

**MODIFICACIÓN CON Mg DE CONCENTRADOS DE  $\text{FeTiO}_3$  PARA  
APLICACIONES FOTOCATALÍTICAS**

**DIANA MARCELA CAÑAS MARTÍNEZ**

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

**2018**

**MODIFICACIÓN CON Mg DE CONCENTRADOS DE FeTiO<sub>3</sub> PARA  
APLICACIONES FOTOCATALÍTICAS**

**DIANA MARCELA CAÑAS MARTÍNEZ**

**Trabajo de investigación presentado como requisito parcial para optar al  
título de  
MAGÍSTER EN INGENIERÍA QUÍMICA**

**DIRECTOR**

**Julio Andrés Pedraza Avella  
Doctor en Química**

**CO-DIRECTOR**

**Milton Manrique Gallardo  
Doctor en Metalurgia**

**ASESOR INTERNACIONAL**

**José Ricardo Gómez Romero  
Doctor en Cinética y Catálisis**

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

**2018**

*A Dios, que nunca me ha abandonado y siempre ha bendecido mi vida.*

*A mis padres y mi hermano, que son mi motor y sustento.*

## **AGRADECIMIENTOS**

Al profesor Julio Andrés Pedraza Avella por depositar, una vez más, su confianza en mí. Por todas las oportunidades brindadas, por sus enseñanzas y apoyo constante. A él y al profesor Milton Manrique Gallardo, gracias por su valiosa asesoría en el desarrollo del presente trabajo.

Al Dr. José Ricardo Gómez Romero de la Universidad Autónoma Metropolitana - Iztapalapa, por recibirme en su laboratorio y permitirme desarrollar parte de la investigación allí. A la Dra. Sandra Cipagauta Díaz, por su enorme colaboración y disposición. A ellos, junto con el Dr. Francisco Javier Tzompantzi Morales, la Dra. Socorro Oros Ruíz, el Dr. Getsemaní Morales Mendoza y la Dra. Diana Guerrero Araque, por todos los aportes realizados. A la Mg. Michelle Navarrete por su amena compañía durante mi estancia.

A las ingenieras Juliana Cáceres Jaramillo y Nathalia Karina Correa Galindo por su constancia en el estudio de la síntesis de ilmenita por el método sol-gel y por permitirme aprender tanto del trabajo con ellas. Al Ing. Jorge Alberto Albarracín Arias por su valioso apoyo en las distintas etapas de la investigación. A los ingenieros Andrés Felipe Arias y Hernán Daniel Celis Barrera por su contribución.

A los miembros del laboratorio de Difracción de Rayos X de la Universidad Industrial de Santander, en especial al Dr. José Antonio Henao Martínez, por su amable colaboración en la toma de datos por DRX, por facilitar el uso del Software DIFFRAC EVA V4.2 y por su oportuna asesoría.

Al laboratorio de Microscopía de la Universidad Industrial de Santander, en especial al profesor Carlos Alberto Ríos por el servicio suministrado para la adquisición de las micrografías presentadas.

A la Escuela de Ingeniería Química, por el crédito condonable otorgado durante el desarrollo de mi maestría.

A mis padres y mi hermano por ser siempre el pilar de mi vida. Por hacer parte mis decisiones, por celebrar juntos las victorias y apoyarnos en las derrotas.

A Dani, por su cariño, apoyo y comprensión en los buenos y malos momentos y, por supuesto, por sus contribuciones en el desarrollo del presente trabajo.

A todos aquellos que han hecho parte de mi vida y que con sus aportes me han ayudado a avanzar en mi camino.

## TABLA DE CONTENIDO

1.	INTRODUCCIÓN .....	18
2.	MOLIENDA DE ALTA ENERGÍA .....	22
2.1.	Marco Conceptual.....	22
2.2.	Metodología Experimental .....	28
2.2.1.	Obtención del concentrado rico en ilmenita:.....	28
2.2.2.	Molienda de alta energía:.....	28
2.2.3.	Caracterización del material:.....	29
2.3.	Resultados y análisis .....	30
2.4.	Conclusiones .....	37
3.	INCLUSIÓN DE PRECURSORES DE MAGNESIO AL PROCESO DE HEBM 39	
3.1.	Marco Conceptual.....	39
3.2.	Metodología Experimental .....	44
3.2.1.	Inclusión de óxido de magnesio MgO:.....	44
3.2.2.	Inclusión de Mg metálico:.....	45
3.2.3.	Caracterización de los concentrados modificados: .....	46
3.3.	Resultados y análisis .....	47
3.3.1.	Difracción de rayos X (DRX): .....	47
3.3.2.	Espectroscopía Raman: .....	54
3.3.3.	Espectroscopía UV-Vis de Reflectancia Difusa (UV-Vis DRS):.....	57
3.3.4.	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM):.....	59
3.3.5	Fisisorción de Nitrógeno:.....	64
3.4.	Conclusiones .....	65

4.	PRODUCCIÓN FOTOCATALÍTICA DE HIDRÓGENO .....	67
4.1.	Marco Conceptual.....	67
4.2.	Metodología.....	69
4.3.	Resultados y análisis .....	70
4.4.	Conclusiones .....	76
5.	CONCLUSIONES GENERALES.....	78
6.	RECOMENDACIONES .....	80
	ANEXOS.....	106

## LISTADO DE FIGURAS

Figura 1.1. Potencial de la BC del $\text{TiO}_2$ en la oscuridad e iluminado. ....	20
Figura 1.2. Posición de las BC y BV del $\text{TiO}_2$ , $\text{FeTiO}_3$ y $\text{MgTiO}_3$ . ....	20
Figura 2.1. Representación esquemática de la fractura del mineral. ....	23
Figura 2.2. Representación esquemática de un molino attritor de alta energía. ....	25
Figura 2.3. Acción de impacto y cizalla del molino attritor sobre las partículas. ....	25
Figura 2.4. Patrón de DRX del concentrado de arenas negras original. ....	31
Figura 2.5. SEM-EDS de un grano de concentrado de arenas negras. ....	32
Figura 2.6. Tamaño promedio de partícula obtenido con diversas condiciones de molienda para un tiempo de 2 h. ....	33
Figura 2.7. Tamaños D100, D90, D80, D70 y D50 de algunas condiciones de molienda. ....	35
Figura 2.8. Distribución de tamaño promedio para molienda durante 6 horas con esferas de 4,8 mm. ....	36
Figura 2.9. Comparación de los patrones de DRX del concentrado original sin moler y molido durante 1 y 3 horas. ....	37
Figura 3.1. Esquema de las reacciones de oxidación y reducción en la superficie de un semiconductor iluminado. ....	39
Figura 3.2. Diagrama de la posición de los niveles LUMO y HOMO en comparación con las B.C. y B.V. ....	41
Figura 3.3. Esquema de la modificación del ancho de banda mediante (a) la modificación de la banda de valencia, (b) la modificación la banda de conducción y (c) la modificación simultánea de las dos bandas del material. ....	42
Figura 3.4. Comparación de los patrones de DRX del concentrado de arenas negras sin moler y molido durante 1 y 2 horas con (a) 0,5; (b) 1 y (c) 3% de $\text{MgO}$ ....	48
Figura 3.5. Comparación de los patrones de DRX del concentrado de arenas negras sin moler y molido durante 1 y 2 horas con (a) 0,5; (b) 1 y (c) 3% de $\text{Mg}$ . ....	49
Figura 3.6. Energía libre de Gibbs de las reacciones de sustitución de Fe por Mg propuestas. ....	53

Figura 3.7. Patrones de DRX del concentrado original y molido con diferentes condiciones empleando (a) MgO y (b) Mg como precursores de magnesio. ....	53
Figura 3.8. Espectro Raman del concentrado original. ....	54
Figura 3.9. Comparación del espectro Raman del concentrado original y molido durante 2 horas. ....	55
Figura 3.10. Comparación de los espectros Raman del concentrado original, la muestra M-120-MgO-1 y de MgO puro. ....	56
Figura 3.11. Comparación de los espectros Raman del concentrado original, la muestra M-120-Mg-1 y de Mg puro. ....	57
Figura 3.12. Comparación de los espectros de UV-Vis DRS del concentrado original con (a) el concentrado molido, (b) el concentrado molido en presencia de MgO, (c) el concentrado molido en presencia de Mg y (d) el concentrado molido con diferentes condiciones de molienda. ....	58
Figura 3.13. Micrografías de (a) el concentrado original E-MH-MS, (b) M-120, (c) M-120-MgO-1 y (d) M-120-Mg-1. ....	59
Figura 3.14. Micrografías de las muestras (a) M800-120-MgO-1 y (b) M100-120-MgO-1. ....	60
Figura 3.15. Análisis EDS de un grano del concentrado original. ....	61
Figura 3.16. Análisis EDS de una zona del concentrado original. ....	61
Figura 3.17. Análisis EDS de un grano de la muestra M-120-MgO-1. ....	62
Figura 3.18. Análisis EDS de un grano de la muestra M-120-Mg-1. ....	63
Figura 3.19. Micrografías con detector de electrones secundarios y electrones retrodispersados de una sección de la muestra M100-120-MgO-1. ....	64
Figura 4.1. Sistema de reacción empleado para la producción fotocatalítica de hidrógeno. ....	70
Figura 4.2. Comparación de la producción fotocatalítica de hidrógeno con el concentrado original, el concentrado molido con y sin presencia de precursor de magnesio. ....	71
Figura 4.3. Efecto del tiempo de molienda en la producción fotocatalítica de hidrógeno. ....	72

Figura 4.4. Efecto del porcentaje de MgO alimentado durante la molienda en la producción fotocatalítica de hidrógeno. ....	73
Figura 4.5. Efecto del porcentaje de Mg alimentado durante la molienda en la producción fotocatalítica de hidrógeno. ....	74
Figura 4.6. Efecto de las condiciones de molienda en la producción fotocatalítica de hidrógeno. ....	75
Figura A.1. Descripción general de las etapas para la síntesis y caracterización de ilmenita por el método sol-gel. ....	108
Figura A.2. Ruta de síntesis en ausencia de agente reductor. ....	109
Figura A.3. Rutas de síntesis empleando (a) hidracina y (b) clorhidrato de hidroxilamina como agente reductor. ....	110
Figura A.4. Comparación de los patrones XRD de las muestras preparadas por la ruta EB-NA variando: I. Temperatura de calcinación (Tc), II. Temperatura de síntesis (Ts), III. Tipo de vertido (V), IV. Relación molar Fe/Ti (RM). ....	111
Figura A.5. Micrográficas de la muestra sintetizada por la ruta de EB-NA con Tc: 800°C a escala de (a) 400 y (b) 10 µm. ....	113
Figura A.6. Micrográficas de las muestras preparadas mediante las rutas (a) EB-NA con Tc: 800°C a escala de 1 µm, (b) [NA-Hd]-EB a escala de 500 nm. ....	113
Figura A.7. Comparación de las eficiencias de degradación de CN <sup>-</sup> bajo radiación UV empleando los catalizadores en concentraciones de 1 mg/mL. TiO <sub>2</sub> (Anatasa), ruta EB NA I. RM: 1, V: por goteo, Ts: 25°C, Ac: O <sub>2</sub> variando: Tc: (a) 500°C, (b) 600°C, (c) 700°C, (d) 800°C, Ac: O <sub>2</sub> variando: (f) V: rápido, IV. V: por goteo, Ts: 25°C, Tc: 800°C, Ac: O <sub>2</sub> variando: (g) RM: 2, (h) ruta [EB-HxE]-NA RM: 1, V: por goteo, Ts: 60°C, Tc: 800°C, Ac: O <sub>2</sub> , (i) ruta EB-[NEHxA] RM: 1, V: por goteo, Ts: 60°C, Tc: 800°C, Ac: O <sub>2</sub> , (j) ruta [NA-Hd-EB] RM: 1, V: por goteo, Ts: 60°C, Tc: 800°C, Ac: N <sub>2</sub> . ....	114
Figura A. 8. Comparación de las eficiencias de degradación de CN <sup>-</sup> bajo radiación visible empleando los catalizadores en concentraciones de 1 mg/mL. TiO <sub>2</sub> (Anatasa), ruta EB NA I. RM: 1, V: por goteo, Ts: 25°C, Ac: O <sub>2</sub> variando: Tc: (a)	

500°C, (b) 600°C, (c) 700°C, (d) 800, II. RM: 1, V: por goteo, Tc: 800°C, Ac: O<sub>2</sub> variando: (e) Ts: 60°C, III. RM: 1, Ts: 25°C, Tc: 800°C, Ac: O<sub>2</sub> variando: (f) V: rápido, IV. V: por goteo, Ts: 25°C, Tc: 800°C, Ac: O<sub>2</sub> variando: (g) RM: 2, (h) ruta [EB HxE]-NA RM: 1, V: por goteo, Ts: 60°C, Tc: 800°C, Ac: O<sub>2</sub>, (i) ruta EB [NEHxA] RM: 1, V: por goteo, Ts: 60°C, Tc: 800°C, Ac: O<sub>2</sub>, (j) ruta [NA Hd EB] RM: 1, V: por goteo, Ts: 60°C, Tc: 800°C, Ac: N<sub>2</sub>. ..... 115

Figura B.1. Histograma del tamaño de partícula medido por DLS para la muestra M-120. .... 119

Figura B.2. Tamaños promedio para muestras molidas con disminución progresiva del tamaño de los cuerpos moledores. .... 120

Figura B.3. Histograma del tamaño de partícula medido por DLS para las muestras finales de las series de molienda (a) 4,8 - 4 - 3 mm y (b) 4,8 - 3 mm. .... 121

Figura C.1. Comparación de los patrones de DRX del concentrado original y su mezcla física con los precursores de magnesio. .... 123

## LISTADO DE TABLAS

Tabla 2.1. Parámetros y variables evaluadas durante el proceso de HEBM. ....	29
Tabla 2.2. Fracción másica de las fases presentes en el mineral.....	32
Tabla 3.1. Parámetros y variables evaluadas en el proceso de molienda de alta energía.....	44
Tabla 3.2. Porcentaje de las fases $\text{FeTiO}_3$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3$ y $\text{TiO}_2$ presente en las muestras. ....	51
Tabla 3.3. Área superficial, tamaño promedio de poro y volumen total de poros de las muestras.....	64
Tabla A.1. Reactivos empleados en la síntesis de ilmenita por el método sol-gel. ....	109
Tabla A.2. Identificación de las fases presentes en el material sintético, variando la temperatura de calcinación, la temperatura de síntesis, el tipo de vertido, y la relación molar Fe/Ti (RM). ....	111

## LISTADO DE ANEXOS

ANEXO A SÍNTESIS DE ILMENITA POR EL MÉTODO SOL GEL .....	107
ANEXO B PRUEBAS DE MOLIENDA CON DISMINUCIÓN PROGRESIVA DEL DIÁMETRO DE LOS CUERPOS MOLEDORES .....	119
ANEXO C MEZCLA FÍSICA DEL CONCENTRADO ORIGINAL CON LOS PRECURSORES DE MAGNESIO SIN HEBM.....	123

## RESUMEN

**TITULO:** MODIFICACIÓN CON Mg DE CONCENTRADOS DE FeTiO<sub>3</sub> PARA APLICACIONES FOTOCATALÍTICAS\*

**AUTOR:** DIANA MARCELA CAÑAS MARTÍNEZ\*\*

**PALABRAS CLAVE:** Ilmenita; Mg; Molienda de alta energía; Fotocatálisis; Producción de hidrógeno.

Arenas negras ricas en ilmenita de un depósito de Barbacoas (Nariño) se modificaron por molienda de alta energía-HEBM para obtener un fotocatalizador de bajo costo y alta disponibilidad para producción de hidrógeno. Los concentrados fueron obtenidos por concentración gravimétrica seguida de separación magnética en seco y electromagnética en húmedo. Las condiciones de HEBM que permiten alcanzar mayor disminución del tamaño de partícula se determinaron evaluando el efecto del tiempo (1-6h), velocidad (400 y 600 rpm) relación cuerpos moledores/polvo-BPR (50:1 y 100:1) y tamaño de cuerpos moledores (3, 4 y 4,8mm). Mayores BPR, velocidad y tamaño de esferas lograron un tamaño mínimo de 278nm en 2h. Para modificar los concentrados, Mg metálico y MgO fueron usados como precursores de magnesio añadidos durante HEBM en concentraciones 0,5; 1 y 3%p/p. Se observó una ligera reducción en la intensidad de picos DRX, que evidencia amorfización. No ocurrieron desplazamientos en los picos debido al dopaje, atribuido a la pequeña cantidad de Mg incorporada y la similitud de radios iónicos de Fe<sup>2+</sup> y Mg<sup>2+</sup>. Se propuso un mecanismo de dopaje encontrando que la producción de hematita por sustitución es termodinámicamente factible. Los resultados DRX, espectroscopía Raman y SEM mostraron que el dopaje de FeTiO<sub>3</sub> es más efectivo usando MgO como precursor, a pesar de que la reacción con Mg metálico es termodinámicamente más favorable, debido a que el MgO en polvo es más fácil de fracturar que limadura de Mg. Ni la morfología ni el comportamiento óptico (evaluados por SEM y UV-Vis DRS) cambiaron con HEBM y adición de Mg en la estructura. La producción de H<sub>2</sub> bajo radiación UV mejoró con la incorporación de Mg, alcanzando una máxima producción con la muestra molida durante 2h con 1%p/p de MgO. Bajo luz visible, las muestras no presentaron actividad, debido a pérdidas energéticas por procesos térmicos.

---

\* Trabajo de Investigación de Maestría

\*\* Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Dr. Julio Andrés Pedraza Avella. Co-Director: Dr. Milton Manrique Gallardo.

## ABSTRACT

**TITLE:** Mg MODIFICATION OF FeTiO<sub>3</sub> CONCENTRATES FOR PHOTOCATALYTIC APPLICATIONS\*

**AUTHOR:** DIANA MARCELA CAÑAS MARTÍNEZ\*\*

**KEYWORDS:** Ilmenite; Mg; High energy ball milling; Photocatalysis; Hydrogen production.

Ilmenite-rich black sands from an alluvial deposit of Barbacoas (Nariño, Colombia) was modified by High Energy Ball Milling-HEBM to obtain low cost and highly available photocatalyst for hydrogen production. Concentrates were obtained by gravimetric concentration followed by dry magnetic and wet electromagnetic separation. HEBM conditions that achieved greater diminishing in the particle size were determined by evaluating the effect of time (1-6h), milling speed (400 and 600 rpm), ball to powder ratio-BPR (50:1 and 100:1) and size of grinding medium (3, 4 and 4.8mm). Greater BPR, speed and size of grinding medium accomplished a minimum size of 278nm at 2h. To modify the concentrates, metallic Mg and MgO were used as magnesium precursors fed to HEBM process at 0.5, 1 and 3wt.%. A slight decreasing of the XRD peaks intensity was observed which evidence amorphization. There was not displacement of the peaks due to the doping with Mg, given the small amount of Mg and the similarity of ionic radius of Fe<sup>2+</sup> and Mg<sup>2+</sup>. A doping mechanism was proposed, showing the production of hematite by the substitution reaction was thermodynamically feasible. XRD, Raman Spectroscopy and SEM results showed that doping FeTiO<sub>3</sub> is more effective using MgO as precursor, although reaction with metallic Mg is thermodynamically more probable. This is attributed to the physical properties of the precursors, given that powder MgO is more easily fractured than metallic Mg filing. Neither, the morphology nor the optical behavior (evaluated by SEM and UV-Vis DRS), changed with HEBM processing and the adding of Mg into the structure. H<sub>2</sub> production under UV irradiation was improved with the incorporation of Mg in FeTiO<sub>3</sub>, achieving a maximum production using the sample milled for 2h with 1wt.% of MgO. Under visible light, the samples showed negligible activity, probably due to loss of energy by thermic phenomena.

---

\* Masters Thesis

\*\* Faculty of Physicochemical Engineerings. School of Chemical Engineering. Director: Ph.D. Julio Andrés Pedraza Avella. Co-Director: Ph.D. Milton Manrique Gallardo.

# 1. INTRODUCCIÓN

El incremento en la demanda energética debido al actual estilo de vida de la población ha hecho necesaria la búsqueda de nuevas fuentes sostenibles de energía, dentro de las que se encuentra el hidrógeno. Una de las alternativas en etapa de investigación y desarrollo planteada para su producción es la fotocatalisis heterogénea, [1]–[4], sin embargo, para la implementación práctica de esta técnica se requiere disponer de un fotocatalizador activo bajo luz visible.

Desde que, en 1972, se reportó su uso como electrodo en la ruptura fotoelectroquímica de la molécula de agua [5], el  $\text{TiO}_2$  ha sido el fotocatalizador más ampliamente estudiado y aplicado en procesos fotoactivados gracias a su amplia aplicabilidad, estabilidad, bajo costo, disponibilidad, entre otros [4], [6]–[8]. Sin embargo, uno de los grandes retos que presenta para lograr su completo aprovechamiento es que su activación está limitada a fotones de radiación ultravioleta (UV), haciendo que únicamente 3-5% de la emisión solar pueda ser aprovechada [4], [9]–[12]. Para que un fotocatalizador (semiconductor) pueda ser activado, la radiación incidente debe poseer una energía igual o superior a la separación entre las bandas del mismo, también conocida como ancho de banda o brecha energética [9], [13]–[16]. El ancho de banda del  $\text{TiO}_2$  es de  $\sim 3,2$  eV [9], [17], [18], por lo que únicamente es activo bajo la incidencia de fotones con longitudes de onda en el rango UV del espectro electromagnético.

Para expandir la actividad del  $\text{TiO}_2$  a la región visible se han empleado satisfactoriamente, entre otras, técnicas como su dopaje con impurezas no metálicas (N, C, S, P y B) o con impurezas metálicas (Fe, Ag, V, Au y Pt) [10], [13], [17], [19]–[22], su sensibilización mediante la adición de colorantes o puntos cuánticos en la superficie [9], [17] y su combinación con semiconductores de ancho de banda menor como (CdS, SeCd,  $\text{BiS}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{FeTiO}_3$ ) [10], [13], [17], [23]. Asimismo, se han propuesto una gran cantidad de semiconductores alternativos con atractivas propiedades fotocatalíticas, entre los que se destacan materiales

sintéticos como ZnO y CdS [9], [11], [24]–[29], y naturales como SrTiO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y FeTiO<sub>3</sub> [25], [30], [31]. Cabe destacar que el dopaje con Fe ha demostrado ser una alternativa eficiente en la producción de fotocatalizadores activos bajo luz visible empleados en diversas aplicaciones, y que la inclusión de iones de hierro puede aumentar la fotoactividad del TiO<sub>2</sub> puro bajo radiación UV [10], [19]–[21], [23], [32]–[34]. En algunas investigaciones se encontró además que la formación de FeTiO<sub>3</sub> incrementa la efectividad del proceso fotocatalítico [19], [34]–[36].

El FeTiO<sub>3</sub>, conocido como ilmenita, es uno de los minerales más abundantes de la corteza terrestre [37]–[41], presente en depósitos aluviales de arenas negras y en rocas metamórficas y plutónicas, frecuentemente usado como materia prima para la obtención de TiO<sub>2</sub> [41]–[44]. Debido a las propiedades ópticas, magnéticas y dieléctricas de la ilmenita, sobre los últimos años ha incrementado el interés en su aplicación en diversos campos, dentro de los que se destacan la superconducción, optoelectrónica, espintrónica, dispositivos electromagnéticos, circuitos integrados, sensores de gas, celdas solares, adsorción de metales pesados, catálisis química y fotocatalisis [37], [45]–[49], destacándose su eficiencia en este último campo debido a su contenido natural de Fe y TiO<sub>2</sub>, así como su ancho de banda ( $E_g=2,58-2,9$  eV) [30], [37], [38], [46]–[50], debido al cual se espera que la ilmenita nanométrica presente fotoactividad bajo luz visible.

Diversos autores han destacado el uso de ilmenita sintética [37], [38], [43], [46]–[48], [51] y natural [45], [50], [52]–[55] en aplicaciones fotocatalíticas o campos afines y estudios preliminares han demostrado el potencial de la ilmenita mineral en la oxidación y reducción fotocatalítica de una molécula modelo bajo radiación UV [56]. Ahora bien, para que la producción fotocatalítica de hidrógeno pueda llevarse a cabo, el potencial de la Banda de Conducción (BC) del semiconductor debe ser más negativo que el potencial de reducción del agua. En el caso del TiO<sub>2</sub> puro, esto se satisface ligeramente en la oscuridad, sin embargo, una vez iluminado se produce un desplazamiento de las bandas, impidiendo la producción de hidrógeno (Figura 1.1) [30], [57]. Cabe señalar que el potencial de la BC del FeTiO<sub>3</sub> es más

negativo que el de la BC del  $\text{TiO}_2$ , por lo que su uso podría implicar un aumento en la producción de hidrógeno.

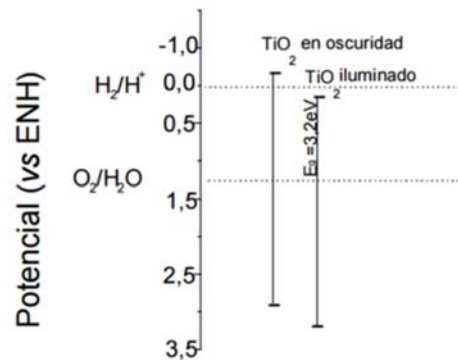


Figura 1.1. Potencial de la BC del  $\text{TiO}_2$  en la oscuridad e iluminado. Adaptado de Rodríguez et. al. (2005) [57].

Finalmente, se ha encontrado que el potencial de la BC de otro mineral denominado geikielita ( $\text{MgTiO}_3$ ) es incluso más negativo que el de  $\text{FeTiO}_3$  (Figura 1.2) [58].

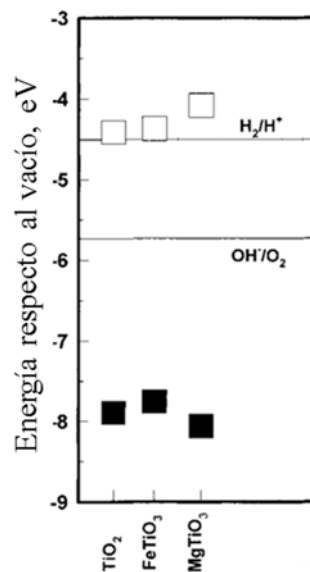


Figura 1.2. Posición de las BC y BV del  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{FeTiO}_3$  y  $\text{MgTiO}_3$ . Adaptado de Xu et. al. (2000) [58].

Teniendo en cuenta lo anterior, se plantea la posibilidad de incluir Mg como impureza metálica en la estructura cristalina de la ilmenita natural  $\text{FeTiO}_3$  mediante molienda de alta energía, un método que permite la obtención de materiales

avanzados a condiciones ambientales, a partir de la mezcla de sus precursores en estado sólido sin tratamientos adicionales. Se espera que dicha modificación conduzca a la disminución del potencial de la BC del semiconductor logrando aumentar la producción de hidrógeno. Cabe destacar que, a la fecha, no se han encontrado reportes del estudio de materiales en el sistema  $(\text{Mg}_x\text{Fe}_{1-x})\text{TiO}_3$  en aplicaciones fotocatalíticas, aunque se tiene conocimiento de algunos trabajos relacionados con dicho material en otros campos. En 1998, Welham N. J. [59], [60] reportó la formación de un “titanato con cationes mixtos”  $(\text{Mg,Fe})\text{TiO}_3$  al evaluar la reducción mecanoquímica de ilmenita y rutilo empleando magnesio como agente reductor [59], resultado que había sido evidenciado también durante la síntesis por molienda de bolas de titanatos de metales alcalino-térreos (Mg, Ca, Sr y Ba) a partir de ilmenita [60]. En 1999, Linton J.A. *et. al.* [61], [62] estudiaron las transformaciones de fase experimentadas por el sistema  $\text{Fe}_x\text{Mg}_{1-x}\text{TiO}_3$  con  $x = 0; 0,2; 0,5; 0,8$  y 1 sintetizado en 1997 en condiciones de alta presión y temperatura. Por su parte, en 2014, Canaguier V. [63] estudió la síntesis de ilmenita rica en Mg (soluciones sólidas de  $\text{FeTiO}_3$  y  $\text{MgTiO}_3$ ) con el fin de establecer el efecto de dicha impureza en el proceso de reducción de la ilmenita. Estos trabajos soportan la factibilidad de obtención del material en cuestión y evidencian la necesidad de desarrollar estudios encaminados a la caracterización y, en especial, la aplicación del mismo.

En virtud de lo expuesto, en el presente trabajo se evaluó el efecto de la inclusión de MgO y Mg metálico durante el proceso de molienda de alta energía en el dopaje con Mg de la Ilmenita natural y se determinó el efecto de dicha modificación sobre las propiedades de las muestras y su actividad fotocatalítica en la producción de hidrógeno. Adicionalmente, se realizaron estudios preliminares encaminados a la síntesis de ilmenita por el método sol-gel (Anexo A) con el fin de contar con una referencia a futuro para la comparación de la actividad de la ilmenita natural y sintética.

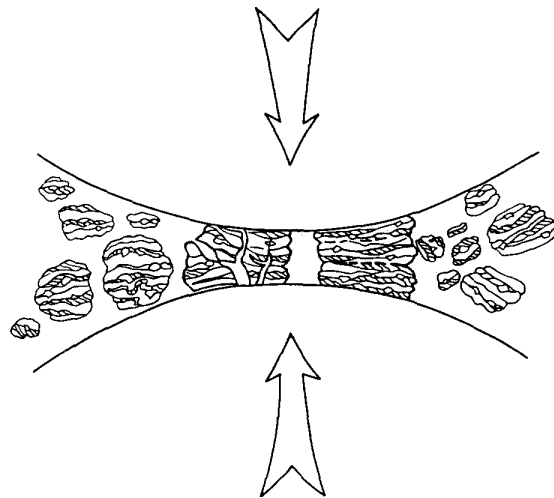
## **2. MOLIENDA DE ALTA ENERGÍA**

### **2.1. Marco Conceptual**

La constante búsqueda de mejoramiento de las propiedades de diversos materiales ha conducido al estudio e implementación de técnicas que permitan la obtención de nuevos materiales, así como el tratamiento y modificación de los ya existentes. La molienda de alta energía (HEBM - *High Energy Ball Milling*) es un proceso que permite la disminución del tamaño de las partículas de una muestra, logrando incrementos en su área superficial y su reactividad [64], [65]; la modificación de la microestructura o la estructura cristalina de un material [66]–[69]; la obtención de materiales avanzados o aleaciones metálicas a partir de la mezcla de polvos elementales u óxidos metálicos, [27], [66], [69], [70]; entre otras modificaciones en las propiedades de un material [67]. La molienda de alta energía suele ser denominada de diversas formas de acuerdo con el propósito de la misma, por ejemplo, en el ‘aleado mecánico’ se logra la aleación de metales a partir de polvos precursores, mientras que en la ‘molienda mecánica’ se alcanza la disminución del tamaño de partícula o de grano de polvos metálicos o intermetálicos; a su vez, en el ‘desordenado mecánico’ se producen materiales amorfos o con poco orden de largo alcance [66], [71]. En el presente documento se realizarán descripciones que competen la técnica en forma general refiriéndose a la misma como HEBM.

Si bien, para la fecha ya se contaba con equipos diseñados para el proceso de molienda mecánica [64], el interés y aplicación del aleado mecánico y las técnicas de HEBM se desarrolló desde que John Benjamin y colaboradores reportaran la producción de superaleaciones de níquel por este método para la International Nickel Company (INCO) en 1966 [66], [68], [72]. Desde entonces, esta técnica ha sido ampliamente utilizada para una gran variedad de aplicaciones, como la producción de aleaciones y materiales avanzados.

Durante la molienda de alta energía, la reducción del tamaño de las partículas se da gracias al impacto de los cuerpos moledores, que normalmente son pequeñas esferas de acero, carburos, cerámicos, vidrios, entre otros [64], [66], [73], los cuales atrapan material entre ellos y ocasionan la fractura de las partículas, como se muestra esquemáticamente en la Figura 2.1 [67], [74].



**Figura 2.1. Representación esquemática de la fractura del mineral. Tomado de Koch et. al. (1996) [74]**

Además del proceso de fractura, durante la molienda las partículas de un material son sometidas a fenómenos de unión o soldadura en frío [70], [75] debido a las fuerzas mecánicas y el esfuerzo aplicado sobre ellas [76] y es justamente la repetición constante de estos dos fenómenos, junto con el aumento de la reactividad de las partículas asociado a la creación de nueva superficie y el incremento en la concentración de defectos, lo que permite la formación de aleaciones con alta homogeneidad a partir de polvos precursores [71], [75], [76].

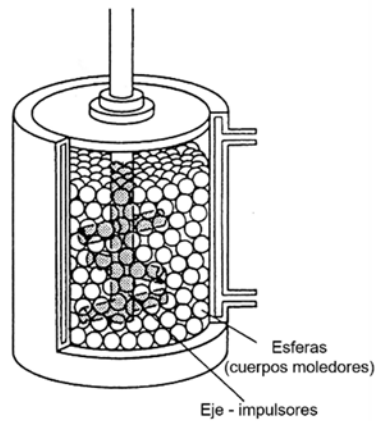
La implementación de técnicas de HEBM resulta llamativa debido a las ventajas que presentan, entre las que se encuentran i) su relativa facilidad y economía, ii) la posibilidad de obtener nanopartículas o partículas de nivel submicrométrico, iii) la capacidad de producción de aleaciones homogéneas partiendo de los precursores sólidos, iv) la posibilidad de alear o modificar estructuras con concentraciones mayores alcanzadas por los métodos convencionales e incluso la posibilidad de

mezclar sólidos no solubles entre sí, v) la carente necesidad de emplear reactivos costosos o montajes complejos [74], [76]–[79], entre otras.

Ahora bien, es importante mencionar las variables que pueden afectar la molienda, entre las que se tiene el tipo de molino empleado, el material del cuerpo del molino, la velocidad de molienda, el tiempo de procesamiento, el material y tamaño de los cuerpos moledores, la relación de peso entre los cuerpos moledores y el polvo, la atmósfera del proceso, el uso de agentes controladores del proceso y la naturaleza de los mismos, la temperatura, la dureza del material a tratar y el tamaño inicial de los polvos alimentados [66], [73], [75], algunas más influyentes que otras en las propiedades finales del material producido. No obstante, generalmente las variables del proceso dependen una de otra, por lo que es importante analizar la interacción de las mismas y determinar la combinación adecuada para la obtención de los resultados deseados [80]. La influencia de las variables que se tendrán en cuenta en el desarrollo del presente trabajo se describe a continuación.

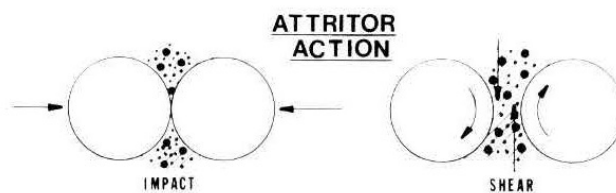
- *Tipo de molino:* Existen varios tipos de molinos empleados para HEBM que difieren en funcionamiento, capacidad y eficiencia [66], [75]. Los molinos vibratorios, molinos planetarios, molinos agitadores o SPEX y los molinos attritor son los más conocidos y usados [64], [66], [67]. En el desarrollo del presente trabajo se empleó un molino tipo attritor. El attritor, inventado por Andrew Szegvari en 1922, es uno de los molinos más eficientes para disminución de tamaño de partícula y aleado mecánico [64], [73]. Como se aprecia en la Figura 2.2, este tipo de molino consiste en un cilindro, que compone el cuerpo del molino, y un eje vertical con varios impulsores perpendiculares a éste que giran por acción de un motor e impulsan el movimiento de los cuerpos moledores [64], [66]. Los brazos horizontales, permiten el movimiento aleatorio de las esferas, incrementando los impactos con el material ya que inducen, no sólo impactos esfera-material-esfera, sino también al impacto esfera-material-pared e impacto esfera-material-eje-impulsores [64], [66], aumentando así la eficiencia de la molienda gracias a la acción combinada de los impactos y la cizalla provocada

por el giro de los cuerpos molidores en diferentes ejes de rotación (Figura 2.3) [73].



**Figura 2.2.** Representación esquemática de un molino attritor de alta energía. Adaptado de Suryanarayana (2001) [66].

Los molinos attritor pueden operar en discontinuo o en continuo, con recirculación, con sistemas de control de temperatura y el material a moler puede ser alimentado en húmedo o en seco [73]. El molino empleado en la presente investigación cuenta con un cuerpo de acero inoxidable, opera de modo discontinuo y no cuenta con chaqueta para control de temperatura.



**Figura 2.3.** Acción de impacto y cizalla del molino attritor sobre las partículas. Tomado de Szegvari et. al. (1999) [73].

- *Velocidad de molienda:* La velocidad de la molienda está ligada con la energía impuesta sobre el material a tratar, a mayor velocidad mayor energía, pero ésta no debe alcanzar un valor tan elevado que cause el movimiento ordenado de las

esferas en la pared del cuerpo del molino e impida que caigan e impacten el polvo. Adicionalmente, una mayor velocidad de molienda resulta en un mayor incremento de la temperatura del sistema, lo cual puede ser conveniente en procesos que requieran difusión de masa para promover la aleación del material o contraproducente cuando no se desea una transformación del sólido [64], [66], [67], [75].

- *Tiempo de molienda:* El tiempo de molienda es la variable más importante en el proceso de HEBM. El tiempo adecuado es aquel en el que se alcanza el equilibrio entre los fenómenos de fractura y soldadura en frío, sin embargo, éste depende de otras variables del proceso como el tipo de molino, la velocidad de molienda, la relación de peso entre los cuerpos moledores y el polvo, entre otras. Es importante tener en cuenta que tiempos extendidos de molienda conducen a la formación de nuevas fases (posiblemente indeseadas) y a la contaminación del material [64], [66], [67].
- *Cuerpos moledores:* Los dos aspectos más importantes a considerar en cuanto a los cuerpos moledores empleados son el material y tamaño de los mismos. En cuanto al material, se buscan esferas suficientemente densas como para provocar impactos que logren la fractura del material y que, preferiblemente, no conduzcan a la contaminación del polvo a tratar. Con respecto al tamaño, éste tiene influencia en las propiedades finales del producto y la eficiencia de la molienda. En términos generales, esferas más grandes imparten mayor energía sobre las partículas del material disminuyendo los tiempos requeridos y pueden ayudar a prevenir la formación de fases amorfas. En algunos casos, la combinación de esferas de distintos tamaños puede aumentar la energía de los impactos [64], [66], [67].
- *Relación de peso cuerpos moledores-polvo (BPR – Ball to Powder Ratio):* La relación de las esferas molidoras con la carga alimentada, expresada en términos de masa, es otra de las variables más influyentes en la eficiencia y el tiempo del proceso de molienda, así como las propiedades finales del material,

debido a que al aumentar el número de esferas se aumenta la cantidad de colisiones que permiten la fractura y soldadura de las partículas de material. Se ha reportado el uso de BPR desde 1:1 hasta 220:1. Dicha relación depende en gran medida del molino empleado; para molinos attritor, por ejemplo, se pueden tener BPR de 50:1 a 100:1 [66], [75].

- *Atmósfera del proceso:* La atmósfera a la cual se lleva a cabo el proceso de molienda tiene una gran influencia en la contaminación del material, por tal motivo, en algunos casos el polvo puede ser molido en atmósferas controladas, siendo común el uso de gases como nitrógeno, hidrógeno, argón y helio. No obstante, en algunos casos se ha reportado la formación de nitruros o hidruros en presencia de nitrógeno e hidrógeno, respectivamente, así como la formación de óxidos en atmósfera de aire. Además de la contaminación del material, la atmósfera del proceso puede influir en la estructura cristalina del producto obtenido. La atmósfera seleccionada dependerá del objetivo de la molienda y de la naturaleza del material a tratar [64], [66], [75], [81].
- *Agente controlador del proceso (PCA - Process Control Agent):* Teniendo en cuenta que la aleación de las partículas ocurre gracias al equilibrio entre los fenómenos de fractura y soldadura, en algunos casos resulta necesaria la inclusión de un agente que reduzca los efectos de la soldadura en frío y evite que las partículas se aglomeren entre sí o se adhieran a las esferas o las paredes del molino por causa de dicho fenómeno. Los PCA pueden ser sólidos (en forma de polvo), líquidos o gases y actúan disminuyendo la tensión superficial del material. Comúnmente son compuestos orgánicos, por lo que la contaminación del polvo a tratar es un aspecto a considerar en la inclusión de un agente a la molienda [66], [75], [79].

## 2.2. Metodología Experimental

**2.2.1. Obtención del concentrado rico en ilmenita:** Los concentrados de arenas negras evaluados en el presente trabajo fueron obtenidos a partir del tratamiento de un depósito de arenas negras del municipio de Barbacoas (Nariño), mediante el circuito de concentración establecido en colaboración con el trabajo desarrollado por el Joven Investigador de COLCIENCIAS, Jorge Alberto Albarracín Arias, y el trabajo de grado titulado “Concentración de Arenas Negras Provenientes de Barbacoas (Nariño) y Evaluación de su Procesamiento por Molienda de Alta Energía para la Obtención de Ilmenita de Tamaño Nanométrico” [82], [83]. La concentración de la ilmenita a partir de las arenas negras se llevó a cabo mediante una etapa inicial de concentración gravimétrica en una espiral concentradora tipo Reichert modelo SC LG7D en la que 100 kg de mineral fueron alimentados en forma de pulpa con 10% de sólidos, un caudal de 2 L/s durante 5 minutos de operación con recirculación y sin agua de lavado. Posteriormente se realizaron dos etapas de concentración magnética. La primera consistió en la concentración magnética en húmedo en un separador magnético de alta intensidad en húmedo (WHIMS - *Wet High Intensity Magnetic Separator*) ERIEZ Series L Modelo 4, al que el concentrado gravimétrico fue alimentado en forma de pulpa con 20% de sólidos a la matriz ferromagnética con un campo de 400 G. Los concentrados obtenidos de las etapas de concentración gravimétrica y magnética en húmedo fueron secados a 120°C. La segunda etapa fue la concentración magnética en seco en un separador magnético de baja intensidad en seco (DLIMS - *Dry Low Intensity Magnetic Separator*) WEDAG-Westfalia Dinnendal Groppe. El tamaño de grano de los concentrados de arenas negras obtenido se encuentra en el rango de 200-300  $\mu\text{m}$  [83], [84].

**2.2.2. Molienda de alta energía:** Los experimentos de molienda de alta energía se llevaron a cabo en un molino attritor de acero inoxidable fabricado por la empresa INAL de Bucaramanga (Santander), Colombia. El cuerpo del molino tiene una capacidad de 947,42  $\text{cm}^3$  (diámetro interno de 8,6 cm y altura de 16,31 cm). Las variables evaluadas fueron el tiempo de molienda ( $t$ ), el diámetro de los cuerpos

moledores ( $\phi$ ), la relación de peso entre los cuerpos moledores y el mineral (BPR - *Ball to Powder Ratio*) y la velocidad de molienda ( $\omega$ ). Con el fin de establecer las condiciones que permiten alcanzar el mínimo tamaño de partícula, en esta sección, el tamaño promedio de las partículas y las fases cristalinas de la muestra fueron los dos únicos aspectos de salida analizados en el proceso de HEBM. Los valores establecidos para las variables evaluadas y los parámetros empleados se muestran en la Tabla 2.1.

**Tabla 2.1. Parámetros y variables evaluadas durante el proceso de HEBM.**

<b>Parámetro/Variable</b>	<b>Valor establecido</b>					
Temperatura <sup>1</sup>	~25°C (Ambiente, sin control externo)					
Porcentaje de llenado molino <sup>2</sup>	20 vol.% de la capacidad del cuerpo					
Atmósfera de molienda	Atmósfera de O <sub>2</sub>					
Agente controlador	Ninguno					
Tiempo ( $t$ )	1 h	2 h	3h	4 h	5 h	6 h
Diámetro de los cuerpos moledores ( $\phi$ )	3 mm		4 mm		4,8 mm	
Relación de peso BPR <sup>3</sup>	50:1			100:1		
Velocidad de molienda ( $\omega$ )	400 rpm			600 rpm		

**2.2.3. Caracterización del material:** La identificación de las fases cristalinas presentes en las muestras se realizó mediante el análisis de los patrones de Difracción de rayos X (XRD - *X-ray Diffraction*) tomados en un difractómetro de polvos Bruker D8 Advance con geometría DaVinci, operado con un voltaje de 40 kV y una corriente de 40 mA y usando radiación CuK $\alpha$  en un rango  $2\theta$  de 3,5 a 70°. El análisis cualitativo de los patrones DRX se realizó en el programa Diffrac EVA. Para la cuantificación de las fases cristalinas y la estimación de la fracción amorfa de las

<sup>1</sup> El molino utilizado en el presente trabajo no cuenta con sistema de control de temperatura.

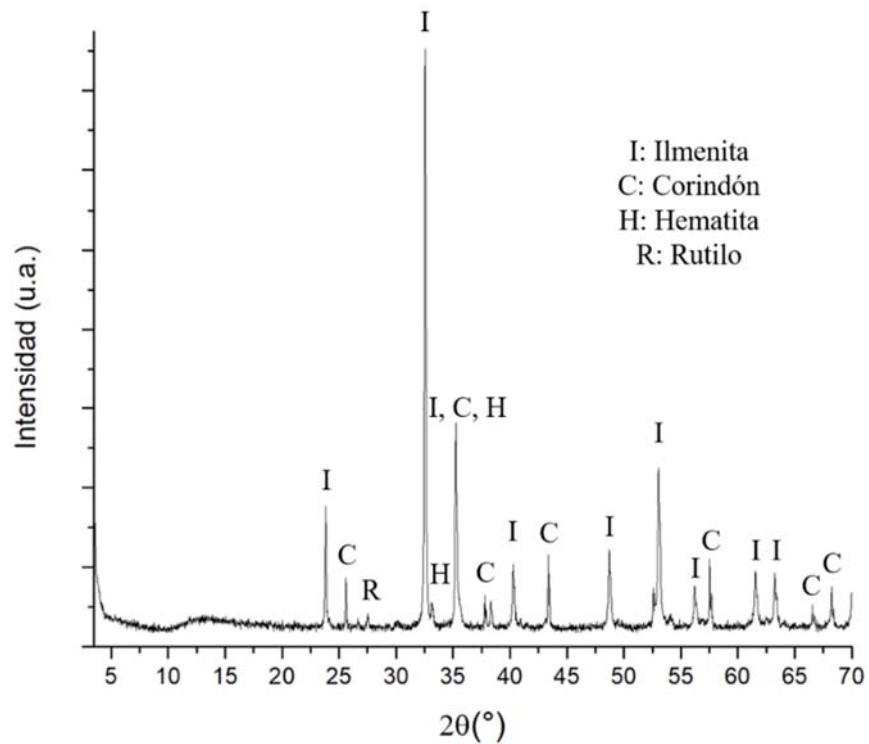
<sup>2</sup> Establecido mediante pruebas preliminares con base en la capacidad del motor con todos los tamaños de bolas utilizados.

<sup>3</sup> Establecidas de acuerdo a lo reportado en la literatura [66].

muestras, durante la toma de datos se añadió una cantidad conocida de óxido de aluminio (corindón) en fase  $\alpha$ , como estándar interno. El análisis cuantitativo se realizó mediante refinamiento Rietveld usando el programa Profex versión 3.11.1. Para la estimación del tamaño de partícula promedio se realizaron mediciones por Dispersión Dinámica de Luz (DLS - *Dynamic Light Scattering*) en un analizador Malvern Zetasizer Nano ZS90 empleando agua destilada como dispersante. Las muestras fueron suspendidas con una concentración de 1,5 mg/mL y mantenidas en ultrasonido antes de la medición para asegurar la dispersión de las partículas. En algunas de las muestras, las partículas excedían el tamaño máximo permitido por el equipo (5  $\mu\text{m}$ ), por lo que no fue posible realizar la medición por DLS; de forma que el diámetro promedio de éstas se determinó empleando el programa ImageJ y las micrografías obtenidas en un Microscopio óptico ZEISS AXIO Lab.A1 con una cámara AxioCam ERc 5s acoplada.

### **2.3. Resultados y análisis**

En la Figura 2.4 se presenta el patrón de DRX del concentrado de arenas negras obtenido del proceso de beneficio del depósito inicial, que fue empleado en todas las pruebas de HEBM y que será nombrado en adelante como “E-MH-MS” debido a los procesos de concentración a los que fue sometido: Espiral-Magnética en Húmedo-Magnética en Seco. Las fases identificadas corresponden a ilmenita (PDF 75-1208), hematita (PDF 89-0597) y, en menor proporción,  $\text{TiO}_2$  tipo rutilo (PDF 01-1292). Con el fin de realizar el análisis cuantitativo y determinar la cantidad de componentes amorfos presentes en la muestra, se añadió óxido de aluminio como estándar interno, cuyos picos característicos también pueden apreciarse en el patrón de DRX (PDF 42-1468).



**Figura 2.4. Patrón de DRX del concentrado de arenas negras original.**

Las fracciones de las fases cristalinas y de la porción amorfa fueron determinadas por refinamiento Rietveld del patrón anterior obteniendo los resultados mostrados en la Tabla 2.2, los cuales permiten corroborar la alta pureza de ilmenita en el concentrado empleado. Pese a los procesos de separación de los minerales contenidos en las arenas negras, la muestra continúa presentando una porción de fases amorfas cercana al 13%. Es posible que dichas fases amorfas estén relacionadas con la ilmenita debido a intercrecimientos granulares evidenciados en trabajos previos (Figura 2.5) [56].

Tabla 2.2. Fracción másica de las fases presentes en el mineral.

Fase	Con estándar interno (incluyendo fracción amorfa)	Sin estándar interno (fases cristalinas)
Ilmenita	0,7960 ± 0,0230	0,9068 ± 0,0042
Hematita	0,0635 ± 0,0331	0,0822 ± 0,0035
Rutilo	0,0103 ± 0,0170	0,0111 ± 0,0027
Amorfos	0,1310 ± 0,0250	--
Parámetros del refinamiento		
R <sub>wp</sub>	2,52%	2,88%
R <sub>exp</sub>	1,94%	2,26%
X <sup>2</sup>	1,30	1,27

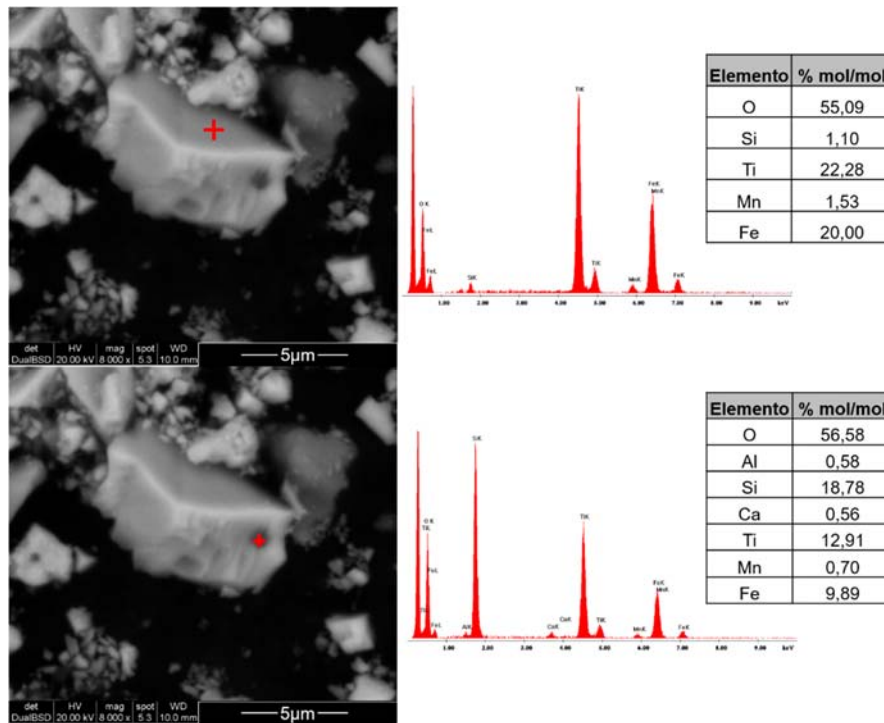
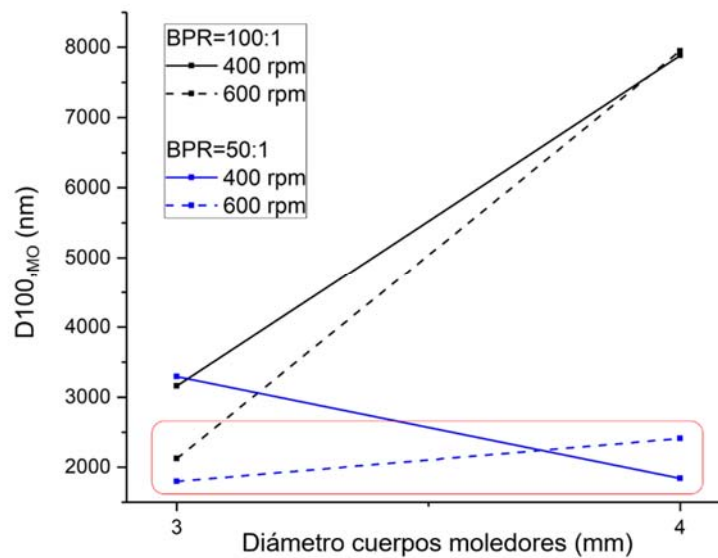


Figura 2.5. SEM-EDS de un grano de concentrado de arenas negras. Adaptado de Cañas-Martínez (2015) [56].

Inicialmente, la única variable de salida del proceso de HEBM analizada fue el tamaño de partícula, esto con el fin de determinar las condiciones con las que se logra la mayor disminución del mismo. Para establecer la velocidad, diámetro de cuerpos molidores y BPR se realizaron comparaciones iniciales con un tiempo fijo de 2 h.

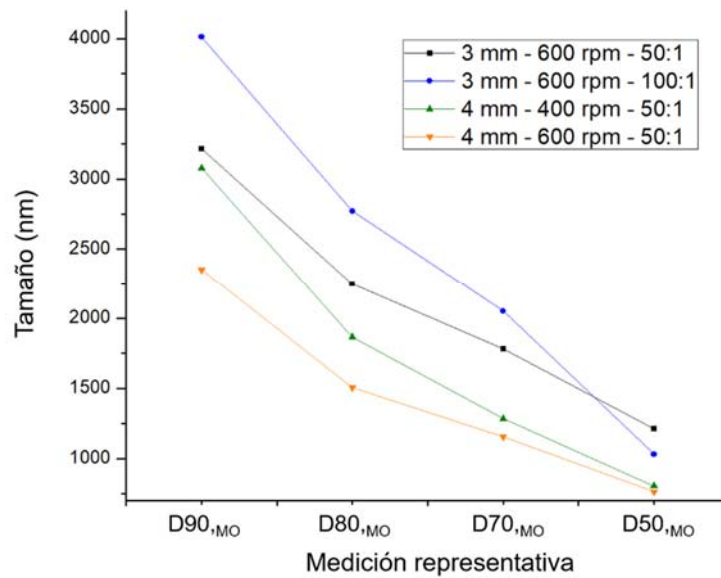


**Figura 2.6. Tamaño promedio de partícula obtenido con diversas condiciones de molienda para un tiempo de 2 h.**

En la Figura 2.6 se presenta el diámetro de partícula promedio medido por microscopía óptica ( $D_{100,MO}$ ) obtenido tras someter el concentrado a HEBM con diferentes condiciones. Como se puede observar en la imagen al emplear esferas de 4 mm la mejor BPR es 50:1 con las dos velocidades evaluadas. Por otra parte, aumentando la BPR a 100:1 el diámetro de las partículas aumenta significativamente y no se presentan diferencias marcadas con las velocidades evaluadas. Cuando se emplean esferas de 3 mm, el mínimo tamaño se logra con una BPR de 50:1 y velocidad de 600 rpm. No obstante, es importante aclarar que el promedio del tamaño de las partículas es afectado de manera importante por la

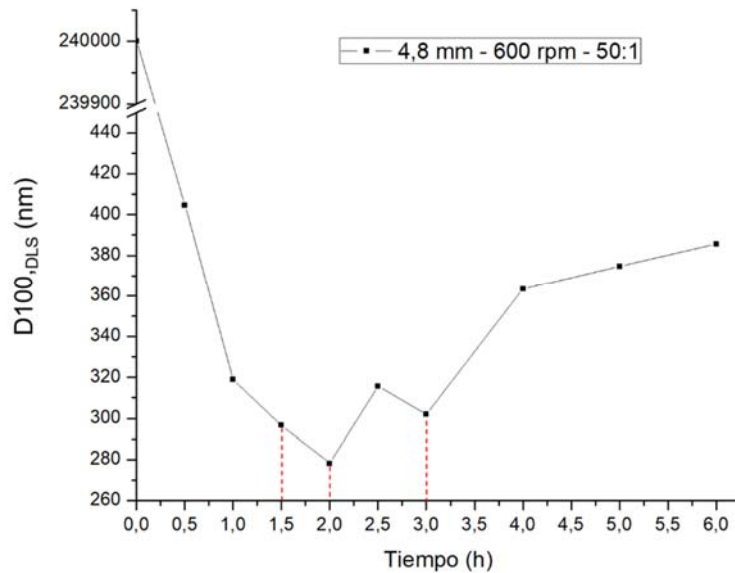
presencia de partículas demasiado grandes que no siguen la distribución general de éstas.

Teniendo en cuenta que durante la reacción fotocatalítica no es posible suspender la totalidad de las partículas en la solución de trabajo, puesto que aquellas de mayor tamaño se sedimentarán en el fondo del reactor y, por ende, no serán activas en la adsorción de especies y la conversión de las mismas, se realiza una comparación de los tamaños del 90, 80, 70 y 50% de las partículas más finas de las muestras. En la Figura 2.7 se puede observar una tendencia más clara en la evaluación de las condiciones de molienda. Dicha imagen presenta la comparación de los tamaños de partícula representativos medidos por microscopía óptica ( $D_{90,MO}$ ;  $D_{80,MO}$ ;  $D_{70,MO}$  y  $D_{50,MO}$ ) en los cuatro puntos de menor diámetro promedio resaltados en la imagen anterior, los cuales son: i)  $\phi = 3$  mm,  $\omega = 600$  rpm, BPR = 50:1, ii)  $\phi = 3$  mm,  $\omega = 600$  rpm, BPR = 100:1, iii)  $\phi = 4$  mm,  $\omega = 400$  rpm, BPR = 50:1 y iv)  $\phi = 4$  mm,  $\omega = 600$  rpm, BPR = 50:1. En la imagen se observa que mayores diámetros de cuerpos molidores permiten alcanzar un menor tamaño de partícula para las dos velocidades de molienda evaluadas. Asimismo, es posible confirmar que la BPR de 100:1 proporciona los mayores tamaños. Finalmente, al comparar las velocidades de molienda, se aprecia que operando a 600 rpm se logra una mayor disminución de las partículas.



**Figura 2.7. Tamaños D100, D90, D80, D70 y D50 de algunas condiciones de molienda.**

Teniendo en cuenta los resultados anteriores, dentro de las variables evaluadas se estableció la mayor velocidad (600 rpm) y la menor BPR (50:1) como las condiciones más adecuadas para lograr una mayor fractura del mineral. Con el fin de lograr una mayor disminución en el tamaño de las partículas se procedió a aumentar aún más el diámetro de los cuerpos moledores y el tiempo de molienda. La Figura 2.8 presenta la distribución del tamaño promedio medido por DLS (D100<sub>DLS</sub>) de una muestra molida durante 6 horas usando esferas de 4,8 mm. Es posible notar que con este tamaño de cuerpos moledores se logran menores diámetros promedio de partícula que los presentados anteriormente, alcanzando mínimos a las 1,5; 2 y 3 h de molienda: 296,6; 278,2; y 302,0 nm, respectivamente. Pasadas 3 horas de molienda, las partículas empiezan a aglomerarse, lo cual se evidencia con el incremento en el diámetro promedio de las mismas, fenómeno también observado por otros autores [65], [85]. A su vez, a partir de la tercera hora de molienda, debido al incremento de la energía superficial de las partículas empieza a apreciarse la descomposición del FeTiO<sub>3</sub> en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y TiO<sub>2</sub> por acción del oxígeno presente en la atmósfera de molienda.

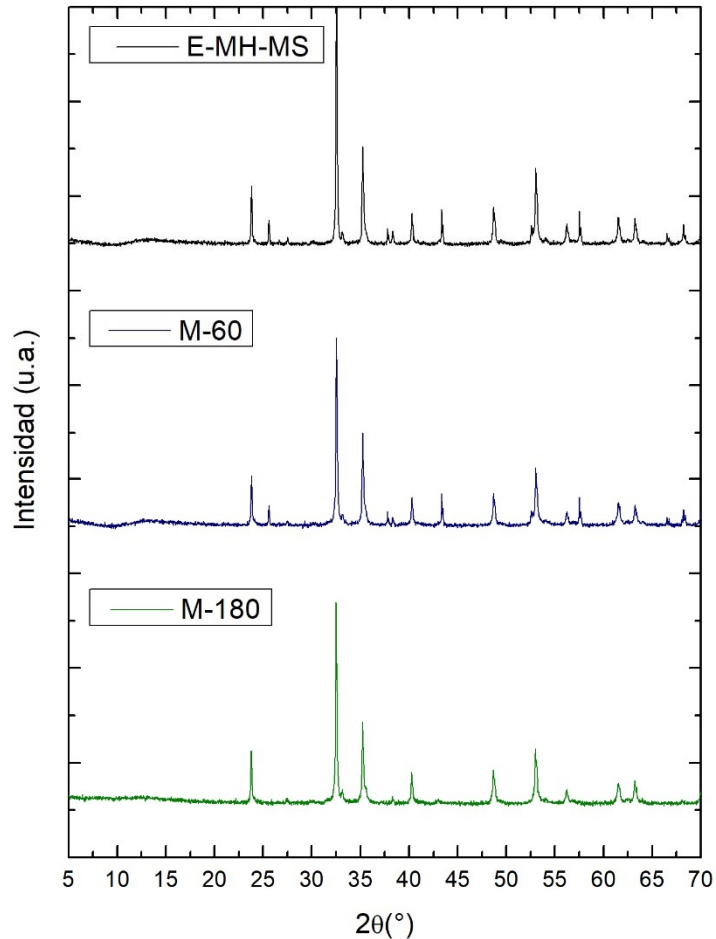


**Figura 2.8. Distribución de tamaño promedio para molienda durante 6 horas con esferas de 4,8 mm.**

Con base en lo expuesto anteriormente se establece que las mejores condiciones evaluadas para llevar a cabo el proceso de HEBM son:  $t = 2h$ ,  $\phi = 4,8\text{ mm}$ ,  $BPR = 50:1$ ,  $\omega = 600\text{ rpm}$ . Con excepción de la relación de peso entre los cuerpos molidores y el polvo, los resultados coinciden con lo reportado en la literatura: mayores diámetros de cuerpos molidores permiten una rápida reducción de las partículas dado que la masa que colisiona con el polvo provocando su fractura es mayor. Asimismo, mayores velocidades de molienda permiten que la colisión ocurra con una mayor energía (siempre y cuando la velocidad no sea tan alta que el movimiento de las esferas sea únicamente centrífugo) [66], [75].

Ahora bien, la Figura 2.9 presenta la comparación de los patrones de DRX del concentrado original y sometido a HEBM con las condiciones establecidas durante 1 y 3 horas. Es posible notar que incluso después de tres horas de molienda no se presentan modificaciones en las fases presentes y no se produce una amorfización drástica del mineral. Vale la pena mencionar que, si bien no hay modificaciones estructurales en el material causadas por la molienda sí se producen modificaciones superficiales, las cuales son evidenciadas por el cambio de color de las muestras,

que sugiere, como ya se mencionó, la interacción de la ilmenita con el oxígeno atmosférico.



**Figura 2.9. Comparación de los patrones de DRX del concentrado original sin moler y molido durante 1 y 3 horas.**

#### **2.4. Conclusiones**

- En el proceso de molienda de alta energía, mayores velocidades y cuerpos molidores de mayor diámetro favorecen el proceso de fractura del material. Asimismo, entre las BPR evaluadas, la menor de ellas permitió alcanzar la mayor disminución de tamaño de partícula.
- Los tamaños de partícula promedio bajo las condiciones de molienda evaluadas alcanzaron valores mínimos con 1,5; 2 y 3 horas de procesamiento. No obstante,

a partir de las 3 horas el mineral empieza a mostrar signos de descomposición de la ilmenita a los óxidos de hierro y titanio por separado, por lo que es recomendable un tiempo de molienda de 2 horas.

- No se evidenciaron cambios radicales en la estructura cristalina del mineral producidos por la molienda de alta energía ni se evidenció una amorfización significativa del mismo.

### 3. INCLUSIÓN DE PRECURSORES DE MAGNESIO AL PROCESO DE HEBM

#### 3.1. Marco Conceptual

La fotocatalisis heterogénea es una técnica de oxidación avanzada empleada en diversas aplicaciones que incluyen la descontaminación de corrientes de agua y aire, la generación de superficies con capacidad de auto-limpieza o auto-esterilización, la conversión de energía solar, la producción de hidrógeno, la inactivación de bacterias, tratamientos contra el cáncer, entre otros [11], [12], [22], [86]. Esta técnica se basa en la activación de un material semiconductor por la absorción de fotones de radiación ultravioleta (UV) o visible y la reacción de los portadores de carga con las especies adsorbidas, como se muestra en la Figura 3.1.

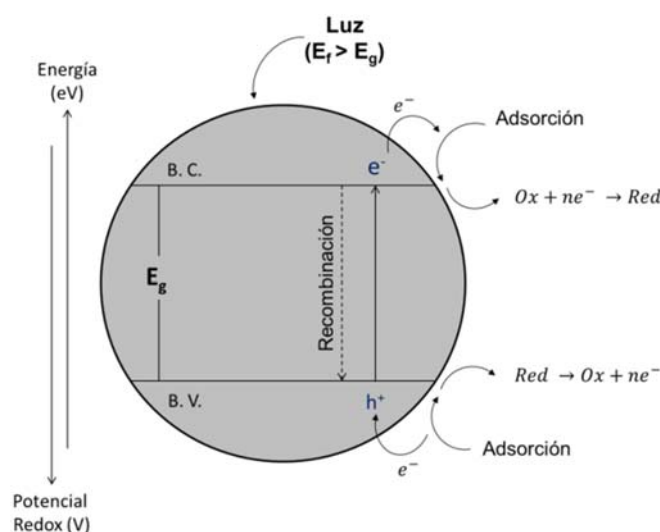
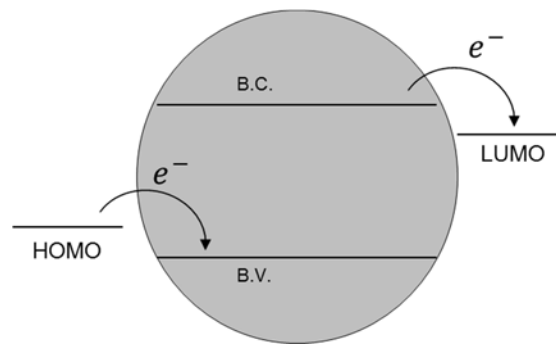


Figura 3.1. Esquema de las reacciones de oxidación y reducción en la superficie de un semiconductor iluminado. Adaptado de Herrmann et. al. (1999) [14].

En un material sólido, la brecha de energía o banda prohibida ( $E_g$ ) se define como la diferencia energética entre la parte más alta de la banda de valencia (BV) y la más baja de la banda de conducción (BC) del mismo. Cuando fotones con energía

mayor al ancho de banda prohibida inciden sobre el material, los electrones son excitados de la BV a la BC, generando pares electrón-hueco (huecos  $h^+$  en la BV y electrones excitados  $e^-$  en la BC), que son los portadores de carga en el proceso fotocatalítico. Las reacciones de oxidación y reducción ocurren en la superficie del catalizador, una vez éste ha sido activado. El consumo de los  $e^-$  por especies adsorbidas conduce a la reducción de éstas, mientras que el consumo de los  $h^+$  conduce a la oxidación. Cabe destacar que como en todo proceso catalítico, el semiconductor no se ve modificado en el proceso, lo que implica que las reacciones mencionadas no tienen lugar de manera independiente [4], [10], [14], [18], [30], [31], [87], [88].

Una de las condiciones limitantes para que ocurran las reacciones redox en la superficie del catalizador, tiene que ver con la posición de las bandas del mismo. De esta manera, para que la reducción pueda llevarse a cabo, es necesario que el orbital molecular desocupado más bajo (LUMO, *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) del adsorbato sea de menor energía que la banda de conducción  $E_{BC}$  del semiconductor. Así mismo, para que la oxidación pueda ocurrir, el orbital molecular ocupado más alto (HOMO, *Highest Occupied Molecular Orbital*) de la especie adsorbida debe ser de mayor energía que la banda de valencia  $E_{BV}$  del semiconductor. Debido a que los valores energéticos de LUMO y HOMO no son comúnmente reportados, una buena aproximación para determinar si la oxidación o la reducción de un compuesto son posibles, es comparar el potencial redox estándar del mismo con las posiciones energéticas de las bandas de valencia y de conducción del semiconductor empleado, como se muestra en la Figura 3.2 [30], [89].

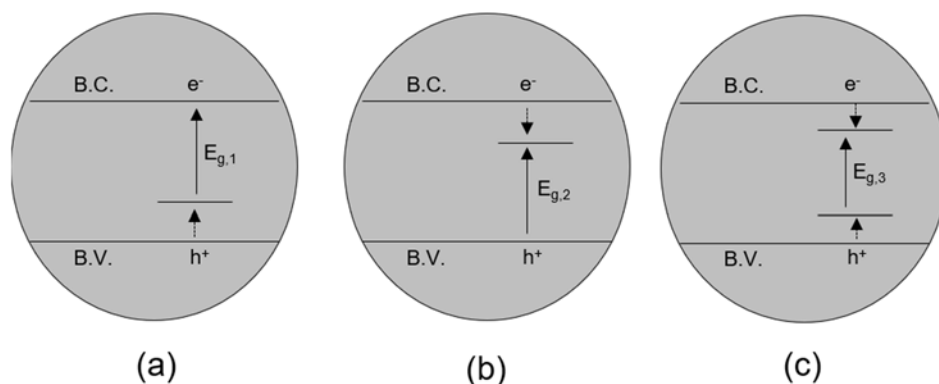


**Figura 3.2. Diagrama de la posición de los niveles LUMO y HOMO en comparación con las B.C. y B.V. Adaptado de Schoonen et. al. (1998) [30].**

Con el objetivo de llevar a gran escala todas las posibilidades que ofrecen los procesos fotocatalíticos, se hace necesario disponer de semiconductores altamente eficientes, estables, económicos y activados por acción de la radiación solar. Es por esto que la modificación de las bandas del semiconductor juega un rol determinante en la actividad del fotocatalizador en términos de la absorción de los fotones incidentes y su consecuente actividad bajo luz visible, la vida útil del par electrón-hueco y, como ya se ha explicado, el potencial redox de los electrones excitados y los huecos generados, es decir, la capacidad de reducción y oxidación de las moléculas de interés [17], [90]. Uno de los métodos más comunes para lograr semiconductores con anchos de banda específicos, es alear dos o más materiales con diferentes brechas energéticas [91], siendo el dopaje un proceso ampliamente empleado para dicho aleado [92] y por medio del cual se pueden modificar los límites de las bandas (el máximo de la BV y el mínimo de la BC) o introducir estados electrónicos entre éstas [17], [21], [90], [92].

Según sea el elemento con el cual se realice el dopaje del material, puede lograrse: i) la modificación de la banda de valencia (Figura 3.3 (a)), mediante la inclusión de elementos de transición  $3d$ , cationes con configuración  $d^{10}$  o  $d^{10}s^2$  o la sustitución del oxígeno por elementos más livianos como N, C, o B o no metales como S [17], [90], [93], ii) la modificación de la banda de conducción (Figura 3.3 (b)) empleando cationes del bloque p con configuración electrónica  $d^{10}$  o del bloque d con configuración electrónica  $d^0$  [17] o iii) el ajuste de las dos bandas (Figura 3.3 (c)) a

través de la preparación de soluciones sólidas que logren la modificación de las dos bandas simultáneamente [17].



**Figura 3.3. Esquema de la modificación del ancho de banda mediante (a) la modificación de la banda de valencia, (b) la modificación la banda de conducción y (c) la modificación simultánea de las dos bandas del material. Adaptado de Tong et. al. (2012) [17] y Zaleska (2008) [22].**

No obstante, es importante recordar que las posiciones de las bandas son determinantes en el desarrollo de las reacciones químicas en superficie. Para el caso de la producción fotocatalítica de hidrógeno a partir de  $H_2O$ , la banda de conducción debe estar situada en un nivel de mayor energía (o menor potencial) que el potencial redox de la reacción  $H^+/H_2$ , con la banda de valencia situada en un nivel de energía menor (mayor potencial) que la reacción de oxidación de agua  $O_2/H_2O$  [94].

Al analizar las posiciones de las BV y BC de la ilmenita (Figura 1.2) se establece que dicho material posee un gran potencial oxidante ( $E_{BV} > E_{H_2O/O_2} = 1,23 V$ ) y que además, ofrece la posibilidad de llevar a cabo la producción fotocatalítica de hidrógeno sobre su superficie, dado que el potencial de su BC es un poco más negativo que el potencial de la reacción  $H^+/H_2$  ( $E_{BC} = -0,29 V$  vs. NHE a pH=6 [30], [58]) [57]. Sin embargo, una vez activo el catalizador, la excitación de los electrones y la consecuente ocupación de los niveles LUMO del semiconductor conlleva a un desplazamiento de las bandas (Figura 1.1), posiblemente dificultando, e incluso impidiendo la producción de hidrógeno [57].

Teniendo en cuenta lo anterior, se presume que emplear la ingeniería de bandas para lograr la modificación de la BC de la ilmenita hacia potenciales más negativos (incremento del ancho de banda), logre aumentar la producción fotocatalítica de hidrógeno. Para ello, se planea emplear Mg como agente dopante en la ilmenita obteniendo un material en el sistema  $Mg_xFe_{1-x}TiO_3$ .

Una comparación inicial de las energías de las BC de los extremos ( $x=0$  y  $x=1$ ) del sistema propuesto, es decir, del  $FeTiO_3$  ( $E_{BC} = -4,29$  eV) y el  $MgTiO_3$  ( $E_{BC} = -3,75$ ), muestra que la BC del  $MgTiO_3$  está situada en una posición de mayor energía (menor potencial) que la BC del  $FeTiO_3$  (Figura 1.2) [58], con lo que se presume que la sustitución podría tener el efecto deseado en el ancho de banda del material. Estudios realizados empleando ZnO como fotocatalizador han encontrado que incorporar Mg en su estructura, conduce a un aumento en el ancho de banda del material [27], [95], conclusión que soporta el planteamiento formulado.

La inclusión de Mg en la estructura de la ilmenita se ve favorecida por diversos aspectos como el hecho de que los minerales extremos (ilmenita y geikielita –  $MgTiO_3$ ) presentan la misma estructura cristalina con parámetros de red similares, el Mg y el Fe tienen radios atómicos cercanos, además de que diversos autores han encontrado que existe solubilidad total entre el  $FeTiO_3$  y el  $MgTiO_3$  [61], [62], [96], [97].

Dependiendo su lugar de origen, es posible encontrar yacimientos de ilmenita natural con distintas impurezas como Mn, Mg, Ca, Cr, Si y V en su estructura cristalina [42], [98], [99]. En particular, la ilmenita encontrada en los depósitos de arenas negras de Barbacoas, Nariño empleada en el presente trabajo exhibe contenidos importantes de Mn [56], que responden a la cercanía del Mn y el Fe en la tabla periódica. Lo anterior permite inferir que es posible la sustitución del Fe en el  $FeTiO_3$  por átomos con características similares a éste, como lo es el Mg. Este planteamiento ha sido comprobado por diversos trabajos enfocados en la síntesis de materiales de tipo  $(Fe,Mg)TiO_3$  [59]–[63].

## 3.2. Metodología Experimental

**3.2.1. Inclusión de óxido de magnesio MgO:** Para la inclusión de MgO durante el proceso de HEBM se utilizó óxido de magnesio comercial de Laboratorios León S.A. El MgO fue alimentado con relación real de 0,5; 1 y 3 %p/p, de manera que el peso de MgO alimentado está dado por la Ecuación 3.1.

$$w_{MgO} = w_{Ilm} * x \quad \text{Ec. 3.1}$$

En donde  $w_{MgO}$  es el peso de MgO a alimentar para un peso de concentrado de arenas negras  $w_{Ilm}$  y un porcentaje de precursor de magnesio  $x$ .

Con base en los resultados presentados en el Capítulo 2, las condiciones de molienda empleadas para la inclusión de magnesio se presentan en la Tabla 3.1:

**Tabla 3.1. Parámetros y variables evaluadas en el proceso de molienda de alta energía.**

Parámetro/Variable	Valor establecido		
Temperatura	~25°C (Ambiente, sin control externo)		
Porcentaje de llenado molino	20 vol.% de la capacidad del cuerpo		
Atmósfera de molienda	Atmósfera de O <sub>2</sub>		
Agente controlador	Ninguno		
Tiempo ( $t$ )	1 h	2 h	3 h
Diámetro de los cuerpos moledores ( $\phi$ )	4,8 mm		
Relación de peso BPR	50:1		
Velocidad de molienda ( $\omega$ )	600 rpm		

Con el fin de evaluar el efecto de la BPR y la velocidad de molienda en la inclusión de Mg en la estructura cristalina, se realizaron dos pruebas adicionales con una velocidad de 800 rpm ( $\phi = 4,8 \text{ mm}$ ; BPR = 50:1;  $t = 2 \text{ h}$ ) y una BPR de 100:1 ( $\phi = 4,8 \text{ mm}$ ;  $\omega = 600 \text{ rpm}$ ;  $t = 2 \text{ h}$ ) con el porcentaje medio (1%) de precursor de magnesio.

**3.2.2. Inclusión de Mg metálico:** Para la inclusión de Mg metálico en el proceso de HEBM se empleó una cinta grado técnico de magnesio metal marca PanReac con 99,7% de pureza. Con el fin de asegurar la fractura del Mg por efecto de las colisiones en el cuerpo del molino, el Mg fue alimentado al proceso en forma de limadura, obtenida manualmente a partir de la cinta empleando una lima de acero inoxidable. El Mg fue introducido junto con los concentrados de ilmenita en relación nominal de 0,5; 1 y 3% en peso. Con fines comparativos, la cantidad de Mg alimentado corresponde a la cantidad molar que será alimentada con el MgO. De esta manera, el peso de Mg metálico está dado por la Ecuación 3.1.

$$w_{Mg} = \frac{w_{Ilm} * x}{PM_{MgO}} * PM_{Mg} \quad \text{Ec. 3.2}$$

En donde  $w_{Mg}$  es el peso de Mg a alimentar para un peso de concentrado de ilmenita  $w_{Ilm}$  y un porcentaje de precursor de magnesio  $x$ .  $PM_{MgO}$  y  $PM_{Mg}$  son los pesos moleculares del MgO y el Mg (40,3044 y 24,305 g/mol), respectivamente.

Las condiciones de molienda empleadas fueron las descritas en la Tabla 3.1, iguales a las empleadas con la adición de MgO.

La notación de los concentrados en el presente capítulo será:

- E-MH-MS: Concentrado rico en ilmenita sin modificar. Las siglas corresponden a los procesos de concentración realizados durante el beneficio de las arenas negras: Espiral-Magnético en Húmedo-Magnético en Seco.
- M-XX: Concentrado rico en ilmenita sometido a molienda de alta energía durante XX minutos. De tal manera, M-60 corresponde al concentrado de arenas negras molido durante 60 minutos
- M-XX-(MgO o Mg)-(0,5;1 ó 3): Concentrado sometido a molienda de alta energía con una concentración dada de precursor de magnesio. Así, “M-120-MgO-1” corresponde a una muestra de concentrado molida durante 120 minutos con 1 %p/p (real) de MgO mientras que “M-60-Mg-0,5” a una muestra de concentrado molida durante 60 minutos con 0,5 %p/p (equivalente) de Mg.

- Para el caso de las pruebas realizadas con condiciones diferentes de molienda se expresa en la notación de la misma si se empleó una velocidad de 800 rpm: M800-120-(MgO o Mg)-1, o bien una BPR de [100:1]: M100-120-(MgO o Mg)-1.

**3.2.3. Caracterización de los concentrados modificados:** La determinación de las fases cristalinas presentes en las muestras se realizó mediante el análisis de los patrones de Difracción de rayos X (XRD - *X-ray Diffraction*) tomados en un difractómetro de polvos Bruker D8 Advance con geometría DaVinci, operado con un voltaje de 40 kV y una corriente de 40 mA y usando radiación  $\text{CuK}\alpha$  en un rango  $2\theta$  de 3,5 a 70°. El análisis cualitativo de los patrones DRX se realizó en el programa DIFFRAC EVA V4.2.

Los datos de Espectroscopía Raman se tomaron empleando un microscopio Raman XploRA PLUS de Horiba Scientific empleando láseres con longitud de onda de 785, 638 y 532 nm.

Los datos de Espectroscopía UV-Vis de Reflectancia Difusa (UV-Vis DRS - *UV-Vis Diffuse Reflectance Spectroscopy*) fueron tomados en un espectrofotómetro UV-Vis Varian Cary 100Scan equipado con esfera de integración y empleando BaS como referencia.

La morfología de los concentrados se analizó a través de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM - *Scanning Electron Microscopy*) empleando un microscopio electrónico de barrido de alta resolución FEI Quanta 200 con detector de electrones retrodispersados operando a 20 kV y bajo vacío. Se realizaron análisis elementales puntuales mediante Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS - *Energy Dispersive Spectroscopy*).

El área superficial de las muestras fue determinada usando los datos Brunauer-Emmet-Teller (BET) mediante Fisisorción de nitrógeno tomados en un analizador de adsorción de gas Quantachrome Nova 4200e a la temperatura de nitrógeno líquido.

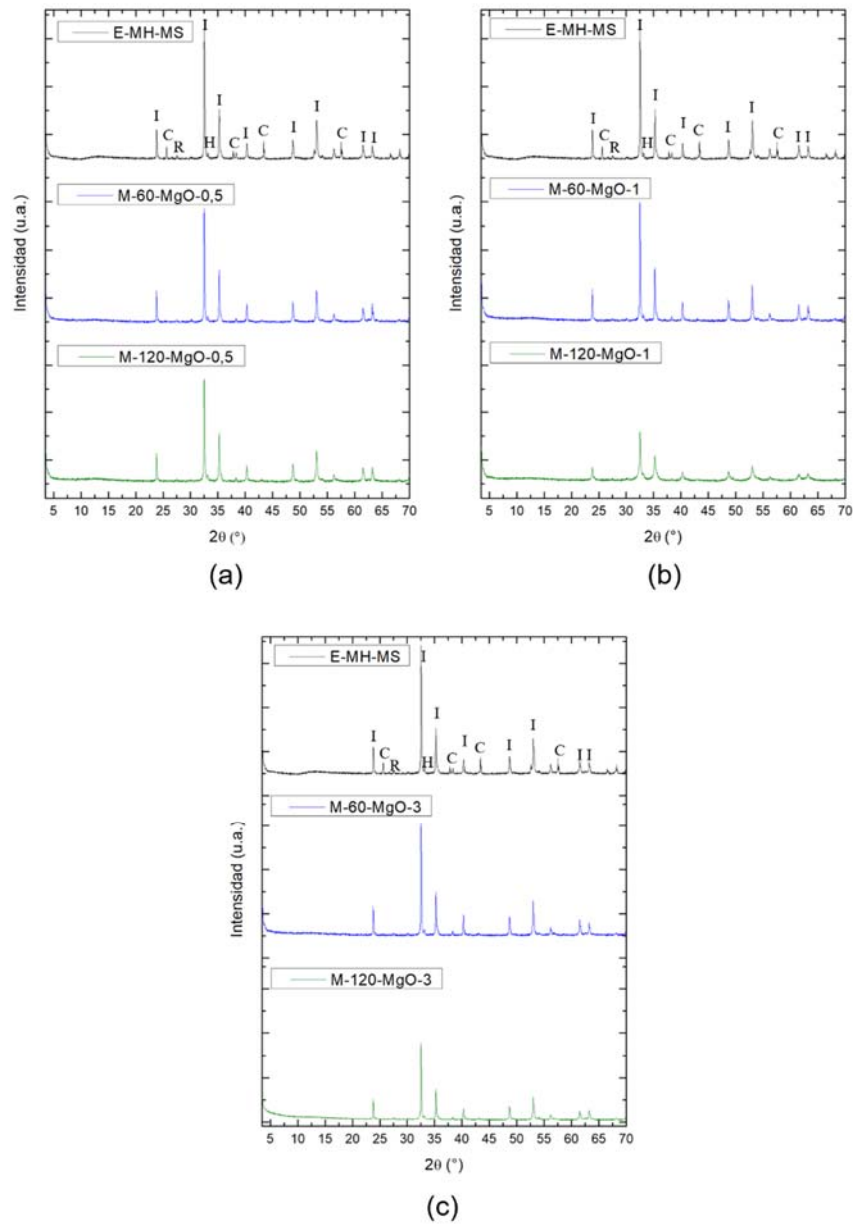
### 3.3. Resultados y análisis

**3.3.1. Difracción de rayos X (DRX):** La inclusión en la estructura cristalina de un átomo de diferente naturaleza a aquellos que la constituyen induce normalmente a cambios en el patrón de difracción de la muestra debido a los cambios en los parámetros de red, los cuales pueden ocasionar el corrimiento de los picos característicos de la fase modificada. Con el fin de establecer el efecto de la inclusión de MgO y de Mg en el proceso de HEBM, las figuras 3.4 y 3.5 presentan la comparación de los patrones de DRX del concentrado original y del concentrado sometido a HEBM durante 1 y 2 horas con diferentes porcentajes de MgO y de Mg, respectivamente.

En los patrones de DRX no se observan picos correspondientes al MgO o al Mg puros, lo que sugiere la interacción de los precursores con la ilmenita más allá de la mezcla física de éstos. Con fines comparativos y buscando corroborar el planteamiento anterior, se realizaron mezclas del concentrado original macerado manualmente con la cantidad correspondiente de MgO y Mg. En los patrones de DRX de dichas mezclas (presentados en el Anexo C) también se destaca la ausencia de señales correspondientes a las fases MgO y Mg, lo cual es atribuido, en primer lugar, a que los patrones de DRX de dichas fases están compuestos por tan sólo 2 picos poco intensos en comparación con las señales de la ilmenita y, en segundo lugar, a que la cantidad añadida de MgO y Mg es muy poca, por lo que su contribución en el patrón no es significativa y puede incluso ser confundida con el ruido de fondo del patrón.

Los resultados de DRX para las muestras molidas con precursores de magnesio permiten identificar la presencia de ilmenita cristalina. Al realizar la comparación de los mismos, no se aprecian cambios significativos en la posición de los picos característicos del  $\text{FeTiO}_3$  como consecuencia de la inclusión de MgO o la adición de Mg al proceso de HEBM. Lo anterior indica que, de ser efectivo el dopaje, éste no induce a cambios drásticos en los parámetros de red de la  $\text{FeTiO}_3$ , posiblemente por la pequeña cantidad de Mg que se introduce en la estructura cristalina o por la

similitud de los radios iónicos de los cationes de  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  hexacoordinados, que corresponden a 0,75 Å y 0,86 Å respectivamente [21], [100].



**Figura 3.4. Comparación de los patrones de DRX del concentrado de arenas negras sin moler y molido durante 1 y 2 horas con (a) 0,5; (b) 1 y (c) 3% de MgO**

I: Ilmenita; C: Corindón; H: Hematita; R: Rutilo

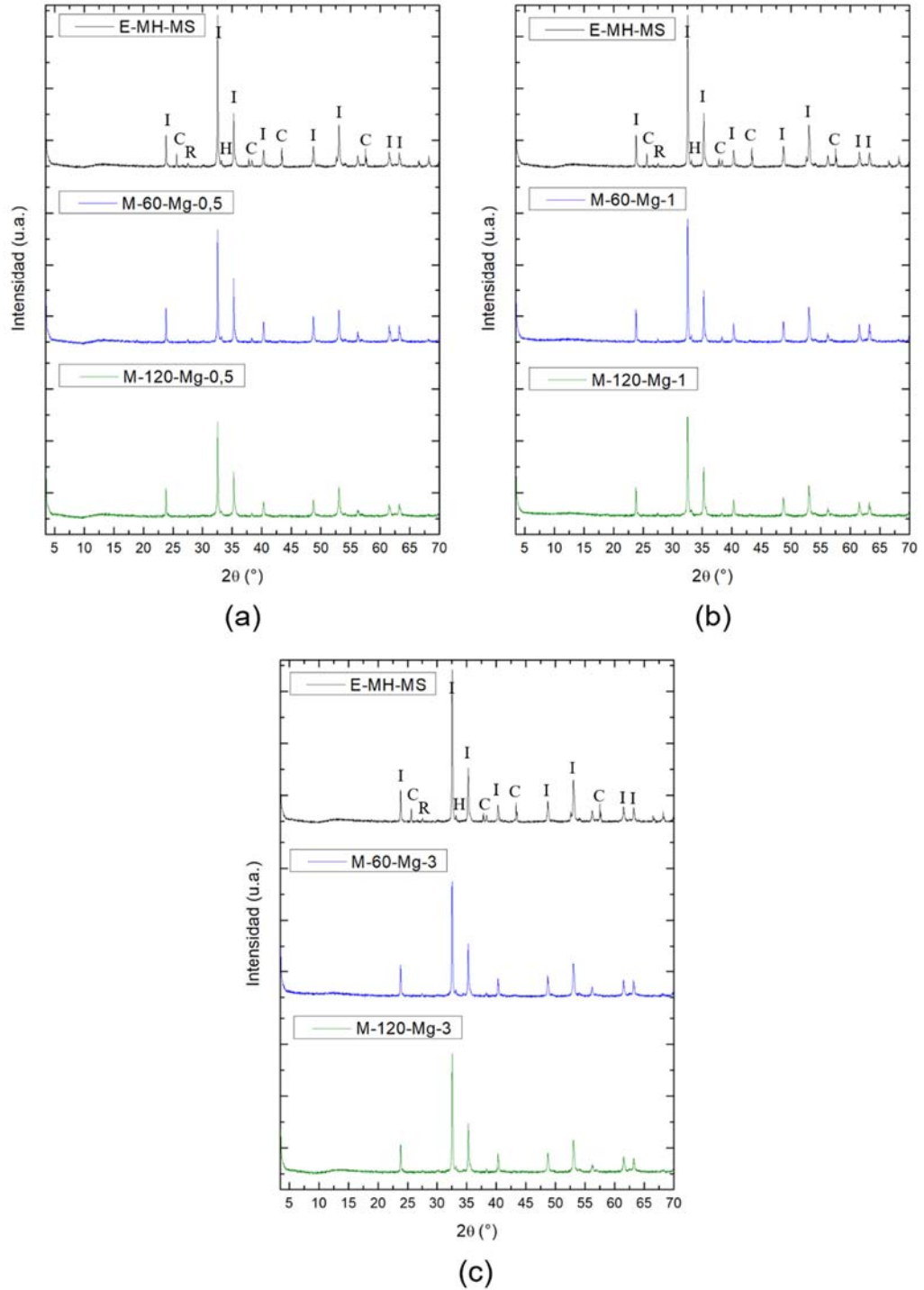
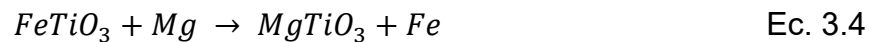
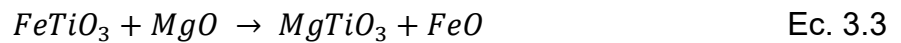


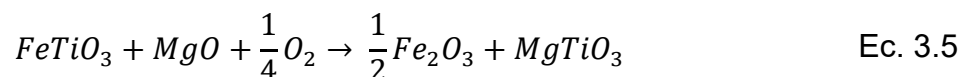
Figura 3.5. Comparación de los patrones de DRX del concentrado de arenas negras sin moler y molido durante 1 y 2 horas con (a) 0,5; (b) 1 y (c) 3% de Mg.

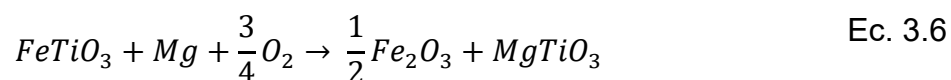
A medida que avanza la molienda, es notoria la disminución en la intensidad de los picos del patrón de DRX atribuida, posiblemente, a la disminución del tamaño del cristal y a la deformación de la estructura cristalina [65]. Si bien no es posible apreciar modificaciones en la posición de los picos característicos de la ilmenita, cabe destacar que tampoco se observa la aparición de señales correspondientes a fases adicionales como pseudobrookita  $Fe_2TiO_5$  o pseudorutilo  $Fe_3Ti_2O_9$ , con lo que se descarta la formación de un material compuesto por componentes ajenos a la ilmenita.

Dada la sustitución de Fe por Mg, que podría llevarse a cabo siguiendo las reacciones presentadas en las ecuaciones 3.3 y 3.4 [59], [60], sería de esperarse la aparición de picos asociados a FeO o Fe metálico en el patrón de DRX de los concentrados modificados.



No obstante, la ausencia de dichos picos puede atribuirse a que, una vez producidos el Fe o el FeO, su inestabilidad y alta reactividad superficial los conduce a reaccionar con el oxígeno presente en el medio y formar  $Fe_2O_3$ . La ausencia de estas señales, permite también asumir que el mecanismo de sustitución que tiene lugar involucra la interacción de los materiales con el oxígeno presente en el medio (ecuaciones 3.5 y 3.6), tal y como lo sugiere Welham N.J. para el caso en que se emplea MgO [60], obteniéndose hematita como producto de la reacción entre el oxígeno, el precursor de magnesio y la ilmenita.





Para corroborar lo anterior se realizó un análisis semi-cuantitativo empleando el software DIFFRAC EVA V4.2 haciendo seguimiento a la cantidad de hematita presente en las muestras. Los resultados se resumen en la Tabla 3.2 y muestran que, al emplear MgO como precursor de magnesio el porcentaje de hematita aumenta a medida que se incrementa el tiempo de molienda hasta 2 horas. Pasadas 3 horas de molienda el porcentaje vuelve a disminuir, permitiendo asumir que existe un grado de reversibilidad de las reacciones que ocurren; nótese que a medida que el porcentaje de hematita disminuye, el porcentaje de ilmenita aumenta. De forma similar, a medida que se aumenta el porcentaje de precursor alimentado hasta 1 %p/p también aumenta la cantidad de hematita en la muestra. Sin embargo, cuando dicho porcentaje alcanza el 3 %p/p la fracción de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> disminuye, con lo que se presume que existe un límite de sustitución con las condiciones de molienda empleadas. Por su parte, al emplear Mg como precursor, se observa que el porcentaje de hematita aumenta ligeramente comparado con el concentrado original, pero éste se mantiene prácticamente constante al modificar el tiempo de molienda y la cantidad de precursor alimentado, con lo que es posible inferir que, la inclusión de Mg en la ilmenita es más efectiva a partir de la mezcla MgO-FeTiO<sub>3</sub> que partiendo de Mg-FeTiO<sub>3</sub>.

**Tabla 3.2. Porcentaje de las fases FeTiO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y TiO<sub>2</sub> presente en las muestras.**

<b>Muestra</b>	<b>FeTiO<sub>3</sub> [%]</b>	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [%]</b>	<b>TiO<sub>2</sub> [%]</b>
<b>E-MH-MS</b>	95,5	2,9	1,5
<b>MgO</b>			
<b>M-60-MgO-0,5</b>	95,4	3,0	1,6
<b>M-120-MgO-0,5</b>	93,8	4,7	1,5
<b>M-60-MgO-1</b>	93,5	5,0	1,6
<b>M-120-MgO-1</b>	88,6	9,3	2,2
<b>M-180-MgO-1</b>	90,0	7,8	2,1
<b>M-60-MgO-3</b>	94,3	4,4	1,3
<b>M-120-MgO-3</b>	95,0	3,8	1,2

<b>Mg</b>			
<b>M-60-Mg-0,5</b>	95,1	2,9	1,9
<b>M-120-Mg-0,5</b>	93,2	4,8	2,1
<b>M-60-Mg-1</b>	93,8	4,4	1,8
<b>M-120-Mg-1</b>	93	4,8	2,2
<b>M-60-Mg-3</b>	94,1	4,3	1,6
<b>M-120-Mg-3</b>	94,3	4,7	1,1

La Figura 3.6 presenta la energía libre de Gibbs en función de la temperatura para las reacciones propuestas. En ésta se observa que, para ambos precursores, las reacciones de los materiales alimentados y el oxígeno (que conllevan a la formación de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  como producto de la sustitución), son termodinámicamente más favorables que aquellas que conducen a la formación de  $\text{FeO}$  y  $\text{Fe}$ . Para el caso de la reacción de la ilmenita con el  $\text{MgO}$  (Ec. 3.3), la energía libre de Gibbs es positiva hasta temperaturas cercanas a los  $250^\circ\text{C}$ , fortaleciendo el planteamiento de que el dopaje se lleva a cabo siguiendo las reacciones 3.5 y 3.6. Al comparar los valores de energía libre de Gibbs para las reacciones en las que se emplea  $\text{MgO}$  (Ec. 3.5) y  $\text{Mg}$  (Ec. 3.6) como precursores de magnesio, se evidencia que es termodinámicamente más factible el dopaje de la ilmenita a partir de  $\text{Mg}$  metálico que a partir de  $\text{MgO}$ . No obstante, los resultados obtenidos al calcular el porcentaje de hematita sugieren que, en la práctica, dicha condición no se satisface y muestran que al emplear  $\text{Mg}$  metálico como precursor, el dopaje no se efectúa eficientemente. Lo anterior se explica por la diferencia en las propiedades físicas del  $\text{MgO}$  y del  $\text{Mg}$  alimentados: debido a su condición de polvo, el tamaño de partícula del  $\text{MgO}$  es significativamente menor que el alcanzado limando manualmente el  $\text{Mg}$  metálico, por lo que dichas partículas se pueden mezclar más íntimamente con los granos del concentrado antes de iniciar el proceso de HEBM, al tiempo que se aumenta el contacto con los cuerpos molidores. Por otra parte, el  $\text{MgO}$  es más frágil y blando que la limadura de  $\text{Mg}$ , por lo que su fractura se llevará a cabo más fácilmente en el proceso de molienda.

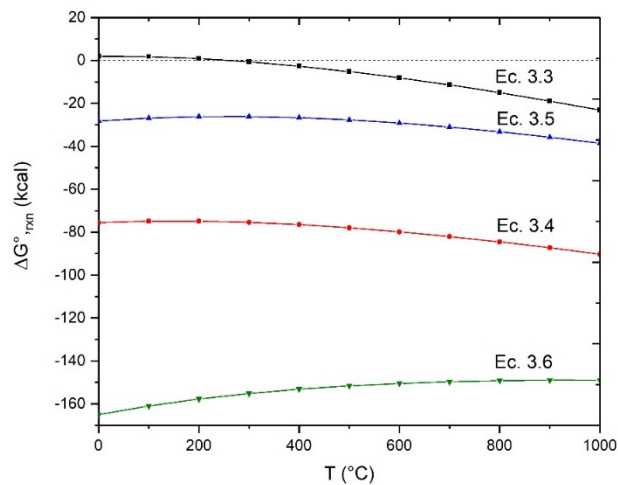


Figura 3.6. Energía libre de Gibbs de las reacciones de sustitución de Fe por Mg propuestas.

Ahora bien, la Figura 3.7 presenta el efecto de las condiciones de molienda en la estructura cristalina de la ilmenita. Una vez más, no es posible notar algún corrimiento de los picos característicos de la ilmenita ni la aparición de señales asociadas a alguno de los precursores de magnesio. No obstante, se observa que la velocidad de 800 rpm favorece el proceso de amorfización del mineral.

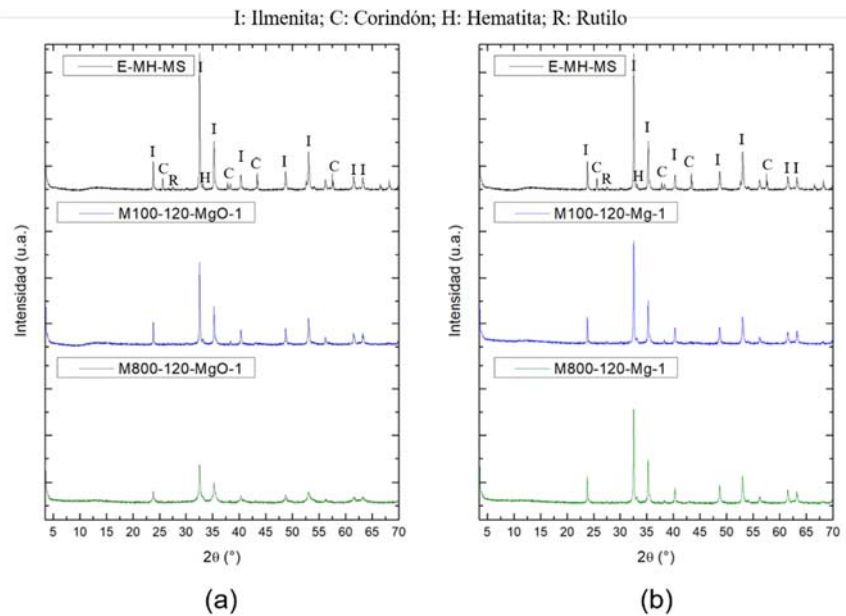
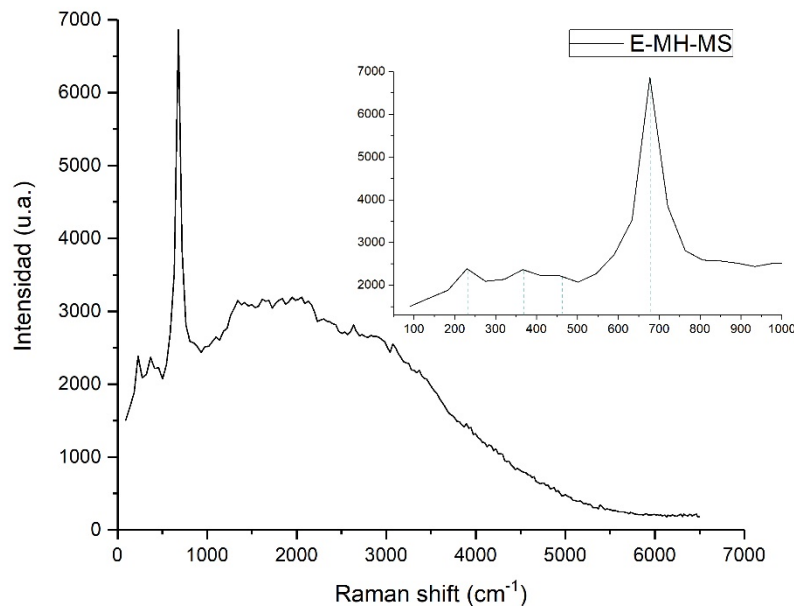
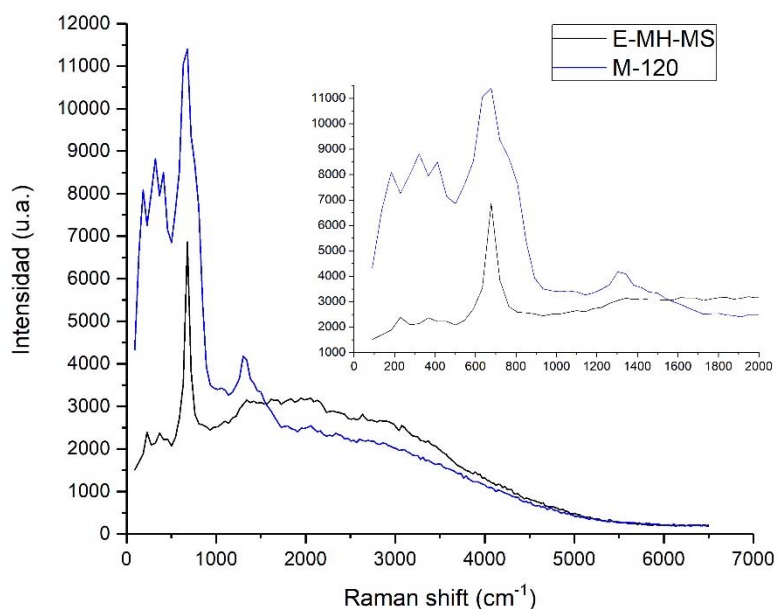


Figura 3.7. Patrones de DRX del concentrado original y molido con diferentes condiciones empleando (a) MgO y (b) Mg como precursores de magnesio.

**3.3.2. Espectroscopía Raman:** En el espectro Raman del concentrado original, mostrado en la Figura 3.8, son distinguibles cuatro picos principales en 231, 370, 463 y 682  $\text{cm}^{-1}$ , asociados a la Ilmenita  $\text{FeTiO}_3$  de acuerdo a lo reportado en la literatura [51], [101], [102]. Al comparar dicho espectro Raman con el del concentrado sometido a HEBM durante 2 horas (Figura 3.9), se observa que finalizada la molienda los picos característicos de la ilmenita permanecen en la misma posición pero cambian su forma, aumentando su intensidad y haciéndose más anchos, lo cual puede implicar la amorfización del material [103] y está en concordancia con lo concluido a partir los resultados de DRX.

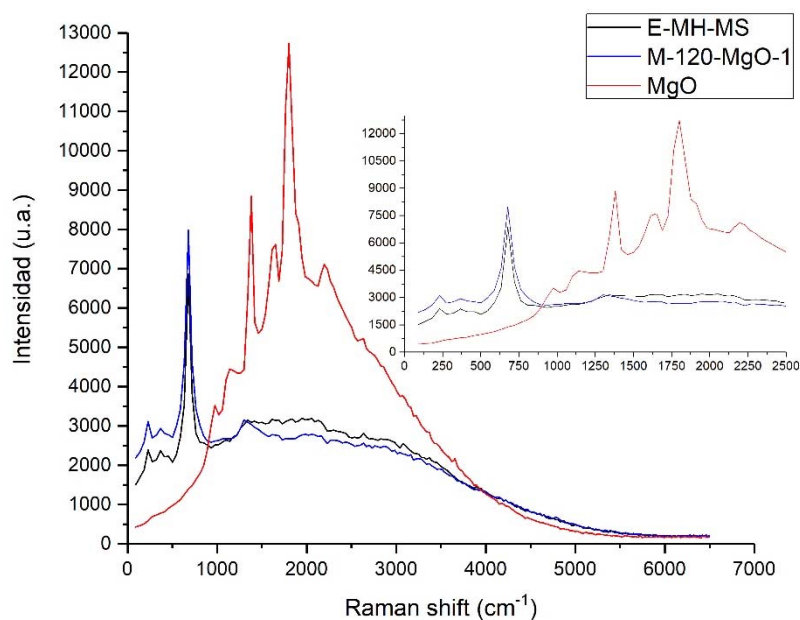


**Figura 3.8. Espectro Raman del concentrado original.**



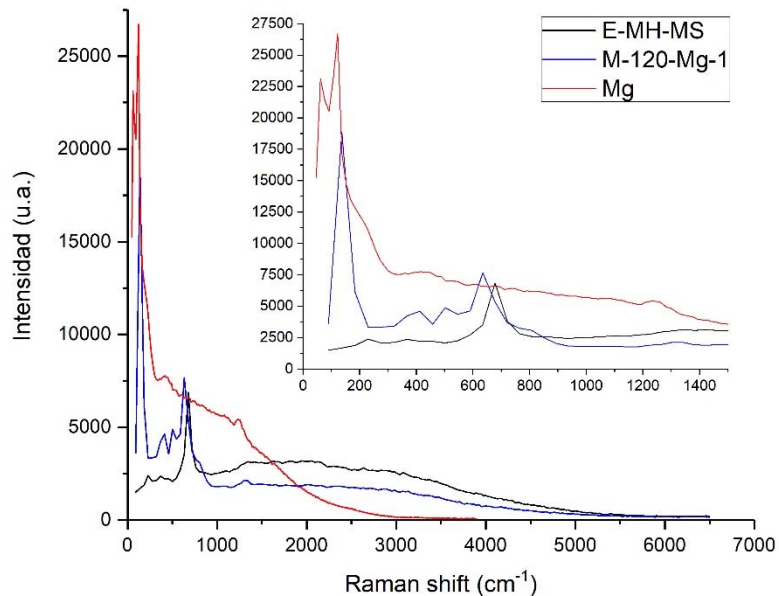
**Figura 3.9. Comparación del espectro Raman del concentrado original y molido durante 2 horas.**

Con el fin de establecer el efecto de la presencia de MgO o Mg, se realizaron comparaciones del espectro Raman del concentrado original, el concentrado molido en presencia de precursor de magnesio y el espectro del precursor puro. Para el caso del MgO como precursor (Figura 3.10), se observa que el espectro del concentrado molido durante dos horas con 1% de MgO presenta gran similitud con el espectro del concentrado original, con ligeras modificaciones en la forma e intensidad de los picos, no obstante, éstos siguen presentes en la misma frecuencia. Por otra parte, en el espectro del concentrado molido con MgO no hay vestigios de los picos característicos de este último (975, 1146, 1385, 1633, 1796, 2202  $\text{cm}^{-1}$ ), lo cual sugiere que no se está dando una mezcla física de los materiales, sino que tiene lugar una modificación estructural de la ilmenita por efecto de la presencia de óxido de magnesio.



**Figura 3.10. Comparación de los espectros Raman del concentrado original, la muestra M-120-MgO-1 y de MgO puro.**

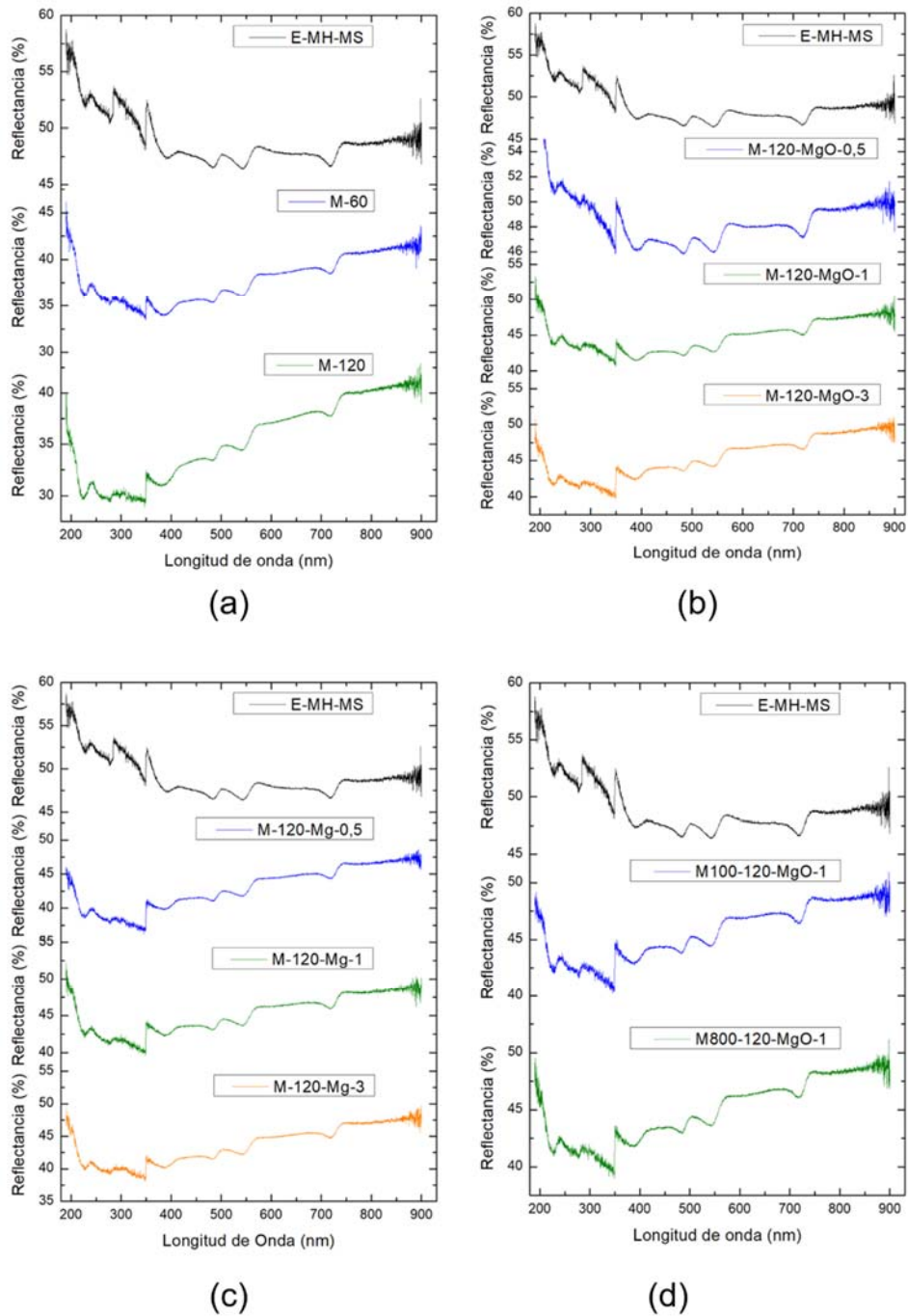
Ahora bien, al realizar la comparación anterior empleando Mg metálico como precursor (Figura 3.11) se observan cambios más significativos en el espectro Raman del concentrado molido durante 2 horas con 1% de Mg metálico. En primer lugar, el pico más intenso asociado a la ilmenita ( $682\text{ cm}^{-1}$ ), se desplaza a una frecuencia menor ( $635\text{ cm}^{-1}$ ). Adicionalmente, se percibe la aparición de un intenso pico en  $137\text{ cm}^{-1}$ , el cual no está asociado a la ilmenita, por el contrario, es cercano a una de las señales asignadas al Mg ( $118\text{ cm}^{-1}$ ). Lo anterior permite suponer que en el caso en que se emplea magnesio metálico como precursor, parte del Mg alimentado no se somete completamente a los fenómenos de fractura y soldadura en frío junto con la ilmenita y, por tanto, el resultado de la molienda corresponde a un material constituido por dos fases: una de ilmenita posiblemente modificada con Mg y una de Mg metálico, confirmando lo analizado con los resultados de DRX.



**Figura 3.11. Comparación de los espectros Raman del concentrado original, la muestra M-120-Mg-1 y de Mg puro.**

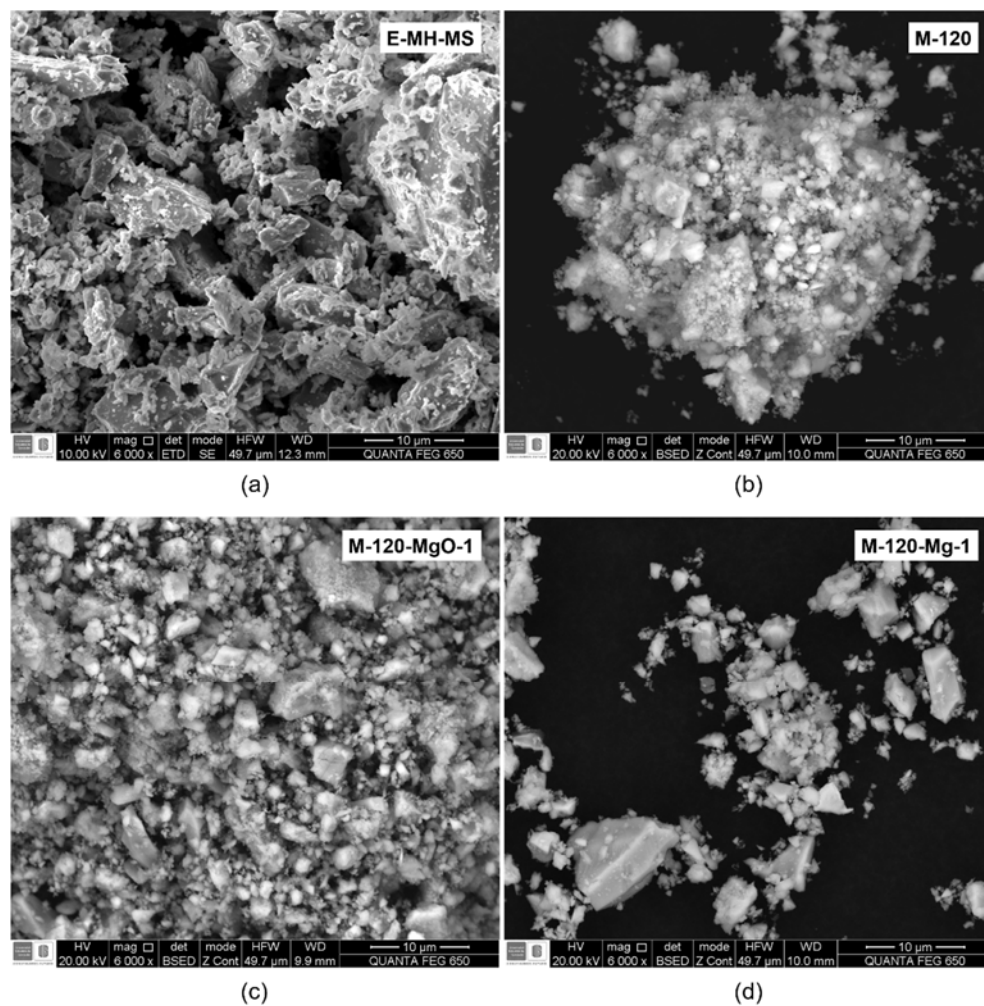
**3.3.3. Espectroscopía UV-Vis de Reflectancia Difusa (UV-Vis DRS):** Los espectros de reflectancia difusa expuestos en la Figura 3.12 permiten observar que los concentrados de arenas negras presentan actividad en el rango visible del espectro electromagnético, lo cual está en concordancia con lo esperado para materiales de color negro. Las muestras exhiben picos de reflectancia en 719, 542, 483, 391, 277 y 227 nm, lo que indica la absorción de radiaciones en dichas longitudes de onda. Obsérvese que el comportamiento óptico de los materiales evaluados no se modifica por los procesos de molienda a los que fue sometido ni por la inclusión de precursores de magnesio al mismo.

Debido a la presencia de múltiples picos en el espectro, no es posible aplicar sobre ellos el modelo de Tauc para determinación del ancho de banda de las muestras.



**Figura 3.12. Comparación de los espectros de UV-Vis DRS del concentrado original con (a) el concentrado molido, (b) el concentrado molido en presencia de MgO, (c) el concentrado molido en presencia de Mg y (d) el concentrado molido con diferentes condiciones de molienda.**

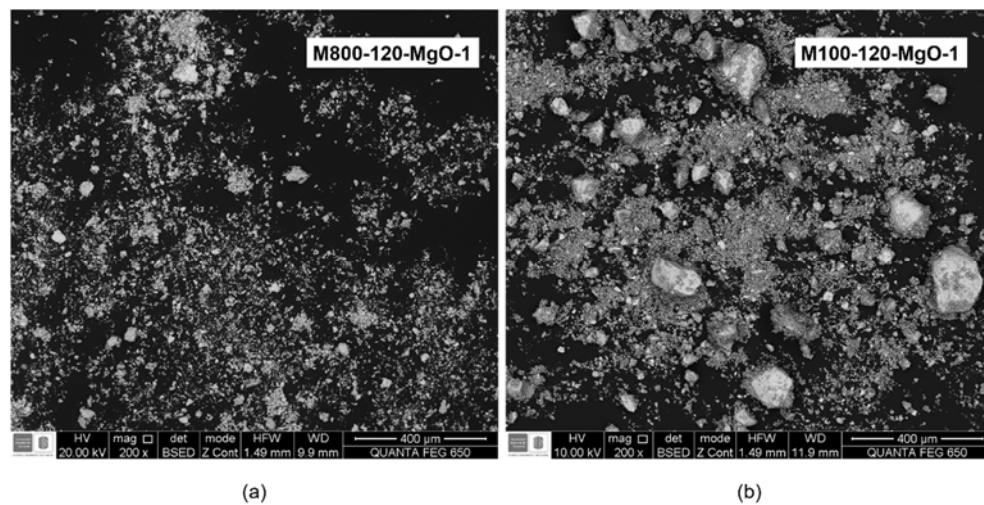
**3.3.4. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM):** Las micrografías del concentrado original, el concentrado molido en ausencia de precursor de magnesio, con 1% de MgO y 1% de Mg durante 2 horas se presentan en la Figura 3.13. Del análisis de las mismas, es posible establecer que la molienda de alta energía no tiene un efecto en la modificación de la morfología del mineral, el cual exhibe, para todos los casos, granos poliédricos con bordes claramente definidos. Es importante notar que la dispersión en el tamaño de las partículas es amplia.



**Figura 3.13. Micrografías de (a) el concentrado original E-MH-MS, (b) M-120, (c) M-120-MgO-1 y (d) M-120-Mg-1.**

En el caso de la muestra M-120 (Figura 3.13 (b)) se presenta una imagen que expone la formación de aglomerados compactos de pequeñas partículas en el material.

Por otra parte, la Figura 3.14 muestra el efecto de las condiciones de molienda en la morfología del material. Como se observa, ninguna de estas variables modifica la morfología del mineral, sin embargo, la BPR de 100:1 tiene un menor efecto en la disminución del tamaño de partícula, comprobando parte de los resultados obtenidos en el Capítulo 2.



**Figura 3.14** Micrografías de las muestras (a) M800-120-MgO-1 y (b) M100-120-MgO-1

Se realizaron análisis puntuales de EDS con el fin de comprobar la presencia de magnesio en los concentrados modificados. En la Figura 3.15 se presenta el resultado del análisis sobre un grano del concentrado original, los cuales comprueban la pureza de la ilmenita, así como la presencia de manganeso (Mn), presente como impureza natural de la ilmenita de Barbacoas (Nariño). Lo anterior, concuerda con resultados obtenidos en trabajos previos, en los que se sugiere  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{TiO}_3$  como fórmula química de la ilmenita encontrada [56].

Por otra parte, al realizar el análisis de EDS a una zona más amplia del concentrado original (Figura 3.16), se observa la presencia de elementos como magnesio,

aluminio, silicio y calcio, lo que puede verificar la presencia de aluminosilicatos, posiblemente amorfos, asociados a la ilmenita (Figura 2.5).

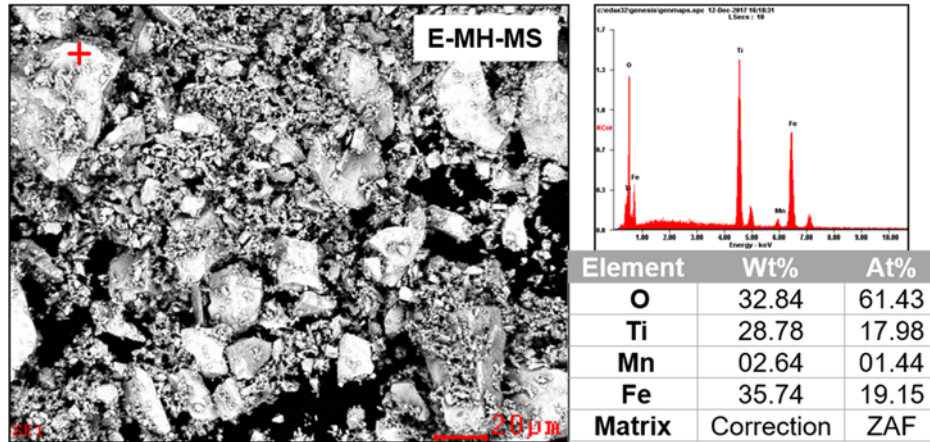


Figura 3.15. Análisis EDS de un grano del concentrado original.

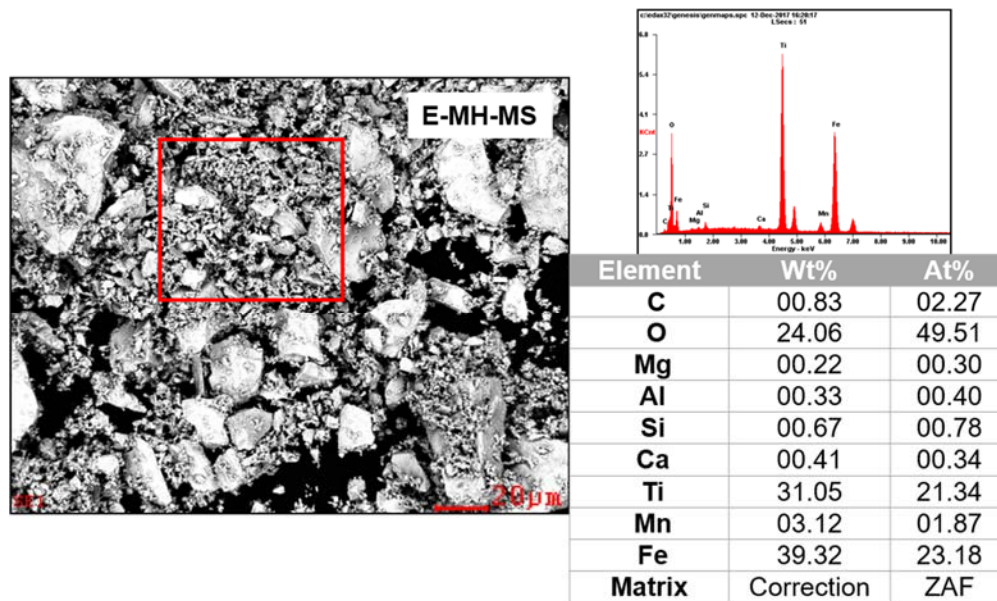


Figura 3.16. Análisis EDS de una zona del concentrado original.

Ahora bien, al adicionar MgO como precursor de magnesio, hay un notorio incremento en el porcentaje de Mg presente en la muestra (Figura 3.17) alcanzando

porcentajes de 0,93 %p/p. Por el contrario, cuando se añade Mg metálico (Figura 3.19), el porcentaje de Mg es cercano, e incluso menor en algunos puntos, a aquel inherente a los granos de ilmenita evidenciados en los análisis SEM-EDS del concentrado original (0,15 %p/p), con lo que se presume que las partículas de limadura de Mg no son fracturadas eficientemente por los cuerpos moleedores. Hasta este punto, los resultados obtenidos por espectroscopía Raman y SEM confirman lo establecido con el análisis de los patrones de DRX, corroborando que se obtiene una mayor eficiencia en el dopaje al emplear MgO como precursor.

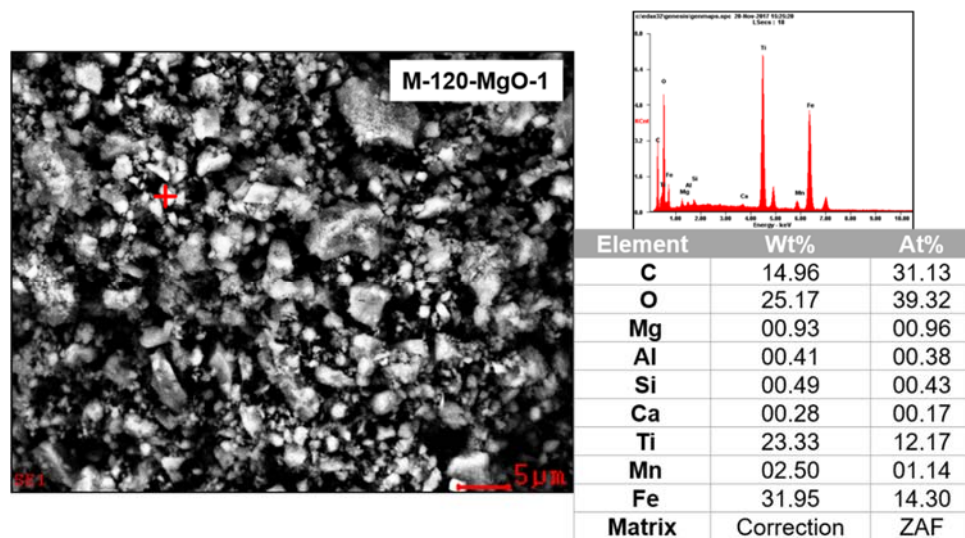


Figura 3.17. Análisis EDS de un grano de la muestra M-120-MgO-1.

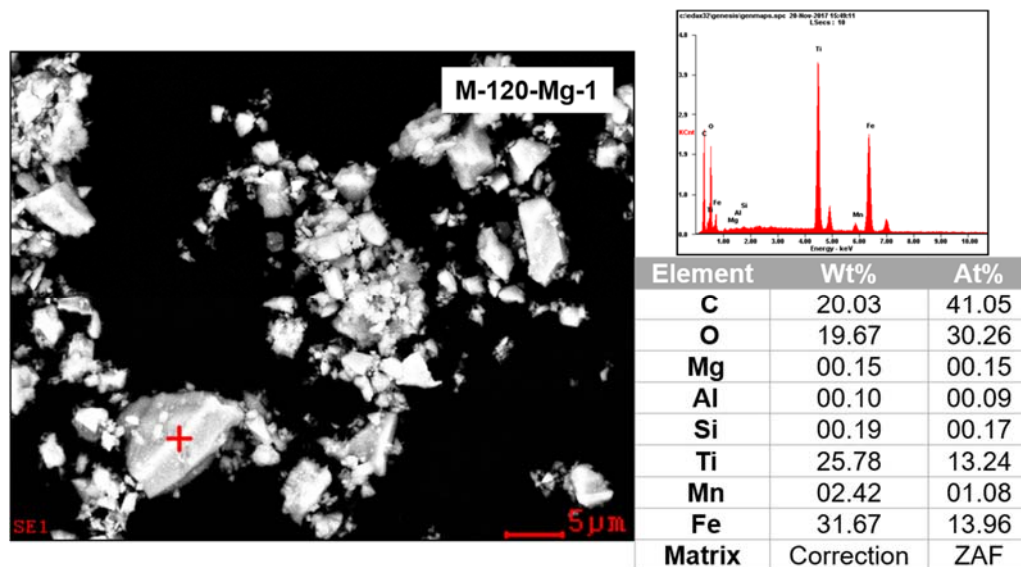


Figura 3.18. Análisis EDS de un grano de la muestra M-120-Mg-1.

Ahora bien, con el fin de descartar deposiciones de partículas de Mg o MgO sobre la superficie de las partículas de la ilmenita, se presenta en la Figura 3.19 la comparación de la micrografía de una sección de una muestra molida con MgO tomada con detector de electrones secundarios (Figura 3.19(a)) y de electrones retrodispersados (Figura 3.19(b)). En la imagen tomada con detector de electrones secundarios, se observan partículas de diversos tamaños, algunas de ellas en la superficie de otras, al tomar la imagen con detector de electrones retrodispersados, se comprueba la homogeneidad de la composición de las mismas. Por lo anterior se infiere que los porcentajes de Mg presentados corresponden a Mg contenido en la partícula y no a depósitos superficiales o mezclas físicas.

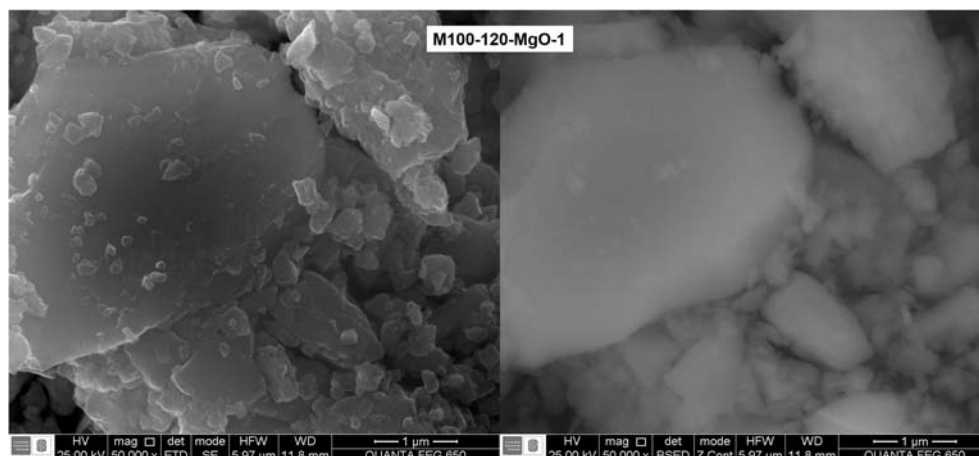


Figura 3.19. Micrografías con detector de electrones secundarios y electrones retrodispersados de una sección de la muestra M100-120-MgO-1.

**3.3.5 Fisorción de Nitrógeno:** La Tabla 3.3 resume los resultados obtenidos por Fisorción de nitrógeno. En términos generales se observa que las muestras presentan un área superficial pequeña, comparada con otros valores reportados para fotocatalizadores [8], [36]. El proceso de HEBM, logra aumentar ligeramente el área superficial del material.

Tabla 3.3. Área superficial, tamaño promedio de poro y volumen total de poros de las muestras.

Muestra	Área superficial [m <sup>2</sup> /g]	Tamaño promedio de poro [Å]	Volumen total de poros [cm <sup>3</sup> /g]
E-MH-MS	2,854	56,6864	8,09E-03
M-60	5,783	58,1029	0,0168
M-120	14,67	54,1726	0,03973
M-60-MgO-1	3,683	57,1239	0,01052
M100-120-MgO-1	3,706	67,4687	0,0125
M800-120-MgO-1	6,163	65,9405	0,02032
M-60-Mg-1	4,287	55,0802	0,01179
M-120-Mg-1	4,167	73,7045	0,01536
M100-120-Mg-1	4,601	75,1719	0,01729
M800-120-Mg-1	4,169	83,0576	0,01731

### 3.4. Conclusiones

- Los patrones de difracción de rayos X no presentan cambios en la posición de los picos conforme el concentrado es modificado mediante HEBM en presencia de precursores de magnesio. Tampoco se perciben señales asociadas a los precursores. La cantidad de hematita como producto de la reacción de sustitución de Fe por Mg en la ilmenita puede ser un indicador del grado de dopaje alcanzado; el porcentaje de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  aumenta en mayor proporción al usar MgO como precursor de magnesio.
- Mediante espectroscopía Raman se comprueba la presencia de los picos característicos de la ilmenita. Al moler el concentrado con MgO como precursor de magnesio no se evidencian picos remanentes de éste en el espectro del concentrado molido (M-120-MgO-1), mientras que, al molerlo con Mg como precursor, se percibe uno de los picos del mismo en el espectro final de la muestra M-120-Mg-1, confirmando que el dopaje se lleva a cabo de manera más eficiente al emplear MgO como precursor.
- Los resultados de reflectancia difusa evidencian que las muestras presentan actividad en todo el rango visible del espectro electromagnético. La presencia de múltiples picos de absorción impide el cálculo de la energía de ancho de banda. El tratamiento mediante molienda de alta energía no induce cambios en el comportamiento óptico de las muestras.
- La morfología de las muestras no se ve afectada de manera importante por los tratamientos por HEBM realizados a las muestras. Mediante análisis de EDS se comprueba la presencia de Mn en los granos de ilmenita, así como la presencia de aluminosilicatos en las muestras. Adicionalmente, es posible verificar la inclusión de dopaje en el cristal de las muestras, presentándose una mayor eficiencia de dicha inclusión al usar MgO como precursor de magnesio.

- Las muestras analizadas presentan un bajo valor de área superficial, lo cual puede afectar negativamente el proceso fotocatalítico. El tratamiento por molienda de alta energía aumenta ligeramente el valor de área superficial.

## **4. PRODUCCIÓN FOTOCATALÍTICA DE HIDRÓGENO**

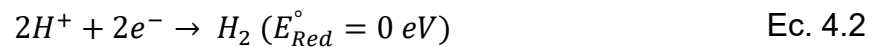
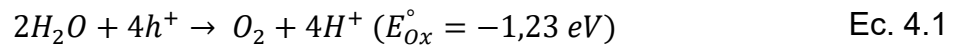
### **4.1. Marco Conceptual**

Debido al crecimiento de la población mundial y el desarrollo industrial, la demanda energética ha aumentado significativamente. En la actualidad dichos requerimientos son suplidos en su mayoría por combustibles fósiles como petróleo, gas natural y carbón [104], lo cual ha desencadenado gran preocupación concerniente al impacto ambiental que conlleva la quema de dichos combustibles por la emisión de gases de efecto invernadero causantes del calentamiento global [105]–[107]. Con base en lo anterior, las investigaciones encaminadas a la producción y almacenamiento de energía proveniente de fuentes renovables y procesos verdes se ha convertido en un fuerte foco de interés para científicos alrededor del mundo.

En 1972, Fujishima y Honda reportaron por primera vez la ruptura de la molécula de agua por métodos electroquímicos y la consecuente producción de hidrógeno [5]; desde entonces, el interés en torno al tema ha incrementado exponencialmente situando al hidrógeno como “el combustible del futuro” perfilado como una alternativa de energía limpia a ser empleada en diversas aplicaciones como el transporte, calentamiento doméstico, baterías de combustible [8], [104], [105], [108]. Dentro de las ventajas inherentes al uso de hidrógeno como combustible se tiene su alta eficiencia energética y la posible transformación directa de energía química en energía eléctrica, la seguridad durante su transporte, la ausencia de emisiones contaminantes como óxidos de carbono y nitrógeno producto de su combustión y, especialmente, la posibilidad de producción a partir de fuentes renovables como la energía solar [105], [106], [108]–[110].

Como ya se ha mencionado, la fotocatálisis heterogénea es una de las técnicas que permite la producción de hidrógeno. De acuerdo con lo descrito con mayor detalle en el Capítulo 3, una vez la radiación ha activado el catalizador y generado los pares electrón-hueco, éstos pueden recombinarse o bien, reaccionar con especies adsorbidas para la oxidación y reducción de las mismas. La producción de hidrógeno a partir de agua se da cuando dicha molécula se descompone a través

de las reacciones redox. Las ecuaciones 4.1 y 4.2 describen el consumo de los huecos ( $h^+$ ) y los electrones foto-generados ( $e^-$ ) para la generación de hidrógeno [16] y establecen los potenciales en los que deben estar situadas las bandas de valencia y de conducción para que la reacción se lleve a cabo [94].



Pese a que las posiciones de las bandas de un semiconductor estén ubicadas apropiadamente para la ruptura de la molécula de agua, éste es un proceso endotérmico, que requiere energía (en el caso de los procesos fotocatalíticos, dicha energía proviene de los fotones incidentes) para que se lleve a cabo, por tal razón, la reacción inversa puede ocurrir de manera rápida y representa una competencia importante para la división de  $H_2O$ . Uno de los métodos empleados para evitar la evolución de dicha reacción inversa es la adición de ‘agentes de sacrificio’ en la solución de trabajo [94], el cual está relacionado con el consumo de los huecos generados.

Desde el punto de vista termodinámico, la reacción de producción de  $O_2$  a partir de  $H_2O$  (Ec. 4.1) es más factible que la formación de radicales hidroxilo (Ec. 4.3 [89]). Sin embargo, la evolución de  $O_2$  es más lenta que la producción de dichas especies, por lo que la formación de éstas resulta en una competencia por el consumo de los huecos, la cual es cinéticamente favorable. Así, la inclusión de agentes de sacrificio que se oxiden durante el proceso (bien sea mediante el consumo directo de los huecos generados o por acción de los radicales hidroxilo, altamente oxidantes) permite incrementar la eficiencia en la producción de hidrógeno al favorecer la reacción de reducción (Ec. 4.2) [94], [111]–[113]. Dentro de los agentes de sacrificio ampliamente utilizados para el consumo de los huecos generados se encuentran diversos alcoholes como metanol y etanol, ácido láctico, carbonatos, sulfuros, ácido

etilendiaminotetraacético - EDTA, así como una gran variedad de compuestos alifáticos y aromáticos [94], [111], [114]–[116].

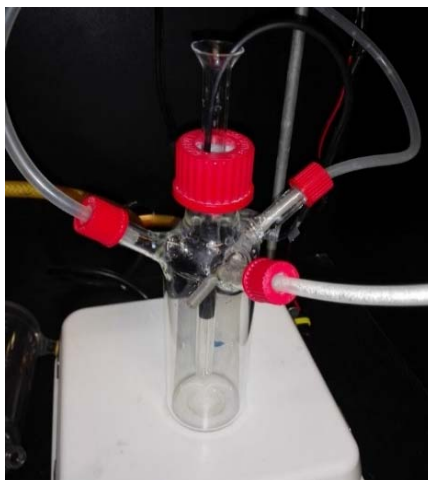


## 4.2. Metodología.

La producción fotocatalítica de hidrógeno se evaluó en un reactor sellado tipo batch con 200 mL de solución: 150 mL de agua destilada y 50 mL de metanol, empleado como consumidor de los huecos generados (agente reductor). Teniendo en cuenta que el oxígeno puede reducirse durante la reacción fotocatalítica y competir con el agua por el consumo de los electrones excitados, antes de suspender el catalizador en la solución de trabajo, ésta se mantuvo con burbujeo de nitrógeno durante 8 minutos, con el fin de expulsar el oxígeno disuelto. Posteriormente, se suspendió la respectiva muestra de catalizador con una concentración de 0,5 mg/mL y se mantuvo agitado vigorosamente mediante agitación magnética (~1000 rpm). El sistema se mantuvo 30 minutos en la oscuridad para alcanzar el equilibrio en la adsorción de las especies sobre el semiconductor. A continuación, fue iluminado con una lámpara Pen-Ray de radiación ultravioleta durante 5 horas.

La medición de hidrógeno se realizó mediante cromatografía de gases usando un cromatógrafo de gases Shimadzu GC-8A, tomando muestra después de los 30 minutos en la oscuridad y cada hora luego de iniciada la reacción.

El montaje experimental empleado se muestra la Figura 4.1.

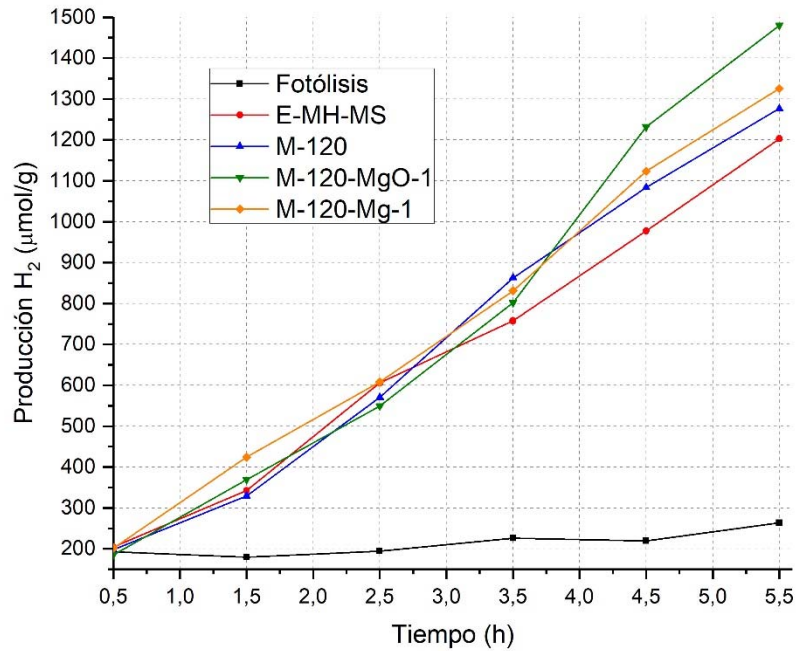


**Figura 4.1. Sistema de reacción empleado para la producción fotocatalítica de hidrógeno.**

### **4.3. Resultados y análisis**

La Figura 4.2 presenta una comparación entre la actividad fotocatalítica hacia la producción de hidrógeno del concentrado original y el concentrado molido durante 2 horas con y sin la presencia de precursor de magnesio. La producción de hidrógeno por fotólisis (acción de la radiación incidente en ausencia de catalizador) también se presenta en esta imagen y se observa que ésta es prácticamente despreciable.

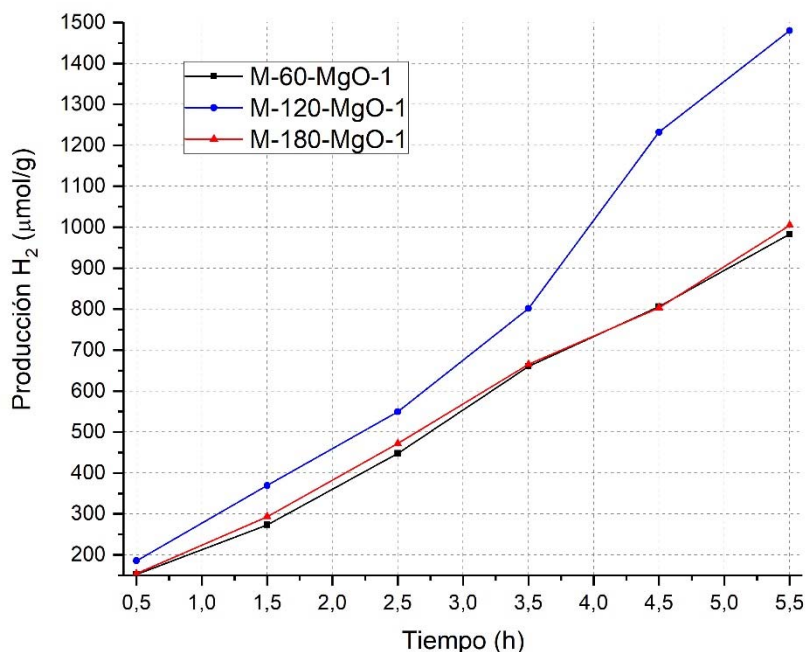
Durante las tres primeras horas de reacción, las muestras presentan comportamientos similares, las tendencias empieza a ser diferenciables a partir de la tercera hora de reacción. Se observa que someter el concentrado de arenas negras al proceso de HEBM durante 2 horas, mejora la actividad fotocatalítica de éste, aumentando la producción de  $H_2$ . Es posible notar que la adición de precursores de magnesio durante la molienda mejora aún más la actividad fotocatalítica hacia la producción de hidrógeno, obteniéndose mejores resultados con la inclusión de MgO comparado con la inclusión de Mg metálico. Dichos resultados confirman lo establecido en el Capítulo 3, en el que se encontró evidencia de que el dopaje se lleva a cabo más eficientemente a partir de MgO como precursor.



**Figura 4.2. Comparación de la producción fotocatalítica de hidrógeno con el concentrado original, el concentrado molido con y sin presencia de precursor de magnesio.**

Dado que la inclusión de MgO como precursor de magnesio al proceso de HEBM conduce a un mayor incremento de la actividad fotocatalítica del concentrado, se analiza el efecto del tiempo de molienda con 1% de MgO. En la Figura 4.3 se presenta la comparación de la actividad fotocatalítica de muestras molidas durante 1, 2 y 3 horas (M-60-MgO-1, M-120-MgO-1 y M-180-MgO-1) y se observa que la máxima producción se obtiene con la muestra con 2 horas de procesamiento. De acuerdo con los resultados anteriormente expuestos, este comportamiento puede deberse al hecho de que, en la primera hora de molienda las partículas de mineral no se han fracturado lo suficiente, mientras que a partir de la tercera hora de molienda se empieza a producir la aglomeración de los granos. En adición al tamaño promedio de las partículas, la disminución en la producción de H<sub>2</sub> sobre el concentrado molido durante 3 horas puede atribuirse al grado de dopaje alcanzado

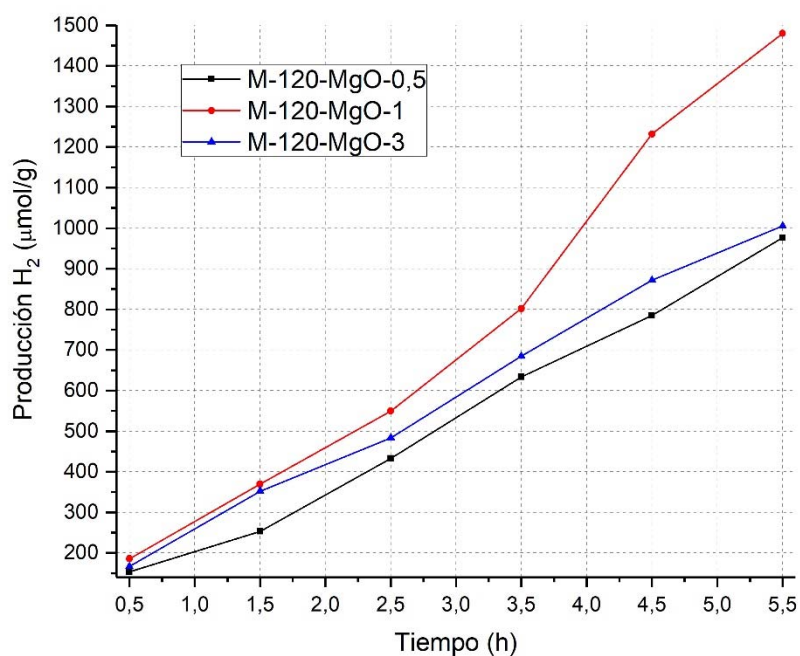
en el proceso, dado las evidencias encontradas mediante DRX sugirieron también que a las 2 horas de molienda se obtiene un máximo en la inclusión de Mg en la estructura de la ilmenita.



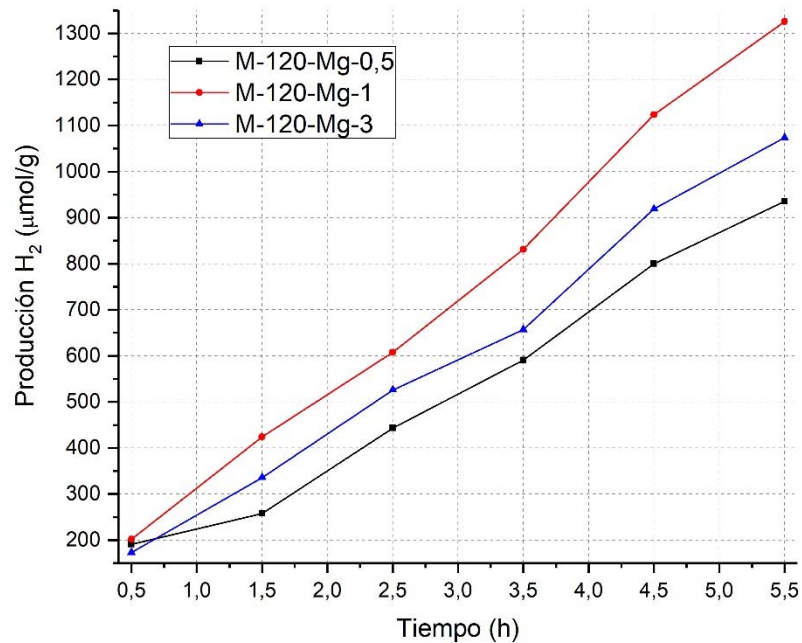
**Figura 4.3. Efecto del tiempo de molienda en la producción fotocatalítica de hidrógeno.**

Ahora bien, el efecto de la cantidad de precursor de magnesio se presenta en las figuras 4.4 y 4.5. Para los dos precursores empleados, MgO y Mg metálico, se observa el mismo comportamiento: la menor producción de hidrógeno se obtiene con el menor porcentaje de precursor alimentado, es decir 0,5%, al aumentar a 1% la proporción de precursor de magnesio también se aumenta la producción de hidrógeno; sin embargo, al aumentar nuevamente dicho porcentaje a 3%, la actividad fotocatalítica decae. Lo anterior, está en concordancia con lo concluido en el análisis de los resultados de DRX, en los que se encontró que posiblemente existen límites de solubilidad de Mg en la estructura en las condiciones empleadas. La disminución en la producción de H<sub>2</sub> al aumentar la cantidad de precursor de

magnesio alimentado puede también ser un indicador de que existe una concentración óptima de dopante que permite lograr una mejora efectiva en la actividad fotocatalítica de los concentrados modificados, más allá de dicha concentración (1 %p/p dentro de las evaluadas), el desplazamiento de la banda de conducción y el consecuente aumento del ancho de banda, resultarían perjudiciales para la absorción de los fotones incidentes.

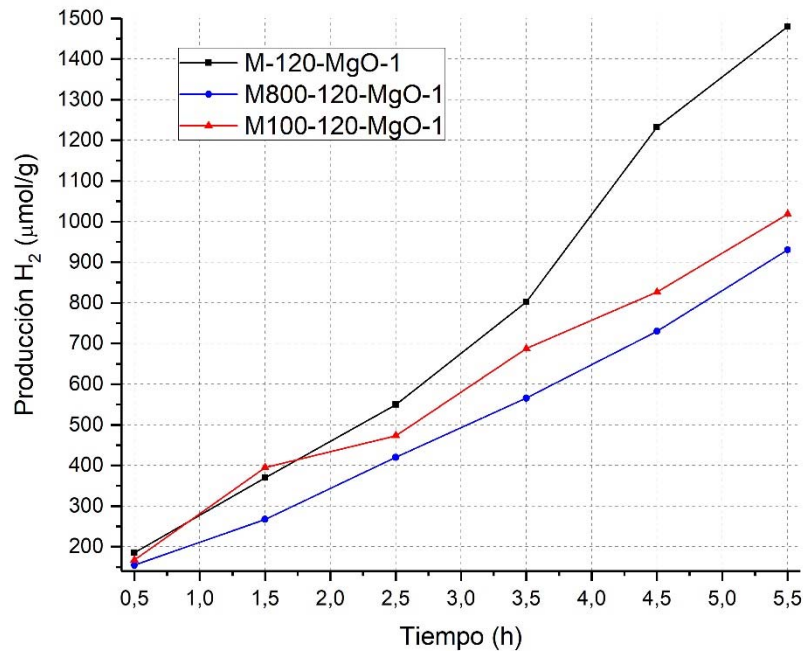


**Figura 4.4. Efecto del porcentaje de MgO alimentado durante la molienda en la producción fotocatalítica de hidrógeno.**



**Figura 4.5. Efecto del porcentaje de Mg alimentado durante la molienda en la producción fotocatalítica de hidrógeno.**

Finalmente, el efecto de las condiciones de molienda se presenta en la Figura 4.6 y es posible observar que, ni el aumento de la velocidad de molienda, ni el incremento de la BPR permiten alcanzar una mayor producción de hidrógeno. Lo anterior es consistente con los resultados presentados en el Capítulo 3, donde se encontró que dichas condiciones de molienda no sólo no son efectivas para la disminución del tamaño de partícula, sino que tampoco lo son para la incorporación de magnesio en la estructura de la ilmenita.



**Figura 4.6. Efecto de las condiciones de molienda en la producción fotocatalítica de hidrógeno.**

Adicionalmente se evaluó la producción de hidrógeno bajo radiación de luz visible; sin embargo, las muestras no presentaron actividad fotocatalítica apreciable bajo esta energía. Esta respuesta, podría estar relacionada con la estructura de bandas de los concentrados y su interacción con los fotones incidentes. Una vez fotones de cierta longitud de onda inciden sobre un material semiconductor, existen diversos fenómenos que pueden llevarse a cabo tras su absorción por el sólido: la ‘transición de banda a banda’, en la que un electrón se desplaza de la BV a la BC; transiciones de ‘impurezas a bandas’; transiciones ‘interbanda’, en las que un electrón puede ser desplazado a niveles energéticamente superiores dentro de la misma banda; ‘transiciones fonónicas’, caracterizadas por la creación de fonones, entre algunos otros procesos relacionados [117]. A pesar de que la absorción de fotones comúnmente conlleva transiciones de banda a banda cuando la radiación incidente posee una energía superior a  $E_g$  [117], no se descarta la pérdida energética de los

fotones incidentes por creación de fonones (y el consecuente aumento de la temperatura del material) o transiciones interbanda, que podría ocasionar la falta de respuesta de los concentrados modificados ante la incidencia de luz visible, especialmente teniendo en cuenta que gracias a su color negro, la ilmenita evaluada absorbe toda la radiación incidente, pero no todos los fotones poseen suficiente energía para excitar los electrones hasta la BC (esto es  $E_f > E_g$ ). Por otra parte, en trabajos anteriores con concentrados de naturaleza similar a los empleados en esta investigación [56], se determinó un ancho de banda de aproximadamente 2,68 eV. Si bien, esta energía está ubicada dentro del rango visible del espectro electromagnético (462 nm), es cercana al límite entre las regiones visible y UV del espectro, por lo que posiblemente fotones de radiación visible o con menores longitudes de onda que el ancho de banda no logren promover la excitación de los electrones a la banda de conducción, sino que conduzca a la formación de excitones en el semiconductor [117]. Lo anterior, pone en evidencia la imperante necesidad de realizar un estudio detallado de la estructura de bandas de los concentrados de ilmenita, iniciando por la determinación de su ancho de banda.

#### **4.4. Conclusiones**

- El proceso de molienda de alta energía permite aumentar la actividad fotocatalítica del concentrado evaluado. La inclusión de precursores de magnesio resulta efectiva en el incremento de la producción fotocatalítica de hidrógeno.
- Dentro de los tiempos evaluados, la duración óptima del proceso de molienda de alta energía es de 2 horas, tiempo preciso para alcanzar un equilibrio entre la reducción del tamaño de las partículas y la oxidación superficial de las mismas.
- Existe un límite máximo de precursor de magnesio alimentado que permite aumentar la actividad fotocatalítica de los concentrados modificados, al alcanzar el porcentaje máximo (3%), la actividad deja de mejorar y empieza a decaer.

- Incrementar la velocidad de molienda o la relación de peso entre los cuerpos molidores y el mineral no tiene un efecto positivo en la actividad fotocatalítica de los concentrados modificados.
- Los concentrados modificados mediante molienda de alta energía no presentaron actividad fotocatalítica bajo luz visible, lo que puede relacionarse con fenómenos de creación de fonones o termalización causada por movimientos de los electrones en el material.

## 5. CONCLUSIONES GENERALES

- La molienda de alta energía logra reducir significativamente el tamaño promedio de las partículas de concentrado de arenas negras, llevándolas de aproximadamente 240  $\mu\text{m}$  hasta 278 nm. Dentro de las condiciones de molienda evaluadas, aquellas que lograron una mayor disminución son:  $\emptyset = 4,8 \text{ mm}$ ,  $\omega = 600 \text{ rpm}$ ,  $\text{BPR} = 50:1$ ,  $t = 2 \text{ h}$ .
- Después del proceso de molienda de alta energía en ausencia de precursores de magnesio, el material evaluado continúa presente en fase ilmenita sin cambios significativos, salvo una ligera amorfización del mismo, evidenciada por la disminución de la intensidad de los picos de DRX característicos de dicha fase.
- Los resultados obtenidos mediante DRX, espectroscopía Raman y SEM, sugieren la inclusión de Mg en la estructura de la ilmenita y evidencian que la sustitución se lleva a cabo más eficientemente cuando se emplea MgO como precursor de magnesio en comparación con Mg. Lo anterior es atribuido a la dificultad en la fractura de las partículas de limadura de Mg metálico. El proceso de HEBM en presencia de precursores de magnesio no conduce a cambios morfológicos destacables.
- La inclusión de precursores de magnesio durante el proceso de molienda de alta energía y la consecuente inclusión de Mg en la ilmenita aumenta la eficiencia de las muestras en la producción fotocatalítica de hidrógeno bajo radiación UV. Al comparar la producción de  $\text{H}_2$ , se comprobó que el tiempo óptimo de molienda evaluado es de 2 horas. Asimismo, la concentración de precursor de magnesio con la que se alcanza una mayor actividad es de 1 %p/p, tanto para MgO como para el Mg metálico. No obstante, se observó que al incluir MgO como precursor se alcanza una mayor producción de  $\text{H}_2$  que el emplear Mg metálico, lo cual está en concordancia con la eficiencia en el dopaje discutida durante la caracterización de los catalizadores. Las muestras obtenidas no presentaron

actividad bajo luz visible, posiblemente debido a la ocurrencia de fenómenos distintos a la generación del par electrón/hueco luego de la absorción de fotones.

## 6. RECOMENDACIONES

- Con el objetivo de reducir el tamaño promedio de las partículas a escalas comparables con los fotocatalizadores comerciales (~20 nm), se sugiere evaluar la inclusión de un agente controlador del proceso durante el tratamiento por HEBM para evitar la ocurrencia de fenómenos como la aglomeración y la oxidación superficial del material. Para lograr un dopaje simultáneo con Mg, se propone que dicho agente de control sea, a su vez, el precursor de magnesio.
- Se recomienda evaluar el efecto de la granulometría inicial tanto del concentrado de arenas negras como los precursores de magnesio, así como de la temperatura de procesamiento, en el tamaño final y el grado de dopaje alcanzado.
- Para establecer el grado de sustitución catiónica alcanzado, se sugiere realizar un estudio cristalográfico detallado de los materiales obtenidos, en el que se determinen propiedades como el tamaño de cristalito, parámetros de red y factores de ocupación.
- Dadas características ópticas de las muestras, se recomienda emplear técnicas de caracterización complementarias como fotoluminiscencia para la determinación de ancho de banda de éstas.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] S. Malato, M. I. Maldonado, P. Fernández-Ibáñez, I. Oller, I. Polo, and R. Sánchez-Moreno, "Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: The pilot plants of the Plataforma solar de Almeria," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 42, pp. 1–9, 2015.
- [2] H. Park, Y. Park, W. Kim, and W. Choi, "Surface modification of TiO<sub>2</sub> photocatalyst for environmental applications," *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 15, no. 1, pp. 1–20, 2013.
- [3] S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M. I. Maldonado, J. Blanco, and W. Gernjak, "Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends," *Catal. Today*, vol. 147, no. 1, pp. 1–59, 2009.
- [4] K. Nakata and A. Fujishima, "TiO<sub>2</sub> photocatalysis: Design and applications," *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, vol. 13, no. 3, pp. 169–189, 2012.
- [5] A. Fujishima and K. Honda, "Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode," *Nature*, vol. 238, no. 5358, pp. 37–38, 1972.
- [6] M. A. Henderson, "A surface science perspective on TiO<sub>2</sub> photocatalysis," *Surface Science Reports*, vol. 66, no. 6–7, pp. 185–297, 2011.
- [7] U. Diebold, "The surface science of titanium dioxide," *Surf. Sci. Rep.*, vol. 48, no. 5–8, pp. 53–229, 2003.
- [8] Q. Wang *et al.*, "Photocatalytic activity of hydrogen production from water over TiO<sub>2</sub> with different crystal structures," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 40, pp. 418–423, 2015.
- [9] V. Etacheri, C. Di Valentin, J. Schneider, D. Bahnemann, and S. C. Pillai, "Visible-light activation of TiO<sub>2</sub> photocatalysts: Advances in theory and experiments," *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 25, pp. 1–29, 2015.
- [10] E. Moctezuma, B. Zermeño, E. Zarazua, L. M. Torres-Martínez, and R. García, "Photocatalytic degradation of phenol with Fe-titania catalysts," in *Topics in*

- Catalysis*, 2011, vol. 54, no. 8–9, pp. 496–503.
- [11] A. Fujishima, X. Zhang, and D. A. Tryk, “TiO<sub>2</sub> photocatalysis and related surface phenomena,” *Surface Science Reports*, vol. 63, no. 12, pp. 515–582, 2008.
- [12] T. Ochiai and A. Fujishima, “Photoelectrochemical properties of TiO<sub>2</sub> photocatalyst and its applications for environmental purification,” *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 13, no. 4, pp. 247–262, 2012.
- [13] R. Fagan, D. E. McCormack, D. D. Dionysiou, and S. C. Pillai, “A review of solar and visible light active TiO<sub>2</sub> photocatalysis for treating bacteria, cyanotoxins and contaminants of emerging concern,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 42, pp. 2–14, 2015.
- [14] J. Herrmann, “Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants,” *Catal. Today*, vol. 53, no. 1, pp. 115–129, 1999.
- [15] J. M. Herrmann, “Heterogeneous photocatalysis: an emerging discipline involving multiphase systems,” *Catal. Today*, vol. 24, pp. 157–164, 1995.
- [16] V. Preethi and S. Kanmani, “Photocatalytic hydrogen production,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 16, no. 3, pp. 561–575, 2013.
- [17] H. Tong, S. Ouyang, Y. Bi, N. Umezawa, M. Oshikiri, and J. Ye, “Nanophotocatalytic materials: Possibilities and challenges,” *Adv. Mater.*, vol. 24, no. 2, pp. 229–251, 2012.
- [18] M. C. Nevárez-Martínez, P. J. Espinoza-Montero, F. J. Quiroz-Chávez, and B. Ohtani, “Fotocatálisis: inicio, actualidad y perspectivas a través del TiO<sub>2</sub>,” *Av. en Química*, vol. 12, no. 2–3, pp. 45–59, 2017.
- [19] F. Vasiliu *et al.*, “Fe- and Eu-doped TiO<sub>2</sub> photocatalytical materials prepared by high energy ball milling,” *Top. Catal.*, vol. 52, no. 6–7, pp. 544–556, 2009.
- [20] M. Asiltürk, F. Sayilkan, and E. Arpaç, “Effect of Fe<sup>3+</sup> ion doping to TiO<sub>2</sub> on the photocatalytic degradation of Malachite Green dye under UV and vis-irradiation,” *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 203, no. 1, pp. 64–71, 2009.

- [21] J. Guo *et al.*, "Improvement of the photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub> by (Fe+Mo) co-doping - A possible way to retard the recombination process," *J. Appl. Phys.*, vol. 114, no. 10, pp. 1–8, 2013.
- [22] A. Zaleska, "Doped-TiO<sub>2</sub>: A Review," *Recent Patents Eng. 2008*, 2, 157-164, no. 1, pp. 157–164, 2008.
- [23] Y. R. Smith, K. Joseph Antony Raj, V. Ravi Subramanian, and B. Viswanathan, "Sulfated Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> synthesized from ilmenite ore: A visible light active photocatalyst," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 367, no. 1–3, pp. 140–147, 2010.
- [24] J. Yu and X. Yu, "Hydrothermal synthesis and photocatalytic activity of zinc oxide hollow spheres.," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 42, no. 13, pp. 4902–4907, 2008.
- [25] Y. Zheng, L. Zheng, Y. Zhan, X. Lin, Q. Zheng, and K. Wei, "Ag/ZnO heterostructure nanocrystals: Synthesis, characterization, and photocatalysis," *Inorg. Chem.*, vol. 46, no. 17, pp. 6980–6986, 2007.
- [26] T. Chen, Y. Zheng, J.-M. Lin, and G. Chen, "Study on the photocatalytic degradation of methyl orange in water using Ag/ZnO as catalyst by liquid chromatography electrospray ionization ion-trap mass spectrometry.," *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, vol. 19, no. 7, pp. 997–1003, 2008.
- [27] L. C. Damonte, M. A. Hernández-Fenollosa, and B. Marí, "Cation substitution in ZnO obtained by mechanical milling," *J. Alloys Compd.*, vol. 434–435, no. SPEC. ISS., pp. 813–815, 2007.
- [28] J. Kaur, S. Bansal, and S. Singhal, "Photocatalytic degradation of methyl orange using ZnO nanopowders synthesized via thermal decomposition of oxalate precursor method," *Phys. B Condens. Matter*, vol. 416, pp. 33–38, 2013.
- [29] N. Bao, L. Shen, T. Takata, and K. Domen, "Self-Templated Synthesis of Nanoporous CdS Nanostructures for Highly Efficient Photocatalytic Hydrogen Production under Visible Light," *Synthesis (Stuttg.)*, no. 9, pp. 110–117, 2008.
- [30] M. A. A. Schoonen, Y. Xu, and D. R. Strongin, "An introduction to

- geocatalysis," *J. Geochemical Explor.*, vol. 62, no. 1–3, pp. 201–215, 1998.
- [31] A. Mills and S. Le Hunte, "An overview of semiconductor photocatalysis," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 108, no. 1, pp. 1–35, 1997.
- [32] R. S. Sonawane, B. B. Kale, and M. K. Dongare, "Preparation and photocatalytic activity of Fe-TiO<sub>2</sub> thin films prepared by sol-gel dip coating," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 85, no. 1, pp. 52–57, 2004.
- [33] M. Crişan *et al.*, "Sol-gel iron-doped TiO<sub>2</sub> nanopowders with photocatalytic activity," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 504, pp. 130–142, 2015.
- [34] B. Tryba, "Increase of the Photocatalytic Activity of TiO<sub>2</sub> by Carbon and Iron Modifications," *Int. J. Photoenergy*, vol. 2008, 2008.
- [35] F. X. Ye, T. Tsumura, K. Nakata, and A. Ohmori, "Dependence of photocatalytic activity on the compositions and photo-absorption of functional TiO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> coatings deposited by plasma spray," *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 148, no. 1–3, pp. 154–161, 2008.
- [36] S. Mozia, A. Heciak, and A. W. Morawski, "Preparation of Fe-modified photocatalysts and their application for generation of useful hydrocarbons during photocatalytic decomposition of acetic acid," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 216, no. 2–3, pp. 275–282, 2010.
- [37] D. Gu, Y. Qin, Y. Wen, L. Qin, and H. J. Seo, "Photochemical and magnetic activities of FeTiO<sub>3</sub> nanoparticles by electro-spinning synthesis," *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 78, pp. 431–437, 2017.
- [38] Y. H. Chen, "Synthesis, characterization and dye adsorption of ilmenite nanoparticles," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 357, no. 1, pp. 136–139, 2011.
- [39] Z. Dai, P. Zhu, S. Yamamoto, A. Miyashita, K. Narum, and H. Naramoto, "Pulsed laser deposition of ilmenite FeTiO<sub>3</sub> epitaxial thin film onto sapphire substrate," *Thin Solid Films*, vol. 339, no. 1–2, pp. 114–116, 1999.
- [40] T. Tao *et al.*, "Ilmenite FeTiO<sub>3</sub> Nanoflowers and Their Pseudocapacitance," *J. Phys. Chem. C*, pp. 17297–17302, 2011.
- [41] T. Tao *et al.*, "Expanding the applications of the ilmenite mineral to the preparation of nanostructures: TiO<sub>2</sub> nanorods and their photocatalytic

- properties in the degradation of oxalic acid," *Chem. - A Eur. J.*, vol. 19, no. 3, pp. 1091–1096, 2013.
- [42] O. Carp, C. L. Huisman, and A. Reller, "Photoinduced reactivity of titanium dioxide," *Prog. Solid State Chem.*, vol. 32, no. 1–2, pp. 33–177, 2004.
- [43] O. S. Nuri, A. Mehdilo, and M. Irannajad, "Influence of microwave irradiation on ilmenite surface properties," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 311, pp. 27–32, 2014.
- [44] W. Xiao, X. G. Lu, X. L. Zou, X. M. Wei, and W. Z. Ding, "Phase transitions, micro-morphology and its oxidation mechanism in oxidation of ilmenite ( $\text{FeTiO}_3$ ) powder," *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol. 23, pp. 2439–2445, 2013.
- [45] W. Phoohinkong, W. Yimwan, W. Mekprasart, and W. Pecharapa, "Preparation of nano $\text{FeTiO}_3$ - $\text{TiO}_2$  catalyst from ilmenite ore for catalytic degradation of methylene blue," *Suranaree J. Sci. Technol.*, vol. 23, no. 4, pp. 453–459, 2016.
- [46] B. Gao, Y. J. Kim, A. K. Chakraborty, and W. I. Lee, "Efficient decomposition of organic compounds with  $\text{FeTiO}_3/\text{TiO}_2$  heterojunction under visible light irradiation," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 83, no. 3–4, pp. 202–207, 2008.
- [47] Y. J. Kim *et al.*, "Heterojunction of  $\text{FeTiO}_3$  nanodisc and  $\text{TiO}_2$  nanoparticle for a novel visible light photocatalyst," *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 44, pp. 19179–19184, 2009.
- [48] X. Zhang *et al.*, "Shape controlled  $\text{FeTiO}_3$  nanostructures: Crystal facet and photocatalytic property," *J. Alloys Compd.*, vol. 653, pp. 619–623, 2015.
- [49] J. Ru *et al.*, "Microwave-assisted preparation of submicron-sized  $\text{FeTiO}_3$  powders," *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 5, pp. 6799–6805, 2014.
- [50] P. García-Muñoz, G. Pliego, J. A. Zazo, A. Bahamonde, and J. A. Casas, "Ilmenite ( $\text{FeTiO}_3$ ) as low cost catalyst for advanced oxidation processes," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 4, no. 1, pp. 542–548, 2016.
- [51] X. Wu, S. Qin, and L. Dubrovinsky, "Structural characterization of the  $\text{FeTiO}_3$ - $\text{MnTiO}_3$  solid solution," *J. Solid State Chem.*, vol. 183, no. 10, pp. 2483–2489, 2010.

- [52] M. H. Habibi and A. H. Habibi, "Photocatalytic degradation of Brilliant Red M5B using four different nanocomposites ( $ZnFe_2O_4$ , porous  $ZnFe_2O_4$ ,  $ZnFe_2O_4-TiO_2$ ,  $FeTiO_3$ ) coated on glass," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 20, no. 5, pp. 2964–2968, 2014.
- [53] H. Wise and K. M. Sancier, "Photocatalyzed oxidation of crude oil residue by beach sand," *Catal. Letters*, vol. 11, no. 3–6, pp. 277–284, 1991.
- [54] A. López-Vásquez, A. F. Suárez, H. R. Zea, and H. Ramírez, "Geocatálisis. Fotodecoloración de azul de metileno por ilmenita bajo radiación UV," in *VII Simposio Colombiano de Catálisis, Cartagena, Colombia*, 2011.
- [55] A. López-Vasquez, C. Ibarra, K. Benitez, J. Zuleta, and H. Ramírez, "Separation of ilmenite after photocatalytic decolourization of methylene blue under UV radiation," in *The 16th International Conference on  $TiO_2$  Photocatalysis: Fundamentals and Applications, San Diego (California), USA*, 2011.
- [56] D. M. Cañas-Martínez, "Evaluación de las capacidades fotocatalíticas de oxidación y reducción de concentrados de ilmenita obtenidos de arenas negras de Barbacoas (Nariño)," Universidad Industrial de Santander - UIS, 2015.
- [57] J. Rodríguez, R. J. Candal, J. Solís, W. Estrada, and M. A. Blesa, "El fotocatalizador: síntesis, propiedades y limitaciones," in *Solar Safer water: Tecnologías solares para la desinfección y descontaminación del agua*, M. A. Blesa and J. Blanco, Eds. La Plata, Argentina, 2005, pp. 135–152.
- [58] Y. Xu and M. A. A. Schoonen, "The absolute energy positions of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals," *Am. Mineral.*, vol. 85, no. 4, pp. 543–556, 2000.
- [59] N. J. Welham, "Mechanically induced reduction of ilmenite ( $FeTiO_3$ ) and rutile ( $TiO_2$ ) by magnesium," *Alloy. Compd.*, vol. 274, pp. 260–265, 1998.
- [60] N. J. Welham, "Ambient-temperature formation of metal titanates from ilmenite ( $FeTiO_3$ )," *J. Mater. Sci.*, vol. 33, no. 7, pp. 1795–1799, 1998.
- [61] J. A. Linton, Y. Fei, and A. Navrotsky, "The  $MgTiO_3-FeTiO_3$  join at high

- pressure and temperature,” *Am. Mineral.*, vol. 84, no. 10, p. 1595, 1999.
- [62] J. A. Linton, Yingwei Fei, and A. Navrotsky, “Complete Fe-Mg solid solution in lithium niobate and perovskite structures in titanates at high pressures and temperatures,” *Am. Mineral.*, vol. 82, no. 5–6, pp. 639–642, 1997.
- [63] V. Y. Canaguier, “Synthesis of ilmenite,” Norwegian University of Science and Technology, 2014.
- [64] P. Baláž, “High-energy milling,” in *Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering*, Springer, 2008, pp. 103–132.
- [65] Y. Lei, Y. Li, W. Hou, J. Peng, L. Xu, and X. Xu, “Study on the reduction mechanism of Panzhihua (China) ilmenite activated by ball milling,” in *5th International Symposium on High-Temperature Metallurgical Processing*, 2014, pp. 319–326.
- [66] C. Suryanarayana, “Mechanical alloying and milling,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 46, no. 1–2, pp. 1–184, 2001.
- [67] A. K. Alves, C. P. Bergmann, and F. A. Berutti, *Novel synthesis and characterization of nanostructured materials*. Springer, 2013.
- [68] E. G. Araújo, R. M. L. Neto, M. F. Pillis, and F. Filho, “High energy ball mill processing,” in *Materials science forum*, 2003, vol. 416, pp. 128–133.
- [69] L. Rojas-Blanco, F. J. Espinoza-Beltrán, P. G. Mani-González, R. Ramírez-Bon, G. Zambrano, and J. Velásquez-Salazar, “Photocatalytic activity in the visible region of high energy milled TiO<sub>2</sub>:N nanopowders,” *Rev. Mex. Física*, vol. 57, no. 2, pp. 36–40, 2011.
- [70] M. Zadra, “Mechanical alloying of titanium,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 583, pp. 105–113, 2013.
- [71] C. Suryanarayana and N. Al-Aqeeli, “Mechanically alloyed nanocomposites,” *Progress in Materials Science*, vol. 58, no. 4, pp. 383–502, 2013.
- [72] J. S. Benjamin, “Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying,” *Metall. Trans.*, vol. 1, no. 10, pp. 2943–2951, 1970.
- [73] A. Szegvari and M. Yang, “Attritor Grinding and dispersing equipment,” in *Dispersion of Pigments and Resins in Fluid Media*, 1999.

- [74] C. C. Koch and J. D. Whittenberger, "Mechanical milling/alloying of intermetallics," *Intermetallics*, vol. 4, no. 5, pp. 339–355, 1996.
- [75] E. M. Ruiz-Navas, C. E. da Costa, F. V. López, and J. M. T. Castelló, "Aleación mecánica: Método de obtención de polvos metálicos y de materiales compuestos," *Rev. Metal.*, vol. 36, no. 4, pp. 279–286, 2000.
- [76] C. Suryanarayana, "Synthesis of nanocomposites by mechanical alloying," *J. Alloys Compd.*, vol. 509, no. SUPPL. 1, pp. S229–S234, 2011.
- [77] M. S. El-Eskandarany, H. Al-Matrouk, E. Shaban, and A. Al-Duweesh, "Effect of mechanically-induced solid-state doping time on the morphology and hydrogenation cyclability of  $\text{MgH}_2/7\text{Mn}_{3.6}\text{Ti}_{2.4}$  nanocomposite powders," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 32, pp. 10139–10149, 2015.
- [78] K. Maweja, M. Phasha, and N. Van Der Berg, "Microstructure and crystal structure of an equimolar Mg–Ti alloy processed by Simoloyer high-energy ball mill," *Powder Technol.*, vol. 199, pp. 256–263, 2010.
- [79] H. Kurama, Ş. Erkuş, and H. Gaşan, "The effect of process control agent usage on the structural properties of  $\text{MgB}_2$  synthesized by high energy ball mill," *Ceram. Int.*, pp. 1–6, 2017.
- [80] M. Phasha, K. Maweja, and C. Babst, "Mechanical alloying by ball milling of Ti and Mg elemental powders: Operation condition considerations," *J. Alloys Compd.*, vol. 492, no. 1–2, pp. 201–207, 2010.
- [81] Y. Chen, "Low-temperature oxidation of ilmenite ( $\text{FeTiO}_3$ ) induced by high energy ball milling at room temperature," *J. Alloys Compd.*, vol. 257, no. 1–2, pp. 156–160, 1997.
- [82] A. F. Arias-González and H. D. Celis-Barrera, "Concentración de arenas negras provenientes de Barbacoas (Nariño) y evaluación de su procesamiento por molienda de alta energía para la obtención de ilmenita de tamaño nanométrico," Universidad Industrial de Santander, 2017.
- [83] J. A. Albarracín Arias, "Evaluación de alternativas de concentración de arenas negras colombianas y su procesamiento por molienda de alta energía para la obtención de ilmenita de tamaño nanométrico," 2017.

- [84] J. A. Comas-Cabrales and Á. J. Becerra-Pinto, "Identificación electroquímica de ilmenita  $\text{FeTiO}_3$  en concentrados y colas producto del beneficio de arenas negras," Universidad Industrial de Santander - UIS, 2015.
- [85] S. Suwanboon, P. Amornpitoksuk, and P. Bangrak, "Synthesis, characterization and optical properties of  $\text{Zn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}$  nanoparticles prepared via a high-energy ball milling technique," *Ceram. Int.*, vol. 37, no. 1, pp. 333–340, 2011.
- [86] A. Di Paola, E. García-López, G. Marci, and L. Palmisano, "A survey of photocatalytic materials for environmental remediation," *J. Hazard. Mater.*, vol. 211, pp. 3–29, 2012.
- [87] U. I. Gaya and A. H. Abdullah, "Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems," *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 9, no. 1, pp. 1–12, 2008.
- [88] D. Robert and S. Malato, "Solar photocatalysis: A clean process for water detoxification," *Sci. Total Environ.*, vol. 291, no. 1–3, pp. 85–97, 2002.
- [89] I. K. Levy, M. Mizrahi, G. Ruano, G. Zampieri, F. G. Requejo, and M. I. Litter, "TiO<sub>2</sub>-photocatalytic reduction of pentavalent and trivalent arsenic: Production of elemental arsenic and arsine," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 46, no. 4, pp. 2299–2308, 2012.
- [90] M. V. Dozzi and E. Selli, "Doping TiO<sub>2</sub> with p-block elements: Effects on photocatalytic activity," *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 14, no. 1, pp. 13–28, 2013.
- [91] C. Z. Ning, L. Dou, and P. Yang, "Bandgap engineering in semiconductor alloy nanomaterials with widely tunable compositions," *Nat. Rev. Mater.*, vol. 2, pp. 1–15, 2017.
- [92] A. M. Smith and S. Nie, "Semiconductor Nanocrystals: Structure, Properties, and Band Gap Engineering," *Acc. Chem. Res.*, vol. 43, no. 2, pp. 190–200, 2010.
- [93] J. N. Hart, M. Cutini, and N. L. Allan, "Band gap modification of ZnO and ZnS

- through solid solution formation for applications in photocatalysis,” *Energy Procedia*, vol. 60, no. C, pp. 32–36, 2014.
- [94] G. Colón, “Towards the hydrogen production by photocatalysis,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 518, pp. 48–59, 2016.
- [95] S. J. Pearton, D. P. Norton, K. Ip, Y. W. Heo, and T. Steiner, “Recent progress in processing and properties of ZnO,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 50, no. 3, pp. 293–340, 2005.
- [96] J. C. Gaspar and P. J. Wyllie, “Ilmenite (high Mg,Mn,Nb) in the carbonatites from the Jacupiranga complex, Brazil,” *Am. Mineral.*, vol. 68, no. 9–10, pp. 960–971, 1983.
- [97] D. Barthelmy, “Geikielite Mineral Data,” *webmineral.com/data/Geikielite.shtml*, 1997. .
- [98] R. G. Cawthorn, D. I. Groves, and T. Marchant, “Magnesian ilmenite: clue to high-Mg parental magma of the Insizwa Complex, Transkei,” *Can. Mineral.*, vol. 23, pp. 609–618, 1985.
- [99] A. B. Gambhire *et al.*, “Synthesis and characterization of FeTiO<sub>3</sub> ceramics,” *Arab. J. Chem.*, pp. 10–13, 2011.
- [100] M. Winter, “The periodic table of the elements,” *webelements.com*, 1993. [Online]. Available: <https://www.webelements.com/>.
- [101] A. T. Raghavender *et al.*, “Nano-ilmenite FeTiO<sub>3</sub>: Synthesis and characterization,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 331, pp. 129–132, 2013.
- [102] Y. K. Sharma, M. Kharkwal, S. Uma, and R. Nagarajan, “Synthesis and characterization of titanates of the formula MTiO<sub>3</sub> (M = Mn, Fe, Co, Ni and Cd) by co-precipitation of mixed metal oxalates,” *Polyhedron*, vol. 28, no. 3, pp. 579–585, 2009.
- [103] M. S. El-Eskandarany, “Mechanically Induced Graphite-Nanodiamonds-Phase Transformations During High-Energy Ball Milling,” *J. Mater. Eng. Perform.*, vol. 26, no. 6, pp. 2974–2982, 2017.
- [104] J. Zhu and M. Zäch, “Nanostructured materials for photocatalytic hydrogen production,” *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 14, no. 4, pp. 260–269,

2009.

- [105] J. D. M. Tejedor, "Producción de H<sub>2</sub> mediante descomposición fotocatalítica de agua: estudio de catalizadores Cu-TiO<sub>2</sub> y Ni-TiO<sub>2</sub>," Universidad Rey Juan Carlos, 2009.
- [106] D. Saadetnejad and R. Yildirim, "Photocatalytic hydrogen production by water splitting over Au/Al-SrTiO<sub>3</sub>," *Int. J. Hydrogen Energy*, pp. 1–7, 2017.
- [107] C. Wang *et al.*, "Efficient hydrogen production by photocatalytic water splitting using N-doped TiO<sub>2</sub> film," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 283, pp. 188–192, 2013.
- [108] J. L. Roper-Vega, J. A. Pedraza-Avella, and M. E. Niño-Gómez, "Hydrogen production by photoelectrolysis of aqueous solutions of phenol using mixed oxide semiconductor films of Bi-Nb-M-O (M = Al, Fe, Ga, In) as photoanodes," *Catal. Today*, vol. 252, pp. 150–156, 2015.
- [109] B. Johnston, M. C. Mayo, and A. Khare, "Hydrogen: The energy source for the 21st century," *Technovation*, vol. 25, no. 6, pp. 569–585, 2005.
- [110] A. Midilli, M. Ay, I. Dincer, and M. A. Rosen, "On hydrogen and hydrogen energy strategies I : Current status and needs," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 9, no. 3, pp. 255–271, 2005.
- [111] L. S. Yoong, F. K. Chong, and B. K. Dutta, "Development of copper-doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst for hydrogen production under visible light," *Energy*, vol. 34, no. 10, pp. 1652–1661, 2009.
- [112] G. L. Chiarello, M. H. Aguirre, and E. Selli, "Hydrogen production by photocatalytic steam reforming of methanol on noble metal-modified TiO<sub>2</sub>," *J. Catal.*, vol. 273, no. 2, pp. 182–190, 2010.
- [113] O. Rosseler, M. V. Shankar, M. K. Le Du, L. Schmidlin, N. Keller, and V. Keller, "Solar light photocatalytic hydrogen production from water over Pt and Au/TiO<sub>2</sub>(anatase/rutile) photocatalysts: Influence of noble metal and porogen promotion," *J. Catal.*, vol. 269, no. 1, pp. 179–190, 2010.
- [114] A. A. Nada, M. H. Barakat, H. A. Hamed, N. R. Mohamed, and T. N. Veziroglu, "Studies on the photocatalytic hydrogen production using suspended modified TiO<sub>2</sub> photocatalysts," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 30, no. 7, pp. 687–691,

2005.

- [115] S. G. Lee, S. Lee, and H. I. Lee, "Photocatalytic production of hydrogen from aqueous solution containing  $\text{CN}^-$  as a hole scavenger," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 207, no. 1–2, pp. 173–181, 2001.
- [116] H. Bahruji, M. Bowker, P. R. Davies, and F. Pedrono, "New insights into the mechanism of photocatalytic reforming on  $\text{Pd/TiO}_2$ ," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 107, no. 1–2, pp. 205–209, 2011.
- [117] B. E. A. Saleh and M. C. Teich, "Photons in Semiconductors," in *Fundamentals of Photonics*, John Wiley & Sons, Inc., 1991, pp. 542–591.

## BIBLIOGRAFÍA

- ADÁN DELGADO, María Cristina, Fotocatalizadores nanoestructurados de TiO<sub>2</sub> y Fe-TiO<sub>2</sub> para la degradación de compuestos aromáticos en medio acuoso empleando luz solar. Tesis de doctorado en Ingeniería Química. Madrid: Universidad Autónoma de Madrid, Facultad de Ciencias, 2008. 264 p.
- ALBARRACÍN ARIAS, Jorge Alberto, Evaluación de alternativas de concentración de arenas negras colombianas y su procesamiento por molienda de alta energía para la obtención de ilmenita de tamaño nanométrico. Informe final presentado a COLCIENCIAS, 2017.
- ALVES, Annelise Kopp, BERGMANN, Carlos P. y BERUTTI, Felipe Amorim. High-Energy Milling En: Novel synthesis and characterization of nanostructured materials. Springer, 2013. p. 77-85.
- ARAÚJO, Edval G. et al., High energy ball mill processing. En: Materials science forum. Transtec Publications; 1999. p. 128-133.
- ARIAS-GONZÁLEZ, Andrés Felipe y CELIS-BARRERA, Hernán Daniel, Concentración de arenas negras provenientes de Barbacoas (Nariño) y evaluación de su procesamiento por molienda de alta energía para la obtención de ilmenita de tamaño nanométrico. Trabajo de Investigación en Ingeniería Química. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, 2017. 63 p.
- ASILTÜRK, Meltem, SAYILKAN, Funda y ARPAÇ, Ertuğrul, Effect of Fe<sup>3+</sup> ion doping to TiO<sub>2</sub> on the photocatalytic degradation of Malachite Green dye under UV and vis-irradiation. En: Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2009. vol. 203, p. 64-71.
- BAHRUJI, Hasliza et. al., New insights into the mechanism of photocatalytic reforming on Pd/TiO<sub>2</sub>. En: Applied Catalysis B: Environmental, 2011. vol. 107 no. 1-2, p. 205-209.
- BALÁŽ, Peter, High-energy milling. En: Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering. Springer Berlin Heidelberg, 2008. p. 103-132.
- BAO, Ningzhong et al., Self-Templated Synthesis of Nanoporous CdS

- Nanostructures for Highly Efficient Photocatalytic Hydrogen Production under Visible Light Self-Templated Synthesis of Nanoporous CdS Nanostructures for Highly Efficient Photocatalytic Hydrogen Production under. En: Chemistry of Materials, 2008. vol. 20, p. 110-117.
- BARTHELMY, David, Geikielite Mineral Data [En línea]. Disponible en: [webmineral.com/data/Geikielite.shtml](http://webmineral.com/data/Geikielite.shtml). 1997.
- BENJAMIN, John S., Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying. En: Metallurgical Transactions, 1970. vol. 1, no. 10, p. 2943-2951.
- CÁCERES-JARAMILLO, Juliana y CORREA-GALINDO, Nathalia Karina, Síntesis de titanatos de hierro ( $\text{Fe}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ ) por el método sol gel y su evaluación fotocatalítica en la degradación de cianuro. Trabajo de Investigación en Ingeniería Química. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, 2017. 66 p.
- CAMACHO, Ángela et al., Definición de nanomateriales para Colombia. En: Revista Colombiana de Química, 2016. vol. 45, no. 1, p. 15-20.
- CANAGUIER, Vincent Yves, Synthesis of ilmenite. Master Thesis in Materials Science and Engineering. Norway: Norwegian University of Science and Technology, 2014. 92 p.
- CAÑAS-MARTÍNEZ, Diana Marcela, Evaluación de las capacidades fotocatalíticas de oxidación y reducción de concentrados de ilmenita obtenidos de arenas negras de Barbacoas (Nariño). Trabajo de Investigación en Ingeniería Química. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, 2015. 67 p.
- CARNEIRO, J.O. et al., Iron-doped photocatalytic  $\text{TiO}_2$  sputtered coatings on plastics for self-cleaning applications. En: Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology, 2007. vol. 138, no. 2, p. 144-150.
- CARP, O., HUISMAN, C.L. y RELLER, A., Photoinduced reactivity of titanium dioxide. En: Progress in Solid State Chemistry, 2004. vol. 32, no. 1-2, p. 33-177.
- CAWTHORN, R. Grant, GROVES, David I. y MARCHANT, Trudi, Magnesian ilmenite: clue to high-Mg parental magma of the Insizwa Complex, Transkei. En:

- Canadian Mineralogist, 1985. vol. 23, p. 609-618.
- CHEN, Tianwen et al., Study on the photocatalytic degradation of methyl orange in water using Ag/ZnO as catalyst by liquid chromatography electrospray ionization ion-trap mass spectrometry. En: Journal of the American Society for Mass Spectrometry, 2008. vol. 19, p. 997-1003.
- CHEN, Y.H., Synthesis, characterization and dye adsorption of ilmenite nanoparticles. En: Journal of Non-Crystalline Solids, 2011. vol. 357, p. 136-139.
- CHEN, Ying, Low-temperature oxidation of ilmenite (FeTiO<sub>3</sub>) induced by high energy ball milling at room temperature. En: Journal of Alloys and Compounds, 1997. vol. 257, no. 1-2, p. 156-160.
- CHIARELLO, Gian Luca, AGUIRRE, Myriam H. y SELLI, Elena, Hydrogen production by photocatalytic steam reforming of methanol on noble metal-modified TiO<sub>2</sub>. En: Journal of Catalysis, 2010. vol. 273, no. 2, p. 182-190.
- COLÓN, Gerardo, Towards the hydrogen production by photocatalysis. En: Applied Catalysis A: General, 2016. vol. 518, pp. 48-59.
- COMAS-CABRALES, Jovannis Alexander y BECERRA-PINTO, Ángel Jovanny, Identificación electroquímica de ilmenita FeTiO<sub>3</sub> en concentrados y colas producto del beneficio de arenas negras. Trabajo de Investigación en Ingeniería Metalúrgica. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, 2014. 45 p.
- CRIŞAN, Maria et al., Sol-gel iron-doped TiO<sub>2</sub> nanopowders with photocatalytic activity. En: Applied Catalysis A: General, 2015. vol. 504, p. 130-142.
- DAI, Zhongning et al., Pulsed laser deposition of ilmenite FeTiO<sub>3</sub> epitaxial thin film onto sapphire substrate. En: Thin Solid Films, 1999. vol. 339, no. 1-2, p. 114-116.
- DAMONTE, L.C., HERNÁNDEZ-FENOLLOSA, M.A. y MARÍ, B., Cation substitution in ZnO obtained by mechanical milling. En: Journal of Alloys and Compounds, 2007. vol. 434-435, p. 813-815.
- DI PAOLA, Agatino et al., A survey of photocatalytic materials for environmental remediation. En: Journal of Hazardous Materials, 2012. vol. 211, p. 3-29.
- DIEBOLD, Ulrike, The surface science of titanium dioxide. En: Surface Science

- Reports, 2003. vol. 48, no. 5-8, p. 53-229.
- DOZZI, Maria Vittoria y SELLI, Elena, Doping TiO<sub>2</sub> with p-block elements: Effects on photocatalytic activity. En: Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2013. vol. 14, p. 13-28.
- EL-ESKANDARANY, M. Sherif et al., Effect of mechanically-induced solid-state doping time on the morphology and hydrogenation cyclability of MgH<sub>2</sub>/7 Mn<sub>3.6</sub>Ti<sub>2.4</sub> nanocomposite powders. En: International Journal of Hydrogen Energy, 2015. vol. 40, no. 32, p. 10139-10149.
- EL-ESKANDARANY, M. Sherif, Mechanically Induced Graphite-Nanodiamonds-Phase Transformations During High-Energy Ball Milling. En: Journal of Materials Engineering and Performance, 2017. vol. 26, no. 6, p. 2974-2982.
- ETACHERI, Vinodkumar et al., Visible-light activation of TiO<sub>2</sub> photocatalysts: Advances in theory and experiments. En: Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2015. vol. 25, p. 1-29.
- FAGAN, Rachel et al., A review of solar and visible light active TiO<sub>2</sub> photocatalysis for treating bacteria, cyanotoxins and contaminants of emerging concern. En: Materials Science in Semiconductor Processing, 2015. vol. 42, p. 2-14.
- FUJISHIMA, A. y HONDA, K., Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. En: Nature, 1972. vol. 238, no. 5358, p. 37-38.
- FUJISHIMA, Akira, ZHANG, Xintong y TRYK, Donald A., TiO<sub>2</sub> photocatalysis and related surface phenomena. En: Surface Science Reports, 2008. vol. 63, p. 515-582
- GAMBHIRE, Anil B. et al., Synthesis and characterization of FeTiO<sub>3</sub> ceramics. En: Arabian Journal of Chemistry, 2011. vol. 9, p. S429-S432.
- GAO, Bifen et al., Efficient decomposition of organic compounds with FeTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> heterojunction under visible light irradiation. En: Applied Catalysis B: Environmental, 2008. vol. 83, no. 3-4, p. 202-207.
- GARCÍA-MUÑOZ, P. et al., Ilmenite (FeTiO<sub>3</sub>) as low cost catalyst for advanced oxidation processes. En: Journal of Environmental Chemical Engineering, 2016. vol. 4, no. 1, p. 542-548.

- GASPAR, J.C. y WYLLIE, P.J., Ilmenite (high Mg,Mn,Nb) in the carbonatites from the Jacupiranga complex, Brazil. En: American Mineralogist, 1983. vol. 68, no. 9-10, p. 960-971.
- GAYA, Umar Ibrahim y ABDULLAH, Abdul Halim, Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. En: Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2008. vol. 9, no. 1, p. 1-12.
- GÓMEZ-JAREÑO, Noemí Arconada, Recubrimientos mesoporosos y mesoestructurados de TiO<sub>2</sub>-anatasa por el método sol-gel para aplicaciones en sistemas fotocatalíticos. Tesis de Doctorado en Ciencias Químicas. Madrid: Universidad Autónoma de Madrid, 2012. 317 p.
- GU, Daguo et. al., Photochemical and magnetic activities of FeTiO<sub>3</sub> nanoparticles by electro-spinning synthesis. En: Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2017. vol. 78, p. 431-437.
- GUO, Junbo et. al., Improvement of the photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub> by (Fe+Mo) co-doping - A possible way to retard the recombination process. En: Journal of Applied Physics, 2013. vol. 114, no. 10, p. 1-8.
- HABIBI, Mohammad Hossein y HABIBI, Amir Hossein, Photocatalytic degradation of Brilliant Red M5B using four different nanocomposites (ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, porous ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub>, FeTiO<sub>3</sub>) coated on glass. En: Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2014. vol. 20, no. 5, p. 2964-2968.
- HART, Judy N., CUTINI, Michele y ALLAN, Neil L., Band gap modification of ZnO and ZnS through solid solution formation for applications in photocatalysis. En: Energy Procedia, 2014. vol. 60, p. 32-36.
- HENDERSON, Michael A., A surface science perspective on TiO<sub>2</sub> photocatalysis. En: Surface Science Reports, 2011. vol 66, no. 6-7, p. 185-297.
- HERRMANN, J.M., Heterogeneous photocatalysis: an emerging discipline involving multiphase systems. En: Catalysis Today, 1995. vol. 24, p. 157-164.
- HERRMANN, Jean-marie, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. En: Catalysis

- Today, 1999. vol. 53, p. 115-129.
- JOHNSTON, Brenda, MAYO, Michael C. y KHARE, Anshuman, Hydrogen: The energy source for the 21st century. Technovation, 2005. vol. 25, no. 6, p. 569-585.
- KAUR, Japinder, BANSAL, S. y SINGHAL, Sonal, Photocatalytic degradation of methyl orange using ZnO nanopowders synthesized via thermal decomposition of oxalate precursor method. En: Physica B: Condensed Matter, 2013. vol. 416, p. 33-38.
- KHALEEL, Abbas, Sol-gel synthesis, characterization, and catalytic activity of Fe(III) titanates. En: Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2009. vol. 346, no. 1, p. 130-137.
- KHALEEL, Abbas et. al., Structural, textural, and catalytic properties of Ti(IV)-Fe(III) mixed oxides prepared by a modified sol-gel route. En: Chemistry Select, 2017. vol. 2, no. 2, p. 791-799.
- KIM, Yong Joo et. al., Heterojunction of FeTiO<sub>3</sub> nanodisc and TiO<sub>2</sub> nanoparticle for a novel visible light photocatalyst. En: Journal of Physical Chemistry C, 2009. vol. 113, no. 44, p. 19179-19184.
- KOCH, C.C. y WHITTENBERGER, J.D., Mechanical milling/alloying of intermetallics. En: Intermetallics, 1996. vol. 4, p. 339-355.
- KURAMA, Haldun, ERKUŞ, Şavaş y GAŞAN, Hakan, The effect of process control agent usage on the structural properties of MgB<sub>2</sub> synthesized by high energy ball mill. En: Ceramics International, 2017. vol. 43 p. S391-S396.
- LEE, Sang Gi, LEE, Sangwha y LEE, Ho In, Photocatalytic production of hydrogen from aqueous solution containing CN<sup>-</sup> as a hole scavenger. En: Applied Catalysis A: General, 2001. vol. 207, no. 1-2, p. 173-181.
- LEI, Ying et. al., Study on the reduction mechanism of Panzhihua (China) ilmenite activated by ball milling. En: 5th International Symposium on High-Temperature Metallurgical Processing. The Minerals, Metals & Materials Society, 2014. p. 319-326.
- LEVY, Ivana K. et. al., TiO<sub>2</sub>-photocatalytic reduction of pentavalent and trivalent

- arsenic: Production of elemental arsenic and arsine. En: Environmental Science and Technology, 2012. vol. 46, no. 4, p. 2299-2308.
- LINTON, J.A., YINGWEI FEI y NAVROTSKY, A., Complete Fe-Mg solid solution in lithium niobate and perovskite structures in titanates at high pressures and temperatures. En: American Mineralogist, 1997. vol. 82, no. 5-6, p. 639-642.
- LINTON, Jennifer A., FEI, Yingwei y NAVROTSKY, Alexandra, The MgTiO<sub>3</sub>-FeTiO<sub>3</sub> join at high pressure and temperature. En: American Mineralogist, 1999. vol. 84, no. 10, p. 1595-1603.
- LÓPEZ-VASQUEZ, A. et. al., Separation of ilmenite after photocatalytic decolourization or methylene blue under UV radiation. En: The 16th International Conference on TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: Fundamentals and Applications, San Diego (California), USA, 2011.
- LÓPEZ-VÁSQUEZ, A. et. al., Geocatálisis. Fotodecoloración de azul de metileno por ilmenita bajo radiación UV. En: VII Simposio Colombiano de Catálisis, Cartagena, Colombia, 2011.
- MALATO, Sixto et. al., Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends. En: Catalysis Today, 2009. vol. 147, p. 1-59.
- MALATO, Sixto et. al., Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: The pilot plants of the Plataforma solar de Almeria. En: Materials Science in Semiconductor Processing, 2015. vol. 42, p. 1-9.
- MAWEJA, Kasonde, PHASHA, Maje y VAN DER BERG, Nic, Microstructure and crystal structure of an equimolar Mg–Ti alloy processed by Simoloyer high-energy ball mill. En: Powder Technology, 2010. vol. 199, p. 256-263.
- MEJÍA, María Isabel et. al., Incremento de la sensibilidad espectral del TiO<sub>2</sub> mediante modificación química con Fe<sup>3+</sup> y Al<sup>3+</sup>. En: Scientia et Technica, 2007. vol. 13, no. 36, p. 25-30.
- MIDILLI, A. et. al., On hydrogen and hydrogen energy strategies I: Current status and needs. En: Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2005. vol. 9, no. 3, p. 255-271.

- MILLS, Andrew y LE HUNTE, Stephen, An overview of semiconductor photocatalysis. En: Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 1997. vol. 108, p. 1-35.
- MOCTEZUMA, Edgar et. al., Photocatalytic degradation of phenol with Fe-titania catalysts. En: Topics in Catalysis, 2011. vol. 54, p. 496-503.
- MOZIA, Sylwia, HECIAK, Aleksandra y MORAWSKI, Antoni W., Preparation of Fe-modified photocatalysts and their application for generation of useful hydrocarbons during photocatalytic decomposition of acetic acid. En: Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2010. vol. 216, no. 2-3, p. 275-282.
- NADA, A.A. et. al., Studies on the photocatalytic hydrogen production using suspended modified TiO<sub>2</sub> photocatalysts. International Journal of Hydrogen Energy, 2005. vol. 30, no. 7, pp. 687-691.
- NAKATA, Kazuya y FUJISHIMA, Akira, TiO<sub>2</sub> photocatalysis: Design and applications. En: Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2012. vol. 13, p. 169-189.
- NEVÁREZ-MARTÍNEZ, María C. et. al., Fotocatálisis: inicio, actualidad y perspectivas a través del TiO<sub>2</sub>. En: Avances en Química, 2017. vol. 12, no. 2-3, p. 45-59.
- NING, Cun Zheng, DOU, Letian y YANG, Peidong, Bandgap engineering in semiconductor alloy nanomaterials with widely tunable compositions. En: Nature Reviews Materials, 2017. vol. 2, p. 1-15.
- NURI, Omid Salmani, MEHDILO, Akbar y IRANNAJAD, Mehdi, Influence of microwave irradiation on ilmenite surface properties. En: Applied Surface Science, 2014. vol. 311, p. 27-32.
- OCHIAI, Tsuyoshi y FUJISHIMA, Akira, Photoelectrochemical properties of TiO<sub>2</sub> photocatalyst and its applications for environmental purification. En: Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2012. vol. 13, no. 4, p. 247-262.
- OROZCO-CERROS, S.L. et. al., Decoloración fotocatalítica homogénea y

- heterogénea de un colorante azoico, empleando como catalizador dióxido de titanio dopado con hierro soportado sobre sílice (Fe/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>). En: Tecnología, Ciencia, Educación, 2010. vol. 25, no. 2, p. 113-121.
- PARK, Hyunwoong et. al., Surface modification of TiO<sub>2</sub> photocatalyst for environmental applications. En: Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2013. vol. 15, no. 1, p. 1-20.
- PEARTON, S.J. et. al., Recent progress in processing and properties of ZnO. En: Progress in Materials Science, 2005. vol. 50, no. 3, p. 293-340.
- PHASHA, Maje, MAWEJA, Kasonde y BABST, Cornelius, Mechanical alloying by ball milling of Ti and Mg elemental powders: Operation condition considerations. En: Journal of Alloys and Compounds, 2010. vol. 492, no. 1-2, p. 201-207.
- PHOOHINKONG, Weerachon et. al., Preparation of nanoFeTiO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> catalyst from ilmenite ore for catalytic degradation of methylene blue. En: Suranaree Journal of Science & Technology, 2016. vol. 23, no. 4, p. 453-459.
- PREETHI, V. y KANMANI, S., Photocatalytic hydrogen production. Materials En: Science in Semiconductor Processing, 2013. vol. 16, no. 3, p. 561-575.
- RAGHAVENDER, A.T. et. al., Nano-ilmenite FeTiO<sub>3</sub>: Synthesis and characterization. En: Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2013. vol. 331, p. 129-132.
- ROBERT, Didier y MALATO, Sixto, Solar photocatalysis: A clean process for water detoxification. En: Science of the Total Environment, 2002. vol. 291, no. 1-3, p. 85-97.
- RODRÍGUEZ, Juan et. al., El fotocatalizador: síntesis, propiedades y limitaciones. En: M.A. BLESA y J. BLANCO (eds.), En: Solar Safer water: Tecnologías solares para la desinfección y descontaminación del agua. La Plata, Argentina, 2005. p. 135-152.
- ROJAS-BLANCO, L. et. al., Photocatalytic activity in the visible region of high energy milled TiO<sub>2</sub>:N nanopowders. En: Revista Mexicana de Física, 2011. vol. 57, no. 2, p. 36-40.
- ROPERO-VEGA, José Luis, PEDRAZA-AVELLA, Julio Andrés y NIÑO-GÓMEZ,

- María Eugenia, Hydrogen production by photoelectrolysis of aqueous solutions of phenol using mixed oxide semiconductor films of Bi-Nb-M-O (M = Al, Fe, Ga, In) as photoanodes. En: Catalysis Today, 2015. vol. 252, p. 150-156.
- ROSSELER, Olivier et. al., Solar light photocatalytic hydrogen production from water over Pt and Au/TiO<sub>2</sub>(anatase/rutile) photocatalysts: Influence of noble metal and porogen promotion. En: Journal of Catalysis, 2010. vol. 269, p. 179-190.
- RU, Juanjian et. al., Microwave-assisted preparation of submicron-sized FeTiO<sub>3</sub> powders. En: Ceramics International, 2014. vol. 40, no. 5, p. 6799-6805.
- RUIZ-NAVAS, Elisa María et. al., Aleación mecánica: Método de obtención de polvos metálicos y de materiales compuestos. En: Revista de Metalurgia, 2000. vol. 36, no. 4, p. 279-286.
- SAADETNEJAD, Dilara y YILDIRIM, Ramazan, Photocatalytic hydrogen production by water splitting over Au/Al-SrTiO<sub>3</sub>. En: International Journal of Hydrogen Energy, 2017. p. 1-7.
- SALEH, Bahaa E.A. y TEICH, Malvin Carl, Photons in Semiconductors. En: Fundamentals of Photonics, 1991. p. 542-591.
- SCHOONEN, Martin A.A., XU, Yong y STRONGIN, Daniel R., An introduction to geocatalysis. En: Journal of Geochemical Exploration, 1998. vol. 62, no. 1-3, p. 201-215.
- SHARMA, Yogesh Kumar et. al., Synthesis and characterization of titanates of the formula MTiO<sub>3</sub> (M = Mn, Fe, Co, Ni and Cd) by co-precipitation of mixed metal oxalates. En: Polyhedron, 2009. vol. 28, no. 3, p. 579-585.
- SMITH, Andrew M. y NIE, Shuming, Semiconductor Nanocrystals: Structure, Properties, and Band Gap Engineering. En: Accounts of Chemical Research, 2010. vol. 43, no. 2, p. 190-200.
- SMITH, York R. et. al., Sulfated Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> synthesized from ilmenite ore: A visible light active photocatalyst. En: Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2010. vol. 367, no. 1-3, p. 140-147.
- SONAWANE, R.S., KALE, B.B. y DONGARE, M.K., Preparation and photo-catalytic activity of Fe-TiO<sub>2</sub> thin films prepared by sol-gel dip coating. En: Materials

- Chemistry and Physics, 2004. vol. 85, no. 1, p. 52-57.
- SULAIMAN ALMAMARI, Said Abdullah, Binary metal oxides based on Fe (III) and Ti (IV) as efficient catalysts for total oxidation of volatile organic compound pollutants. Thesis of Master of Science in Chemistry. Emiratos Arabes: United Arab Emirates University, 2016. 120 p.
- SURYANARAYANA, C., Mechanical alloying and milling. En: Progress in Materials Science, 2001. vol. 46, no. 1-2, p. 1-184.
- SURYANARAYANA, C., Synthesis of nanocomposites by mechanical alloying. En: Journal of Alloys and Compounds, 2011. vol. 509, p. S229-S234.
- SURYANARAYANA, C. y AL-AQEELI, Nasser, Mechanically alloyed nanocomposites. En: Progress in Materials Science, 2013. vol. 58, no. 4, p. 383-502.
- SUWANBOON, Sumetha, AMORNPITOKSUK, Pongsaton y BANGRAK, Phuwadol, Synthesis, characterization and optical properties of  $Zn_{1-x}Ti_xO$  nanoparticles prepared via a high-energy ball milling technique. En: Ceramics International, 2011. vol. 37, no. 1, p. 333-340.
- SZEGVARI, A. y YANG, M., Attritor Grinding and dispersing equipment. En: Dispersion of Pigments and Resins in Fluid Media. Kent, Ohio: 1999.
- TAO, Tao et. al., Ilmenite  $FeTiO_3$  Nanoflowers and Their Pseudocapacitance. En: Journal of Physical Chemistry C, 2011. vol. 115, no. 35, p. 17297-17302.
- TAO, Tao et. al., Expanding the applications of the ilmenite mineral to the preparation of nanostructures:  $TiO_2$  nanorods and their photocatalytic properties in the degradation of oxalic acid. En: Chemistry - A European Journal, 2013. vol. 19, no. 3, p. 1091-1096.
- TEJEDOR, Javier De Miguel, Producción de  $H_2$  mediante descomposición fotocatalítica de agua: estudio de catalizadores  $Cu-TiO_2$  y  $Ni-TiO_2$ . Trabajo de Ingeniería Química. Madrid: Universidad Rey Juan Carlos, 2009. 71 p.
- TONG, Hua et al., Nano-photocatalytic materials: Possibilities and challenges. En: Advanced Materials, 2012. vol. 24, no. 2, p. 229-251.
- TRYBA, Beata, Increase of the Photocatalytic Activity of  $TiO_2$  by Carbon and Iron

- Modifications. En: International Journal of Photoenergy, 2008. vol. 2008. p. 1-15.
- VASILIU, Florin et. al., Fe- and Eu-doped TiO<sub>2</sub> photocatalytical materials prepared by high energy ball milling. En: Topics in Catalysis, 2009. vol. 52, no. 6-7, p. 544-556.
- WANG, Chong et. al., Efficient hydrogen production by photocatalytic water splitting using N-doped TiO<sub>2</sub> film. En: Applied Surface Science, 2013. vol. 283, p. 188-192.
- WANG, Qizhao et. al., Photocatalytic activity of hydrogen production from water over TiO<sub>2</sub> with different crystal structures. En: Materials Science in Semiconductor Processing, 2015. vol. 40, p. 418-423.
- WELHAM, N.J., Ambient-temperature formation of metal titanates from ilmenite (FeTiO<sub>3</sub>). En: Journal of Materials Science, 1998a. vol. 33, no. 7, p. 1795-1799.
- WELHAM, N.J., Mechanically induced reduction of ilmenite (FeTiO<sub>3</sub>) and rutile (TiO<sub>2</sub>) by magnesium. En: Alloys and Compounds, 1998b. vol. 274, p. 260-265.
- WINTER, Mark, The periodic table of the elements, 1993 [En línea] Disponible en: [webelements.com](http://webelements.com).
- WISE, Henry y SANCIER, Kenneth M., Photocatalyzed oxidation of crude oil residue by beach sand. En: Catalysis Letters, 1991. vol. 11, no. 3-6, p. 277-284.
- WU, Xiang, QIN, Shan y DUBROVINSKY, Leonid, Structural characterization of the FeTiO<sub>3</sub>-MnTiO<sub>3</sub> solid solution. En: Journal of Solid State Chemistry, 2010. vol. 183, no. 10, p. 2483-2489.
- XIAO, Wei et. al., Phase transitions, micro-morphology and its oxidation mechanism in oxidation of ilmenite (FeTiO<sub>3</sub>) powder. En: Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013. vol. 23, p. 2439-2445.
- XU, Yong y SCHOONEN, Martin A.A., The absolute energy positions of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals. En: American Mineralogist, 2000. vol. 85, no. 4, p. 543-556.
- YE, F.X. et. al., Dependence of photocatalytic activity on the compositions and photo-absorption of functional TiO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> coatings deposited by plasma spray.

- En: Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology, 2008. vol. 148, no. 1-3, p. 154-161.
- YOONG, L.S., CHONG, F.K. y DUTTA, Binay K., Development of copper-doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst for hydrogen production under visible light. En: Energy, 2009. vol. 34, no. 10, p. 1652-1661.
- YU, Jianguo y YU, Xiaoxiao, Hydrothermal synthesis and photocatalytic activity of zinc oxide hollow spheres. En: Environmental Science and Technology, 2008. vol. 42, no. 13, p. 4902-4907.
- ZADRA, M., Mechanical alloying of titanium. En: Materials Science and Engineering A, 2013. vol. 583, p. 105-113.
- ZALESKA, Adriana, Doped-TiO<sub>2</sub>: A Review. En: Recent Patents on Engineering 2008, 2, 157-164, 2008. vol.2, p. 157-164.
- ZHANG, Xiaobo et. al., Shape controlled FeTiO<sub>3</sub> nanostructures: Crystal facet and photocatalytic property. En: Journal of Alloys and Compounds, 2015. vol. 653, pp. 619-623.
- ZHENG, Yuanhui et. al., Ag/ZnO heterostructure nanocrystals: Synthesis, characterization, and photocatalysis. En: Inorganic Chemistry, 2007. vol. 46, no. 17, p. 6980-6986.
- ZHU, Jiefang y ZÄCH, Michael, Nanostructured materials for photocatalytic hydrogen production. En: Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2009. vol. 14, no. 4, p. 260-269.

## **ANEXOS**

## ANEXO A

### SÍNTESIS DE ILMENITA POR EL MÉTODO SOL GEL

La síntesis de ilmenita se evaluó en colaboración con el trabajo de investigación titulado **“Síntesis de titanatos de hierro ( $\text{Fe}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ ) por el método sol gel y su evaluación fotocatalítica en la degradación de cianuro”** de las estudiantes Juliana Cáceres Jaramillo y Nathalia Karina Correa Galindo de la Escuela de Ingeniería Química [1].

Se estableció un protocolo para la obtención de ilmenita por el método sol-gel, evaluando diferentes rutas de síntesis. Se empleó nitrato de hierro nonahidratado y butóxido de titanio como precursores, etanol como solvente, además de hidracina e hidroxilamina como agentes reductores (Tabla A.1). Una vez sintetizado el sol y luego de 15 días de envejecimiento, fue secado por 24 horas a una temperatura de  $70^\circ\text{C}$ , macerado, calcinado a diferentes temperaturas ( $500$ ,  $600$ ,  $700$  y  $800^\circ\text{C}$ ) y finalmente macerados nuevamente para obtener polvos finos del material sintético. Las fases presentes en las muestras fueron identificadas mediante Difracción de rayos X (XRD, *X-ray Diffraction*), la morfología y tamaño de grano promedio fueron analizados por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM, *Scanning Electron Microscopy*) y la actividad fotocatalítica de las muestras fue evaluada en oxidación de cianuro en soluciones acuosas sintéticas bajo radiación UV y visible. La Figura A.1 muestra un esquema general del proceso [2]–[10].

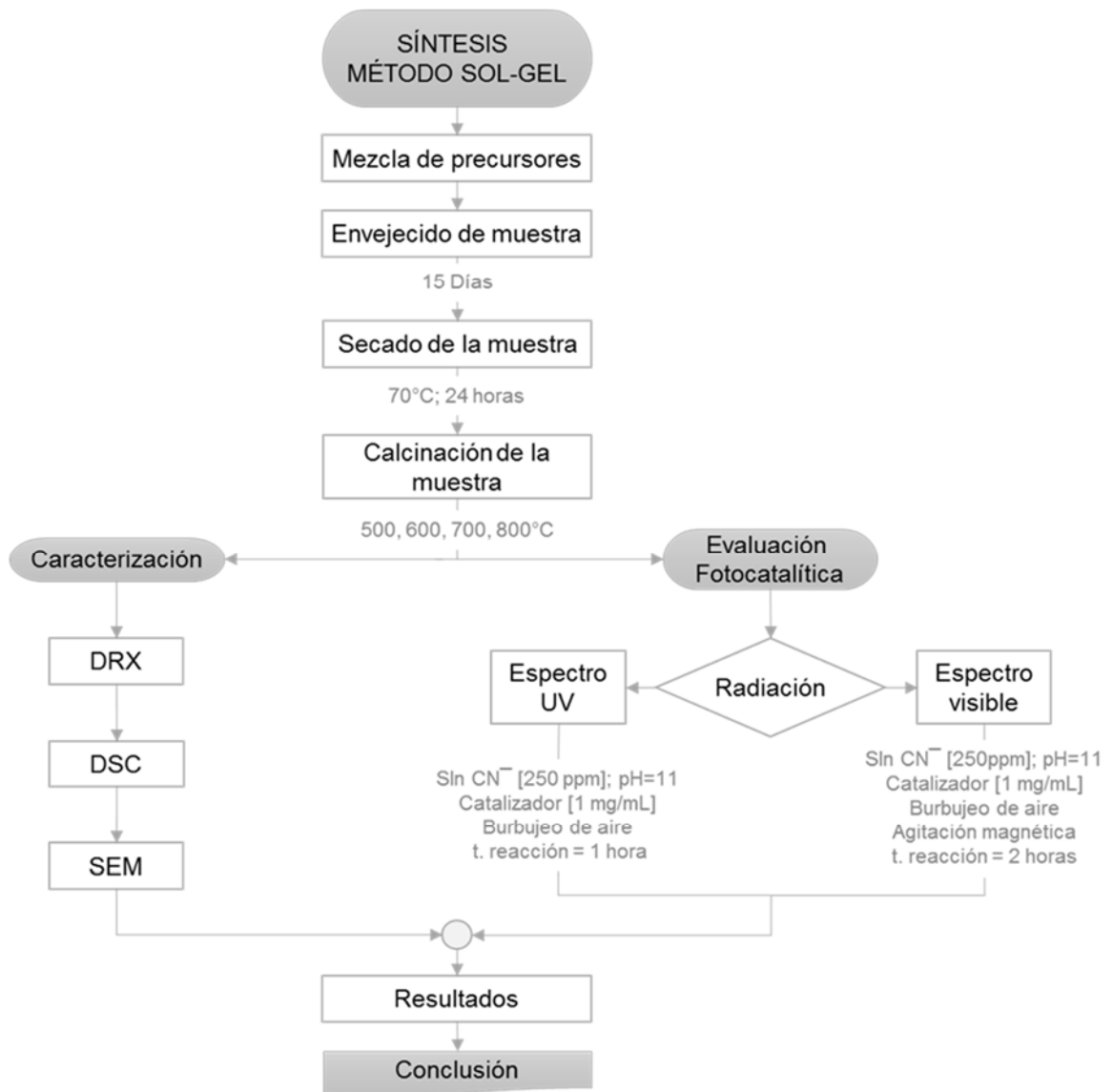


Figura A.1. Descripción general de las etapas para la síntesis y caracterización de ilmenita por el método sol-gel.

## SÍNTESIS DE LOS TITANATOS DE HIERRO

Los reactivos empleados y sus propiedades se presentan en la Tabla A.1.

Tabla A.1. Reactivos empleados en la síntesis de ilmenita por el método sol-gel.

REACTIVO	FÓRMULA	NOTACIÓN	PM (g/mol)	PUREZA (%)	MARCA
Nitrato de hierro nonahidratado	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	N	404,00	98	Panreac
Butóxido de titanio	$\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$	B	340,20	97	Aldrich
Hidracina monohidratada	$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Hd	50,00	100	Merck
Clorhidrato de hidroxilamina	$\text{H}_3\text{NO} \cdot \text{HCl}$	Hx	69,45	99	Carlo Erba
Etanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	E	46,07	99.9	Merck
Agua destilada	$\text{H}_2\text{O}$	A	18,00	-	-

Las rutas de síntesis evaluadas se muestran esquemáticamente en las figuras A.2.y A.3.

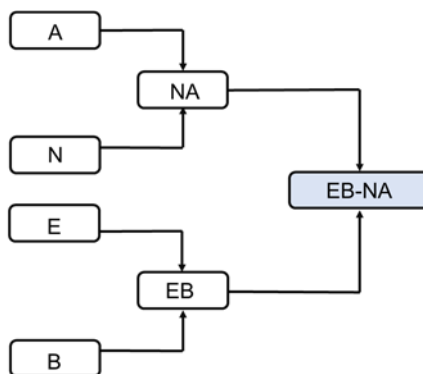
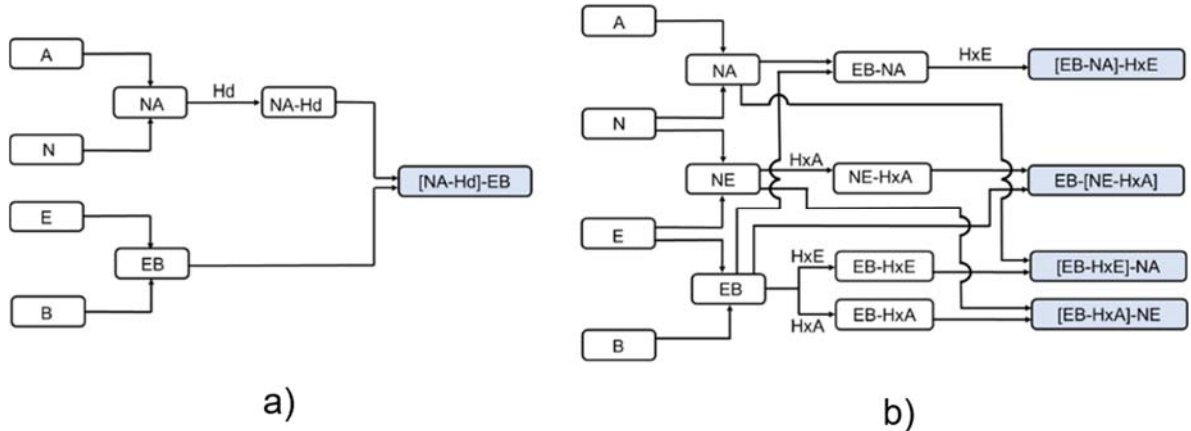


Figura A.2. Ruta de síntesis en ausencia de agente reductor.



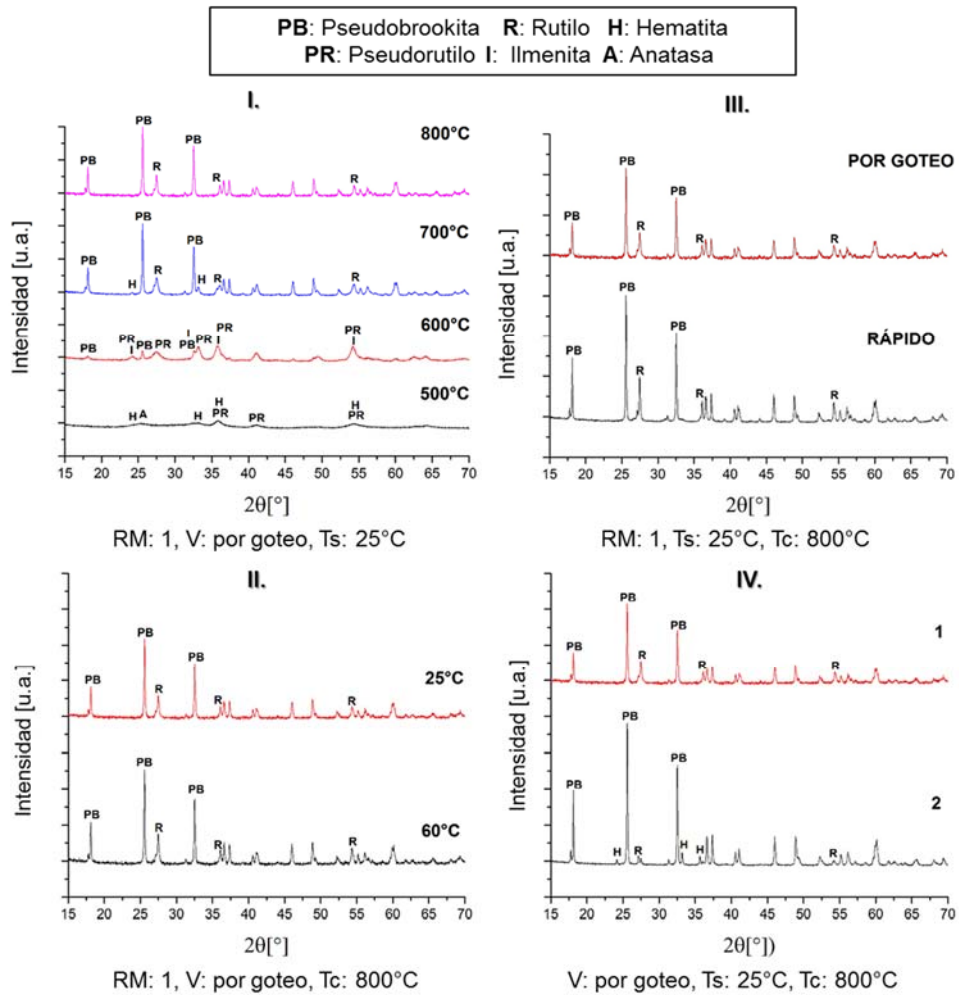
**Figura A.3. Rutas de síntesis empleando (a) hidracina y (b) clorhidrato de hidroxilamina como agente reductor.**

## CARACTERIZACIÓN DE LOS POLVOS SINTÉTICOS

### Difracción de rayos X (XRD)

Los resultados obtenidos en el proceso de síntesis de ilmenita empleando la ruta EB-NA se presentan en la Figura A.4. En la misma, se muestra el efecto de las variables de síntesis evaluadas (temperatura de calcinación, temperatura de síntesis, tipo de vertido y relación molar Fe/Ti) en las fases formadas. Dichos resultados se resumen y analizan en la tabla A.2.

Es importante aclarar que la presencia de agentes reductores durante el proceso de síntesis no fue eficiente en la reducción de los iones  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$ , por lo que no condujo a la formación de ilmenita ( $\text{Fe}^{2+}\text{Ti}^{4+}\text{O}_3^{2-}$ ). De las pruebas realizadas, únicamente se obtuvo ilmenita empleando la ruta EB-NA con una temperatura de síntesis de  $600^\circ\text{C}$ . Las demás fases identificadas corresponden a los titanatos de hierro pseudobrookita férrica ( $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$ ) y pseudorutilo ( $\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$ ) junto con óxidos de titanio ( $\text{TiO}_2$  rutilo y  $\text{TiO}_2$  anatasa) y de hierro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  hematita) por separado.



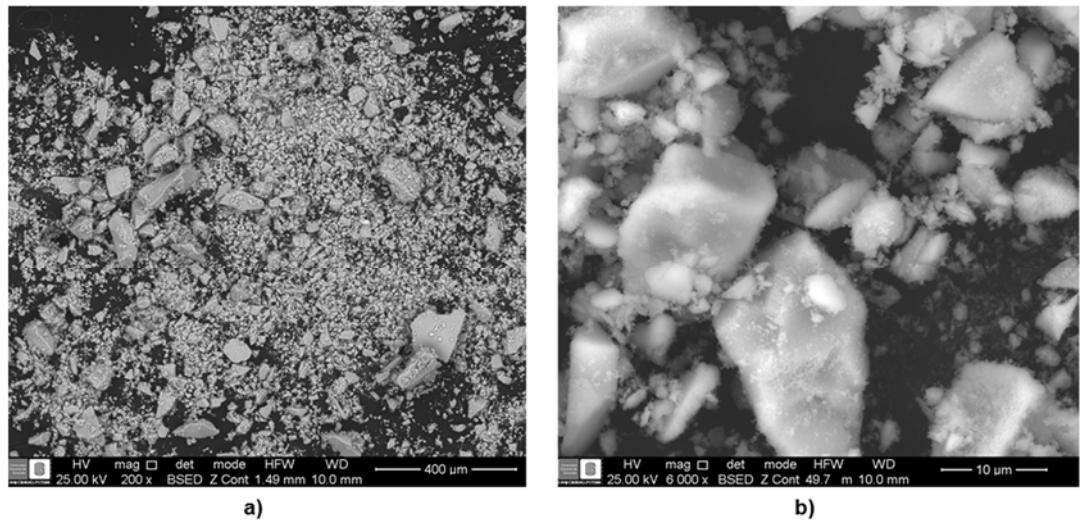
**Figura A.4.** Comparación de los patrones XRD de las muestras preparadas por la ruta EB-NA variando: I. Temperatura de calcinación (Tc), II. Temperatura de síntesis (Ts), III. Tipo de vertido (V), IV. Relación molar Fe/Ti (RM).

**Tabla A.2.** Identificación de las fases presentes en el material sintético, variando la temperatura de calcinación, la temperatura de síntesis, el tipo de vertido, y la relación molar Fe/Ti (RM).

Variable	Nivel	Fases
	800 °C	Pseudobrookita-Rutilo
	700 °C	Pseudobrookita-Rutilo-Hematita

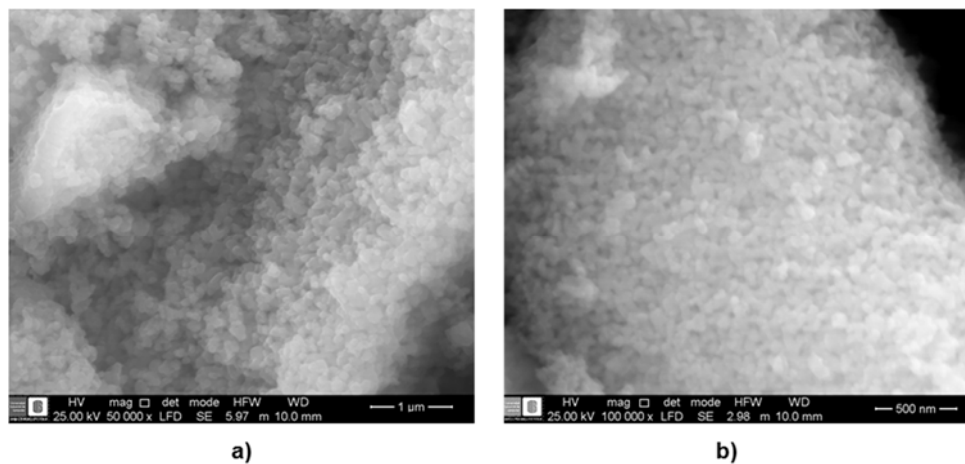
Temperatura de Calcinación (Tc)		Sobre esta temperatura el óxido de hierro (hematita) no ha reaccionado completamente con óxido de titanio (rutilo)
	600 °C	Pseudobrookita-Pseudorutilo-Ilmenita La oxidación de la ilmenita conduce a la formación de pseudorutilo, y éste, en temperaturas superiores a los 600°C se oxida para dar formación a la pseudobrookita [2-4].
	500 °C	Pseudorutilo-Hematita Estas fases han empezado a formarse, pero no logran completar su cristalización.
Temperatura de síntesis (Ts)	25 °C	Pseudobrookita-Rutilo
	60 °C	Pseudobrookita-Rutilo Al aumentar la temperatura de síntesis mediante la ruta EB-NA, la intensidad de los picos asociados a la fase rutilo presente en la muestra aumentan, impidiendo la obtención de pseudobrookita con mayor pureza.
Tipo de vertido (V)	Goteo	Pseudobrookita-Rutilo
	Rápido	Pseudobrookita-Rutilo
Relación molar Fe/Ti (RM)	Fe/Ti RM:1	Pseudobrookita-Rutilo
	Fe/Ti RM:2	Pseudobrookita-Rutilo-Hematita A pesar de estar presente también la fase hematita se observa un aumento considerable en la intensidad de los picos de pseudobrookita y a su vez una disminución para los picos de rutilo, lo que se puede atribuir que, a menor cantidad molar de Ti, hay una mayor reacción entre el rutilo y la hematita para la formación de pseudobrookita.

## Microscopía electrónica de barrido



**Figura A.5.** Micrografías de la muestra sintetizada por la ruta de EB-NA con Tc: 800°C a escala de (a) 400 y (b) 10 µm.

En la Figura A.5 se logra obtener una visión general de las partículas obtenidas y se observa que no presentan una morfología regular ni uniforme. Asimismo, es posible evidenciar que existe una amplia distribución en el tamaño de éstas. A mayores magnificaciones se observa que la estructura no es completamente lisa, por el contrario, está conformada por agregados de nanopartículas, como se muestra en la Figura A.6.



**Figura A.6.** Micrografías de las muestras preparadas mediante las rutas (a) EB-NA con Tc: 800°C a escala de 1 µm, (b) [NA-Hd]-EB a escala de 500 nm.

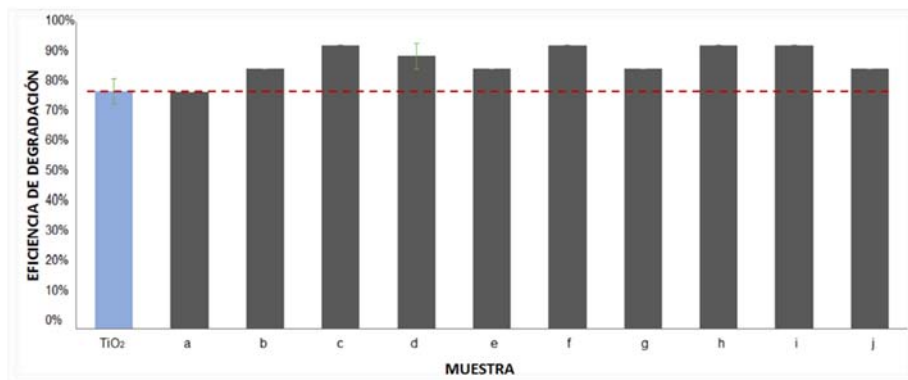
## EVALUACIÓN FOTOCATALÍTICA

La eficiencia de degradación del CN<sup>-</sup> se determinó a partir de la ecuación A1:

$$\text{Eficiencia de degradación (\%)} = \frac{C_0 - C}{C_0} * 100 \quad \text{Ec. A.1}$$

En la que  $C_0$  corresponde a la concentración inicial y  $C$  a la concentración final de CN<sup>-</sup> en la solución.

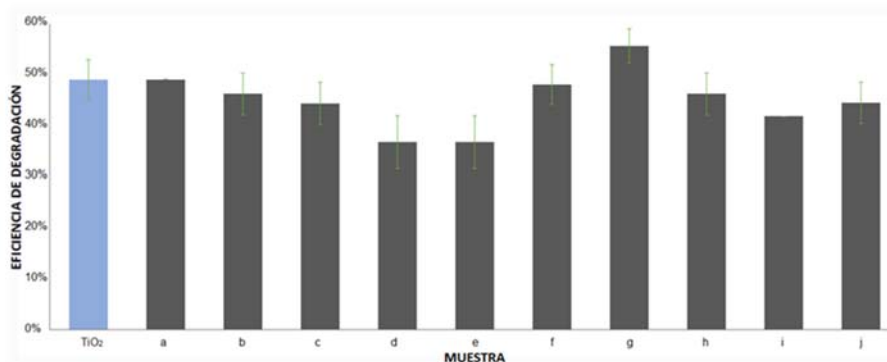
### Oxidación de cianuro bajo radiación UV



**Figura A.7.** Comparación de las eficiencias de degradación de CN<sup>-</sup> bajo radiación UV empleando los catalizadores en concentraciones de 1 mg/mL. TiO<sub>2</sub> (Anatasa), ruta EB NA I. RM: 1, V: por goteo, Ts: 25°C, Ac: O<sub>2</sub> variando: Tc: (a) 500°C, (b) 600°C, (c) 700°C, (d) 800°C, Ac: O<sub>2</sub> variando: (f) V: rápido, IV. V: por goteo, Ts: 25°C, Tc: 800°C, Ac: O<sub>2</sub> variando: (g) RM: 2, (h) ruta [EB-HxE]-NA RM: 1, V: por goteo, Ts: 60°C, Tc: 800°C, Ac: O<sub>2</sub>, (i) ruta EB-[NEHxA] RM: 1, V: por goteo, Ts: 60°C, Tc: 800°C, Ac: O<sub>2</sub>, (j) ruta [NA-Hd-EB] RM: 1, V: por goteo, Ts: 60°C, Tc: 800°C, Ac: N<sub>2</sub>.

En la Figura A.7 se ilustra la eficiencia de las muestras en la degradación de CN<sup>-</sup> bajo radiación UV. Es posible observar que la eficiencia de degradación del TiO<sub>2</sub>, representada con una línea roja punteada, es alcanzada y superada por todas las muestras sintetizadas. Dicho comportamiento es posible gracias a la contribución de los titanatos de hierro junto a las fases adicionales de rutilo y anatasa presentes en las muestras [6-10].

## Oxidación de cianuro bajo radiación visible



**Figura A. 8.** Comparación de las eficiencias de degradación de CN<sup>-</sup> bajo radiación visible empleando los catalizadores en concentraciones de 1 mg/mL. TiO<sub>2</sub> (Anatasa), ruta EB NA I. RM: 1, V: por goteo, Ts: 25°C, Ac: O<sub>2</sub> variando: Tc: (a) 500°C, (b) 600°C, (c) 700°C, (d) 800, II. RM: 1, V: por goteo, Tc: 800°C, Ac: O<sub>2</sub> variando: (e) Ts: 60°C, III. RM: 1, Ts: 25°C, Tc: 800°C, Ac: O<sub>2</sub> variando: (f) V: rápido, IV. V: por goteo, Ts: 25°C, Tc: 800°C, Ac: O<sub>2</sub> variando: (g) RM: 2, (h) ruta [EB HxE]-NA RM: 1, V: por goteo, Ts: 60°C, Tc: 800°C, Ac: O<sub>2</sub>, (i) ruta EB [NEHxA] RM: 1, V: por goteo, Ts: 60°C, Tc: 800°C, Ac: O<sub>2</sub>, (j) ruta [NA Hd EB] RM: 1, V: por goteo, Ts: 60°C, Tc: 800°C, Ac: N<sub>2</sub>.

En la Figura A.8. se puede observar la eficiencia de las muestras en la degradación de CN<sup>-</sup> bajo radiación de luz visible. Al analizar las muestras obtenidas por la ruta de síntesis EB-NA a diferentes temperaturas de calcinación Tc: a) 500, b) 600, c) 700 y d) 800 °C, se evidencian los mejores resultados en a) 500 y b) 600 °C. Lo anterior es atribuido al elevado contenido de pseudobrookita junto con la presencia adicional de pseudorutilo e ilmenita, cuyo ancho de banda prohibida favorece la actividad fotocatalítica en el espectro visible.

El hecho de que las muestras evaluadas presenten mejor actividad fotocatalítica bajo radiación UV (Figura A.7) comparada con su actividad bajo radiación de luz visible, se puede atribuir a la contribución del rutilo presente en el ancho de banda de las muestras. Aquellas muestras que presentan un mayor contenido de pseudobrookita exhiben un mayor desempeño en la degradación fotocatalítica de CN<sup>-</sup>, por ejemplo, el polvo que presenta la mejor eficiencia de degradación es aquel que tiene el doble de cantidad de hierro con respecto al titanio, lo que permite una mayor reacción entre precursores, favoreciendo la formación de pseudobrookita con

mayor pureza y reduciendo la formación de rutilo, cuya presencia puede afectar negativamente la actividad fotocatalítica en el espectro visible.

Entre las muestras con presencia de agente reductor, la ruta h) [EB-HxE]-NA presenta mejores resultados en la oxidación del CN- en comparación con i) EB-[NEHxA], por lo que se puede inferir que, a pesar de la buena absorción fotónica visible de la hematita en combinación con el rutilo, no se favorece la actividad fotocatalítica bajo luz visible. Con respecto a la ruta j) [NA-Hd]-EB su baja eficiencia de degradación se explica, por la presencia de hematita y rutilo en ausencia de titanatos de hierro.

En adición a la información anterior, cabe señalar que el macerado de las muestras sintetizadas durante el proceso del tratamiento térmico se llevó a cabo manualmente. En consecuencia, se obtuvieron tamaños de partícula significativamente mayores a la escala nanométrica empleada en fotocátalisis, hecho que influyó negativamente en la actividad fotocatalítica de los catalizadores, reduciendo su eficiencia de degradación de CN- en el espectro visible.

## BIBLIOGRAFÍA

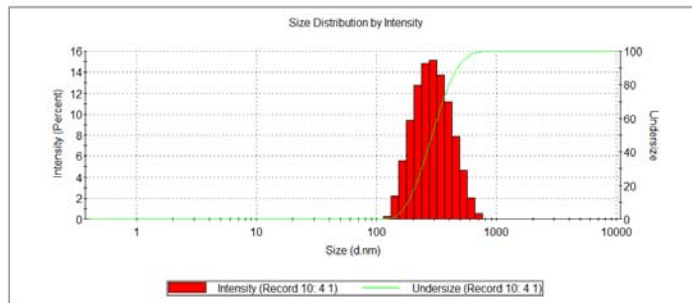
- [1] J. Cáceres-Jaramillo and N. K. Correa-Galindo, “Síntesis de titanatos de hierro ( $\text{Fe}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ ) por el método sol gel y su evaluación fotocatalítica en la degradación de cianuro” Universidad Industrial de Santander, 2017.
- [2] A. Khaleel, S. Al-Zuhair, S. Al-Mamary, M. Parvin, and A. H. Khan, “Structural, textural, and catalytic properties of Ti(IV)-Fe(III) mixed oxides prepared by a modified sol-gel route” *ChemistrySelect*, vol. 2, no. 2, pp. 791–799, 2017.
- [3] S. A. Sulaiman AlMamari, “Binary metal oxides based on Fe (III) and Ti (IV) as efficient catalysts for total oxidation of volatile organic compound pollutants” United Arab Emirates University, 2016.
- [4] A. Khaleel, “Sol-gel synthesis, characterization, and catalytic activity of Fe(III) titanates” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 346, no. 1, pp. 130–137, 2009.
- [5] Á. Camacho *et al.*, “Definición de nanomateriales para Colombia” *Rev. Colomb. Química*, vol. 45, no. 1, pp. 15–20, 2016.
- [6] N. A. Gómez-Jareño, “Recubrimientos mesoporosos y mesoestructurados de  $\text{TiO}_2$ -anatasa por el método sol-gel para aplicaciones en sistemas fotocatalíticos” Universidad Autónoma de Madrid, 2012.
- [7] M. C. Adán Delgado, “Fotocatalizadores nanoestructurados de  $\text{TiO}_2$  y Fe- $\text{TiO}_2$  para la degradación de compuestos aromáticos en medio acuoso empleando luz solar” Universidad Autónoma de Madrid, 2008.
- [8] S. L. Orozco-Cerros, J. M. Barrera-Andrade, G. Valverde-Aguilar, J. A. García-Macedo, M. A. Ríos-Enríquez, and M. C. Durán-de-Bazúa, “Decoloración fotocatalítica homogénea y heterogénea de un colorante azoico, empleando como catalizador dióxido de titanio dopado con hierro soportado sobre sílice ( $\text{Fe}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ )” *Tecnol. Ciencia, Educ.*, vol. 25, no. 2, pp. 113–121, 2010.
- [9] M. I. Mejía, J. M. Marín, O. M. Castro, E. Jurado, L. A. Rios, and G. Restrepo, “Incremento de la sensibilidad espectral del  $\text{TiO}_2$  mediante modificación química con  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Al}^{3+}$ ” *Sci. Tech.*, vol. 13, no. 36, pp. 25–30, 2007.
- [10] J. O. Carneiro *et al.*, “Iron-doped photocatalytic  $\text{TiO}_2$  sputtered coatings on

plastics for self-cleaning applications” *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 138, no. 2, pp. 144–150, 2007.

## ANEXO B

### PRUEBAS DE MOLIENDA CON DISMINUCIÓN PROGRESIVA DEL DIÁMETRO DE LOS CUERPOS MOLEDORES

En la Figura B.1 se presenta el histograma de tamaño de partícula medido por DLS para el concentrado molido durante 2 horas con  $\varnothing = 4,8\text{mm}$ ,  $\omega = 600\text{rpm}$ , BPR = 50:1 (M-120); dicha imagen muestra la amplia dispersión en el diámetro de las partículas de una muestra, lo cual indica una baja homogeneización en la fractura del mineral.

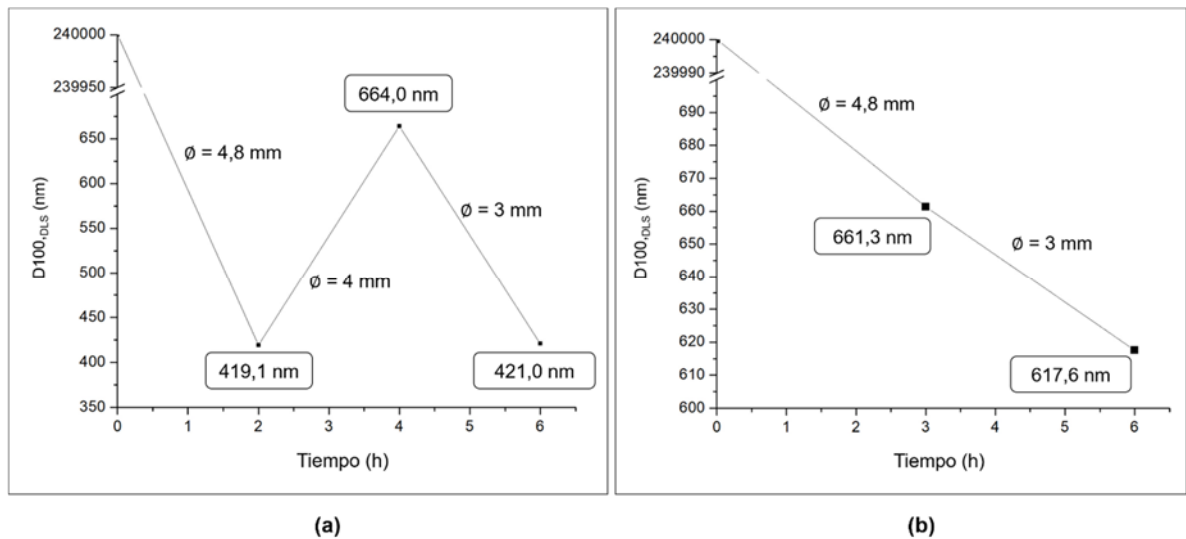


**Figura B.1. Histograma del tamaño de partícula medido por DLS para la muestra M-120.**

Con el propósito de disminuir la distribución en el tamaño de partícula, e incluso reducirlo más, se evaluaron disminuciones progresivas del diámetro de las esferas molidoras, de manera que se aumente el área disponible para la fractura del material [1]. Se llevaron a cabo las siguientes pruebas:

- HEBM durante 2 horas con esferas de 4,8 mm, al término de las cuales los cuerpos molidores fueron reemplazados por esferas de 4 mm durante otras 2 horas para finalizar con 2 horas de molienda con esferas de 3 mm.
- HEBM durante 3 horas con esferas de 4,8 mm, al término de las cuales los cuerpos molidores fueron reemplazados por esferas de 3 mm durante otras 3 horas.

Los resultados de los experimentos anteriores se presentan en la Figura B.2.

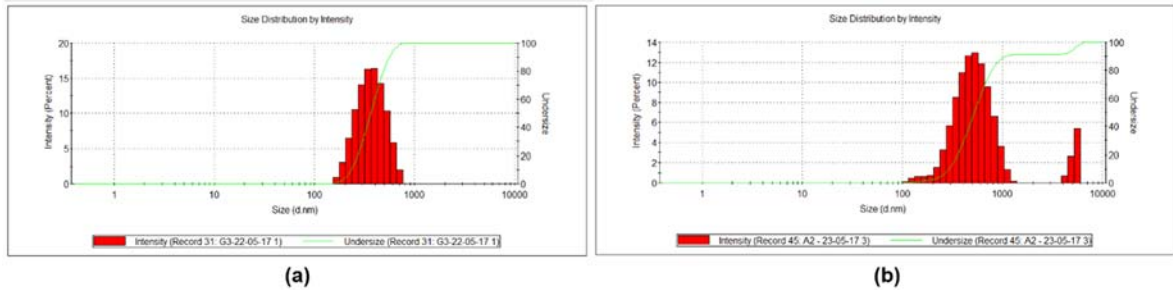


**Figura B.2. Tamaños promedio para muestras molidas con disminución progresiva del tamaño de los cuerpos moledores.**

Es posible apreciar que la sustitución de las esferas por unas de menor tamaño no tiene un efecto significativo en la reducción del tamaño de partícula. En el caso de la serie 4,8 - 4 - 3 mm (Figura B.2 (a)), entre la segunda y la cuarta hora de molienda, las partículas se agregan aumentando su diámetro promedio; luego de 6 horas de HEBM, las esferas de 3 mm logran reducir nuevamente el tamaño promedio de las partículas, igualando lo alcanzado por tan sólo 2 horas con las esferas de 4,8 mm. En el caso de la serie 4,8 - 3 mm (Figura B.2 (b)), las tres horas de molienda con esferas de 3 mm, logran una disminución adicional de 43,7 nm en el diámetro de las partículas, comparado con las tres horas iniciales con esferas de 4,8 mm. Vale la pena mencionar que dicho descenso no justifica 3 horas complementarias de procesamiento teniendo en cuenta, además, que en experimentos bajo las mismas condiciones se han obtenido tamaños incluso menores, adicional al hecho de que mayores tiempos de HEBM inducen a una mayor oxidación del mineral.

Considerando lo anterior, se determina que la disminución del diámetro de los cuerpos moledores no conduce a menores tamaños de partícula final. Adicionalmente, como se aprecia en la Figura B.3, los histogramas de tamaño

medido por DLS para las muestras finales obtenidas de los experimentos anteriores muestran que dicha disminución en el diámetro de las esferas molidoras tampoco es eficiente en el aumento de la homogeneidad en el tamaño de las partículas.



**Figura B.3. Histograma del tamaño de partícula medido por DLS para las muestras finales de las series de molienda (a) 4,8 - 4 - 3 mm y (b) 4,8 - 3 mm.**

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] A. Szegvari and M. Yang, "Attritor Grinding and dispersing equipment," in *Dispersion of Pigments and Resins in Fluid Media*, 1999.

## ANEXO C

### MEZCLA FÍSICA DEL CONCENTRADO ORIGINAL CON LOS PRECURSORES DE MAGNESIO SIN HEBM

Considerando la gran similitud de los patrones de DRX de las muestras molidas con y sin la presencia de precursores de magnesio y con el fin de establecer si el proceso conduce únicamente a la mezcla física de los materiales alimentados o si, por el contrario, se logra una modificación estructural, se realizaron mezclas del concentrado original macerado manualmente con la cantidad correspondiente de Mg y MgO. En la Figura C.1 se muestran los patrones de DRX concentrado original y las mezclas físicas de éste con los precursores de magnesio.

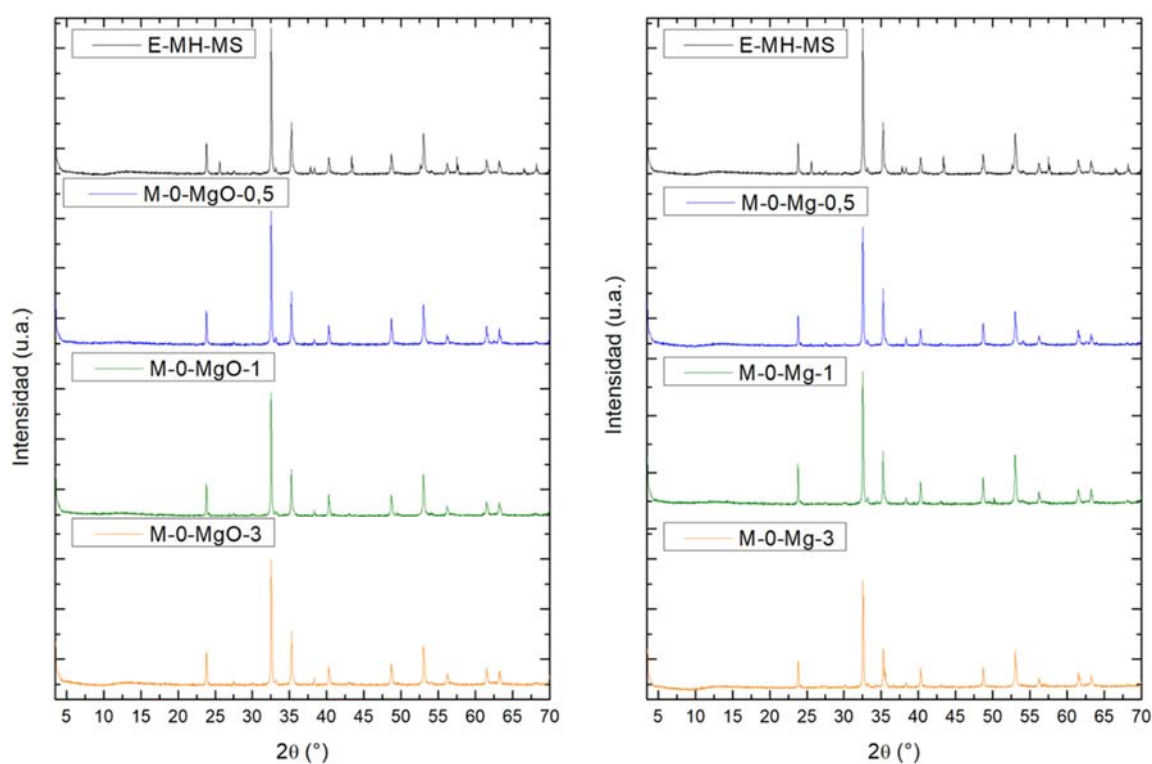


Figura C.1. Comparación de los patrones de DRX del concentrado original y su mezcla física con los precursores de magnesio