in northern Chile. *Limnology and Oceanography*, *55*(1), 279–288. doi: 10.4319/lo.2010.55.1.0279
- De la Fuente, A., Ordóñez, C., y Pérez, R. (2016). Diffusional mass transfer coefficient at the water–sediment interface for wind-induced flow in very shallow lagoons. *Environmental Fluid Mechanics*, *16*(3), 539–558. doi: 10.1007/s10652-015-9437-9
- Getoff, N., Scholes, G., y Weiss, J. (1960). Reduction of carbon dioxide in aqueous solutions

- under the influence of radiation. *Tetrahedron Letters*, 1(39), 17-23. doi: [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(01\)84080-6](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(01)84080-6)
- Harriss, R., Sebacher, D. I., Bartlett, K., Bartlett, D., y Crill, P. (1988). Sources of atmospheric methane in the south florida environment. *Global Biogeochemical Cycles*, 2, 231-243.
- Hidalgo Durán, F. (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*. Universidad de Chile. Santiago de Chile.
- Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W., y Bahnemann, D. W. (1995). Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chemical Reviews*, 95(1), 69–96. doi: [10.1021/cr00033a004](https://doi.org/10.1021/cr00033a004)
- Hori, Y., Wakebe, H., Tsukamoto, T., y Koga, O. (1995). Adsorption of co accompanied with simultaneous charge transfer on copper single crystal electrodes related with electrochemical reduction of co2 to hydrocarbons. *Surface Science*, 335, 258-263. (Proceedings of the IUVESTA Workshop on Surface Science and Electrochemistry) doi: [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(95\)00441-6](https://doi.org/10.1016/0039-6028(95)00441-6)
- Karunakaran, C., y Dhanalakshmi, R. (2008). Semiconductor-catalyzed degradation of phenols with sunlight. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 92(11), 1315-1321. doi: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2008.05.002>
- Karunakaran, C., y Senthilvelan, S. (2005). Photocatalysis with zro2: oxidation of aniline. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 233(1), 1-8. doi: <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2005.01.038>
- Khalilzadeh, A., y Shariati, A. (2018). Photoreduction of CO2 over heterogeneous modified TiO2 nanoparticles under visible light irradiation: Synthesis, process and kinetic study. *Solar Energy*, 164(March), 251–261. doi: [10.1016/j.solener.2018.02.063](https://doi.org/10.1016/j.solener.2018.02.063)
- Ku, Y., Yan, L. M., y Luong, G. K. (2020). Reduction of dissolved carbon dioxide in aqueous solution by UV-LED/TiO2 process under periodic illumination. *Journal of CO2 Utilization*, 41(July), 101283. doi: [10.1016/j.jcou.2020.101283](https://doi.org/10.1016/j.jcou.2020.101283)
- Lasa, H., Serrano, B., y Salaices, M. (2005, 01). Photocatalytic reaction engineering. En (Vol. 25, p. 169-183). doi: [10.1007/0-387-27591-6\\_9](https://doi.org/10.1007/0-387-27591-6_9)
- Lopez, M. (1983). Comunidades bentónicas de lagunas altiplánicas y su relación con la actividad trófica. *El Altiplano. Ciencia y conciencia en los Andes*. Universidad de Chile.
- Mishra, M., y Chun, D.-M. (2015, 06). alpha-fe2o3 as a photocatalytic material: A review. *Applied Catalysis A: General*, 498. doi: [10.1016/j.apcata.2015.03.023](https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.03.023)
- Moazzem Hossain, M., y Raupp, G. B. (1999). Polychromatic radiation field model for a honeycomb monolith photocatalytic reactor. *Chemical Engineering Science*, 54(15), 3027-3034. doi: [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(98\)00495-3](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(98)00495-3)
- Muñoz Pardo, J. (2009). *Levantamiento hidrogeológico para el desarrollo de nuevas fuentes de agua en áreas prioritarias de la zona norte de Chile, regiones xv, i, ii y iii : etapa 2. informe final. parte x. sistema piloto iii región, salares de maricunga y pedernales*. (Tesis Doctoral no publicada). Pontificia Universidad Católica de Chile.

- Rice, J. A. (2006). *Mathematical statistics and data analysis*. (Third ed.). Belmont, CA: Duxbury Press.
- Risacher, F., Alonso, H., y Salazar, C. (2003, noviembre). The origin of brines and salts in Chilean salars: a hydrochemical review. *Earth Science Reviews*, 63(3), 249-293. doi: 10.1016/S0012-8252(03)00037-0
- Rojas Líbano, E. (2017). *Efectos de la regulación ambiental y de aguas en ecosistemas de humedales altioplánicos*. Universidad de Chile. Santiago de Chile.
- Rongé, J., Bosserez, T., Martel, D., Nervi, C., Boarino, L., Taulelle, F., ... Martens, J. A. (2014). Monolithic cells for solar fuels. *Chemical Society Reviews*, 43(23), 7963-7981. doi: 10.1039/c3cs60424a
- Sotomayor, D., Corredor, J. E., y Morell, J. M. (1994, 3). Methane flux from mangrove sediments along the southwestern coast of puerto rico. *Estuaries; (United States)*, 17-1B. doi: 10.2307/1352563
- Suárez, F., Lobos, F., de la Fuente, A., Vilà-Guerau de Arellano, J., Prieto, A., Meruane, C., y Hartogensis, O. (2020). E-data: A comprehensive field campaign to investigate evaporation enhanced by advection in the hyper-arid altiplano. *Water*, 12(3). doi: 10.3390/w12030745
- Tahir, M., y Amin, N. A. S. (2013b). Photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction with H<sub>2</sub>O vapors using montmorillonite/TiO<sub>2</sub> supported microchannel monolith photoreactor. *Chemical Engineering Journal*, 230, 314-327. doi: 10.1016/j.cej.2013.06.055
- Tahir, M., y Amin, N. S. (2013a). 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. doi: 10.1016/j.apcata.2013.07.056
- Tan, L. L., Ong, W. J., Chai, S. P., y 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. doi: 10.1016/j.cej.2016.09.050
- Tsai, S. J., y Cheng, S. (1997). Effect of TiO<sub>2</sub> crystalline structure in photocatalytic degradation of phenolic contaminants. *Catalysis Today*, 33(1-3), 227-237. doi: 10.1016/S0920-5861(96)00152-6
- Ulmer, U., Dingle, T., Duchesne, P. N., Morris, R. H., Tavasoli, A., Wood, T., y Ozin, G. A. (2019). Fundamentals and applications of photocatalytic CO<sub>2</sub> methanation. *Nature Communications*, 10(1), 1-12. doi: 10.1038/s41467-019-10996-2
- Vega Quintana, A. (2016). *Balance hídrico de la cuenca del salar del huasco mediante el modelo hidrológico de simulación topmodel usando información del reanálisis atmosférico*. Universidad de Chile. Santiago de Chile.
- Vergara Alvarado, J. (2017). *Estudio de la variabilidad intradiaria de los flujos de calor, masa y moméntum en la interfaz aire-agua de una laguna somera salina del altiplano chileno*. Universidad de Chile. Santiago de Chile.
- Wang, J., Liu, H., Xu, Y., y Zhang, X. (2014, 07). Preparation of fe<sub>2</sub>o<sub>3</sub>-tio<sub>2</sub> and its photocatalytic reduction of co<sub>2</sub> to methanol. *Asian Journal of Chemistry*, 26, 3875-3878. doi: 10.14233/ajchem.2014.15984

- Whalen, S. (2005). Biogeochemistry of methane exchange between natural wetlands and the atmosphere. *Environmental Engineering Science*, 22(1), 73-94. doi: 10.1089/ees.2005.22.73
- Williams, W., Carrick, T., Bayly, I., Green, J., y Herbst, D. (1995, 03). Invertebrates in salt lakes of the bolivian altiplano. *International Journal of Salt Lake Research*, 4, 65-77. doi: 10.1007/BF01992415
- Yildiz, A., Lisesivdin, S., Kasap, M., y Mardare, D. (2008). Electrical properties of tio2 thin films. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354(45), 4944-4947. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2008.07.009>

# Anexo A

## Modelo previo de especies en la laguna del Salar por Hidalgo en 2017: Resumen

En este anexo se detalla el modelo planteado por Hidalgo en el año 2017 para describir la evolución intradiaria de dióxido de carbono, oxígeno disuelto, biomasa y detritos en el Salar del Huasco.

### A.1. Oxígeno disuelto

El balance de masa del oxígeno disuelto está dado por:

$$\frac{dO_2}{dt} = PhS - PhR + Rair + BOD - Res + FS_{O_2} \quad (A.1)$$

en donde cada uno de los procesos es descrito como sigue:

#### A.1.1. Fotosíntesis bruta (PhS)

Corresponde al oxígeno liberado por producción primaria y depende de la temperatura del agua ( $T_w$ ), la radiación solar ( $I$ ), el dióxido de carbono disponible en el agua ( $CO_2$ ) y la limitación de nutrientes del agua. Esta última depende directamente del estado trófico del agua, lo que se caracteriza como una función de la clorofila, que a su vez es función de la cantidad de biomasa ( $B$ ), su expresión final está dada por  $Chla = 0,03B$ . De esta manera, se define la fotosíntesis bruta de acuerdo con:

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

en donde  $P_{max}$  es la producción máxima de oxígeno a una temperatura determinada debido a la fotosíntesis, y está dada por:

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

en donde  $\mu_{max}$  es la producción máxima de oxígeno a  $20^\circ C$ ,  $\theta_{PhS}$  es un coeficiente de corrección por temperatura y  $T_w$  la temperatura del agua.

En la ecuación principal de la fotosíntesis se presenta la función  $f(I, CO_2)$ , la cual es una expresión algebraica definida por:

$$f(I, CO_2) = f(I) \cdot f(CO_2) = \frac{I}{I + I_h} \cdot \frac{CO_2}{CO_2 + K_{CO_2}} \quad (A.4)$$

en donde  $I$  es la radiación incidente medida experimentalmente,  $I_h$  es la constante de semisaturación de la radiación,  $CO_2$  es la concentración de dióxido de carbono en la laguna,  $K_{CO_2}$  es la constante de semisaturación para el dióxido de carbono disuelto en la laguna.

Luego, se tiene que la expresión final para este fenómeno está dado por:

$$PhS = \mu_{max} \theta_{PhS}^{(T_w - 20)} \frac{I}{I + I_h} \cdot \frac{CO_2}{CO_2 + K_{CO_2}} \cdot 0,03B \quad (A.5)$$

### A.1.2. Fotorrespiración (PhR)

Aproximadamente un 10 % de la producción bruta es pérdida por fotorrespiración, la que se relaciona con la biomasa en función de la clorofila tal que  $Chla = 0,03B$ , la temperatura del agua, la radiación solar y el oxígeno disuelto en el agua de acuerdo con la siguiente expresión:

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

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

La tasa de respiración máxima corresponde a la siguiente función:

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

en donde  $\alpha_{PhR}$  es la tasa máxima de consumo de oxígeno a  $20^\circ C$ ,  $\theta_{PhR}$  es un coeficiente de corrección por temperatura y  $T_w$  es la temperatura del agua.

La función  $g(I, O_2)$  corresponde a una expresión algebraica dada por:

$$g(I, O_2) = g(I) \cdot g(O_2) = \frac{I}{I + \beta_I} \sin \left( \pi \frac{h}{24} \right)^{16} \quad (A.8)$$

en donde  $O_2$  es la concentración de oxígeno disuelto en la laguna,  $K_{O_2}$  es la constante de semisaturación del oxígeno disuelto,  $\beta_I$  es la constante de saturación de la radiación solar,  $h$  es la hora del día e  $I$  es la radiación incidente medida experimentalmente.

### A.1.3. Reiareaación (Rair)

Corresponde al intercambio de oxígeno disuelto en la interfaz aire-agua. La transferencia interfase se puede determinar de acuerdo con:

$$Rair = -kair_{O_2}(O_{2,sat} - O_2) \quad (A.9)$$

en donde  $kair_{O_2}$  es la velocidad de transferencia del gas,  $O_{2,sat}$  es la concentración de saturación en el agua, correspondiente a una función de la presión, temperatura de agua y salinidad.



La constante de transferencia de masa se calculó utilizando la siguiente expresión:

$$k_{airO_2} = A_{O_2} \cdot (\varepsilon\nu)^{0,25} \cdot (Sc)^{-0,5} \quad (A.10)$$

en donde  $A_{O_2}$  es una constante adimensional,  $\nu$  corresponde a la viscosidad cinemática del agua,  $\varepsilon$  es la tasa de energía cinética turbulenta y  $Sc$  el número de Schmidt. Los dos últimos valores son determinados a partir de expresiones que involucran la altura de columna de agua, la velocidad de corte del viento en el agua y constantes empíricas.

#### A.1.4. Demanda bioquímica de oxígeno (BOD)

Corresponde a la degradación microbiana de materia orgánica en el agua. Se considera que depende de la temperatura del agua y de la cantidad de detritos orgánicos disponibles (DET) presentes en el agua. La expresión para el proceso está dada por:

$$BOD = K_{BOD} \theta_{BOD}^{(T_w-20)} DET \quad (A.11)$$

en donde  $K_{BOD}$  es la constante de degradación de materia orgánica y  $\theta_{BOD}$  es una constante de corrección por temperatura.

#### A.1.5. Respiración (Res)

Corresponde a la respiración de la biomasa y depende de la disponibilidad de esta última y de la temperatura del medio:

$$Res = \alpha_{Res} \theta_{Res}^{(T_w-20)} Chla \quad (A.12)$$

en donde  $\alpha_{Res}$  es la constante de respiración y  $\theta_{Res}$  es una constante de corrección por temperatura.

#### A.1.6. Intercambio en interfaz agua-sedimentos $FS_{O_2}$

La transferencia de masa en esta interfaz se modela definiendo algunos elementos previos. En primer lugar, se tiene el consumo de oxígeno en los sedimentos:

$$r_{O_2} = k_{r_{O_2}} \theta_{r_{O_2}}^{(T_w-20)} \quad (A.13)$$

en donde  $k_{r_{O_2}}$  y  $\theta_{r_{O_2}}$  son parámetros calibrados.

Por otro lado, se define la producción de oxígeno en los sedimentos dado por:

$$P = SOP \cdot \delta p \quad (A.14)$$

en donde  $SOP = P_{max}(T_w) f(I, CO_{2, sed}) Chla_{sed}$  con  $P_{max}$  es la expresión descrita en incisos anteriores,  $Chla_{sed}$  es la clorofila en sedimentos, que es función de la biomasa en sedimentos; y  $f(I, CO_{2, sed})$  corresponde a una expresión algebraica dada por:

$$f(I, CO_{2, sed}) = f(I) \cdot f(CO_{2, sed}) \quad (A.15)$$

en donde la expresión para la concentración de dióxido de carbono en sedimentos está dada por:

$$f(CO_{2, sed}) = \frac{CO_{2, sed}}{CO_{2, sed} + K_{CO_2}} \quad (A.16)$$

con  $CO_{2, sed}$  la concentración de dióxido de carbono en los sedimentos y  $K_{CO_2}$  la constante de semisaturación para el dióxido de carbono disuelto.

La expresión relacionada a la radiación efectiva en los sedimentos está dada por:

$$f(I) = \frac{1}{K_S \cdot \delta p} \ln \left( \frac{I_h + I_{sed}}{I_h} \right) \quad (A.17)$$

en donde  $I_h$  es la constante media de saturación para la radiación,  $I_{sed}$  es la radiación a la altura de los sedimentos,  $K_S$  es la atenuación de la capa de algas y  $\delta p$  el espesor de la capa de algas. El último parámetro está determinado por la presencia del viento.

$$\delta p = \begin{cases} 1[mm] & \text{si hay viento} \\ 2[mm] & \text{si no} \end{cases} \quad (A.18)$$

La radiación a la altura de los sedimentos está dada por:

$$I_{sed} = \alpha_{sed} I_0 \exp\{-K_d \cdot h_w\} \quad (A.19)$$

donde  $I_0$  es la radiación en la superficie de agua,  $h_w$  es la altura de la columna de agua, y  $\alpha_{sed}$  es una constante adimensional.

Por otro lado, se tiene que la constante de atenuación está dada por:

$$K_d = 0,229 + 65 \cdot \rho_{sed} \cdot SST \quad (A.20)$$

en donde  $\rho_{sed}$  es la densidad de los sedimentos y  $SST$  es la medición de los sólidos suspendidos totales.

En el caso de la radiación superficial, se tiene que depende de la presencia de hielo en la interfaz con el aire. Luego,

$$I_0 = \begin{cases} (1 - \alpha) \cdot \Gamma \cdot I & \text{si hay capa de hielo} \\ I & \text{si no} \end{cases} \quad (A.21)$$

donde  $\alpha$  corresponde al albedo,  $\Gamma$  es un coeficiente empírico de la fracción de radiación de onda corte que cruza la superficie y el hielo e  $I$  es la radiación medida experimentalmente.

Se define la producción efectiva como:

$$P_{eff} = P - r \cdot \delta p \quad (A.22)$$

Luego, existen dos maneras de definir el flujo de oxígeno en la interfaz:

- Si  $P_{eff} > 0$  se tiene:

$$FS_{O_2} = \frac{S}{2} \left( \left( \frac{1}{k_w} - \frac{2P}{S} \right) - \sqrt{\left( \frac{1}{k_w} - \frac{2P}{S} \right)^2 - 4 \left( \frac{P \cdot P_{eff}}{S^2} - \frac{CO_2}{S} \right)} \right) \quad (A.23)$$

- En caso contrario, se tiene:

$$FS_{O_2} = \frac{S}{2} \left( \left( \frac{1}{k_w} \right) - \sqrt{\left( \frac{1}{k_w} \right)^2 + \frac{4CO_2}{S}} \right) \quad (A.24)$$

En donde  $S = 2\phi D_s r$ , con  $\phi$  la porosidad de la capa superficial de sedimentos,  $D_s$  el coeficiente de difusión molecular en los sedimentos corregido por la tortuosidad y  $r$  el coeficiente de consumo calculado previamente.

## A.2. Dióxido de carbono

### A.2.1. Fotosíntesis bruta

Tiene la misma expresión mostrada en el inciso anterior.

### A.2.2. Fotorrespiración

Tiene la misma expresión mostrada en el inciso anterior.

### A.2.3. Respiración

Tiene la misma expresión mostrada en el inciso anterior.

### A.2.4. Intercambios en interfaz aire-agua (PhE)

El intercambio en esta interfaz se modela de acuerdo con un proceso de transferencia de masa:

$$PhE = -k_{airCO_2}(CO_{2,sat} - CO_2) \quad (A.25)$$

en donde  $CO_2$  es la concentración de dióxido de carbono en la columna de agua,  $CO_{2,sat}$  es la concentración de saturación para el dióxido de carbono, correspondiente a una medición experimental; y  $k_{airCO_2}$  es la velocidad de transferencia del gas definida:

$$k_{airCO_2} = A_{CO_2} \cdot (\epsilon\nu)^{0,25} (Sc)^{-0,5} \quad (A.26)$$

### A.2.5. Intercambio en interfaz agua - sedimentos

El flujo desde los sedimentos a la columna de agua está determinado por la siguiente expresión:

$$FS_{CO_2} = \frac{S_{CO_2}}{2k_w} \left( 1 - \sqrt{1 + 4 \frac{k_w CO_2}{S_{CO_2}}} \right) \quad (A.27)$$

donde  $S_{CO_2} = 2\phi r_{CO_2} D_S$ , con  $r_{CO_2} = SOP \cdot k_{O_2-CO_2}$  la tasa de consumo debido a fotosíntesis. Por otro lado, al estudiar el transporte desde la columna de agua a los sedimentos, se define el transporte por:

$$FS_{CO_2} = -k_w (CO_2 - CO_{2, sed}) \quad (A.28)$$

Cabe destacar que para encontrar el valor de  $CO_{2, sed}$  se recurre a métodos iterativos.

## A.3. Biomasa

El balance de masa asociado a la biomasa se rige por el crecimiento debido a la fotosíntesis, la muerte debido a respiración y excreción. Debido a la presencia de biomasa en la columna de agua y en los sedimentos, la expresión matemática para el balance está dada por:

$$\frac{dB}{dt} = Grow_{wat} + Grow_{sed} - Lost_{wat} - Lost_{sed} \quad (A.29)$$

en donde  $Grow$  y  $Lost$  hacen referencia a crecimiento y pérdida, respectivamente. El crecimiento de biomasa se modela de acuerdo con:

$$Grow_{wat} = NPhS \cdot K_{C-O_2} \quad (A.30)$$

$$Grow_{sed} = NPhS \cdot K_{C-O_2} \quad (A.31)$$

en donde

$$NPhS = \begin{cases} PhS - PhR & \text{en agua} \\ SOP & \text{en sedimentos} \end{cases} \quad (A.32)$$

además,  $K_{C-O_2}$  es la relación estequiométrica entre el carbono y oxígeno. En el caso de la pérdida de biomasa, las relaciones están dadas por:

$$Lost_{wat} = K_{lost} B_{wat} \quad (A.33)$$

$$Lost_{sed} = K_{lost} B_{sed} \quad (A.34)$$

con  $K_{lost}$  una constante cinética,  $B_{wat}$  la biomasa en agua dada por  $SST \cdot B$  y  $B_{sed}$  la biomasa en sedimentos dada por  $(1 - SST) \cdot B$

## A.4. Detritos

Los detritos corresponden al sustrato utilizado por las bacterias para realizar la degradación de biomasa. El balance de masa para los detritos se modela según:

$$\frac{dDET}{dt} = Lost_{wat} + Lost_{sed} - r_{O_2} - BOD \quad (A.35)$$

en donde  $r_{O_2}$  es la tasa de consumo de oxígeno en los sedimentos.

Al igual que en el caso de la biomasa, los detritos se pueden escribir como función de los sólidos suspendidos totales, luego:

$$DET_{wat} = SST \cdot DET \quad (A.36)$$

$$DET_{sed} = (1 - SST) \cdot DET \quad (A.37)$$

los que definen las pérdidas:

$$Lost_{wat} = K_{lost} DET_{wat} \quad (A.38)$$

$$Lost_{sed} = K_{lost} DET_{sed} \quad (A.39)$$

## Anexo B

# Integración de cinética catalítica en modelo de transferencia

Conceptualmente, el flujo de dióxido de carbono desde la columna de agua hacia los sedimentos, en régimen permanente está dado por:

$$J = k(CO_2 - CO_{2,i}) \quad (\text{B.1})$$

en donde  $k$  corresponde a una constante de transferencia de masa,  $CO_2$  es la concentración de dióxido de carbono en la columna de agua, y  $CO_{2,i}$  es la concentración de dióxido de carbono en la interfase.

La medición del último término no es directa, por lo que utilizando las leyes de Fick y continuidad de la materia se definirán relaciones que permitan reescribir la expresión de transferencia.

En los sedimentos, el dióxido de carbono no es conservativo y participa de dos procesos de degradación: la fotosíntesis y el proceso de fotorreducción, sin embargo, se debe tener en consideración que el primero ocurre en el volumen de control (capa de sedimentos), mientras que el segundo es un proceso de superficie. Un balance de masa en una capa de sedimentos de espesor  $\delta_S$  está dado por:

$$0 = \phi D_S \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - r_o \quad (\text{B.2})$$

en donde  $\phi$  corresponde a la porosidad,  $D_S$  es el coeficiente de difusión de dióxido de carbono y  $r_o$  es la velocidad de reacción por fotosíntesis, que se considera de orden cero.

La ecuación B.2 corresponde a una ecuación diferencial de segundo orden no homogénea, cuya solución general está dada por:

$$C(z) = c_1 z + c_2 + \frac{r_o z^2}{2\phi D_S} \quad (\text{B.3})$$

Con el fin de encontrar las constantes de integración se analizan las condiciones de borde. El primer supuesto que se toma es que cuando se alcanza una profundidad de  $z = -\delta_S$  se ha consumido todo el dióxido de carbono y que no existe un gradiente de concentraciones

después de ese punto, matemáticamente y utilizando la ley de Fick:

$$C(z = -\delta_S) = 0 \quad (\text{B.4})$$

$$-\phi D_S \frac{\partial C}{\partial z} = 0 \quad (\text{B.5})$$

Luego, la solución general de la ecuación B.3 se escribe como:

$$C(z) = \frac{r_o}{\phi D_S} \delta_S z + \frac{r_o}{2\phi D_S} \delta_S^2 + \frac{r_o}{2\phi D_S} z^2 \quad (\text{B.6})$$

El segundo supuesto tomada, es que en la interfase está ocurriendo la fotocatalisis además de haber continuidad, y que la concentración corresponde a la de interfase, luego para  $z = 0$ :

$$C(z = 0) = CO_{2,i} \quad (\text{B.7})$$

$$\phi D_S \frac{\partial C}{\partial z} - k_{cat} CO_{2,i} I_0 = J \quad (\text{B.8})$$

Reemplazando el valor de la derivada, se tiene

$$r_o \delta_S - k_{cat} CO_{2,i} I_0 = J \quad (\text{B.9})$$

Por otro lado, evaluando la concentración en la altura 0, se puede obtener el valor del espesor de la capa de sedimentos:

$$\delta_S = \sqrt{\frac{2\phi D_S}{r_o} CO_{2,i}} \quad (\text{B.10})$$

con lo que se obtiene una relación no lineal para la concentración de dióxido de carbono en la interfase dada por:

$$\sqrt{2\phi D_S r_o CO_{2,i}} - k_{cat} CO_{2,i} I_0 = J \quad (\text{B.11})$$

cuya solución está determinada por:

$$CO_{2,i} = \frac{2\phi D_S r_o - 2Jk_{cat} I_0 \pm \sqrt{(2Jk_{cat} I_0 - 2\phi D_S r_o)^2 - 4J^2 k_{cat}^2 I_0^2}}{2k_{cat}^2 I_0^2} \quad (\text{B.12})$$

la que puede integrarse en la ecuación B.1 con el fin de determinar el flujo en la interfase agua sedimentos. Al tratarse de una ecuación no lineal, su solución se obtiene numéricamente utilizando algoritmos de la biblioteca `scipy.optimize` de python.

Cabe destacar que esta memoria de cálculo corresponde para una cinética de primer orden con respecto a la concentración de dióxido de carbono. Para una expresión distinta de la ley cinética el procedimiento es análogo, por lo que se omitieron en este anexo.

# Anexo C

## Caracterización completa de suelo

En la tabla C.1 se presenta la composición mineral de la muestra de suelo realizada por la empresa externa.

Tabla C.1: Caracterización de suelo: detección de minerales.

Mineral	Costra Salina % en muestra	Desierto % en muestra
$Fe_2O_3$	1,19	2,45
$TiO_2$	0,17	0,35
$SiO_2$	38,2	70,8
$Al_2O_3$	6,49	13,8
$CaO$	21,8	2,25
$MgO$	2,36	0,62
$Na_2O$	2,47	3,55
$K_2O$	1,69	3,61
$MnO$	0,04	0,06
$P_2O_5$	0,09	0,10
$SrO$	0,09	0,03
$BaO$	0,04	0,08

Tal como se mencionó en el cuerpo del documento, se destaca la presencia de los minerales  $Fe_2O_3$  y  $TiO_2$  debido a su actividad reportada para reacciones de fotorreducción con luz visible y UV.



# Anexo D

## Escenario laguna: simulación de modelos descartados

En las figuras D.1, D.2, D.3 y D.4 se muestran las simulaciones de las evoluciones intradiarias de los compuestos mencionados transversalmente en el documento.

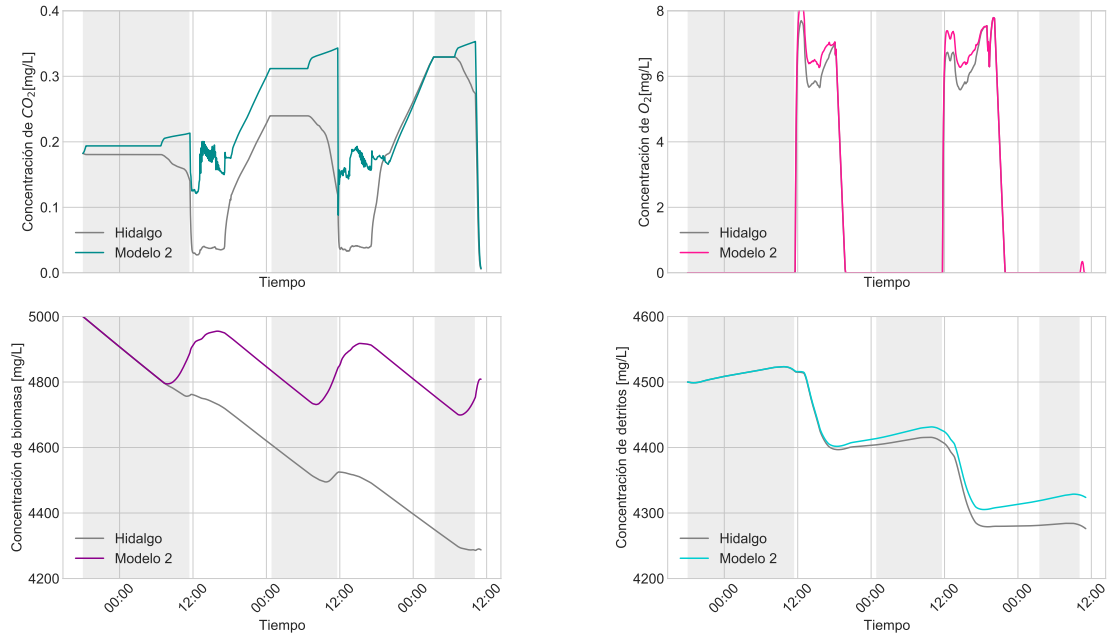


Figura D.1: Modelo 2: Simulación de concentración de dióxido de carbono y oxígeno disuelto en la laguna.

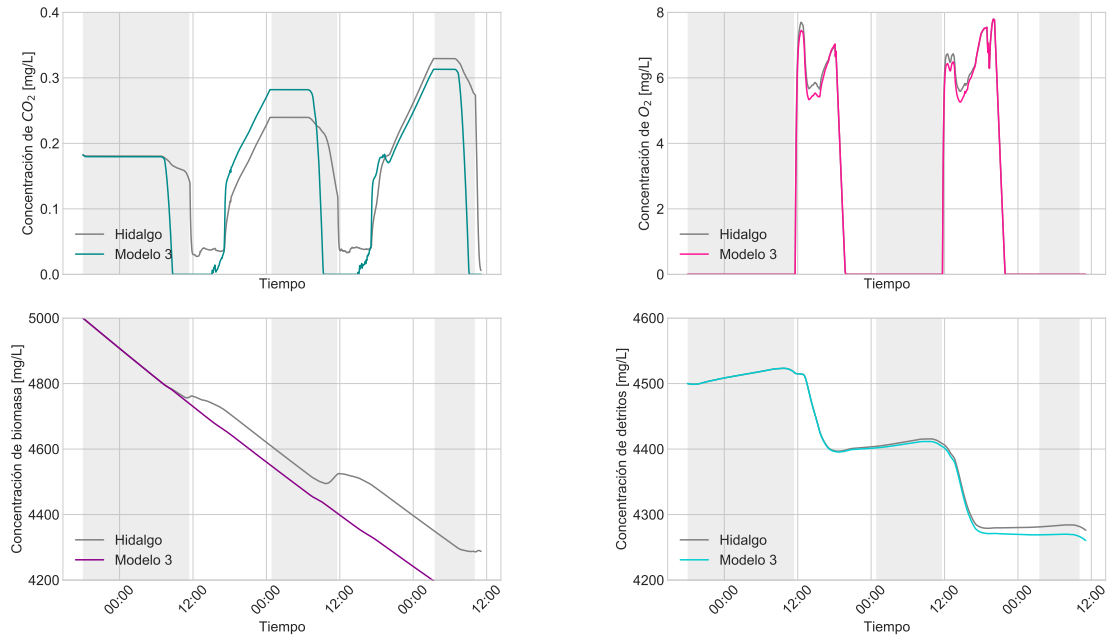


Figura D.2: Modelo 3: Simulación de concentración de dióxido de carbono y oxígeno disuelto en la laguna.

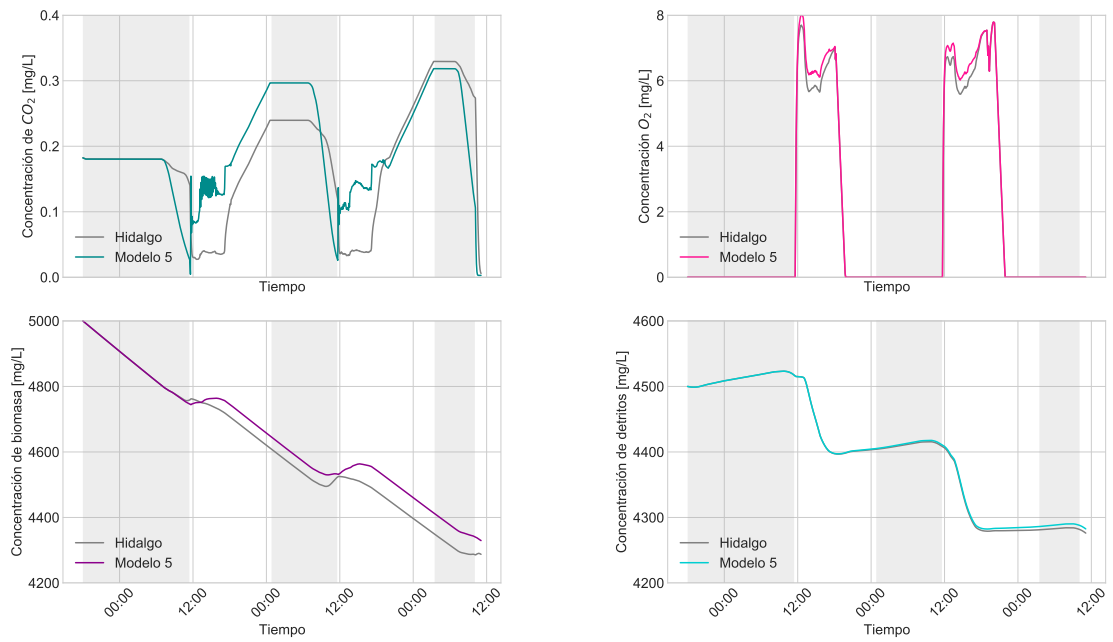


Figura D.3: Modelo 5: Simulación de concentración de dióxido de carbono y oxígeno disuelto en la laguna.

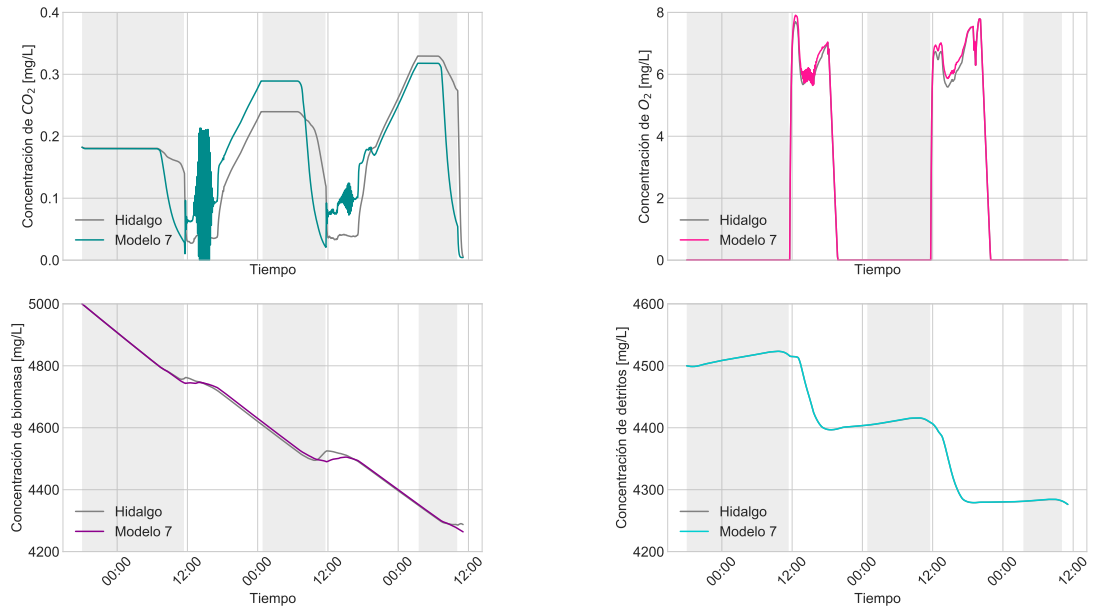


Figura D.4: Modelo 7: Simulación de concentración de dióxido de carbono y oxígeno disuelto en la laguna.

Es importante destacar que estos modelos fueron descartados debido a distintas razones, sin embargo, dentro de las principales se encuentra que los parámetros ajustados en la validación estadística presentaron p-valores hacen que la hipótesis nula no sea rechazada. Otra razón, que se presenta específicamente en el modelo 7 es la gran oscilación que se ve en la evolución de dióxido de carbono, la cual puede estar ocasionada por estabilidad numérica o por sobreajuste de los datos experimentales, lo que termina incorporando el error completo de la mediciones tomadas en terreno.

# Anexo E

## Escenario laguna: análisis de residuos de modelos descartados

En las figuras E.1, E.2, E.3 y E.4 se muestra la comparación de los residuos del ajuste con respecto a una distribución normal.

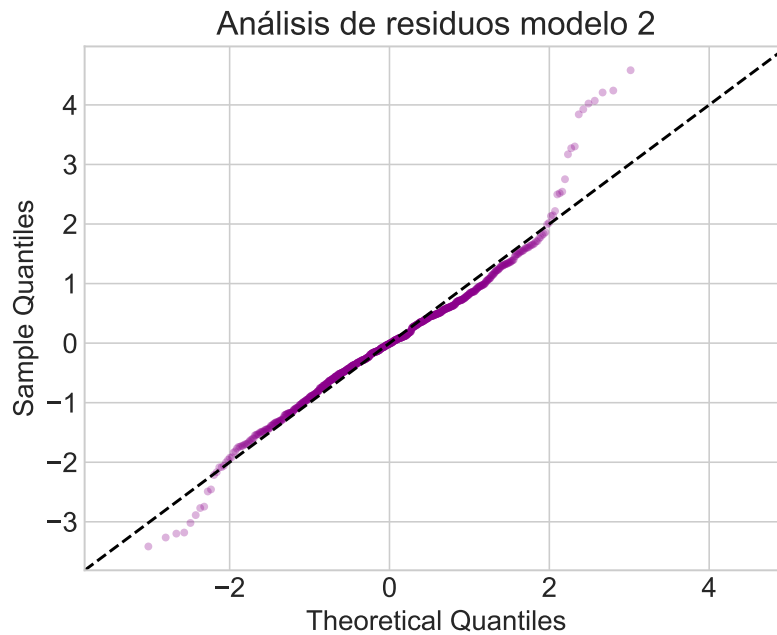


Figura E.1: Gráfico QQ construido para los residuos del modelo 2. Contraste con distribución normal teórica.

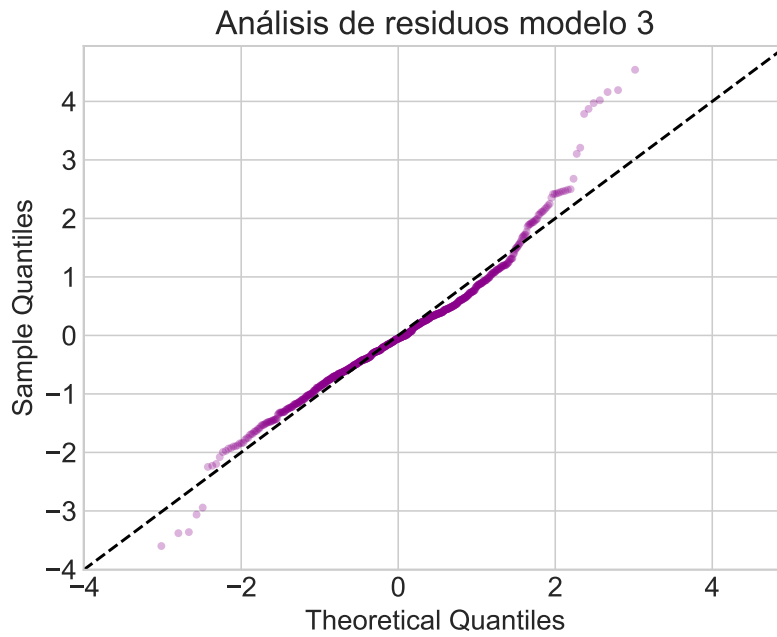


Figura E.2: Gráfico QQ construido para los residuos del modelo 3. Contraste con distribución normal teórica.

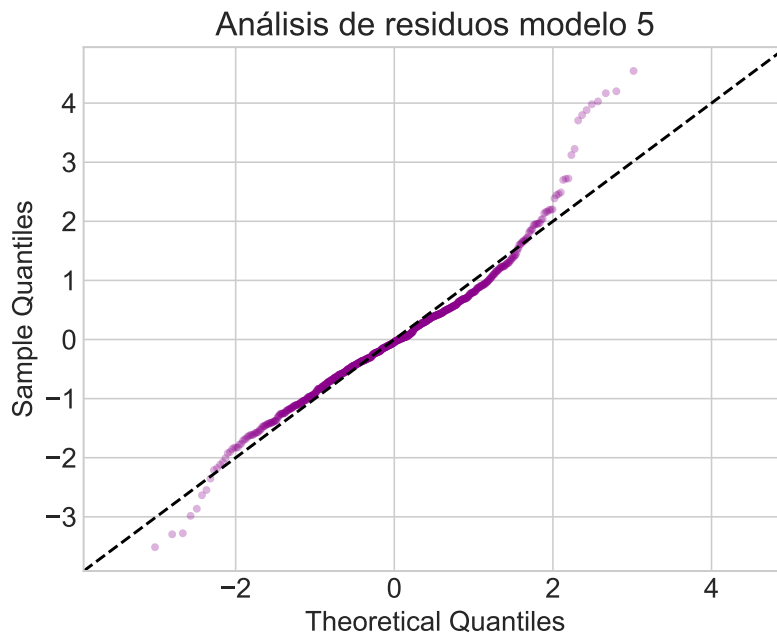


Figura E.3: Gráfico QQ construido para los residuos del modelo 5. Contraste con distribución normal teórica.

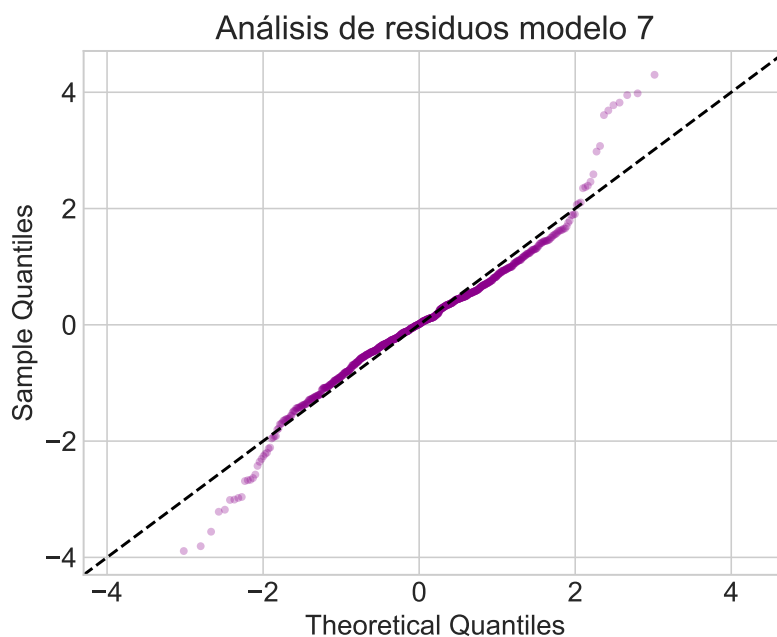


Figura E.4: Gráfico QQ construido para los residuos del modelo 7. Contraste con distribución normal teórica.

Si bien se puede observar que en general los residuos de estos modelos presentan una distribución que podría considerarse normal, descartando valores atípicos, las razones presentadas en el Anexo D son suficientes para descartarlos en el estudio.