

Efecto de la molienda de alta energía en medio ácido sobre la actividad fotocatalítica de
concentrados de ilmenita en la degradación de cianuro

Tania Isabel García Manzano

Trabajo de Grado Presentado para Optar al Título de Magister en Ingeniería Química

Director

Julio Andrés Pedraza Avella
Doctor en Química

Codirectores

José Antonio Henao Martínez
Doctor en Química

Diana Marcela Cañas Martínez
Doctora en Ingeniería Química

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Físicoquímicas

Escuela de Ingeniería Química

Maestría en Ingeniería Química

Bucaramanga

2025

A Emanuel, mi hijo, mi tesoro más valioso, por brindarme la fuerza que siempre necesité

“Todo tiene su tiempo, y todo lo que se quiere debajo del cielo tiene su hora.”
Eclé. 3:1

Agradecimientos

A Dios, por su infinita bondad, porque sin Él nada sería posible.

A mi director el profesor Julio Andrés Pedraza Avella, por confiar en mí nuevamente, por aportar en mi formación académica y por forjar mi carácter. Porque su paciencia, guía y apoyo hicieron posible la finalización de esta investigación.

Al profesor José Antonio Henao Martínez, por su interés en ser mi codirector, por las clases individuales de DRX, por su orientación y colaboración pese a mis períodos de ausencia.

A mi codirectora la Doctora Diana Marcela Cañas Martínez, por transmitirme sus conocimientos en fotocatalisis y caracterización de la ilmenita, por sus valiosas ideas, por su disposición sin importar la distancia y por las palabras acertadas en los momentos difíciles.

Al Grupo de Investigación y Laboratorio de servicios GIMBA de la Universidad Industrial de Santander - UIS, por permitirme realizar las pruebas experimentales y las lecturas de Absorción Atómica. A sus profesionales por su respaldo académico y brindarme espacios de esparcimiento que sopesaron los momentos de tensión.

Al Laboratorio de Rayos X -UIS y todos sus integrantes, por acogerme como un miembro más, por su amable colaboración y orientación en la toma y análisis de los datos.

A los profesores de la UIS Darío Peña del Grupo de Investigación GIC por concederme el uso del Molino de alta energía. La prof. Luz Marina Ballesteros y el prof. Víctor Baldovino del Grupo de Investigación CICAT, por permitirme el uso del equipo para realizar las mediciones de DLS y facilitar la determinación de área superficial (Fisisorción de N₂), respectivamente.

Al Laboratorio de Microscopia -UIS, por su aporte en la investigación a través de las pruebas de SEM.

A la Escuela de Ingeniería Química, especialmente a la Coordinación de Posgrados y al Consejo Académico de Programas de Posgrado, por su apoyo constante durante todo el proceso.

A la Universidad Industrial de Santander y a MinCiencias por el soporte económico a través del Contrato 431-2017.

A Sthefany Espinosa, Stefanny Córdoba, Alexander Rodríguez, Angélica Pérez, Jhon Bonilla, Robert Toro, Edilse Duarte, Jordan Gómez, María Isabel Carreño, Ricardo Grandas y Diana Jaimes por su contribución en las distintas etapas y compañía durante las largas jornadas en el laboratorio. Así mismo, a Ayleen Acuña y el personal de la coordinación de posgrados IQ, por su orientación y colaboración en trámites administrativos.

A Diego Dallos y Cesar Castro por permitirme participar como codirectora en su proyecto de grado.

A mis papás y mi hermano, gracias por ser mi puerto seguro, por apoyar mis decisiones sin juzgar y ser apoyo incondicional. Por abrirme sus brazos y las puertas de su casa cuando más lo necesite. Este logro también es de ustedes.

A Leo, por unirte a este viaje a mitad del camino y hacer que mis metas se convirtieran en nuestras metas. Agradezco profundamente tu comprensión y cariño en todo momento. Tu admiración hacia mí y mi profesión, son una fuente constante de motivación.

A Emanuel, mi hijo, convertirme en tu mamá durante este proceso me permitió descubrir el poder que llevaba dentro.

A todos mis familiares, amigos y demás personas que de una u otra forma me hicieron una oración en mi nombre, me aconsejaron, apoyaron y animaron en esta etapa.

Tabla de Contenido

	Pág.
Introducción	12
1. Objetivos	18
1.1. Objetivo general	18
1.2. Objetivos específicos	18
2. Marco Conceptual	19
2.1. Fotocatálisis heterogénea	19
2.1.1. Fotocatálisis heterogénea en la degradación de contaminantes en solución.....	24
2.2. Molienda de alta energía	27
3. Metodología experimental	32
3.1. Concentración de las arenas negras ricas en ilmenita	32
3.2. Molienda de alta energía de los concentrados de ilmenita	33
3.2.1. Molienda de alta energía de los concentrados ricos en ilmenita en agua.	33
3.2.2. Molienda de alta energía de los concentrados ricos en ilmenita asistida por soluciones ácidas.	34
3.3. Caracterización de los materiales.....	36
3.4. Evaluación fotocatalítica de los concentrados en la degradación de cianuro	38
4. Análisis de resultados	39
4.1. Tamaño de partícula.....	39
4.2. Morfología	49
4.3. Área superficial.....	52
4.4. Cristalografía.....	54

4.5.	Ancho de banda.....	62
4.6.	Evaluación fotocatalítica en la degradación de cianuro.....	65
5.	Conclusiones	69
6.	Recomendaciones	70
	Referencias bibliográficas.....	71
	Apéndices.....	96

Lista de Tablas

	Pág.
Tabla 1 <i>Condiciones evaluadas en la molienda húmeda en agua.</i>	34
Tabla 2 <i>Condiciones evaluadas en la molienda húmeda asistida por ácido.</i>	35
Tabla 3 <i>Variables para diseño de experimento</i>	36
Tabla 4 <i>Tamaño promedio de partícula de los concentrados molidos con agua variando el tamaño de esfera.</i>	40
Tabla 5 <i>Tamaño promedio de partícula de los concentrados molidos con agua variando el BPR.</i>	41
Tabla 6 <i>Tamaño promedio de partícula de los concentrados molidos con agua variando la velocidad.</i>	41
Tabla 7 <i>Tamaño promedio de partícula de los concentrados de ilmenita molidos con agua variando el tiempo.</i>	42
Tabla 8 <i>Tamaño promedio de partícula de los concentrados molidos en soluciones ácidas a diferentes tiempos.</i>	47
Tabla 9 <i>Área superficial, tamaño de poro y volumen de poro de los concentrados molidos durante 120 minutos, a 650 rpm, BPR=20:1, diámetro de esfera de 4 mm</i>	53
Tabla 10 <i>Concentración de Fe y Ti en el agua de filtrado obtenida al lavar los concentrados tras la molienda.</i>	60
Tabla 11 <i>Mejores ajustes mediante refinamiento del método de Rietveld de los concentrados molidos en soluciones de ácido acético durante 180 min.</i>	62
Tabla 12 <i>Energía de banda prohibida (E_g) de los concentrados molidos en soluciones de ácido acético variando el tiempo de molienda</i>	64

Lista de Figuras

	Pág.
Figura 1 <i>Esquema de la activación de un semiconductor</i>	20
Figura 2 <i>Número de publicaciones en el ámbito de la fotocatalisis desde 1972 hasta el año 2025.</i>	21
Figura 3 <i>Distribución de tamaño de partícula basados en intensidad de los concentrados molidos durante 120 minutos, a 650 rpm, BPR= 20:1 y diámetro de esfera 4 mm</i>	44
Figura 4 <i>Distribución de tamaño de partícula basados en intensidad de los concentrados molidos a 650 rpm, BPR= 20:1, diámetro de esfera 4 mm y concentración de ácido al 3% p/v</i>	46
Figura 5 <i>Distribución de tamaño de partícula basados en intensidad de los concentrados molidos durante 120 min, a 650 rpm, BPR=20:1 y diámetro de esfera 4 mm variando la concentración de CH₃COOH</i>	49
Figura 6 <i>Micrografías de los concentrados de ilmenita a) sin moler y molidos durante 120 min con b) agua c) ácido acético d) ácido sulfúrico</i>	50
Figura 7 <i>Micrografías de los concentrados de ilmenita a) sin moler y molidos con b) agua durante 120 min c) agua durante 180 min. d) ácido acético durante 120 min e) ácido acético durante 180 min. f) ácido sulfúrico durante 120 min y g) ácido sulfúrico durante 180 min.</i>	51
Figura 8 <i>Comparación de los patrones de difracción de los concentrados de arenas negras sin moler y molidos con agua durante 120 min.</i>	55
Figura 9 <i>Comparación de los patrones de difracción de los concentrados de ilmenita sin moler y molidos con ácidos durante 120 min.</i>	56
Figura 10 <i>Comparación de los patrones de difracción de los concentrados de ilmenita molidos con ácido acético a) en diferentes tiempos y b) con diferente concentración de ácido.</i>	58

- Figura 11 *DRS de los concentrados molidos con agua, con ácido acético y ácido sulfúrico que presentaron mayor área superficial..... 63*
- Figura 12 *Eficiencia de la evaluación fotocatalítica de los concentrados con mayor área superficial bajo radiación UV y radiación visible. Barras % de degradación y área superficial de la muestra. 66*
- Figura 13 *Degradación de cianuro usando concentrados molidos con ácido acético a diferentes tiempos de molienda y diferentes concentraciones de ácido bajo radiación UV y radiación visible. Barras % de degradación y área superficial de la muestra 67*

Lista de Apéndices

	pág.
Apéndice A. Seguimiento del tamaño partícula de los concentrados molidos en presencia de ácido.	96
Apéndice B. Cuantitativos de los concentrados de arenas negras aplicando refinamiento mediante el método de Rietveld.	97
Apéndice C. Montaje experimental usados en la evaluación de la actividad fotocatalítica de los concentrados.	99
Apéndice D. Gráfica $FR * hv^{1/2}$ vs energía de los fotones (hv), para la determinación de E_g .	100

Resumen

Título: Efecto de la molienda de alta energía en medio ácido sobre la actividad fotocatalítica de concentrados de ilmenita en la degradación de cianuro*

Autor: Tania Isabel García Manzano**

Palabras claves: Ilmenita, Fotocatálisis, molienda de alta energía, Degradación de cianuro.

Descripción:

Concentrados de arenas negras ricos en ilmenita provenientes de Barbacoas, Nariño se trataron mediante de molienda de alta energía en presencia de soluciones ácidas, con el fin de obtener un aumento en el área superficial que permitiera mejorar la actividad fotocatalítica de este fotocatalizador natural, para su aprovechamiento en la degradación de cianuro. La molienda de alta energía en presencia de ácido acético produjo una disminución significativa en el tamaño de partícula, lo que se reflejó en un incremento de $35,24 \text{ m}^2/\text{g}$ del área superficial de los concentrados. Los efectos observados estuvieron determinados por las condiciones de molienda: una concentración del 3% p/v, a 650 rpm, con una relación (BRP) de 20:1, durante 120 minutos, utilizando esferas de 4 mm de diámetro. promovió modificaciones estructurales y composicionales, incluyendo la disminución en la cristalinidad y la aparición de fases de la forma $Fe_xTi_yO_4$. Además, el medio ácido favoreció la disolución parcial de fases acompañantes y un posible enriquecimiento de titanio en la superficie. Los materiales tratados mostraron una mayor eficiencia fotocatalítica, atribuida a la mayor área superficial y reducción del tamaño de partícula. Estos factores favorecieron una mayor absorción de luz UV y visible. Asimismo, los cambios microestructurales y composicionales facilitaron la interacción del fotocatalizador con el cianuro, destacando el potencial del tratamiento mecanoquímico en medio ácido como estrategia para mejorar el rendimiento en la degradación de cianuro. Puesto que se alcanzó un máximo de degradación de cianuro con la muestra con mayor área superficial y las muestras presentaron porcentajes de degradación muy cercanos tanto radiación visible y UV.

* Trabajo de Investigación de Maestría

** Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Dr. Julio Andrés Pedraza Avella. Codirectores: Dr. José Antonio Henao Martínez & Dra. Diana Marcela Cañas Martínez

Abstract

Title: Effect of high-energy ball milling in acidic medium on the photocatalytic activity of ilmenite concentrates in cyanide degradation *

Author: Tania Isabel García Manzano**

Key Words: Ilmenite, Photocatalysis, High energy ball milling, Cyanide degradation.

Description:

Ilmenite-rich black sand concentrates from Barbacoas, Nariño were treated by high-energy ball milling in the presence of acid solutions, to obtain an increase in the surface area that would allow improving the photocatalytic activity of this natural photocatalyst, for its use in the degradation of cyanide. High-energy ball milling in the presence of acetic acid produced a significant decrease in particle size, which was reflected in an increase in $35,24 \text{ m}^2/\text{g}$ in the surface area of the concentrates. The observed effects were determined by the conditions: a concentration of 3% w/v, at 650 rpm, with a ball to powder ratio (BRP) of 20:1, for 120 minutes and size of spheres 4 mm. This promoted structural and compositional modifications, including a decrease in crystallinity and the appearance of phases of the form $\text{Fe}_x\text{Ti}_y\text{O}_4$. The acidic medium favored the partial dissolution of accompanying phases and a possible enrichment of titanium on the surface. The treated materials showed greater photocatalytic efficiency, attributed to the larger surface area and reduced particle size. These factors favored greater absorption of UV and visible light. The microstructural and compositional changes facilitated the interaction of the photocatalyst with cyanide, highlighting the potential of mechanochemical treatment in an acidic medium as a strategy to improve cyanide degradation performance. Maximum cyanide degradation was achieved with the sample with the largest surface area, and the samples presented very similar degradation percentages under both visible and UV radiation.

* Master Thesis

** Faculty of Physicochemical Engineerings. School of Chemical Engineering. Director: Ph.D. Julio Andrés Pedraza Avella. Co-directors: Ph.D. José Antonio Henao Martínez & Ph.D. Diana Marcela Cañas Martínez

Introducción

La fotocatálisis heterogénea es un proceso en el que ocurren reacciones de oxidorreducción inducidas por los pares electrón-hueco generados en un material semiconductor (fotocatalizador) cuando es iluminado con radiación cuya energía sea igual o superior a la energía de su banda prohibida ($h\nu \geq E_g$) (Marugán et al., 2008). Uno de los fotocatalizadores más utilizados en este campo es el dióxido de titanio (TiO_2), debido a su estabilidad química, alta fotosensibilidad, excelentes propiedades ópticas y elevado poder oxidativo (Komoraiah et al., 2021; Pala et al., 2015; Wang et al., 2015). Sin embargo, el TiO_2 presenta una desventaja significativa, ya que su ancho de banda, que se encuentra en un rango de 3,0 a 3,2 eV, lo cual limita su activación solo a la radiación ultravioleta (UV). Además, presenta una alta tasa de recombinación de los pares electrón-hueco excitados, lo que restringe su eficiencia y aplicabilidad (Valero-Romero et al., 2019; Wang et al., 2015). En vista de esta limitación, se han desarrollado varios estudios con el fin de modificar el TiO_2 para minimizar la recombinación de los pares electrón – hueco, reducir su ancho de banda prohibida y ampliar su absorción óptica, que permita trabajar en el rango visible. Entre los que cabe mencionar la combinación con otros semiconductores el dopaje de TiO_2 con metales (Fagan et al., 2016; Di Valentin y Pacchioni, 2013; Yamashita et al., 1999; Vaiano et al., 2016; Chen et al., 2017; Jedidi et al., 2022; Li, et al., 2022); destacándose el dopaje con Fe ya que, ha demostrado un comportamiento sobresaliente en el aumento de la actividad fotocatalítica tanto bajo radiación UV e incluso, en el rango visible, para la degradación de contaminantes ambientales (Ambrus et al., 2008; Li et al., 2012; Crişan et al., 2015; Sedghi et al., 2017; Valero-Romeo et al., 2019; Meng et al., 2019). Es fundamental destacar que, en el proceso de dopaje del TiO_2 con hierro, se deben evitar situaciones como la formación de fases no deseadas, la aglomeración de precursor

o una integración deficiente del Fe, que tiene influencia en las propiedades fotocatalíticas del material. Por esta razón, se requieren condiciones de síntesis específicas, como una concentración adecuada del precursor y ambientes controlados de presión, temperatura y atmósfera, lo que incrementa los costos asociados a la obtención del fotocatalizador (Khlyustova et al., 2020; Pellegrino et al., 2017; Gaya & Abdullah, 2008)

Con base en lo expuesto, y considerando la presencia de Fe y Ti en su estructura cristalina, se ha propuesto la ilmenita (FeTiO_3) como semiconductor potencial para procesos fotocatalíticos (López Vásquez & Cabezas Silva, 2018; García-Muñoz et al., 2018; Mishra et al., 2023). La ilmenita es un mineral común en la corteza terrestre, con estructura hexagonal, presente en rocas ígneas y arenas de playa. Se utiliza como fuente de TiO_2 , Fe, material ferromagnético en espintrónica y como catalizador en fotodegradación. En esta última aplicación, ha mostrado un alto potencial para oxidar y reducir contaminantes orgánicos bajo radiación visible, gracias a su ancho de banda de 2,5 a 2,9 eV (Cornelis & Hurbult, 1997; Cheb, 2001; Ye, et al., 2004; Wilson et al., 2005; Tanaka et al., 2009; Mishra et al., 2023; Thambiliyagodage et al., 2022; Torres-Luna, et al., 2016). Por esta razón, y debido a la presencia de arenas negras ricas en ilmenita en varios departamentos de Colombia, como Nariño, Magdalena, Atlántico, Vaupés y Guajira, el aprovechamiento de estos yacimientos poco explotados ofrece una ventaja significativa para el uso de la ilmenita como fotocatalizador natural. (Varón Cárdenas, 2007; Bonilla Pérez et al., 2009; Cañas-Martínez et al., 2023; Torres-Luna et al., 2016). Sin embargo, en trabajos previos en los que se evaluó el potencial como fotocatalizador de la ilmenita obtenida a partir de depósitos de arenas negras colombianos, se ha evidenciado que dicho mineral posee baja área superficial (2,85 – 14,67 m^2/g), comparada con la de los fotocatalizadores comúnmente utilizados (50 - 400 m^2/g) lo que

podría limitar su desempeño fotocatalítico (Varón Cárdenas, 2007; Benitez Guerra e Ibarra Chávez, 2013; Torres Luna et al., 2014; Cañas Martínez, 2018). Para aumentar el área superficial de la ilmenita, se han realizado estudios que emplean procesos top-down, como la molienda de alta energía con molinos de bolas. Este proceso reduce el tamaño de las partículas, incrementa el área superficial y crea regiones de alta actividad reactiva, lo que puede modificar sus propiedades estructurales y generar nuevas fases. (Zanella, 2012; Pathak et al., 2013; Balaz, 2008). Aunque no se han encontrado estudios directos sobre el tratamiento ácido de la ilmenita para aumentar su área superficial, se ha observado que la molienda de alta energía en presencia de soluciones ácidas, utilizada en procesos de lixiviación, síntesis de materiales y disolución de impurezas, induce modificaciones morfológicas, como la formación de poros y la reducción del tamaño de las partículas. Esto se debe a que los ácidos alteran la distribución y los estados de oxidación de los elementos en la superficie del mineral, favoreciendo el desarrollo de nuevas estructuras y aumentando la superficie activa del material (Reynaud Morales y Cuervas Arteaga, 2013; Suryanarayana, 2001; Baláz, 2000; Balaz, 2008).

Con base en lo expuesto, en el Grupo de Investigación de Minerales, Biohidrometalurgia y Ambiente - GIMBA y en el Grupo de Investigación en Química Estructural - GIQUE pertenecientes a la Universidad Industrial de Santander, se han realizado estudios con arenas negras provenientes de Barbacoas (Nariño) y de Puerto Colombia (Atlántico) que contienen minerales como ilmenita, magnetita, hematita, rutilo, anatasa, brookita y circón (Varón Cárdenas, 2007; Cañas Martínez, 2018; Dallos Rueda y Castro Carvajal, 2021; Vargas Palencia y Vergel Gordillo, 2023). En dichos estudios se ha sometido a las arenas a procesos de concentración, lixiviación, molienda de alta energía y finalmente se ha evaluado su actividad fotocatalítica. Entre

los avances logrados en estos temas a lo largo de la última década por estos dos grupos de investigación, se encuentra el de (Varón Cárdenas, 2007), que reportó que la molienda de alta energía de ilmenita redujo el tamaño de las partículas y formó aglomerados, mejorando la disolución de hierro y titanio en ácido sulfúrico al 50% p/p a 100°C y por 120 minutos. Por otra parte, (Comas Cabrales y Becerra Pinto, 2014) lograron la identificación electroquímica de ilmenita en concentrados previamente obtenidos de un depósito de arenas negras, ellos también recomendaron estudiar el uso de la ilmenita en la descontaminación de aguas, mediante fotocátalisis bajo irradiación de luz solar (Cañas Martínez, 2015) corroboró la actividad fotocatalítica de los concentrados de ilmenita tanto en la reducción como en la oxidación de naranja de metilo en solución acuosa bajo radiación UV y reportó la necesidad de optimizar las propiedades del material de manera que permitan su activación bajo radiación visible. Adicionalmente, (Arias González y Celis Barrera, 2017), en su estudio lograron incrementar la pureza de la ilmenita. Obtuvieron muestras de ilmenita con una pureza superior al 90% al someter un depósito de arenas negras proveniente de Barbacoas a un circuito de concentración que incluyó concentración gravimétrica en una espiral, seguido de separación magnética de alta intensidad en húmedo; así mismo, (Dallos Rueda y Castro Carvajal, 2021) y (Arrieta Ospino, 2023), lograron aumentar la pureza a 93% y 94,8% de minerales ricos en ilmenita mediante la inclusión de un paso de concentración en seco, pero con una recuperación baja, cercana al 10 %. Por su parte, (Cañas Martínez, 2018) en su tesis de maestría, reportó una disminución del tamaño de partícula de los concentrados de ilmenita de 240 μm hasta 278 nm mediante molienda de alta energía en un molino atritor a condiciones ambiente. Se demostró que el material sigue en fase ilmenita luego de ser sometido al proceso de molienda en seco, se evidenció la actividad de las muestras en la producción fotocatalítica de hidrógeno bajo radiación UV; sin embargo, el material no presentó

actividad bajo radiación visible. De igual forma, (Vargas Palencia y Vergel Gordillo, 2023) concluyeron que el concentrado de ilmenita obtenido de arenas negras de Barbacoas, Nariño se amorfiza después de ser sometido a molienda de alta energía por 4 h, lo que se traduce en una disminución de intensidad y ensanchamiento de sus picos en el patrón de DRX. Finalmente, (Parra Rangel y Vergara Arrieta, 2024), reportaron que el $\text{TiO}_2\text{-Fe}$ obtenido de la lixiviación de concentrados de arenas negras provenientes de Barbacoas, Nariño con ácido clorhídrico presentaban actividad fotocatalítica bajo radiación visible alcanzando un porcentaje de degradación de hasta 99% en pruebas de oxidación de naranja de metilo. Estos resultados destacan la importancia de seguir evaluando las mejoras en las propiedades fotocatalíticas de la ilmenita, explorando alternativas para reducir el tamaño de las partículas y modificar su morfología, lo que podría aumentar su área superficial y favorecer su aplicación a gran escala.

Con base en lo anterior, en el presente trabajo se sometieron concentrados ricos en ilmenita a procesos de molienda de alta energía en medio ácido usando un molino planetario y se estudió la influencia de este proceso mecánico en algunas propiedades estructurales y fisicoquímicas (tamaño de partícula, área superficial, composición y cristalografía) de estos concentrados. Posteriormente se analizó cómo las modificaciones resultantes afectaron la actividad fotocatalítica del mineral, mediante su evaluación en la degradación de cianuro bajo radiación UV y visible.

1. Objetivos

1.1. Objetivo general

Evaluar el efecto de las modificaciones inducidas por molienda de alta energía en medio ácido sobre la actividad fotocatalítica de ilmenita en la degradación de cianuro.

1.2. Objetivos específicos

Determinar el efecto de las condiciones de molienda de alta energía en medio ácido sobre el tamaño de partícula, área superficial, comportamiento óptico y ancho de banda de los concentrados de ilmenita.

Analizar las modificaciones en la composición y microestructura de los concentrados de ilmenita inducidas por la molienda de alta energía en medio ácido.

Establecer la influencia de las modificaciones en los concentrados de ilmenita molidos en medio ácido sobre su actividad fotocatalítica en la degradación de cianuro.

2. Marco Conceptual

2.1. Fotocatálisis heterogénea

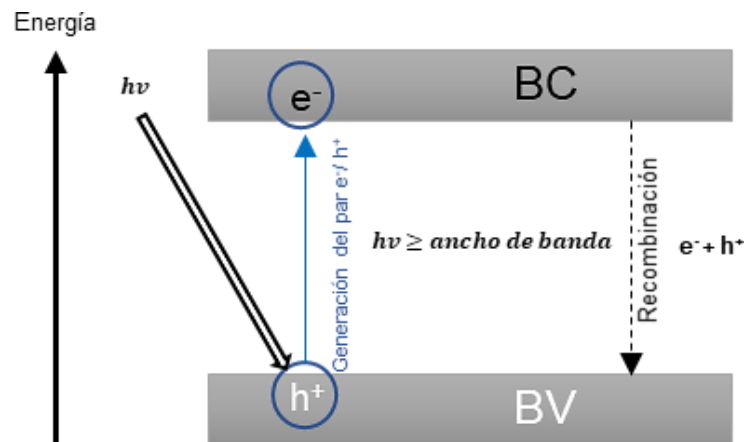
La fotocatálisis heterogénea es un proceso basado en reacciones químicas que ocurren en presencia de radiación y un semiconductor, conocido como fotocatalizador, el cual absorbe la irradiación y actúa como catalizador en la reacción. En este proceso, los reactivos y el fotocatalizador se encuentran en fases distintas (Marugán et al., 2008; Ameta y Ameta, 2018). En este tipo de proceso, cuando un semiconductor es iluminado con fotones cuya energía es igual o superior a la del ancho de banda prohibido ($h\nu \geq E_g$), se produce la absorción de los fotones y la consecuente creación de pares electrón-hueco. Es decir, se promueve la excitación de los electrones (e^-) de la banda de valencia (BV) hacia la banda de conducción (BC), generando un hueco (h^+) en la BV, como se ilustra en la

Figura 1. Una vez excitados los electrones, sobre la superficie del material pueden ocurrir las reacciones de oxidación y reducción, las cuales se llevan a cabo de forma simultánea (Su et al., 2016; Garcés Giraldo et al., 2004). Cabe mencionar, que la foto oxidación puede ocurrir a través de dos mecanismos: indirecto y directo. El mecanismo indirecto involucra la generación de radicales hidroxilos (OH^\cdot), especies altamente reactivas, que presentan un elevado potencial de oxidación ($E^\circ = 2.8 \text{ V}$) (Granada Ramirez et al., 2025). Esta característica los convierte en agentes altamente efectivos para la oxidación de compuestos orgánicos, principalmente mediante la abstracción de hidrógeno. Es decir, se generan radicales orgánicos libres, los cuales pueden reaccionar con oxígeno molecular para formar peroxiradicales. Además, estos radicales pueden iniciar reacciones de oxidación en cadena que, eventualmente, pueden llevar a la mineralización completa de los compuestos orgánicos, este proceso se puede dar mediante las reacciones descritas

en las Ecuación 1, Ecuación 2, y Ecuación 3. (Garcés Giraldo et al, 2004). Por otra parte, el mecanismo directo radica en el consumo de los huecos fotogenerados, que pueden oxidar al contaminante por contacto con la superficie del catalizador (Rubiano et al., 2005).

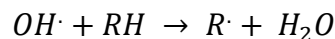
Figura 1

Esquema de la activación de un semiconductor

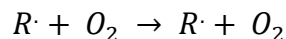


Nota: El gráfico representa la activación de un semiconductor al ser iluminado con fotones cuya energía es igual o superior a la de su E_g . Adaptado de Aplicación de la fotocatalisis solar a la degradación de contaminantes orgánicos en fase acuosa con catalizadores nanoestructurados de TiO_2 . (Carbajo Olleros, 2013) p. 31, (tesis doctoral). Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC), Madrid, España.

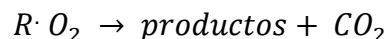
Ecuación 1



Ecuación 2



Ecuación 3

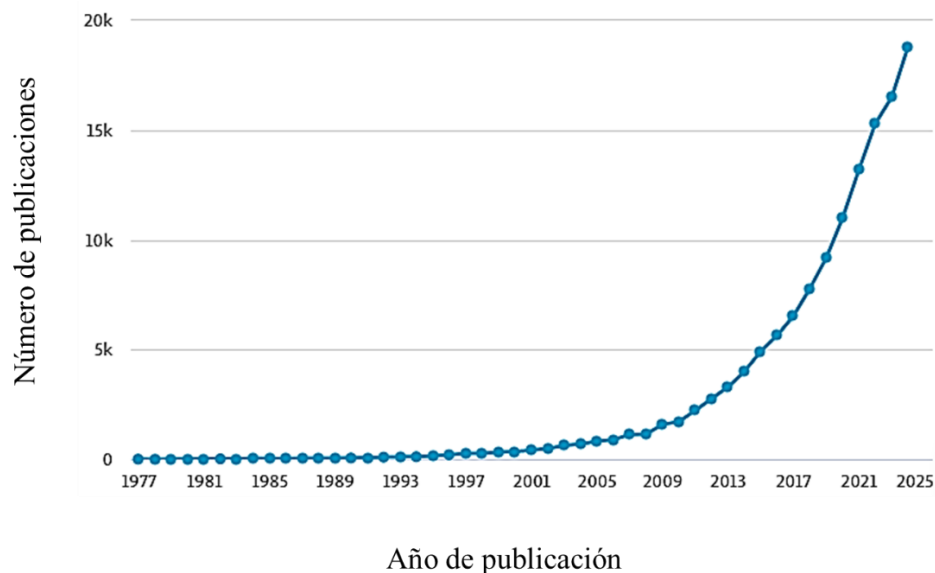


Aunque se desconoce con exactitud cuándo se comenzaron las investigaciones en este campo, se han encontrado algunos informes del año 1956 cuando Mashio y colaboradores,

dispersaron polvos de TiO_2 en disolventes orgánicos e irradiaron el sistema con radiación UV, tras lo cual reportaron la autooxidación de solventes y la formación simultánea de H_2O_2 a condiciones ambiente (Hashimoto et al., 2005). A su vez, a finales de los años setenta, (Frank y Bard, 1977) descubrieron la oxidación fotocatalítica heterogénea del ion cianuro en soluciones acuosas en TiO_2 polvo. Estos primeros trabajos generaron tal impacto, que propiciaron un aumento en las investigaciones en torno a la fotocatálisis, el cual en las últimas décadas llegó a tener un comportamiento exponencial, tal y como se muestra en la Figura 2.

Figura 2

Número de publicaciones en el ámbito de la fotocatálisis desde 1972 hasta el año 2025.



Nota: Adaptado de Scopus (2025) Análisis estadístico <https://www.scopus.com>

Cabe resaltar que el fotocatalizador tiene un rol clave en las reacciones fotocatalíticas heterogéneas, debido a factores como la generación de pares electrón-hueco y la provisión de sitios activos que facilitan el proceso. En consecuencia, las propiedades del fotocatalizador son

determinantes para su eficiencia durante la fotocatalisis. A continuación, se detallan las propiedades más relevantes:

- Energía de la banda prohibida (band gap - E_g): en resumen, la banda prohibida se define como la diferencia de energía entre la banda de valencia (BV) y la banda de conducción (BC). Este fenómeno es crucial, ya que un fotocatalizador es el encargado de absorber fotones con energía suficiente para excitar electrones de la banda de valencia a la banda de conducción, lo que crea pares de electrones-huecos (e^-/h^+)(sin que estos se recombinen), que son responsables de las reacciones redox (Smith y Nie, 2010; Ayyub y Rao, 2020).
- Tamaño de partícula y superficie específica: El tamaño de partícula está directamente relacionado con la superficie específica del fotocatalizador, ya que partículas más pequeñas ofrecen una mayor superficie, lo que se traduce en más área disponible con sitios activos para las reacciones fotocatalíticas. Sin embargo, es importante considerar que, a tamaños excesivamente pequeños, aumenta la probabilidad de aglomeración de las partículas debido a la recombinación de cargas en la superficie. Por lo tanto, es crucial encontrar un equilibrio óptimo en el sistema para maximizar la eficiencia sin comprometer la estabilidad (Zeid et al., 2019; Nervárez Martínez, et al., 2017)
- Porosidad: aquellos fotocatalizadores mesoporosos, es decir, con poros entre 2 y 50 nm tienen una mayor área superficial lo que aumenta la posibilidad de interactuar entre los reactivos y la superficie del material (Carrillo et al., 2023; Ryoo et al., 2020; Rouquerol et al., 1994)
- Estabilidad química: la estabilidad química del fotocatalizador en las condiciones de reacción que se va a operar es fundamental, ya que, se debe asegurar que este no se degrade frente a la luz, humedad, niveles de pH, temperatura entre otros (Chen et al., 2020; Khan y Shah, 2023).

- Afinidad por el compuesto a degradar: mientras algunos fotocatalizadores son más eficientes en la degradación de compuestos orgánicos, otros pueden estar mejor adaptados para eliminar compuestos inorgánicos o metales pesados. Por ello, seleccionar un fotocatalizador adecuado implica considerar no solo las características del material, sino también la naturaleza química del contaminante, con el fin de maximizar la eficiencia del proceso y garantizar una remoción efectiva.
- Bajo costo y disponibilidad: esto más que una propiedad, es una ventaja, la disponibilidad y costo del fotocatalizador se deben tener en cuenta para poder llevar el proceso a gran escala (Fujishima y Honda, 1972; Khan y Shah, 2023; Parrino et al., 2019).

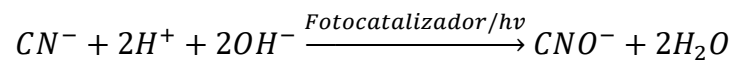
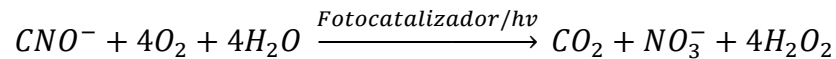
Como se mencionó previamente, el dióxido de titanio (TiO_2) es uno de los fotocatalizadores más utilizados debido a que cumple con varias de las propiedades anteriormente descritas. (Komoraiah et al., 2021; Pala et al., 2015; Wang et al., 2015). Sin embargo, el TiO_2 solo se activa bajo la incidencia de radiación UV y presenta una alta tasa de recombinación de los pares electrón-hueco excitados, lo que limita su funcionalidad (Valero-Romero et al., 2019; Wang et al., 2015). Por esta razón, ha surgido la necesidad de identificar nuevos materiales que puedan utilizarse como fotocatalizadores, como lo son carbono dopado, óxidos metálicos, combinaciones de TiO_2 con otros materiales como grafeno, y minerales. En este último contexto, la ilmenita (FeTiO_3) emerge como un catalizador prometedor en reacciones de fotoreducción debido a su abundancia natural en diversas regiones de la superficie terrestre, su bajo costo, estabilidad, resistencia y la posibilidad de modificar su estructura cristalina para mejorar su rendimiento. Además, su capacidad de activarse bajo radiación visible amplía el rango de aplicaciones, ya que permite aprovechar la luz visible, gracias a su banda prohibida, que se encuentra entre 2,5 - 2,9 eV

(Cheb, 2001; Tanaka et al., 2009; Ye et al., 2004; Wilson et al., 2005). Sin embargo, en estudios previos que utilizaron ilmenita extraída de depósitos de arenas negras en Nariño, Magdalena y Atlántico como fotocatalizador, se observó que este mineral presenta una baja área superficial, lo que podría estar limitando su rendimiento fotocatalítico (Varón Cárdenas, 2007; Benitez Guerra e Ibarra Chávez, 2013; Cañas Martínez, 2018). Por lo tanto, surge la necesidad de incrementar el área superficial de la ilmenita, dado que dicho aumento podría potenciar su capacidad fotocatalítica.

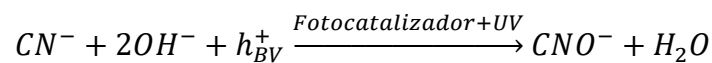
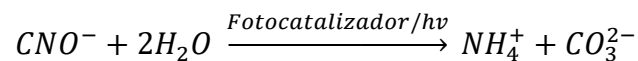
2.1.1. Fotocatálisis heterogénea en la degradación de contaminantes en solución.

Con base en lo expuesto anteriormente, la fotocatálisis heterogénea ofrece diversas aplicaciones, como la división fotocatalítica del agua, la fotosíntesis artificial para la producción de combustibles útiles, la purificación ambiental y la fotodegradación de materiales peligrosos. En este último caso, destaca por su ventaja de llevar a cabo una mineralización profunda de los contaminantes orgánicos y la oxidación de compuestos inorgánicos hasta convertirlos en dióxido de carbono e iones (Garcés Giraldo et al., 2004; Komoraiah et al., 2021). Dicha capacidad ha ocasionado que, a pesar de que existen otros mecanismos para tratamiento de aguas contaminadas tales como adsorción, precipitación, intercambio iónico, destilación y ósmosis inversa, sea la oxidación por fotocatálisis heterogénea, el procedimiento que ha recibido gran atención por parte de la comunidad científica mundial para su implementación como tratamiento complementario en diversos efluentes contaminados, puesto que permite destruir totalmente algunos compuestos altamente tóxicos como el cianuro (Hanela et al., 2015; Pawar y Sunyong Lee, 2015; Zeng et al., 2019).

El cianuro es un compuesto extremadamente tóxico debido a su capacidad para inhibir la captación de oxígeno por parte de las células, un proceso fundamental para la respiración celular, incluso en concentraciones bajas. Este contaminante se encuentra comúnmente en efluentes generados por procesos como la minería, la galvanoplastia, la hidrometalurgia, la fabricación de productos orgánicos (como nitrilo y nailon) y la producción de caucho, entre otros. Todos estos procesos presentan proyecciones de crecimiento para los próximos años; por lo tanto, es urgente encontrar alternativas eficaces para su degradación o eliminación de este compuesto, y así poder continuar con estos procesos de forma sustentable y amigable con el medio ambiente (Mohamed y Baeissa, 2013; Harraz et al., 2013; Motegh et al., 2014). Existen diversos métodos para la degradación o eliminación del cianuro (CN^-) disuelto, entre los cuales se destacan los siguientes: los métodos físicos, como el intercambio iónico, la adsorción y la flotación por espuma, que solo transfieren el CN^- de una fase a otra; las técnicas de biodegradación, que están limitados a concentraciones bajas y enfrentan dificultades asociadas al lodo activado; y los métodos químicos, como la cloración del cianuro, que aunque es el más utilizado y ofrece buenos resultados, presenta una gran desventaja: la producción de gas cianógeno, un compuesto clasificado como cancerígeno (Karunakaran et al., 2011; Harraz et al., 2013). Con base en esto, la fotocatalisis heterogénea surge como una buena alternativa, debido a su potencial capacidad para llevar a cabo la eliminación total de este compuesto tóxico (Hanela, et al., 2015; Garcés Giraldo et al., 2004). Según los reportes de trabajos previos, la oxidación fotocatalítica de cianuro puede conducir a la obtención de especies transitorias como cianato (CON^-), y como productos finales dióxido de carbono (CO_2) y el ión nitrato (NO_3^-), cabe mencionar, que estos compuestos son menos tóxicos que el CN^- , y puede presentarse mediante la Ecuación 4 y Ecuación 5 (Uberhuaga et al., 2023; Quispe et al., 2011):

Ecuación 4**Ecuación 5**

La degradación fotocatalítica de CN^- , también puede llevarse a cabo obteniendo como productos el ión amonio (NH_4^+) y el ión carbonato (CO_3^{2-}) siguiendo las reacciones descritas en la Ecuación 6 y Ecuación 7 (Hanao Hoyos, 2024; Chiang, et al., 2003).

Ecuación 6**Ecuación 7**

Existen algunos parámetros como el tipo de reactor, la fuente de iluminación, la forma de uso del fotocatalizador (fijo o en suspensión), la concentración del fotocatalizador, el pH, la temperatura de irradiación, el tipo de contaminante a degradar y su concentración, que influyen significativamente sobre la reacción (Parrino, et al., 2019; Hanao Hoyos, 2024).

Adicionalmente, para la degradación cianuro mediante fotocatalisis, la ilmenita es una opción potencialmente viable ya que, el borde de la banda de valencia (VB) de la ilmenita se encuentra aproximadamente en +2,38 eV versus el potencial normal de hidrógeno (NHE) del agua que es aproximadamente +2,27 eV, por lo tanto, es suficiente para oxidar agua y generar radicales hidroxilo (OH^\cdot), esenciales para la degradación de contaminantes como el cianuro. (Luo, et al., 2024).

2.2. Molienda de alta energía

La molienda de alta energía empleando molinos de bolas es uno de los métodos top-down, más utilizados con el propósito de aumentar el área superficial de polvos. Este método consiste en dividir el sólido en fragmentos más pequeños proporcionando impactos mil veces mayores que la molienda clásica, puesto que, el material se deforma debido al efecto de alta energía entre la pared del contenedor y los cuerpos moledores (generalmente, esferas de acero o de circonio) (Agrawal y Yi, 2020). Así mismo, la manipulación de variables de operación como la relación cuerpos moledores-mineral, el tiempo, la velocidad de molienda, diámetro del cuerpo molidor, entre otros; ha permitido en algunos casos la obtención de tamaños de partícula a nivel nanométrico (Erdemir, 2017). Cabe mencionar que, además, la molienda de alta energía puede aumentar la presión local y la temperatura en los puntos de colisión de las esferas y los polvos, así como habilitar el tratamiento de grandes cantidades de producto (Zanella, 2012; Bombazaro y Bernardin, 2022).

En los procesos de molienda de alta energía se puede emplear una variedad de equipos, como los molinos de bolas agitados o attritor, los molinos vibratorios y los molinos planetarios, tanto verticales como horizontales. La elección del equipo depende de las condiciones específicas del proceso de molienda que se desee realizar. Por ejemplo, los procesos clásicos de trituración y mezcla se pueden efectuar en un molino attritor, mientras que para aplicaciones que requieren obtener granulometrías ultrafinas, se recomienda un molino planetario que combina un movimiento traslacional (sobre un disco) y un movimiento rotacional (sobre su propio eje). La interacción de estas fuerzas genera una mayor eficacia en la trituración, lo que se traduce en tiempos de molienda reducidos y un proceso más preciso (Suryanarayana, 2001). Otros atractivos más del uso de este tipo de molinos, es que optimiza los parámetros de molienda para obtener

tamaños de partículas deseados (Hewitt y Kibble, 2009; Matthews et al., 2013; Retsch GmbH, 2017; Retsch Lab Equipment, 2023; Fernandez et al., 2019) y que, para mejorar el área superficial del material, durante el proceso de molienda se pueden añadir químicos que tengan un efecto sobre el polvo a triturar (Advani, 2012). Cabe mencionar que, la molienda de alta energía también puede inducir transformaciones de fase en el material tratado, puesto que, existe la posibilidad de generar amorfizaciones o transformaciones polimórficas de compuestos, desorden de aleaciones ordenadas, entre otros efectos.

A continuación, se describen las principales variables que intervienen en el proceso de molienda de alta energía:

- Tiempo de molienda: esta es una variable clave, ya que, por literatura y estudios previos se ha conocido que el proceso de molienda consta de dos partes, la primera parte donde el material se fragmenta bajo el impacto, el desgaste y compresión, y una segunda parte donde los cuerpos molidores continúan chocando, aumentando la temperatura del sistema y provocando la aglomeración de las partículas de polvo (Chen et al., 2023). Con base en esto, el tiempo óptimo de molienda será aquel en el que se alcance el tamaño de partícula más reducido, antes de que comience la aglomeración.
- Velocidad de molienda: es un factor clave, ya que, a mayores velocidades se genera más energía cinética, lo que acelera la disminución del tamaño de las partículas. Sin embargo, grandes velocidades pueden incrementar el riesgo de aglomeración, aumentar el desgaste del equipo y elevar la temperatura del recipiente significativamente provocando la contaminación del polvo (Bermúdez et al., 2015; Suryanarayana, 2001).

- Medio de molienda: la molienda de alta energía puede realizarse tanto en seco, es decir, sin la intervención de un medio líquido, como en húmedo, cuando se utiliza un líquido como medio. Se ha demostrado que la molienda en húmedo es más apropiada que la molienda en seco para lograr partículas ultrafinas, ya que las moléculas del solvente se adsorben en las superficies recién formadas, reduciendo su energía superficial y, además, en condiciones húmedas se reduce la aglomeración de las partículas. No obstante, una desventaja significativa de la molienda en húmedo es el mayor riesgo de contaminación del polvo. Con base en esto, la elección entre ambas modalidades depende del objetivo del proceso y las características del material a procesar (Ozkan et al, 2009; Chehreh Chelgani et al., 2019; Suryanarayana, 2001).

Molienda de alta energía húmeda en medio ácido: aunque en la molienda húmeda el líquido comúnmente usado es el agua, debido a su abundancia, bajo costo, y a su fácil separación posterior a la molienda; este medio puede no ser del todo adecuado cuando el objetivo es inducir cambios específicos en el material tratado (Seleznnev et al., 2024; Suryanarayana, 2001). En tales casos, la molienda de alta energía en condiciones húmedas utilizando soluciones ácidas como medio puede generar variedad de efectos químicos y físicos, adaptados a las necesidades del proceso. Algunas de las interacciones que pueden presentarse son: como agente catalítico acelerando procesos de oxidación, reducción y formación de nuevos compuestos; como coadyuvante a mejorar la dispersión de las partículas previniendo la aglomeración de estas; y como agente reactivo, donde el ácido actúa facilitando la disolución o modificación química de los materiales, como es el caso de metales o minerales. Esto se debe a la capacidad de los ácidos para reaccionar y alterar las características superficiales del material tratado (Shi et al., 2019).

Dentro de los ácidos más empleados para el tratamiento superficial de minerales, se encuentran: el ácido esteárico ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$), ácido nítrico (HNO_3), ácido fluorhídrico (HF), ácido crómico (H_2CrO_4), ácido sulfúrico (H_2SO_4), ácido clorhídrico (HCl) y ácido acético (CH_3COOH), y la elección de dicho ácido depende del polvo a tratar y el objetivo del proceso (Parapari et al., 2016; Reynaud Morales y Cuevas Arteaga, 2013; Girgin et al., 1991).

- Tamaño de los cuerpos molidores (esferas): aunque existen cuerpos molidores de diferentes materiales como cerámica, circonio, aceros entre otras, son las esferas de acero inoxidable las más usadas y sus tamaños que pueden ir desde los 3 mm hasta los 150 mm de diámetro (Monov et al., 2012). Estos cuerpos molidores son un elemento determinante en la eficiencia del proceso y en el tamaño final de las partículas obtenidas, ya que, transfieren la energía mecánica al material que se está moliendo. El factor clave es la energía de impacto, donde las esferas de mayor tamaño generan un mayor impacto sobre las partículas, lo que facilita la fragmentación rápida de partículas más grandes, pero puede ser menos eficaz para conseguir tamaños de partícula muy finos. Por tal razón, cuando se requieren partículas ultrafinas, suele usarse cuerpos molidores más pequeños, ya que proporcionan una mayor superficie de contacto y una acción de molienda más fina, sin embargo, en este caso se debe tener en cuenta la abrasión y el desgaste de las esferas (Hlabangana et al., 2018; Monov et al., 2012).
- Relación entre el peso de las bolas y el peso del polvo (BPR - Ball-to-powder ratio): aunque a lo largo de los años se han realizado varias investigaciones en torno a la influencia de la relación peso de las bolas y el peso del polvo en la eficiencia de los molinos de bolas planetarios, ha resultado complicado reportar condiciones generales para el óptimo funcionamiento del molino, ya que, depende del equipo y de los materiales usados en el proceso de molienda (Kyong-Chol et

al., 2022). Sin embargo, se debe tener en cuenta que, la relación entre el peso de los cuerpos molidores y el material si se vincula con el tiempo de molienda; puesto que, un mayor tiempo de molienda permite un mayor número de colisiones y choques por unidad de tiempo colisiones entre las esferas y el polvo (Richardson et al., 2002). Como se mencionó anteriormente, no existe una BPR universalmente más adecuada que otra, por lo que se han empleado diversas proporciones, que varían desde 1:1 hasta 200:1 (Suryanarayana, 2001).

- Tipo de recipiente: El material del recipiente donde se lleva a cabo la molienda es de gran importancia, ya que influye directamente en la pureza del polvo final, la durabilidad del equipo y la seguridad del proceso. Este material debe mantenerse inerte ante el contacto con el material tratado o el líquido utilizado en la molienda húmeda, para evitar la contaminación del polvo. Además, debe ser resistente al desgaste y a las fracturas ocasionadas por los impactos y choques. En caso de que el material no sea aislante térmico, se debe tener precaución, ya que estos procesos suelen generar calor. Los materiales más comunes son el acero inoxidable, acero templado, acero endurecido y acero al cromo, aunque también se utilizan materiales más específicos, como circón, ágata y titanio, para aplicaciones particulares (Suryanarayana, 2001; Balaz, 2008).
- Atmósfera: Aunque es posible realizar molienda de alta energía sin control de atmósfera, es importante considerar que pueden ocurrir reacciones entre el oxígeno y otros gases presentes con el material tratado, lo que generaría impurezas en la muestra. Para evitar reacciones no deseadas y tener un mayor control sobre la calidad del polvo final, se suelen utilizar gases inertes como argón, helio y nitrógeno como atmósferas de trabajo (Paul et al., 2021; Suryanarayana, 2001).
- Agente controlador del proceso: durante el proceso de molienda, este agente se agrega como lubricante o dispersante con el fin de evitar la aglomeración de las partículas, lo que facilita

la reducción del tamaño de grano y reduce tiempos de molienda, mejorando la eficiencia del proceso. Algunos de los aditivos comúnmente utilizados incluyen ácido esteárico, palmitato de zinc, polímeros como las poliaminas y ácido oleico (Li et al., 2013; Murty et al., 2017; Suryanarayana, 2013).

3. Metodología experimental

3.1. Concentración de las arenas negras ricas en ilmenita.

Las arenas negras usadas para este trabajo son originarias de Barbacoas, Nariño – Colombia; y para obtener los concentrados ricos en ilmenita inicialmente se realizó una separación gravimétrica mediante una espiral concentradora tipo LG7D, con un flujo de alimentación de 2 L·s⁻¹, con 10% de sólido en pulpa, durante 5 minutos de operación, con corrida y una carga inicial por corrida de 100 kg; posteriormente el concentrado obtenido fue sometido a un proceso de separación magnética de alta intensidad en húmedo ERIEZ Wet High Intensity Magnetic Separator Series L model 4, el cual se operó a 5% de intensidad del campo (400 gauss) con un pulpa de 20% de sólidos en la alimentación, con partículas mayores a malla 30 y haciendo cochadas entre 25-50 gramos, posteriormente las arenas concentradas en estas dos etapas fueron secadas a 120°C, para finalmente llevarlas a un separador magnético de baja intensidad en seco Westfalia Dinnendal Gropel – WEDAG, que se operó a una velocidad de procesamiento de 100% (Arias Gonzáles y Celis Barrera, 2017; Albarracín Arias, 2017).

3.2. Molienda de alta energía de los concentrados de ilmenita

La molienda de alta energía húmeda de los concentrados de ilmenita se llevó a cabo en un molino planetario de bolas PM 100 Retsch, utilizando cuerpos moledores y un recipiente de 125 ml en acero inoxidable (Retsch Lab Equipment, 2023). Se realizaron las moliendas en soluciones ácidas, estableciendo como referencia una muestra molida en agua Tipo I. Es importante destacar que, para evitar el aumento excesivo de temperatura durante la molienda, tanto con agua como con las soluciones ácidas, el equipo se configuró para interrumpir el proceso cada 10 minutos, realizando una pausa de 2 minutos.

3.2.1. Molienda de alta energía de los concentrados ricos en ilmenita en agua.

Dado que el objetivo de la molienda fue determinar las condiciones óptimas para obtener el menor tamaño de partícula y, en consecuencia, una mayor área superficial, estas dos propiedades fueron las variables de salida analizadas. Las condiciones y variables de molienda se presentan en Tabla 1. La masa de los cuerpos moledores se determinó en función del volumen de llenado del recipiente de molienda, calculándose la cantidad de esferas necesarias para ocupar un tercio del volumen total del vaso (42 mL). En cuanto al volumen de la solución, se estableció en 13 mL, considerando que esta cantidad es suficiente para cubrir completamente la mezcla de esferas y polvo (Retsch Lab Equipment, 2023). Con base en los resultados de trabajos previos y lo reportado en la literatura (Cañas Martínez, 2018), en este estudio se evaluaron dos niveles de las variables tiempo de molienda, velocidad de molienda, relación BPR y tamaño de los cuerpos moledores. Se incluyó un tiempo de molienda de 60 minutos como el nivel menor, con el objetivo de explorar la posibilidad de reducir el consumo energético, dado que la molienda húmeda se reporta como más eficiente que la seca. En cuanto a la velocidad de molienda, se optó por 650 rpm, ya que es la

velocidad máxima permitida por el equipo, y en estudios previos 600 rpm fue la velocidad más alta evaluada; se esperaba que un incremento en la velocidad ofreciera mejores resultados. Con relación al tamaño de los cuerpos moledores, se eligió un valor de 4,0 mm, ya que era adecuado para las condiciones de llenado previamente establecidas. Finalmente, se utilizó una relación BPR de 20:1, considerando que esta proporción se mantenía dentro del rango adecuado para el volumen útil del equipo.

Tabla 1

Condiciones evaluadas en la molienda húmeda en agua.

Parámetro / variable	Valor
Medio líquido	Agua Tipo I
Volumen del medio líquido (ml)	13
Volumen de llenado del recipiente con esferas (ml)	42
Temperatura ambiente (°C)	~ 25°C
Período de pausa (min)	10
Tiempo de la pausa (min)	2
Inversión del sentido de giro	SI
Tiempo de molienda (minutos)	60 120
Velocidad de molienda (rpm)	600 650
Relación peso BPR	50:1 20:1
Tamaño de cuerpos moledores (mm)	4,0 4,8

3.2.2. Molienda de alta energía de los concentrados ricos en ilmenita asistida por soluciones ácidas.

Con el fin de evaluar la influencia de la presencia de soluciones ácidas durante la molienda, se seleccionaron dos ácidos: ácido sulfúrico (H₂SO₄), un ácido fuerte que ha sido ampliamente utilizado en los procesos de obtención de TiO₂ a partir de ilmenita; y el ácido acético (CH₃COOH), un ácido débil, empleado para conseguir nanoestructuras porosas de TiO₂ (Hernández et al., 1993; Reynaud Morales y Cuevas Arteaga, 2013; Trujillo Regalado, 2015). Las concentraciones de ácido en solución fueron del 3%, 10% y 15% (p/v); dichos valores se seleccionaron con un porcentaje

menor en comparación con las concentraciones utilizadas en las lixiviaciones ácidas (rango entre 20% y 50% p/v) (Hernández et al., 1993; Trujillo Regalado, 2015). Para las condiciones de velocidad de molienda, BPR y diámetro de cuerpos moledores se establecieron aquellas con las que se obtuvieron menores tamaño promedio de partícula en los experimentos realizados con agua, como se puede observar en la Tabla 2 donde se presentan las variables y parámetros evaluados durante la molienda asistida por soluciones ácidas. Posterior a la molienda, el material ya tratado se lavó con 300 ml de agua Tipo I, se filtró y se secó a 70°C por 24 horas, con el fin de retirar el ácido.

Tabla 2

Condiciones evaluadas en la molienda húmeda asistida por ácido.

Parámetro / variable	Valor
Tipo de ácido	Sulfúrico acético
Concentración de ácido en la solución (% p/v)	3 10 15
Volumen de la solución ácida (ml)	13
Llenado del recipiente con esferas (ml)	42
Temperatura ambiente (°C)	~ 25°C
Período de pausa (min)	10
Tiempo de la pausa (min)	2
Inversión del sentido de giro	SI
Tiempo de molienda (minutos)	60 120 180
Velocidad de molienda (rpm)	650
Relación peso BPR	20:1
Tamaño de cuerpos moledores (mm)	4,0

Es importante mencionar que, aunque inicialmente se contempló la posibilidad de realizar un diseño experimental con el objetivo de establecer relaciones de causa y efecto entre variables, al analizar las variables descritas en la Tabla 3 se identificó que el diseño más adecuado era un Diseño Factorial Mixto: 3 (tiempos) × 2 (tipos de ácido) × 2 (velocidades) × 3 (concentraciones). Este esquema implicaba un total de 72 experimentos, considerando dos repeticiones por tratamiento. Sin embargo, dado que cada experimento tiene una duración de 32 horas (sin incluir

el tiempo requerido para la caracterización), la implementación del diseño resultaba compleja y poco viable. Además, se contaba con una cantidad limitada de material de arenas negras y se buscaba aprovechar las condiciones óptimas previamente determinadas por el grupo de investigación en estudios anteriores.

Tabla 3

Variables para diseño de experimento

Factor	Niveles	Tipo
Tiempo de molienda (min)	60,120, 180	3 niveles
Tipo de ácido	Sulfúrico, acético	2 niveles
Concentración de ácido (% p/v)	3, 10, 15	3 niveles
Velocidad de molienda (rpm)	600, 650	2 niveles
BPR	20:1	-
Diámetro de esfera (mm)	4,00	-

3.3. Caracterización de los materiales

Los materiales resultantes de la molienda húmeda tanto en agua como con soluciones ácidas se caracterizaron mediante diversas técnicas, como se describen a continuación: la microscopía electrónica de barrido acoplado con espectroscopía de rayos X de energía dispersa (SEM – EDS), que permitió observar la morfología de las muestras y realizar un análisis elemental puntual para dar un primer acercamiento si hubo o no lixiviación del hierro, para ello se usó un microscopio QUANTA 650 FEG (Field Emission Gun), operado en alto vacío y con un voltaje de aceleración de 20 kV, que empleó electrones secundarios para observar la morfología de las muestras y electrones retrodispersados para identificar variaciones en su composición; a su vez, este equipo tiene asociado un detector EDAX APOLO X de una resolución de 126,1 eV (en Mn $K\alpha$), que permitió realizar el análisis elemental. Con el fin de establecer el tamaño de partícula promediado, se recurrió a la dispersión dinámica de luz (DLS, Dynamic Light Scattering), empleando

el analizador Anton Paar Litesizer 500, con el fin de garantizar la estabilidad del medio dispersante se utilizó una mezcla glicerina-agua de 70% – 30% v/v, las muestras se suspendieron con una concentración de 1 mg/mL y se pusieron en ultrasonido antes de hacer la medición para mantener la suspensión, las mediciones se hicieron con un ángulo de 175° . Para determinar la variación del área superficial y observar la distribución de tamaño de poro de las muestras se empleó la técnica de fisisorción de nitrógeno, en el equipo 3FLEXTM de MICROMERITICS, a una temperatura de -196°C para la captura de los isothermas de adsorción-desorción, en un rango de presión relativa (P/P0) desde 0,0025 hasta 0,995 y posteriormente las áreas superficiales específicas fueron calculadas por el método BET (Brunauer- Emmett-Teller). Se usó difracción de rayos x para estudiar la microestructura, es decir, la identificación y cuantificación de las fases cristalinas, la presencia de fracción amorfa y los tamaños de granos. Las mediciones se realizaron en un difractómetro Bruker D8 ADVANCE, con radiación de $\text{CuK}\alpha$ en un rango 2θ de 2° a 70° , tamaño de paso de 2θ de $0,02035^\circ$ y tiempo de paso de 0,6 segundos, en los concentrados sin moler se agregó como estándar interno con una cantidad conocida de corindón. El análisis cualitativo de las muestras se hizo en los softwares Diffrac EVA. y el análisis cuantitativo se realizó con refinamiento de Rietveld usando el software Diffrac TOPAS. Con el fin de estimar el ancho de banda de los materiales se evaluó la absorción de estos en el rango UV y visible, se midieron espectros de Reflectancia Difusa UV-Vis en un espectrofotómetro Shimadzu UV-2600i con esfera integradora, en un rango entre 250 y 700 nm usando sulfato de bario (BaSO_4) como muestra base.

Finalmente, se decidió analizar la concentración de hierro en el agua resultante del lavado de las muestras que se realiza posterior a la molienda, con el objetivo de evaluar si estaba ocurriendo lixiviación de este metal. Para ello, se utilizó un espectrómetro de absorción atómica

Agilent 240FS AA de llama, operado a una longitud de onda de 248,3 nm (análisis de hierro), con llama de aire-acetileno, rango de trabajo de 0,08 a 2 ppm y con modo de lámpara Lamp- D2.

3.4. Evaluación fotocatalítica de los concentrados en la degradación de cianuro

Para la evaluación fotocatalítica de los concentrados molidos en la degradación de cianuro, se suspendieron 0,5 mg/ml de fotocatalizador en 150 ml de solución de cianuro formadas a partir de cianuro de sodio (NaCN) en agua Tipo I a una concentración de 200 ppm y un pH fijo de 11 para evitar la formación de ácido cianhídrico (HCN) (Cáceres Jaramillo y Correa Galindo, 2017). Para la reacción bajo radiación ultravioleta (UV) se usó una lámpara Pen Ray de mercurio inmersa dentro de un reactor Bach completamente sellado de 250 mL de capacidad que estuvo en agitación constante durante el tiempo de reacción. Inicialmente el sistema se mantuvo en la oscuridad durante 30 minutos con el fin de asegurar el equilibrio adsorción – desorción del contaminante (cianuro) en el fotocatalizador, una vez transcurrido este tiempo se comenzó la irradiación por un período de 3 horas. Así mismo, las reacciones bajo radiación visible se realizaron en vasos de precipitado de 150 mL con agitación constante, y como fuente de iluminación se utilizaron dos lámparas Philips de 150 W cada una. Los montajes experimentales se pueden observar en el Apéndice C.

El cianuro se midió antes de comenzar la irradiación, y se tomó como valor inicial (C_0) y transcurridas las 3 h de iluminación, la concentración final (C_f), con el fin de establecer el porcentaje de degradación real, es decir, sin incluir la adsorción del contaminante. La determinación de cianuro se realizó por titulación potenciométrica en un titulador Metrohm,

usando como titulante nitrato de plata (AgNO_3) 0,017 N (Ver en el Apéndice C). Y la eficiencia de degradación de la reacción se calculó mediante la Ecuación 8.

Ecuación 8

$$\text{Degradación (\%)} = \frac{C_0 - C_f}{C_0} * 100$$

Donde:

C_0 = concentración inicial de CN^-

C_f = concentración final de CN^-

4. Análisis de resultados

4.1. Tamaño de partícula

Con el fin de establecer las condiciones de velocidad, BPR y diámetro de cuerpos moledores más convenientes para la molienda de ilmenita, se compararon los valores de tamaño de partículas obtenidos en un tiempo fijo de 2 horas de molienda.

En la Tabla 4, se presenta el tamaño promedio de partícula al variar el tamaño de los cuerpos moledores. Inicialmente se establecieron las condiciones que promueven la mayor disminución en el tamaño de partícula durante la molienda asistida con agua pura (agua tipo I). Como se puede observar, el proceso de molienda en agua tiene un efecto significativo en la disminución del tamaño de partícula, ya que, pasa de los $240\mu\text{m}$ a valores de menores de $5\mu\text{m}$. Así mismo, el radio hidrodinámico promedio de las partículas del material molido es menor cuando se utilizan cuerpos moledores de menor tamaño, específicamente esferas de 4mm de diámetro. Aunque algunos estudios previos sugieren que los cuerpos moledores más grandes favorecen la obtención de partículas de menor tamaño, es importante tener en cuenta que esto depende de la granulometría inicial. Los resultados obtenidos en este estudio indican que, al emplear esferas más pequeñas, se obtiene un material de menor tamaño. Lo anterior es coherente con lo reportado ya

que, estas esferas, al tener menor masa, se mueven más rápido, lo que genera un mayor número de impactos por unidad de tiempo (es decir, una molienda más intensa) (Shin et al., 2013). Este aumento en la intensidad no solo puede resultar en un polvo más fino, sino también en una mayor uniformidad en comparación con el uso de cuerpos más grandes. Además, al reducir el diámetro de los cuerpos moledores, es necesario incrementar el número de esferas para completar el volumen de llenado establecido, lo que, a su vez, aumenta el número de impactos (Deniz, 2012; Petrakis et al., 2016; Hlabangana et al., 2018).

Tabla 4

Tamaño promedio de partícula de los concentrados molidos con agua variando el tamaño de esfera.

Tiempo de molienda (min)	Velocidad de molienda (rpm)	BPR	Diámetro de esfera (mm)	Tamaño promedio de partícula(μm)
120	600	50:1	4,00	1,51
			4,80	2,06

Teniendo en cuenta lo anterior, se establece como parámetro el diámetro de los cuerpos moledores de 4 mm, así entonces, en la Tabla 5 se presenta el tamaño promedio de partícula resultante de variar la relación cuerpos moledores- polvo (BPR); se puede observar que, empleando este tamaño de cuerpo molidor, la mejor BPR es 20:1 puesto que logra promover una mayor disminución de tamaño de partícula promedio, esto es, de 1,51 μm (1510 nm) a 742,8 nm. Lo anterior confirma lo reportado en estudios previos y en la literatura, donde las relaciones BPR menores favorecen la disminución del tamaño promedio de partícula, lo cual se atribuye a que hay más cantidad de material y por lo tanto si hay un incremento en el contacto entre las esferas y el polvo (Cañas Martínez, 2018; Deniz, 2012). Con base en esto, se decide seguir trabajando con la BPR de 20:1, durante las siguientes moliendas.

Tabla 5

Tamaño promedio de partícula de los concentrados molidos con agua variando el BPR.

Tiempo de molienda (min)	Diámetro de esferas (mm)	Velocidad de molienda (rpm)	BPR	Tamaño promedio de partícula (nm)
120	4,0	600	50:1	1516,93
			20:1	742,78

Teniendo en cuenta los resultados presentados en la Tabla 6 un aumento en la velocidad de molienda conllevó a obtener partículas más finas, esto se justifica ya que, el incremento en la velocidad de molienda resulta en más colisiones entre las esferas y el recipiente, produciendo mayor transferencia de energía cuando hay impacto entre los cuerpos moledores y la ilmenita.

Tabla 6

Tamaño promedio de partícula de los concentrados molidos con agua variando la velocidad.

Tiempo de molienda (min)	Diámetro de esfera (mm)	BPR	Velocidad de molienda (rpm)	Tamaño promedio de partícula (nm)
120	4,0	20:1	600	742,78
			650	686,47

Finalmente, con el propósito de evaluar la influencia del tiempo de molienda en el tamaño de partícula de la ilmenita concentrada, se hicieron dos pruebas adicionales, empleando las condiciones establecidas previamente (diámetro de las esferas 4,0 mm; BPR= 20:1 y velocidad=650 rpm) y analizando los tiempos de 60 y 180 minutos. En la Tabla 7 se corrobora que es a 120 minutos donde se alcanza el mínimo tamaño promedio de partícula, reafirmando que al incrementar la velocidad durante los primeros 120 minutos se favorece la disminución de la partícula producida. Así mismo, se puede evidenciar que a 60 minutos no ha transcurrido tiempo suficiente para que todo el polvo presente la máxima fractura. Se observa que, al alcanzar los 180

minutos, el tamaño de los polvos comienza a aumentar nuevamente. Este comportamiento se atribuye a una aglomeración que ocurre a medida que las partículas se fracturan y se acercan entre sí. El incremento en la superficie expuesta facilita que las partículas más finas se adhieran a las de mayor tamaño, lo cual ha sido reportado en estudios previos (Shrestha et al., 2020).

Tabla 7

Tamaño promedio de partícula de los concentrados de ilmenita molidos con agua variando el tiempo.

BPR	Velocidad de molienda (rpm)	Diámetro de esfera (mm)	Tiempo de molienda (min)	Tamaño promedio de partícula (nm)
20:1	650	4,0	60	751,72
			120	686,47
			180	710,62

Con base en estos resultados, el tamaño medio de partícula disminuye significativamente con una menor BPR y un incremento en la velocidad de molienda, esto manteniendo constante el tiempo de molienda. Además, se debe tener en cuenta que el tiempo de molienda óptimo depende del material y la configuración del proceso que permitirían o no una aglomeración de las partículas. Así entonces, las condiciones óptimas en la molienda con agua que condujeron a una mayor disminución del tamaño de partícula promedio de 686,5 nm fueron: *cuerpos moledores de 4 mm, una BPR de 20:1 y una velocidad de molienda de 650 rpm durante 120 minutos.*

En la molienda asistida por soluciones ácidas se usaron las condiciones que dieron menor tamaño de partícula durante la molienda en presencia de agua. En este caso, se evaluó el efecto del tipo y concentración de ácido. Inicialmente con el fin de establecer el ácido a emplear, se fijó la concentración de la solución en 3 %p/v y se analizó el tamaño de partícula obtenido usando ambos

ácidos: sulfúrico y acético. Con base en esto, a continuación, se presenta la nomenclatura que se usó para identificar las muestras analizadas a partir de la presencia de ácidos en la molienda.

- Primera parte: se refiere al líquido usado en la molienda.

Agua Tipo I: A

Ácido acético: AA

Ácido sulfúrico: AS

- Segunda parte: hace referencia a la concentración en %p/v de ácido en la solución usada como medio, en este caso puede ser: 3, 10 o 15.
- Tercera parte: corresponde al tiempo en minutos durante el que se molió, puede ser: 60, 120 o 180.

En resumen, la nomenclatura quedaría así:

AGUA → A- tiempo de molienda en minutos

ÁCIDO → ácido-concentración de ácido-tiempo de molienda en minutos,

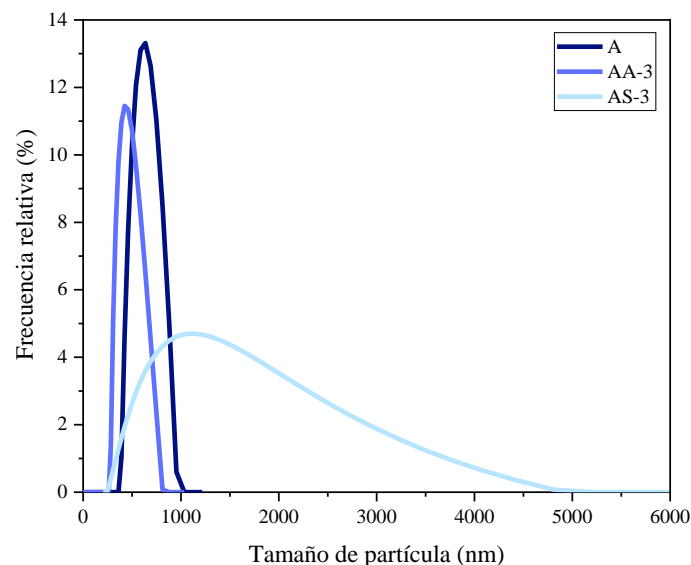
Por ejemplo: AA-3-120, pertenece al material que fue molido en presencia de una solución de ácido acético al 3% p/v, durante 120 minutos.

Con el fin de visualizar mejor el comportamiento de los tamaños de partícula y no sólo establecer el valor, en la Figura 3 se presentan los perfiles de distribución de tamaño de partícula basados en intensidad. En los que se evidencia que, tanto la muestra molida con agua (A-120) como la muestra molida con ácido acético (AA-3-120) exhibieron un perfil monomodal (un solo pico), es decir, las partículas tienden a concentrarse en torno a un solo tamaño. Sin embargo, la curva de la muestra molida en presencia de ácido sulfúrico (AS-3-120) pese a que presenta también un solo pico, no presenta forma definida de campana, lo cual representa una muestra con alta

dispersión en la distribución de tamaños (menos homogeneidad). Esto a su vez, concuerda con los rangos en los que se encuentran los tamaños promedio de las muestras; por una parte, los polvos tratados con agua (A-120) y ácido acético (AA-3-120) tiene tamaños con valores que oscilaron entre 283 a 879 nm, mientras que el material molido con ácido sulfúrico presentó tamaños que oscilaron entre 260 nm a 4,50 μm (4500 nm). La muestra que presentó el menor tamaño de partícula promedio fue la molida con ácido acético, con un valor de 417,21 nm, seguida de la molida con agua, que alcanzó un tamaño de 686,47 nm, y la molida con ácido sulfúrico, con 1129,55 nm. Este último resultado, además de considerarse elevado al exceder la escala de los nanómetros, sugiere que podría estar ocurriendo una aglomeración de partículas. Otros autores han reportado que, al emplear ácido sulfúrico en concentraciones más altas (40% p/v), se produce la aglomeración de la ilmenita. Por lo tanto, aunque en este estudio se redujo la concentración del ácido, es posible que esté ocurriendo el mismo proceso (Du et al., 2024; Sorkhe et al., 2024).

Figura 3

Distribución de tamaño de partícula basados en intensidad de los concentrados molidos durante 120 minutos, a 650 rpm, BPR= 20:1 y diámetro de esfera 4 mm



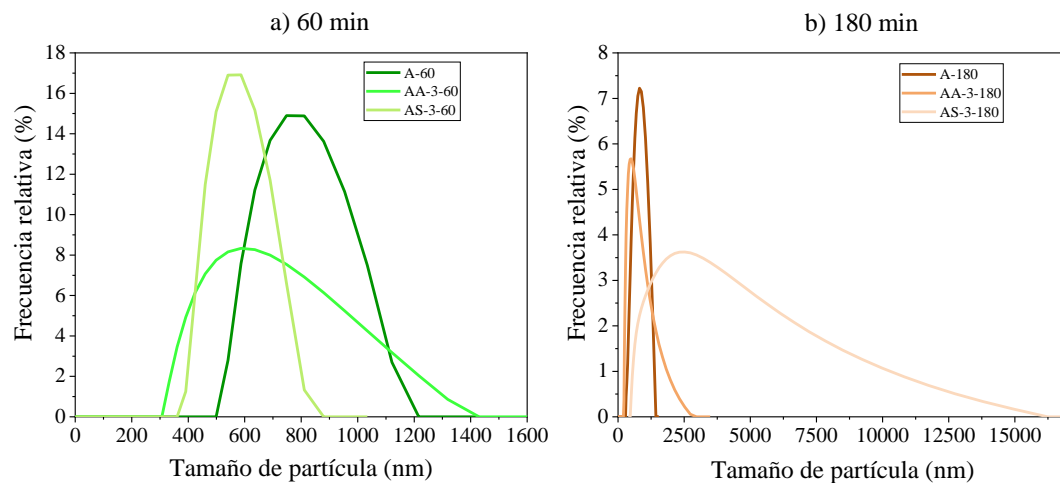
Con el fin de establecer el efecto del tiempo de molienda con una concentración fija de solución ácida al 3% p/v, se decidió moler durante 60 min. y 180 min. En la Figura 4 a) y la Figura 4 b), se observa que, para los tiempos evaluados, las muestras (A-60, AA-3-60, AS-3-60, A-180, AA-3-180, AS-3-180) presentan un perfil monomodal (un solo pico) en su distribución de tamaño de partícula, esto permite concluir que en términos generales se está operando a buenas condiciones de molienda (BPR, velocidad de molienda, concentración del ácido y diámetro de cuerpos moledores), ya que, la mayoría del polvo está siendo impactado de forma proporcional, produciendo así partículas con valores dentro de un solo rango. Sin embargo, se evidencia que las muestras tratadas con agua (A-60, A-180) tienen mayor homogeneidad que las tratadas con ácidos (AA-3-60, AA-3-180, AS-3-60, AS-3-180), dado que presentan una mayor dispersión de los tamaños de partícula, evidenciado en curvas más anchas y con rangos más amplios. Esto se debe a que cuando se usa agua, la interacción entre los polvos y el agua es solamente física, lo que hace que el proceso sea solo de fractura mecánica, así mismo, el agua actúa como agente dispersante evitando la aglomeración del material y facilitando la reducción del tamaño de partícula (Willis y James, 2015). En cambio, en presencia de ácidos la interacción es física y química, y como se mencionó, esto favorece la aglomeración de las partículas y en algunos casos hasta la formación de capas en la superficie del material que impiden la fractura uniforme de las mismas.

La Figura 4b exhibe que las muestras molidas con ácidos durante 180 minutos (AA-3-180, AS-3-180) tienen mayor dispersión de tamaño de partículas, con valores que oscilan para el ácido acético entre 220 nm y 2 μ m, y para el ácido sulfúrico entre 498 nm a 16 μ m, confirmando así que la presencia de ácido influye notablemente en la aglomeración de los polvos, ya que, al tener más tiempo de contacto entre el material y el ácido hay más posibilidades de agruparse y por ende el

tamaño de partícula aumenta en lugar de disminuir; esta última afirmación se demuestra en los tamaños medio de partícula que se presentan en la Tabla 8.

Figura 4

Distribución de tamaño de partícula basados en intensidad de los concentrados molidos a 650 rpm, BPR= 20:1, diámetro de esfera 4 mm y concentración de ácido al 3% p/v



En Tabla 8, también se puede evidenciar que, el ácido acético tiene mejor interacción con el material, porque de las moliendas asistidas por él, se producen los menores tamaños de partícula y es sólo a partir de 180 minutos que inicia la aglomeración. Por otra parte, durante la molienda realizada con soluciones de ácido sulfúrico el tamaño de partícula disminuye en los primeros 60 minutos de operación, pero luego las partículas comienzan a agruparse aumentando nuevamente su tamaño. Así mismo, la diferencia entre el efecto del ácido sulfúrico y el ácido acético sobre el tamaño de los concentrados de ilmenita se puede atribuir a que, el ácido sulfúrico al ser un ácido fuerte puede reaccionar con los óxidos metálicos de la superficie de la ilmenita, lo que puede facilitar la formación de compuestos entre partículas. En cambio, el ácido acético al ser un ácido débil, no se disocia completamente en solución acuosa (Brown et al., 2009) y por lo tanto la

producción de iones hidrógeno que reaccionen con los óxidos metálicos en la superficie de la ilmenita es limitada, por lo que sería necesario mayor tiempo de molienda para promover las reacciones que conllevan a la aglomeración (Matheu Aycinena, 2024).

Tabla 8

Tamaño promedio de partícula de los concentrados molidos en soluciones ácidas a diferentes tiempos.

BPR	Velocidad de molienda (rpm)	Diámetro de esfera (mm)	Concentración de ácido (%p/v)	Ácido usado	Tiempo de molienda (min)	Tamaño promedio de partícula (nm)
20:1	650	4,0	3	Acético (CH ₃ COOH)	60	566,37
					120	417,21
					180	515,13
				Sulfúrico (H ₂ SO ₄)	60	586,33
					120	1129,54
					180	2112,13

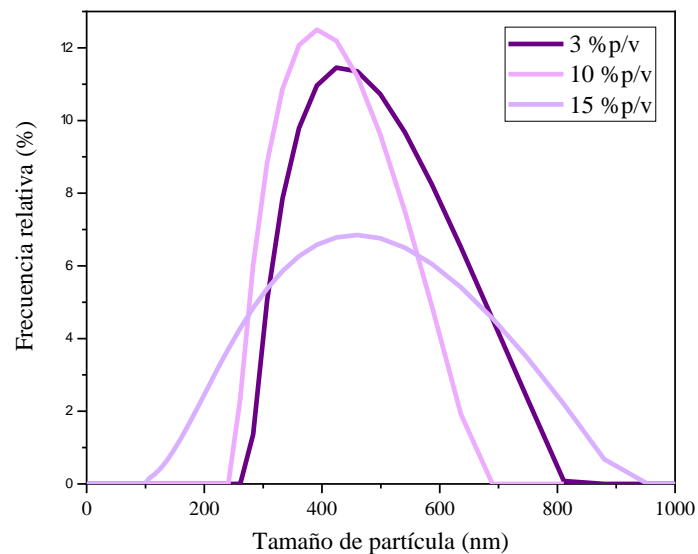
Con base en lo analizado anteriormente, es posible deducir que incluso en concentraciones bajas de ácido sulfúrico, no es una buena alternativa para la reducción de tamaño de partícula de la ilmenita a las condiciones evaluadas en el presente trabajo; por este motivo, se descarta el uso de ácido sulfúrico en el aumento del área superficial de ilmenita natural. Así mismo, se estableció un tiempo fijo de 120 minutos para determinar el efecto de la concentración de ácido acético.

Como se observa en la Figura 5, los tres perfiles de distribución de tamaño de partícula para las muestras molidas en soluciones de ácido acético a diferentes concentraciones (3, 10 y 15 % p/v) siguen un patrón monomodal, presentaron un tamaño promedio de partícula entre 415nm y 425 nm. Además, se observa que moliendo el mineral con soluciones ácidas con concentraciones de 3% p/v y la 10%p /v las muestras presentan una distribución de granulometría de baja

dispersión y un tamaño promedio de partícula muy similar, ya que, para cuando la concentración de ácido fue de 3 %p/v los valores del tamaño de partícula oscilaron aproximadamente entre 282nm y 811 nm, con un radio hidrodinámico medio de 417,21 nm y para cuando la concentración fue de 10% p/v, rango estuvo entre 260nm a 640 nm siendo el radio hidrodinámico medio de 418,58 nm. De igual forma, cuando la concentración de ácido acético fue de 15% p/v, el radio hidrodinámico promedio tuvo un valor de 424,49 nm, el cual es muy cercano a los ya mencionados, sin embargo, para este caso se presentó un poco más de dispersión en la distribución de granulometría pues, los tamaños de partícula presentaron un rango de oscilación más amplio (aprox. 125nm a 880 nm). Este comportamiento de las muestras permite inferir que la variación de la concentración de ácido acético no es un variable de influencia significativa para valores por debajo de 20 %p/v. Se determina que la concentración 3% p/v es la más adecuada ya que, no sólo presenta menores tamaños de partícula, sino que comparada con la de 10 y 15 % p/v reduce uso de materia prima. Así entonces, se logra definir que las condiciones idóneas para alcanzar una mayor fractura de los concentrados de ilmenita mediante molienda de alta energía asistida por ácido son usando *13 ml de una solución de ácido acético al 3 % p/v*, con una *velocidad de 650 rpm*, una *relación BPR de 20:1*, un *diámetro de esfera de 4 mm* durante *120 minutos*. Para observar con mayor claridad el comportamiento progresivo del tamaño de partícula de los concentrados molidos en presencia de ácido, consulte el Apéndice A.

Figura 5

Distribución de tamaño de partícula basados en intensidad de los concentrados molidos durante 120 min, a 650 rpm, BPR=20:1 y diámetro de esfera 4 mm variando la concentración de CH_3COOH

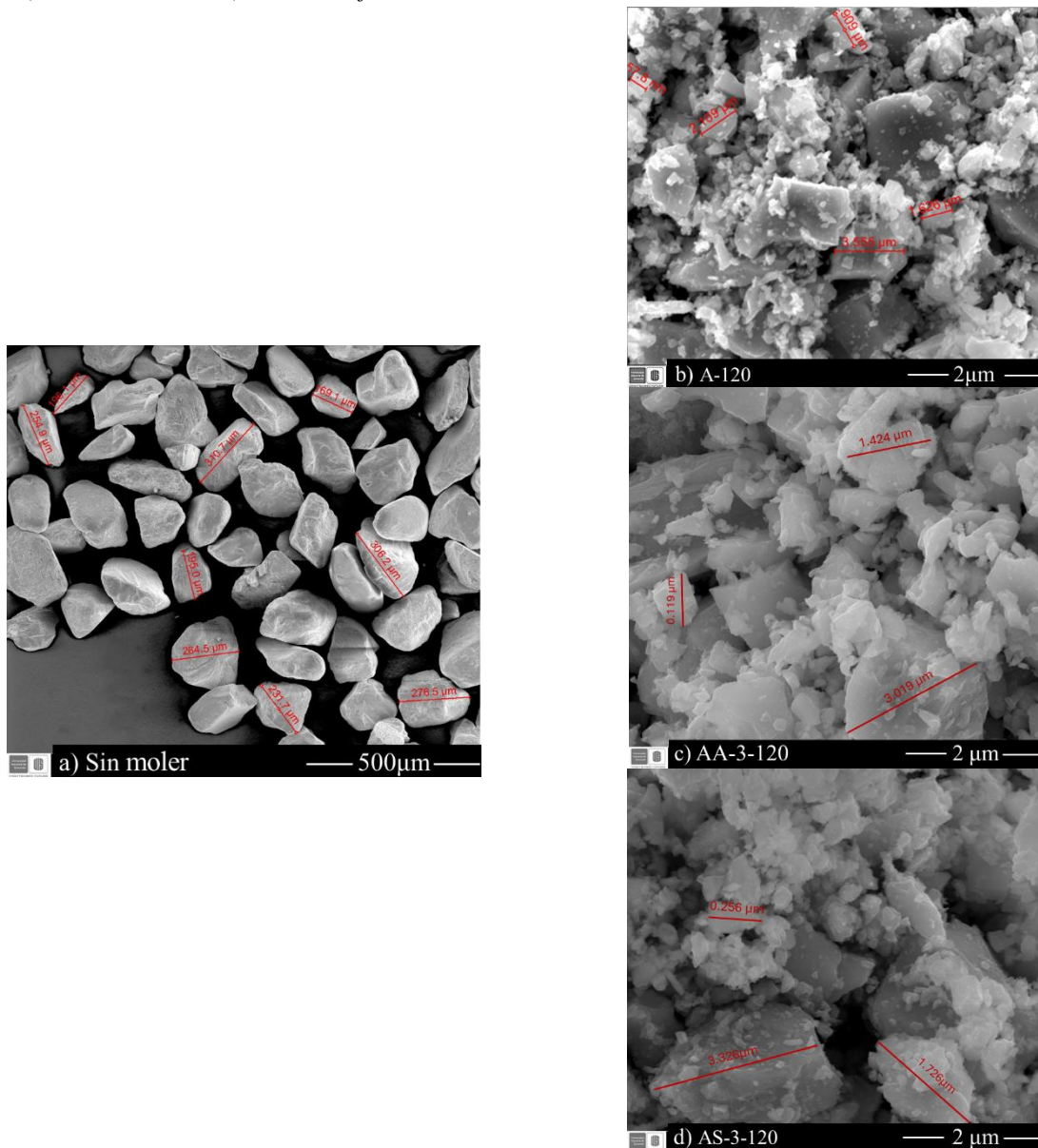
**4.2. Morfología**

Como se puede observar en la Figura 6, se corrobora que con el proceso de molienda en húmedo durante 120 min con agua pura (Figura 6b) y en presencia de soluciones ácidas (Figura 6c y Figura 6d), ocurre un efecto significativo en la reducción en el tamaño de partícula de los concentrados de ilmenita natural, puesto que, a los 120 minutos de molienda, las partículas presentaron tamaños inferiores a los $5\mu m$ (Figura 6b, Figura 6c y Figura 6d), mientras que en los concentrados sin moler (Figura 6a) se identificaron granos sobre los $100\mu m$. A su vez, mediante SEM se logró confirmar que, en el tiempo de 120 minutos tanto la molienda con agua (Figura 6b), como la molienda con ácido acético (Figura 6c) y la molienda con ácido sulfúrico (Figura 6d)

producen polvos con gran diversidad en los tamaños de partícula. Además, se evidencio que, tras los procesos de molienda, las partículas cambian su morfología, de granos con contornos definidos a fragmentos con adherencias.

Figura 6

Micrografías de los concentrados de ilmenita a) sin moler y molidos durante 120 min con b) agua c) ácido acético d) ácido sulfúrico

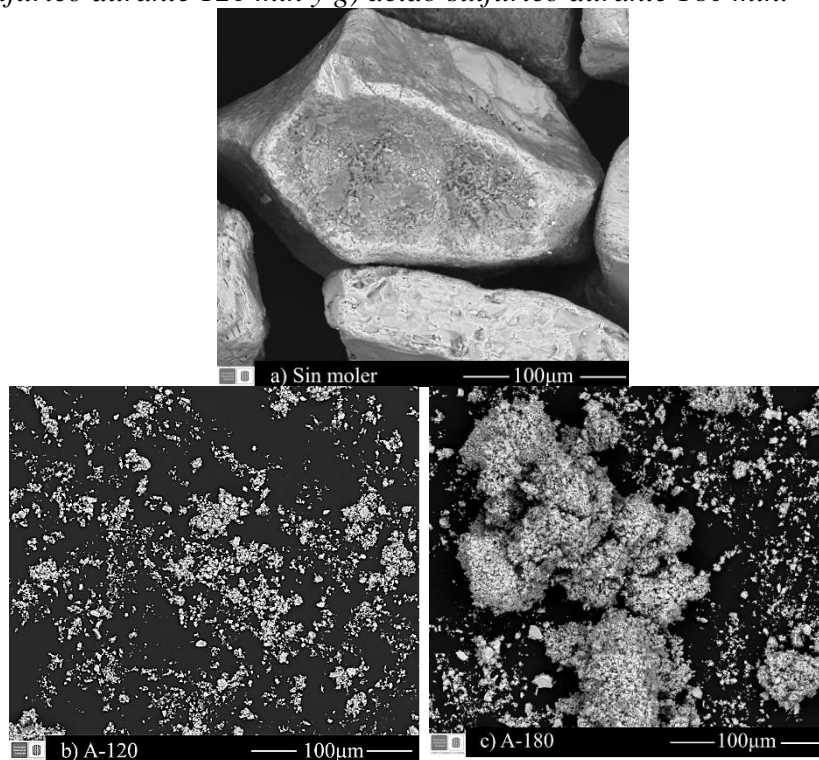


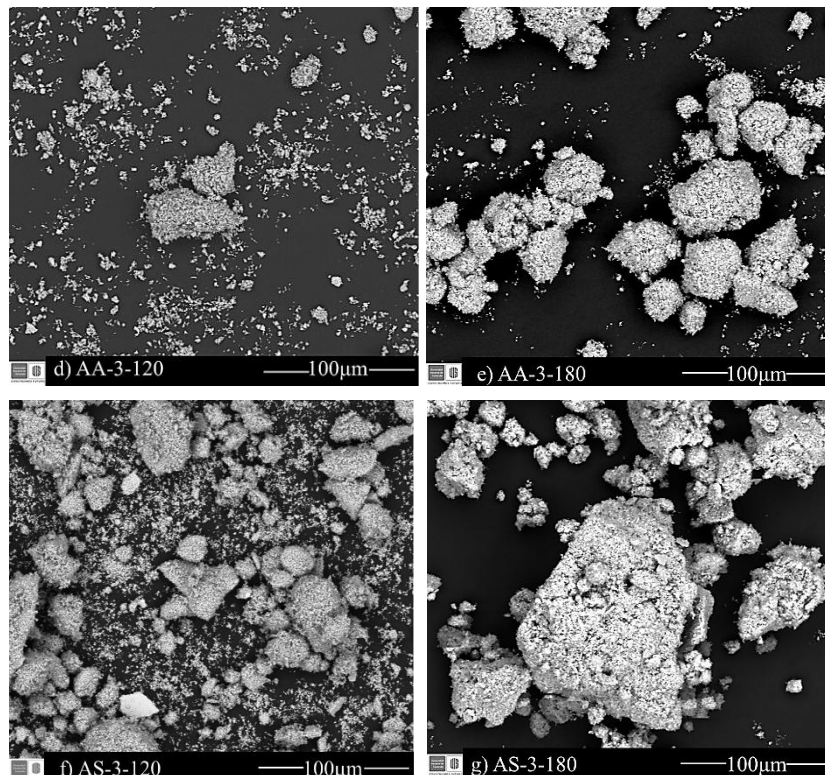
Las micrografías del concentrado original, el concentrado molido con agua, y el molido en presencia de CH_3COOH y H_2SO_4 (ambos al 3% p/v), durante 120 y 180 minutos, se presentan en la

Figura 7. El análisis de estas micrografías permitió confirmar que la molienda de alta energía en condiciones húmedas tiene un efecto notable sobre la aglomeración del mineral en todos los casos. Además, se observó que cuando los concentrados se muelen por 180 minutos, independientemente del líquido asistente utilizado, se produce un aumento en la aglomeración en comparación con el proceso de molienda a los 120 minutos. Cabe destacar que las muestras molidas con H_2SO_4 presentan una mayor aglomeración que las demás (Figura 7g).

Figura 7

Micrografías de los concentrados de ilmenita a) sin moler y molidos con b) agua durante 120 min c) agua durante 180 min. d) ácido acético durante 120 min e) ácido acético durante 180 min. f) ácido sulfúrico durante 120 min y g) ácido sulfúrico durante 180 min.





4.3. Área superficial

En la Tabla 9, se observa que el área superficial de las muestras tratadas con ácidos presenta una diferencia significativa en comparación con las molidas con agua; mientras que las muestras molidas con agua presentan valores de área superficial en un rango menor que $12 \text{ m}^2/\text{g}$, las molidas con soluciones ácidas tienen áreas que varían entre 40 y $63 \text{ m}^2/\text{g}$. Así mismo, la superficie específica de las muestras molidas con ácido acético a 3, 10 y 15 % p/v durante 120 minutos son las que presentan mayor área superficial con $62,9$, $62,6$ y $60,3 \text{ m}^2/\text{g}$ respectivamente. Cabe destacar que, algunas de las muestras que se molieron en presencia de soluciones ácidas presentan áreas mayores a la de fotocatalizadores comerciales, como el dióxido de titanio Degussa P-25 con área superficial de $50 \text{ m}^2/\text{g}$ usualmente (Xia, X. H. et al., 2008; Grover et al., 2013) Así mismo, al comparar los valores de área superficial alcanzados en el presente trabajo para la ilmenita natural

con valores reportados previamente en la literatura para materiales relacionados, es posible observar la eficiencia del procesamiento mediante molienda de alta energía; como ejemplo, (Benitez Guerra e Ibarra Chávez, 2013) reportaron valores de área superficial de $1,0 \text{ m}^2/\text{g}$ para ilmenita empleada en la fotodegradación de azul de metileno; (Lagos Álvarez, 2023), quien usó arenas ferrotitaníferas como precursores para la síntesis de nanoestructuras, reportó un área promedio de $20,70 \text{ m}^2/\text{g}$ para las áreas ferrotitaníferas tras pasar por molienda de alta energía. (Zhang et al., 2024) obtuvieron muestras de este mineral con áreas de $0,25 \text{ m}^2/\text{g}$ después de molienda de rodillos de alta presión; y (Hanao Hoyos, 2024) reportó las áreas entre los 12 y $57 \text{ m}^2/\text{g}$ de materiales de la forma $\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ obtenidos a partir de ilmenita usados en la degradación de cianuro de algunos materiales. Por lo tanto, la molienda de alta energía húmeda en presencia de ácido acético, si influye favorablemente en la obtención de una mayor área de superficie específica en los concentrados de ilmenita natural.

Tabla 9

Área superficial, tamaño de poro y volumen de poro de los concentrados molidos durante 120 minutos, a 650 rpm, BPR=20:1, diámetro de esfera de 4 mm

Muestra	A_{BET} (m^2/g)	Tamaño de poro (nm)	Volumen de poro, 100 x V_p (cm^3/g)
Sin moler	0,20	34,50	12
A-60	7,30	20,30	0,30
A-120	10,90	18,40	0,10
A-180	2,60	35,60	0,10
AA-3-60	57,40	14,20	0,10
AA-3-120	62,90	14,80	0,10
AA-10-120	62,60	15,10	0,10
AA-15-120	60,30	14,40	0,10
AA-3-180	58,20	16,50	0,10
AS-3-60	52,40	16,60	0,10
AS-3-120	46,10	13,70	0,10
AS-3-180	42,00	14,00	0,10

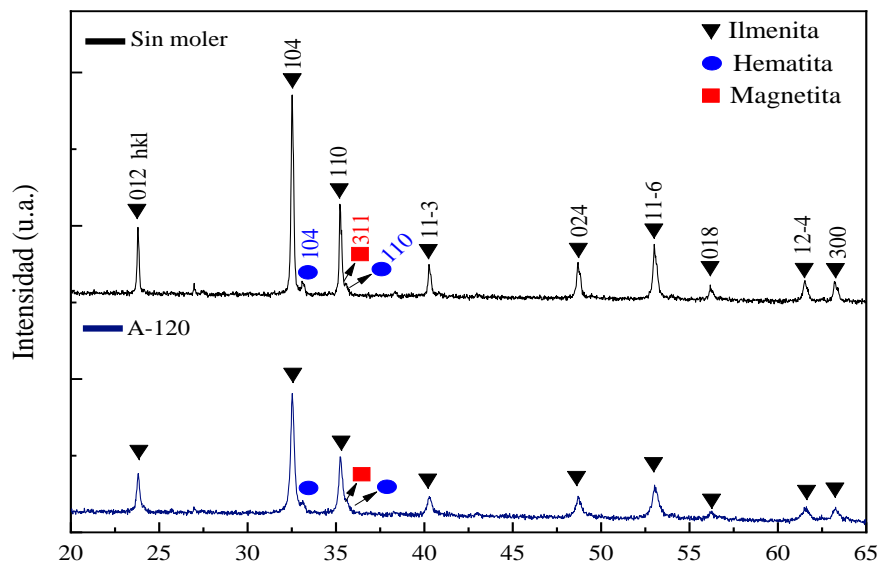
4.4. Cristalografía

En la Figura 8 se presenta el patrón de difracción de rayos X de los concentrados de ilmenita sin moler. En este se identifican las fases cristalográficas correspondientes, las cuales fueron determinadas empleando la base de datos PDF-2-2021 del International Center for Diffraction Data (ICDD) y confirmadas a través del refinamiento de Rietveld (Apéndice B). En los concentrados analizados, la ilmenita (PDF 01-080-6267) se identificó como la fase predominante, mientras que se observaron picos más débiles correspondientes a hematita (Fe_2O_3) (PDF 01-071-5088) y magnetita ($\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$) (PDF 01-087-0246); estos son similares a los reportados previamente para la cristalinidad de la ilmenita natural (Cañas-Martínez et al., 2019; Abdel-Karim et al., 2016; Jablonski et al., 2012).

En el patrón de DRX de los concentrados molidos con agua (Figura 8) no se aprecian cambios significativos en las fases cristalográficas existentes, pues se observan las señales características de la ilmenita ($2\theta=23,80^\circ$; $32,52^\circ$; $35,25^\circ$; $40,28^\circ$; $48,71^\circ$ y $53,03^\circ$), así mismo, aparecen señales propias de la hematita $2\theta =33,14^\circ;35,63^\circ$ y la magnetita $2\theta =30,11^\circ$; $35,45^\circ$ (Torres Luna et al., 2014; Li et al., 2007). Sin embargo, para la muestra sometida a molienda en agua durante 120 min, se observa una leve disminución de la intensidad en el pico principal de la ilmenita lo que indica una reducción en el tamaño de los granos (Chen et al., 1997); estos cambios inducidos por la molienda concuerdan con los resultados obtenidos anteriormente por DLS. Adicionalmente, cabe resaltar que no se evidencia la aparición de señales asociadas a nuevas fases, confirmando que los cambios morfológicos de la ilmenita solo son resultado de interacciones físicas que ocurrieron durante la molienda.

Figura 8

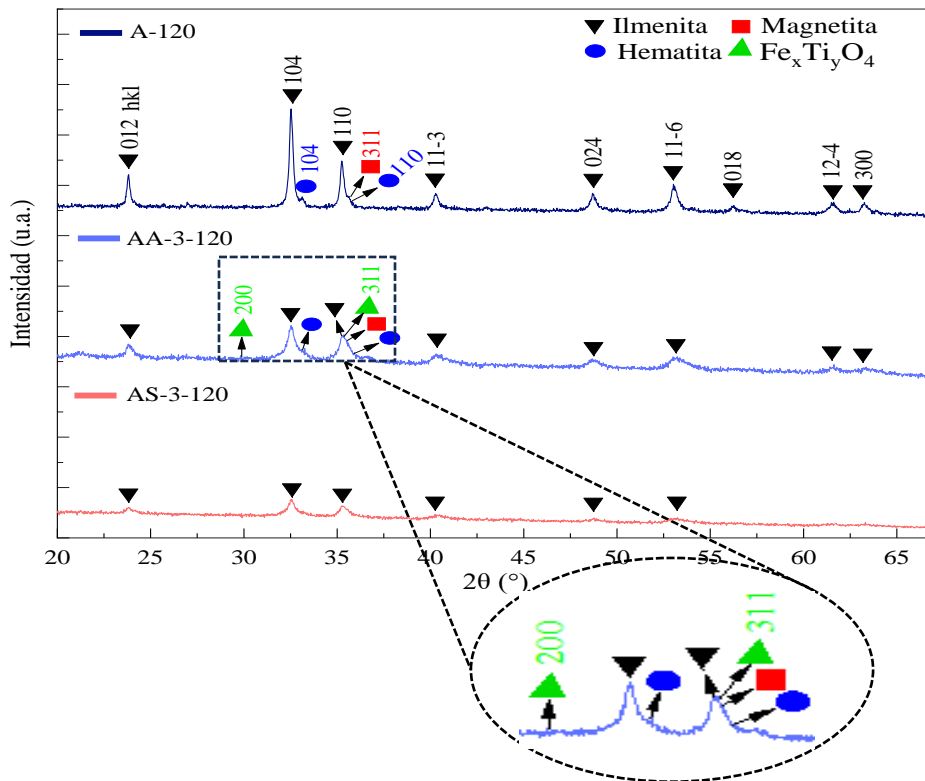
Comparación de los patrones de difracción de los concentrados de arenas negras sin moler y molidos con agua durante 120 min.



En los perfiles de difracción de rayos x de los concentrados de ilmenita tratados con soluciones ácidas (Figura 9), se observa que, para ambos ácidos (CH_3COOH y H_2SO_4), después de 120 minutos se produce un ensanchamiento y una reducción significativa en la intensidad de los picos lo que sugiere una amorfización de la muestra y un refinamiento en el tamaño de partícula (Suryanarayana, 2001; Mørup et al., 2012). Además, se observa un mayor grado de amorfización en la muestra tratada con ácido sulfúrico fuerte (AS-3-120), al punto que dejan de apreciarse los picos menos intensos de la ilmenita ($2\theta = 56,21^\circ$; $61,55^\circ$ y $63,26^\circ$), y los picos de hematita y magnetita.

Figura 9

Comparación de los patrones de difracción de los concentrados de ilmenita sin moler y molidos con ácidos durante 120 min.



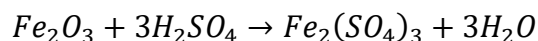
Esto sugiere que el ácido sulfúrico tiene un efecto más pronunciado sobre la cristalinidad de los concentrados en comparación con el ácido acético a los 120 min. Dado que el ácido sulfúrico es un ácido fuerte y, considerando la elevación de la temperatura durante el proceso, es probable que reaccione de manera más agresiva con las fases presentes. Sin embargo, esta interacción sería parcial, puesto que de ser total se esperaría la producción de TiO_2 , la cual no se identifica en el patrón DRX. Esta disolución parcial puede ser representada por las reacciones descritas desde la Ecuación 9 a la Ecuación 14 (Torres et al., 2013; Chen Y. et al., 1999; Vergara Arrieta y Parra

Rangel, 2024). La disolución parcial de las fases favorece, sin duda, el desorden estructural, lo que se refleja en la amorfización del material (Ilbert y Bonnefoy, 2013; Zhang y Nicol, 2010).

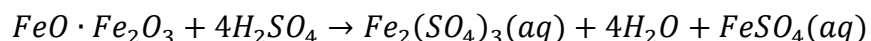
Ecuación 9



Ecuación 10

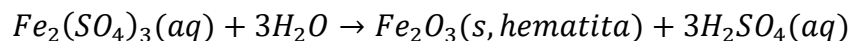


Ecuación 11



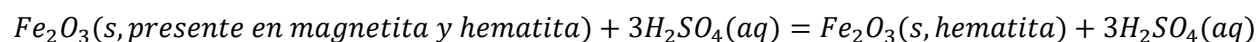
Posteriormente el sulfato férrico se hidroliza:

Ecuación 12



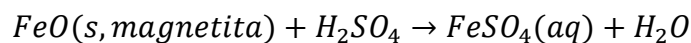
Si se combinan las Ecuación 10 y Ecuación 12

Ecuación 13



Y la reacción de disolución parcial de FeO es:

Ecuación 14



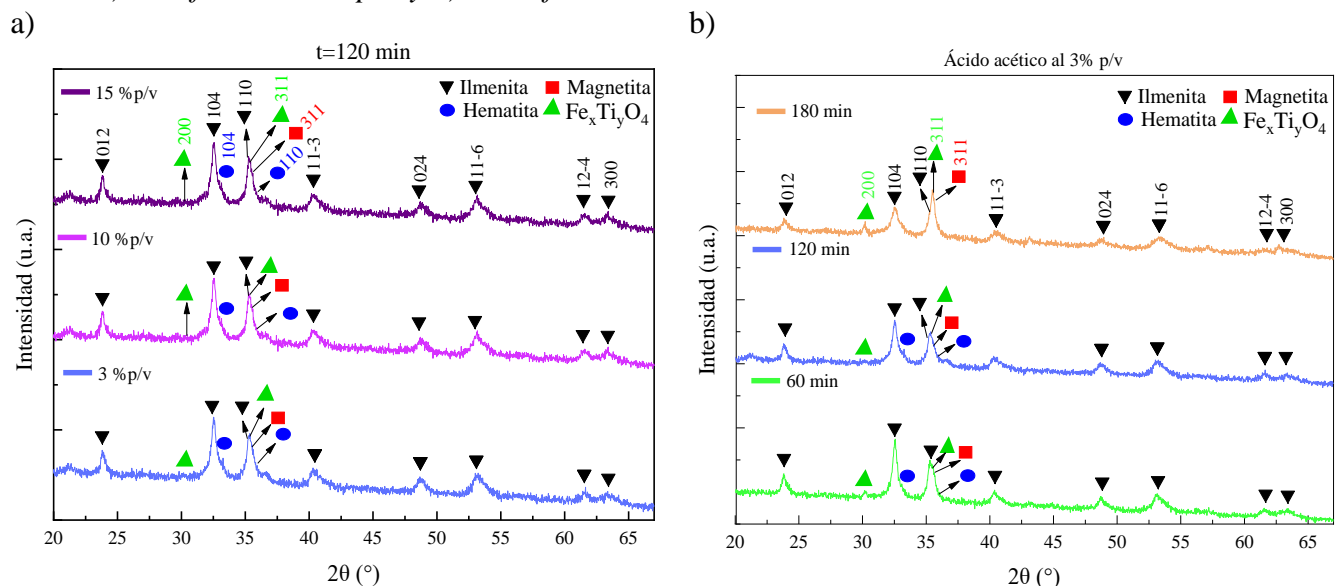
Adicionalmente en la Figura 9 se presenta el patrón de DRX de la muestra molida en ácido acético (AA-3-120). En este se apreció un comportamiento diferente en el pico $2\theta=35,25^\circ$, ya que, su intensidad no disminuyó tanto como los otros y además se identifica una nueva señal de difracción en $2\theta=30,14^\circ$. Mediante el análisis cualitativo y refinamiento mediante el método de Rietveld de los datos de DRX, se logra determinar que los picos de difracción objetivo ($2\theta=35,30^\circ$ y $30,13^\circ$) se pueden asociar a fases de fórmula molecular $Fe_xTi_yO_4$ sin una estequiometría definida,

pero que tienen una característica destacable y es que todas estas posibles fases presentan estructuras cristalinas cúbicas (similar a la de la magnetita) con ligeras variaciones en los valores de los parámetros de la celda unitaria (Mørup et al., 2012).

Para corroborar lo anterior, se analizó el efecto de la concentración de ácido y del tiempo de molienda, sobre la cristalografía de los concentrados tratados y sobre la concentración de Fe y Ti en el agua de filtrado resultante de la limpieza de los polvos posterior a la molienda. En la Figura 10a se aprecian los patrones de DRX de las muestras molidas con diferentes concentraciones de ácido acético. En ellos se puede apreciar que para las tres concentraciones evaluadas (3,10 y 15 % p/v) el comportamiento de las muestras es similar, pues en los perfiles no se ve corrimiento, ni aparición o desaparición de picos. Con base en esto, se puede inferir que, de las variables estudiadas en el presente trabajo la concentración de ácido acético en los valores estudiados no tiene una mayor influencia sobre la cristalografía de los concentrados de ilmenita natural.

Figura 10

Comparación de los patrones de difracción de los concentrados de ilmenita molidos con ácido acético a) en diferentes tiempos y b) con diferente concentración de ácido.



En la Figura 10b se aprecian los patrones de DRX de las muestras molidas con soluciones de ácido acético al 3% p/v durante 60, 120 y 180 minutos. En ellos se puede apreciar que a medida que aumenta el tiempo de molienda, la muestra se amorfiza cada vez más pues con el transcurrir del tiempo los picos pierden definición (se vuelven más anchos), esto se corrobora con la no exhibición del pico de ilmenita ubicado en $2\theta=56,20$ tras los 60 minutos de molienda y con la no aparición de las señales de hematita ubicadas en $2\theta=33,16^\circ$ y $35,63^\circ$ a los 180 minutos del proceso. Este fenómeno se debe a que, con el tiempo, los impactos que recibe el material se prolongan, generando una mayor energía de fricción y deformación de las partículas, que se refleja en la destrucción de la cristalinidad del polvo. A partir de los 60 minutos de molienda, es posible observar la aparición de una señal localizada en $2\theta=30,14^\circ$, cuya intensidad aumenta progresivamente en función del tiempo de molienda. Transcurridos los 180 minutos el pico $2\theta=35,40^\circ$, supera en intensidad al pico principal de ilmenita ($2\theta=32,52^\circ$), que a tiempos menores presentaba la mayor intensidad. Además, el patrón se conforma de picos débiles y ensanchados, asociados a la fase ilmenita, magnetita y las nuevas fases de la forma $Fe_xTi_yO_4$. Con el fin de que se aprecie mejor el comportamiento de la muestra molida durante 180 minutos, en el Apéndice B, Figura B1, se presenta el meta archivo de dicho patrón.

Adicionalmente, en la Tabla 10 se muestran las concentraciones de Fe y Ti en el agua de limpieza de los concentrados molidos, determinadas mediante espectroscopia de absorción atómica. En los datos se observa que no se detectó presencia de Ti en el filtrado, ya que la medición de su concentración sin importar la muestra arrojó valores de cero. En cambio, todas las muestras presentaron concentraciones de Fe en un rango de 33 mg/L a 40 mg/L. Por otra parte, la concentración de Fe aumenta a medida que se incrementa el tiempo de molienda, mientras que no

se observa diferencia significativa al aumentar la concentración de ácido al 10% y 15% p/v; lo anterior confirma que el tiempo es la variable con mayor influencia en la modificación de los concentrados. Con base en estos datos, se infiere que, aunque el ácido acético no disuelve tan bien la ilmenita en condiciones normales como si lo hacen ácidos fuertes como el HCl y el H₂SO₄; cuando esta interacción (ilmenita – ácido acético) ocurre durante un proceso de molienda de alta energía, cambia significativamente ya que, se inducen modificaciones morfológicas como el aumento del área superficial (se analizó en el ítem 4.3), permitiendo que los iones Fe²⁺, Fe³⁺ y Ti⁴⁺, presentes en la superficie estén más expuestos para formar fases sólidas. A su vez, la molienda generara dislocaciones y fracturas que ocasionan desajustes estructurales en el mineral, lo cual debilita enlaces iónicos entre sus componentes, favoreciendo la disolución parcial de los concentrados de ilmenita, posibilitando la formación de las nuevas fases identificadas en los patrones de DRX (Zhang y Nicol, 2010; Sun et al., 2024; Sabnis, 2007).

Tabla 10

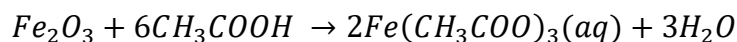
Concentración de Fe y Ti en el agua de filtrado obtenida al lavar los concentrados tras la molienda.

Muestra	Concentración de Fe (mg/L)	Concentración de Ti (mg/L)
CH ₃ COOH_3_60	22,28	< 5,0
CH ₃ COOH_3_120	33,76	< 5,0
CH ₃ COOH_3_180	48,48	< 5,0
CH ₃ COOH_10_120	32,74	< 5,0
CH ₃ COOH_15_120	33,90	< 5,0

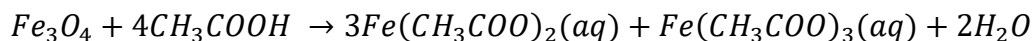
En cuanto a la interacción entre la hematita y la magnetita con el ácido acético, se sabe que en la hematita (Fe₂O₃), debido a la presencia del ion Fe³⁺, reacciona fácilmente con el ácido acético buscando su estabilidad, formando acetato de hierro (III) (Ecuación 15). Por su parte, la magnetita

(FeFe_2O_4), al contener tanto cationes Fe^{2+} como Fe^{3+} , también puede permitir la formación de acetatos de hierro (II) y (III) (Ecuación 16), sin embargo, la presencia de Fe^{2+} y Fe^{3+} en la estructura tipo espinela de la magnetita tiene más estabilidad, es decir, es menos susceptible a la deformación que la estructura tipo hexagonal de la hematita. Este proceso puede ser más complejo, ya que, en primer lugar, el hierro debe liberarse de la estructura cristalina antes de reaccionar con el ácido acético. Este paso contribuye a que la magnetita sea más estable en presencia de ácidos. Además, la combinación de los iones Fe^{2+} y Fe^{3+} de la magnetita con los iones Fe^{2+} provenientes de la ilmenita puede favorecer la formación de fases sólidas mixtas. Por otro lado, la ausencia de Ti en el filtrado del agua de limpieza de los polvos indica que el Ti^{4+} no se está disolviendo, sino que, en cambio, está interactuando con el Fe para formar nuevas fases. Esto se debe a la similitud en los radios iónicos del Ti^{4+} (aproximadamente 0,645 Å) y del Fe^{3+} (alrededor de 0,605 Å), lo que facilita su interacción y la formación de nuevas estructuras (Li et al., 2007).

Ecuación 15



Ecuación 16



Con base en lo expuesto, aunque los resultados experimentales no permiten determinar una estequiometría exacta de las fases formadas (de la forma $\text{Fe}_x\text{Ti}_y\text{O}_4$), mediante refinamiento de Rietveld se logró determinar algunas de ellas (ver Apéndice B, Tabla B3). Así mismo, en la Tabla 11 que se presentan los refinamientos de la fase con mejor ajuste; se observa que la fase de ilmenita sigue siendo mayoritaria, seguida de la fase nueva y en menor proporción la magnetita. Finalmente, se puede concluir que los cambios observados en la cristalografía de las muestras molidas están

relacionados con la deformación de la estructura atómica de las fases, resultado de la alta energía aplicada durante el proceso de molienda. Además, es probable que el ácido acético esté reaccionando con los óxidos de hierro (hematita y magnetita), lo que podría provocar una disolución parcial de estos. Al mismo tiempo, dicho ácido estaría induciendo modificaciones en esta fase, favoreciendo la formación de nuevas fases (Gómez Alvarez, 2017; Liang et al., 2013). En el Apéndice B, Figura B2 se presentan las gráficas del método de refinamiento de Rietveld.

Tabla 11

Mejores ajustes mediante refinamiento del método de Rietveld de los concentrados molidos en soluciones de ácido acético durante 180 min.

Fase	PDF	(%)	Sist. Cristalino	Parámetros de la celda unitaria (Å)		
				a	b	c
Ilmenita (FeTiO ₃)	01-080-6267	66,96%	Hexagonal /Rombohédrico	5,045	=a	13,986
Titano magnetita (Fe _{2,17} Ti _{0,54} O ₄)	01-071-6449	24,47	Cúbico	8,361	=a	=a
Magnetita (Fe ₃ O ₄)	01-071-6336	8,57	Cúbico	8,294	=a	=a
Rexp (%) = 2,10		Rwp (%) = 3,24	Rp (%) = 2,50	GOF (%) = 1,54		

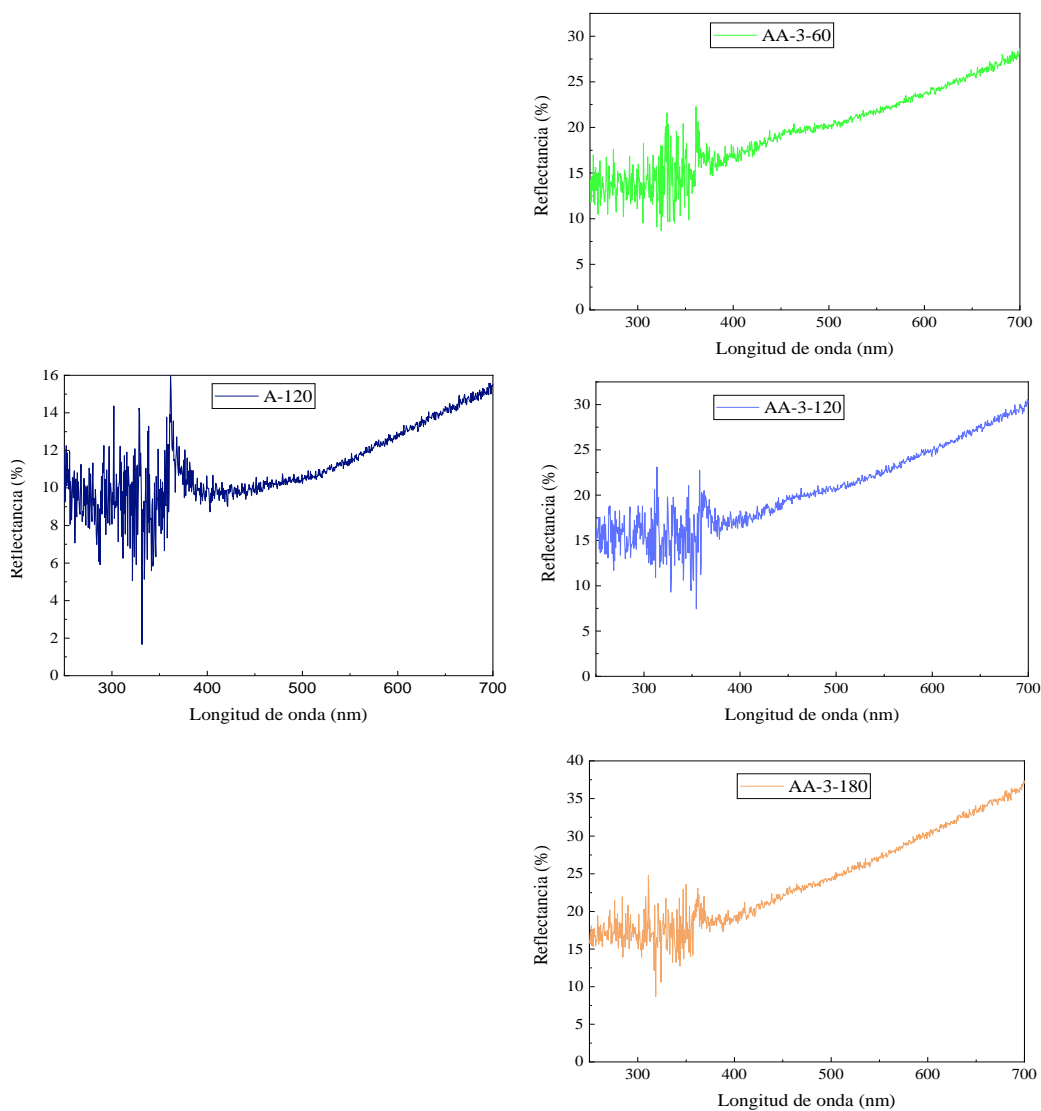
4.5. Ancho de banda

La Figura 11 muestra el comparativos de los espectros de reflectancia difusa de la muestra que presentaron mayor área superficial (AA-3-120) y las muestras molidas en ácido acético a diferentes tiempos (AA-3-60 y AA-3-180), con el material de referencia (A-120). En ellos se observa como los concentrados de ilmenita molidos presentan picos de reflectancia en 460 y 360 nm, es decir, que absorben radiación en longitudes de onda en el rango UV y visible del espectro electromagnético, lo cual es de esperarse ya que este es un material oscuro, y, por lo tanto, tienden

es a absorber más luz que reflejarla, en el rango U.V. (<400 nm) y visible (de 400 nm a 700 nm). Esto significa que su reflectancia en este rango será baja. Además, se puede observar que el comportamiento óptico de los materiales caracterizados durante el proceso de molienda es muy similar, y que, por ende, su comportamiento óptico no se modificó significativamente.

Figura 11

DRS de los concentrados molidos con agua, con ácido acético y ácido sulfúrico que presentaron mayor área superficial.



A partir de los datos de reflectancia obtenido y mediante la función de Kubelka-Munk se graficó $[F(R) * hv]^{1/2}$ vs energía de los fotones (hv), con el fin de estimar la energía del ancho de banda prohibida (E_g) de estos materiales Apéndice D. En la Tabla 12 se presentan los valores obtenidos y se observa que están en un rango entre 2,55 y 2,6 eV, lo cual, evidencia que independientemente de si se molió con agua o con ácido acético el ancho de banda del material no se ve afectado significativamente, y esto tiene sentido, ya que, el E_g de un material esta principalmente determinado por su estructura cristalina, es decir, por la acomodación de sus átomos y como se observó, la estructura de los concentrados se mantuvo, pues la muestra final sigue teniendo como fase mayoritaria la ilmenita con estructura cristalina hexagonal, y la fase magnetita y la fase nueva (que sigue siendo un titanato de hierro) presentan estructura cristalográfica cúbica. Esto también permite inferir a pesar de que hay cambios en las fases, el material final tiene una estructura electrónica similar a la inicial, es decir, la interacción entre los cationes (Fe y Ti) y los aniones (oxígeno) no causan un cambio significativo en las bandas de energía (Fujimori & Mizokawa, 1997; Lucovsky, 2002). Finalmente se puede concluir que, la molienda de alta energía en las condiciones evaluadas no tuvo efecto significativo en el band gap, ya que, las muestras molidas en ácido acético presentan valores muy cercanos a los reportados para la ilmenita ~ de 2,0 a 2,50 eV, sin embargo, el leve aumento se puede atribuir a los desórdenes estructurales de la amorfización de las muestras molidas con ácido (Wilson et al., 2015).

Tabla 12

Energía de banda prohibida (E_g) de los concentrados molidos en soluciones de ácido acético variando el tiempo de molienda

Material	E_g (eV)
A-120	2,55
AA-3-60	2,55
AA-3-120	2,58
AA-3-180	2,60

4.6. Evaluación fotocatalítica en la degradación de cianuro

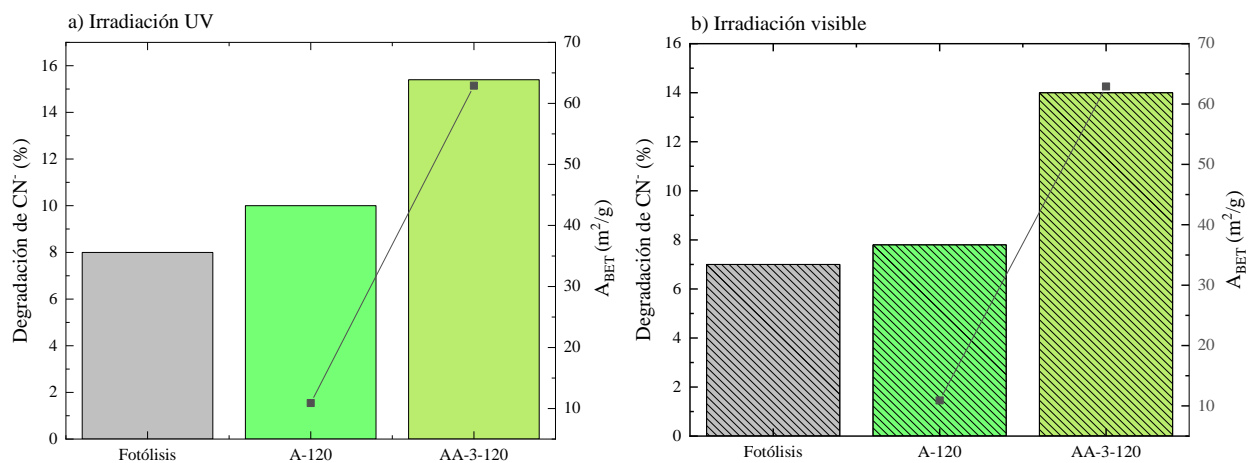
Para el análisis del comportamiento fotocatalítico de los materiales molidos en ácido acético, se eligió la muestra A-120 (molida en agua durante 120 min) como material de referencia, dado que dicha muestra exhibió mayor área superficial molida en este medio. En la Figura 12 se presenta el porcentaje de degradación de la muestra con mayor área superficial (AA-3-120), tanto bajo radiación ultravioleta (UV) como con iluminación visible. Como se puede observar, el material supera el porcentaje de degradación observado en la fotólisis, que corresponde a la degradación generada únicamente por la incidencia de irradiación sobre la solución de CN^- . Este comportamiento demuestra que todas las muestras molidas en agua y en ácido acético en las condiciones evaluadas presentan actividad fotocatalítica. Además, pese a que la muestra molida con agua (A-120) y la muestra molida con ácido acético durante un mismo tiempo (AA-3-120) presentan un E_g muy cercano ($\sim 2,6 \text{ eV}$), se observa que la muestra tratada con solución de ácido acético, que presenta una mayor área superficial ($62,9 \text{ m}^2/\text{g}$), alcanza porcentajes de degradación más altos tanto bajo radiación de luz UV (15,4%) como de radiación visible (14%) en comparación con la muestra molida en agua, que presenta un área superficial de $10,9 \text{ m}^2/\text{g}$ y alcanzó un porcentaje de degradación de 10% bajo radiación UV y de 7,8% de degradación bajo radiación visible. Estos resultados corroboran que un área superficial significativamente mayor si benefician la actividad fotocatalítica.

Por otro parte, cabe destacar que las muestras presentan una actividad similar bajo radiación visible que bajo radiación UV, por ejemplo, con el material que presenta una mayor actividad (AA-3-120), se observa que bajo radiación UV solo se alcanza 0,7% más de degradación que cuando se ilumina con luz visible, lo cual, resulta interesante teniendo en cuenta que la luz

visible representa aproximadamente el 45% de la radiación solar que llega a la tierra, mientras que la radiación UV representa entre el 4 -6% (Pérez-Bernal et al., 2021; Rubesh Ashok Kumar et al., 2024). Por tal motivo, el poder aprovechar directamente la luz solar permite reducir costos asociados al proceso en la implementación de sistemas de iluminación.

Figura 12

Eficiencia de la evaluación fotocatalítica de los concentrados con mayor área superficial bajo radiación UV y radiación visible. Barras % de degradación y ■ área superficial de la muestra.

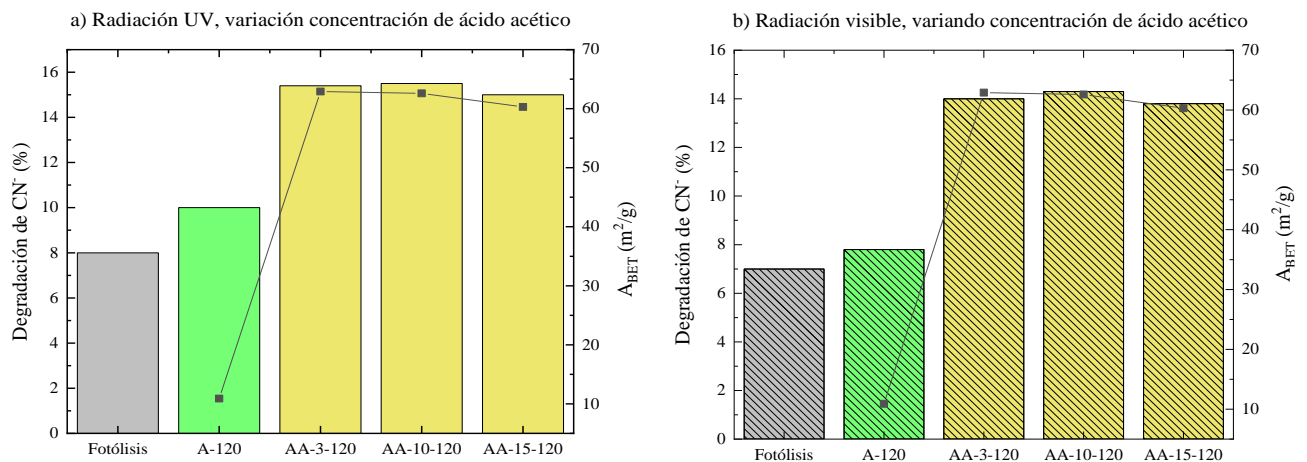


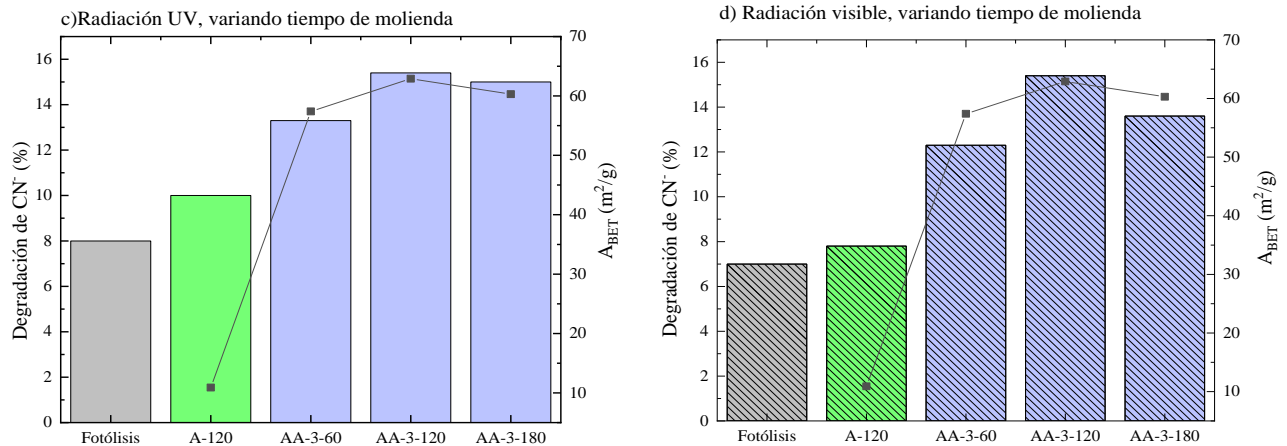
En la Figura 13 se presenta la actividad fotocatalítica de los materiales molidos en presencia de ácido acético (650 rpm, con una relación BPR de 20:1 y un diámetro de cuerpo molidor de 4 mm) en la fotodegradación de cianuro, variando la concentración de ácido (Figura 13a y Figura 13b) y el tiempo de molienda (Figura 13c y Figura 13d). En todos los casos, los materiales muestran actividad fotocatalítica, ya que permiten porcentajes de degradación superiores a los observados en la fotólisis. Adicionalmente, se observa que las muestras con mayor área superficial presentan un mejor comportamiento en la degradación de cianuro. En cuanto a las muestras con diferentes concentraciones de ácido acético (Figura 13a y Figura 13b), dado que exhiben valores de área superficial similares exhiben porcentajes de degradación también

similares. En consecuencia, se corrobora que un aumento significativo en el área superficial de los concentrados favorece su actividad fotocatalítica en la degradación de cianuro, especialmente en comparación con la muestra molida en agua (A-120). Por tal motivo, las muestras molidas en presencia de ácido acético con diferente concentración de ácido (AA-3-60, AA-3-120, AA-3-180), al tener áreas superficiales similares en un rango de (57–70 m²/g), lograron porcentajes de degradación de cianuro cercanos tanto bajo radiación UV con valores de 15,40; 15,50; 15,00 % como bajo radiación visible con valores de 14; 00; 14,30; y 13,80% respectivamente.

Figura 13

Degradación de cianuro usando concentrados molidos con ácido acético a diferentes tiempos de molienda y diferentes concentraciones de ácido bajo radiación UV y radiación visible. Barras % de degradación y ■ área superficial de la muestra





Con respecto a la actividad fotocatalítica de las muestras molidas a diferentes tiempos de molienda (Figura 13c y Figura 13d), se concluye que, pese a que con las muestras molidas durante 120 minutos se alcanzan porcentajes mayores de degradación, este porcentaje no es significativamente grande en comparación con los porcentajes de remoción de las muestras molidas durante 60 minutos, por ejemplo, para la muestra con mayor área superficial (AA-3-120) si se compara con el molido a 60 minutos (AA-3-60), se puede observar que la diferencia en la degradación fotocatalítica es de 2,10% para radiación UV y de 1,70% para radiación visible, por lo tanto, se corrobora que el comportamiento fotocatalítico del material está más ligado al E_g que al área superficial, cuando la diferencia en el área superficial no es significativa. Con base en lo anterior, si se quisiera ahorrar en términos energéticos y tiempo de proceso se podría solamente moler por 60 minutos (1 hora) a 650 rpm, con esferas de 4 mm y en presencia de una solución de ácido acético al 3% p/v.

5. Conclusiones

La molienda de alta energía en presencia de ácido acético produjo una disminución significativa en el tamaño de partícula, lo que se reflejó en un incremento de $35,24 \text{ m}^2/\text{g}$ del área superficial de los concentrados. Estas modificaciones físicas no introdujeron cambios representativos en el ancho de banda prohibido. Los efectos observados estuvieron determinados por las condiciones de molienda: una concentración del 3% p/v, a 650 rpm, con una relación (BRP) de 20:1, durante 120 minutos, utilizando esferas de 4 mm de diámetro.

La molienda de alta energía en medio ácido promovió modificaciones estructurales y composicionales, incluyendo la disminución en la cristalinidad y la aparición de fases de la forma $Fe_xTi_yO_4$. Además, el medio ácido favoreció la disolución parcial de fases acompañantes y un posible enriquecimiento de titanio en la superficie. La microestructura reveló una morfología más fragmentada e irregular, con superficies más reactivas

Las modificaciones inducidas por la molienda de alta energía en medio ácido tuvieron un impacto positivo en la actividad fotocatalítica de los concentrados de ilmenita para la degradación de cianuro. Los materiales tratados mostraron una mayor eficiencia fotocatalítica, atribuida a la mayor área superficial y reducción del tamaño de partícula. Estos factores favorecieron una mayor absorción de luz UV y visible.

Asimismo, los cambios microestructurales y composicionales facilitaron la interacción del fotocatalizador con el cianuro, destacando el potencial del tratamiento mecanoquímico en medio ácido como estrategia para mejorar el rendimiento en la degradación de contaminantes.

6. Recomendaciones

Evaluar diferentes concentraciones de cianuro para estudiar su efecto sobre la capacidad fotocatalítica de los concentrados obtenidos a partir del proceso de molienda de alta energía, en presencia de soluciones de ácido acético. Este análisis permitirá comprender mejor cómo esta variable influye en las propiedades de los materiales y optimizar el proceso en función de los resultados obtenidos.

Realizar pruebas bajo radiación de luz solar para determinar el comportamiento fotocatalítico de los concentrados de arenas negras molidos en este rango de radiación, evaluando su eficiencia en la degradación de contaminantes comunes. Esto teniendo en cuenta que los materiales presentan actividad bajo radiación UV y radiación visible similar, dicho estudio permitirá obtener información valiosa sobre el rendimiento de los concentrados en condiciones ambientales reales, lo que podría ser clave para su aplicación en el tratamiento de aguas o la remediación de contaminantes.

Referencias bibliográficas

- Abdel-Karim, A.-A. M., Zaid, S., Moustafa, M. I., & Barakat, M. (2016). Mineralogy, chemistry and radioactivity of the heavy minerals in the black sands, along the northern coast of Egypt. *Journal of African Earth Sciences*, *123*, 10-20. Obtenido de <https://doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2016.07.005>
- Abrahamson, H. B., Rezvani, A. B., & Brushmiller, J. G. (1994). Photochemical and spectroscopic studies of complexes, of iron(III) with citric acid and other carboxylic acids. *Inorganica Chimica Acta*, *226*(1), 117-127. doi:[https://doi.org/10.1016/0020-1693\(94\)04077-X](https://doi.org/10.1016/0020-1693(94)04077-X)
- Advani, S. G.-T. (2012). *Manufacturing Techniques for Polymer Matrix Composites (PMCs)*. Woodhead Publishing. doi:<https://doi.org/10.1533/9780857096258.1.95>
- Agrawal, A., & Yi, G.-C. (2020). *Comprehensive Analytical Chemistry*. Newarack: Elsevier B.V. doi:<https://doi.org/10.1016/bs.coac.2020.08.012>
- Albarracín Arias, J. A. (2017). *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 Convocatoría Jóvenes Investigadores e Innovadores- 2015. COLCIENCIAS), Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.
- Ambrus, Z., Balazs, N., Alapi, T., Wittmann, G., Sipos, P., Dombi, A., & Mogyorosi, K. (2008). Synthesis, structure and photocatalytic properties of Fe(III)-doped TiO₂ prepared from TiCl₃. *Applied Catalysis B: Environmental*, *81*(1-2), 27-37. doi:<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2007.11.041>
- Ameta, S., & Ameta, R. (2018). *Advanced oxidation processes for wastewater treatment : emerging green chemical technology*. London: London Academic Press.

- Arias Gonzáles, A. F., & Celis Barrera, H. D. (2017). *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*. (tesis de pregrado), Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.
- Arrieta Ospino, J. (2023). *Purificación de la ilmenita contenida en arenas negras colombianas para su potencial aplicación en procesos fotocatalíticos*. (tesis de pregrado), Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.
- Ayyub, M. M., & Rao, C. N. (2020). Design of efficient photocatalysts through band gap engineering. En R. Boukherroub, S. Ogale, & N. Robertson, *Nanostructured Photocatalysts* (págs. 1-18). Elsevier. doi:<https://doi.org/10.1016/C2018-0-01802-2>
- Baláz, P. (2000). *Extractive Metallurgy of Activated Minerals*. Amsterdam.: Elsevier.
- Balaz, P. (2008). *Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering* (1. Aufl. ed.). Springer-Verlag. Obtenido de <https://doi.org/10.1007/978-3-540-74855-7>
- Balaz, P. (2008). *Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering*. Berlín: Springer-Verlag. Obtenido de <https://doi.org/10.1007/978-3-540-74855-7>
- Benitez Guerra, K., & Ibarra Chávez, J. (2013). *Evaluación de la fotodecoloración catalítica de azul de metileno con ilmenita bajo irradiación U.V.* (tesis de pregrado), Universidad de la Sabana, Chía, Colombia.
- Benitez Guerra, K., & Ibarra Chávez, J. (2013). *Evaluación de la fotodecoloración catalítica de azul de metileno con ilmenita bajo irradiación UV*. (tesis pregrado), Universidad de la Sabana, Chía, Cundinamarca. Obtenido de <http://hdl.handle.net/10818/9220>
- Bermúdez, A., López Valdivieso, A., & Song, S. (2015). High-energy ball milling technique for ZnO nanoparticles as antibacterial material. *Journal of Nanoparticle Research*, 17(3), 1-9.

- Bombazaro, J., & Bernardin, A. (2022). Improving plasticity of kaolins by high-energy milling for use in porcelain tile compositions. *Open Ceramics*, *10*, 100256. doi:<https://doi.org/10.1016/j.oceram.2022.100256>
- Bonilla Pérez, A., Amaya Perea, Z., Franco, J., & Iregui Ramirez, I. (2009). *Caracterización de depósitos aluviales en la comunidad de Matraca, departamete del Guainía, Colombia*. (informe Departamento de Ciencias), Universidad Nacional de Colombia, Bogotá D.C., Colombia.
- Brown, T., LeMay, H., Bursten, B., & Murphy, C. (2009). *Química la ciencia central* (Décimoprimer ed.). México: Pearson. doi:ISBN: 978-607-442-021 -0
- Cáceres Jaramillo, J., & Correa Galindo, N. K. (2017). *Síntesis de titanatos de hierro (FexTiyOz) por el método SOL-GEL y su evaluación fotocatalítica en la degradación de cianuro*. (tesis de pregrado), Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.
- Cañas Martínez, D. M. (2015). *Evaluación de las capacidades fotocatalíticas de oxidación y reducción de concentrados de ilmenita obtenidos de arenas negras de Barvacoas (Nariño)*. (tesis de pregrado), Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.
- Cañas Martínez, D. M. (2018). *Modificación con Mg de concentrados de FeTiO3 para aplicaciones fotocatalíticas*. (tesis de maestría), Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.
- Cañas-Martínez, D. M., Kumar, P., Vazquez-Samperio, J., Kibria, M. G., & Pedraza-Avella, J. A. (2023). Production of renewable fuels by the photocatalytic reduction of CO2 using magnesium doped natural ilmenite. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *11*(6), 111179. Obtenido de <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.111179>

- Cañas-Martínez, D., Gauthier, G., & Pedraza-Avella, J. (2019). Photo-oxidative and photo-reductive capabilities of ilmenite-rich black sand concentrates using methyl orange as a probe molecule. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 18(4), 912-919. doi:10.1039/c8pp00315g
- Carbajo Olleros, J. (2013). *Aplicación de la fotocatalisis solar a la degradación de Aplicación de la fotocatalisis solar a la degradación de nanoestructurados de TiO2*. (tesis doctoral), Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, España.
- Carrillo, G., Vaschetto, E., Ferrero, G., & Eimer, G. (2023). Preparación de un sólido mesoporoso renovable para su aplicación como biocatalizador en la transesterificación de acetato de vinilo con alcohol isoamílico. *Revista Asociación Argentina de Materiales*. doi:1668-4788
- Castañeda Cárdenas, S. (2016). *Uso de un proceso fotocatalítico para la degradación de contaminantes orgánicos presentes en aguas residuales provenientes de laboratorios clínicos*. (tesis de maestría), Universidad Nacional de Colombia, Bogotá D.C. Obtenido de <https://repositorio.unal.edu.co/handle/unal/58669>
- Cheb, Y. (2001). Synthesis, characterization and dye adsorption of ilmenite nanoparticles. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357, 136-139.
- Chehreh Chelgani, S., Parian, M., Semsari Parapari, P., Ghorbani, Y., & Rosenkranz, J. (2019). A comparative study on the effects of dry and wet grinding on mineral flotation separation— a review. *Journal of Materials Research and Technology*, 8(5), 5004 - 5011. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.07.053>

- Chen, C., Amini, A., Zhu, C., Xu, Z., Song, H., & Wang, N. (2014). Enhanced photocatalytic performance of TiO₂-ZnO hybrid nanostructures. *Scientific Reports*, 4(4181), 1-5. doi:<https://doi.org/10.1038/srep04181>
- Chen, D., Cheng, Y., Zhou, N., Chen, P., Wang, Y. L., Huo, S., . . . Ruan, R. (2020). Photocatalytic degradation of organic pollutants using TiO₂-based photocatalysts: A review. *Journal of Cleaner Production*, 268, 121725. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121725>
- Chen, J., Cai, Z., Bao, W., Gao, T., & Xie, G. (2023). Outstanding strength-ductility balance in a Ti-N alloy by tuning ball milling time. *Journal of Materials Research and Technology*, 27, 5128-5139. Obtenido de <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.10.194>
- Chen, Y., Wang, Y., Li, W., Yang, Q., Hou, Q., Wei, L., . . . Ju, M. (2017). Enhancement of photocatalytic performance with the use of noble-metal-decorated TiO₂ nanocrystals as highly active catalysts for aerobic oxidation under visible-light irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 210, 352-367. doi:<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.03.077>
- Chen, Y., Williams, J. S., & Ninham, B. (1997). Mechanochemical reactions of ilmenite with different additives. *Colloids and Surfaces. A, Physicochemical and Engineering Aspects*, 129-130, 61-66. Obtenido de [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(97\)00027-7](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(97)00027-7)
- Chen, Y., Williams, S., Campbell, S., & Wang, G. (1999). Increased dissolution of ilmenite induced by high-energy ball milling. *Materials Science and Engineering*, A271, 485-490.
- Chiang, K., Amal, R., & Tran, T. (2003). Photocatalytic oxidation of cyanide: kinetic and mechanistic studies. *Journal of Molecular Catalysis. A, Chemical*, 193(1), 285-297. doi:[https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(02\)00512-5](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(02)00512-5)

- Comas Cabrales, J., & Becerra Pinto, A. (2014). *Identificación electroquímica de ilmenita FeTiO₃ en concentrados y colas producto del beneficio de arenas negras*. (tesis de pregrado), Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.
- Cornelis, K., & Hurbult, C. (1997). *Manual de Mineralogía*. Barcelona: Reverté, S.A.
- Crişan, M., Răileanu, M., Drăgan, N., Crişan, D., Ianculescu, A., Niţoi, I., . . . Stan, C. (2015). Sol-gel iron-doped TiO₂ nanopowders with photocatalytic activity. *Applied Catalysis A: General*, 504, 130-142. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.10.031>
- Cui, P., & Xue, Y. (2023). Sulfication-induced non-radiative electron-hole recombination dynamics in graphene quantum dots for tuning photocatalytic performance. *Spectrochimica Acta. Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 287, 122117. Obtenido de <https://doi.org/10.1016/j.saa.2022.122117>
- Dallos Rueda, D. F., & Castro Carvajal, C. A. (2021). *Alternativas para la evaluación de las propiedades fotoelectroquímicas de concentrados de ilmenita*. (tesis de pregrado), Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.
- Deniz, V. (2012). The effects of ball filling and ball diameter on kinetic breakage parameters of barite powder. *Advanced Powder Technology: The International Journal of the Society of Powder Technology*, 23(5), 640-646. doi:<https://doi.org/10.1016/j.apt.2011.07.006>
- Di Valentin, C., & Pacchioni, G. (2013). Trends in non-metal doping of anatase TiO₂: B, C, N and F. *Catalysis Today*, 206, 12-18. doi:<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.11.030>
- Du, Y., Meng, Q., Yuan, Z., Han, C., Li, L., Lu, J., & Liu, T. (2024). Impact of acid surface pretreatment on the hydrophobic agglomeration of micro-fine ilmenite and titanite in flotation. *Minerals Engineering*, 218, 109050. doi:<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2024.109050>

- Duro, F. F., & Manzanares, M. J. (2009). Influencia de la Molienda en la Estructura y en el Comportamiento Térmico de una Chamosita. *Macla: revista de la Sociedad Española de Mineralogía*(11), 85-86.
- Elangovan, M., Bharathaiyengar, S., & PonnannEttiyappan, J. (2021). Photocatalytic degradation of diclofenac using TiO₂-CdS heterojunction catalysts under visible light irradiation. *Environmental Science and Pollution Research*, 28, 18186-18200. doi:<https://doi.org/10.1007/s11356-020-11538-w>
- Erdemir, F. (2017). Study on particle size and X-ray peak area ratios in high energy ball milling and optimization of the milling parameters using response surface method. *Measurement*, 112, 53-60. Obtenido de <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2017.08.021>
- Fagan, R., McCormack, D., Dionysiou, D., & Pillai, S. (2016). A review of solar and visible light active TiO photocatalysis for treating bacteria, cyanotoxins and contaminants of emerging concern. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 42(1), 2-14. doi:<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.07.052>
- Fernandez, C., Puga, J., & Senos, A. (2019). Nanometric WC-12 wt% AISI 304 powders obtained by high energy ball milling. *Advanced Powder Technology*, 30, 1018-1024. doi:[10.1016/j.appt.2019.02.016](https://doi.org/10.1016/j.appt.2019.02.016)
- Fraga, S. (1991). *Química Teórica* (Vol. III). Madrid, España: RAYCAR, S.A Impresores.
- Frank, S. N., & Bard, A. J. (1977). Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Cyanide and Sulfite In Aqueous Solutions at Semiconductor Powders. *The Journal of Physical Chemistry*, 81(15), 1484-1488. doi:<https://doi.org/10.1021/j100530a011>

- Fujimori, A., & Mizokawa, T. (1997). Electronic structure of transition-metal oxides. *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 2(1), 18-22.
doi:[https://doi.org/10.1016/S1359-0286\(97\)80100-3](https://doi.org/10.1016/S1359-0286(97)80100-3)
- Fujishima, A., & Honda, K. (1972). *Nature*.
- Garcés Giraldo, L. F., Mejía Franco, E. A., & Santamaría Arango, J. J. (2004). La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. *Revista Lasallista de Investigación*, 1(1), 83-92.
- García-Muñoz, P., Pliego, G., Zazo, J., & Casas, J. (2018). Photocatalytic wet peroxide oxidation process at circumneutral pH using ilmenite as catalyst. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6, 7312-7317.
- Gaya, U. I., & Abdullah, A. H. (2008). Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. *Journal of Photochemistry and Photobiology. C, Photochemistry Reviews*, 9(1), 1-12.
doi:<https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2007.12.003>
- Girgin, I., Türker, L., & Goodall, D. (1991). Effect of phenol and resorcinol on leaching of ilmenite with HCl-CH₃OH and HCl-C₂H₅OH solutions. *International Journal of Mineral Processing*, 32(1-2), 147-159. doi:[https://doi.org/10.1016/0301-7516\(91\)90023-C](https://doi.org/10.1016/0301-7516(91)90023-C)
- Gómez Alvarez, D. (2017). *Análisis geológico y paleomagnético de los plutones Calmallí y La Polea, Baja California central, emplazados en la probable zona de yuxtaposición entre el arco de islas del Jurásico y el margen continental del occidente de México*. (tesis de maestría), Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California, Ensenada, Baja California, México. Obtenido de <https://1library.co/document/q064v99q-paleomagn%C3%A9tico-california->

yuxtaposición tectónica de la zona de colisión de la placa de Norteamérica con la placa de Cocos en el norte de California. <https://www.researchgate.net/publication/312111111-yuxtaposición-tectónica-de-la-zona-de-colisión-de-la-placa-de-norteamérica-con-la-placa-de-cocos-en-el-norte-de-california>

Granada Ramirez, C. F., Hincapié Mejía, G. M., & Lopera Uribe, S. (2018). Tratamiento de residuos de laboratorio vía fotocatalisis heterogénea con TiO₂. *Tecnológicas*, 21(42), 187-197.

Grover, I. S., Singh, S., & Pal, B. (2013). The preparation, surface structure, zeta potential, surface charge density and photocatalytic activity of TiO₂ nanostructures of different shapes. *Applied Surface Science*, 280, 366–372. doi:<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.04.163>

Hanao Hoyos, Y. (2024). *valuación de la actividad fotocatalítica de Fe₃O₄/TiO₂ obtenido a partir de ilmenita proveniente de residuos mineros para la degradación de cianuro disuelto en agua*. (tesis doctoral), Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, D.C. Obtenido de <https://repositorio.unal.edu.co/handle/unal/86481>

Hanela, S., Durán, J., & Jacobo, S. (2015). Removal of iron–cyanide complexes from wastewaters by combined UV–ozone and modified zeolite treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3, 1794-1801.

Harraz, F. A., Abdel-Salam, O. E., M. A., Mohamed, R. M., & Hanafy, M. (2013). Rapid synthesis of titania–silica nanoparticles photocatalyst by a modified sol–gel method for cyanide degradation and heavy metals removal. *Journal of Alloys and Compounds*(551), 1-7.

Hashimoto, K., Irie, H., & Fujishima, A. (2005). TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects. *Japanese Journal of Applied Physics*, 44(12), 8269-8285.

Hernández Rodríguez, M. (2017). *Eliminación de NO_x mediante fotocatalisis heterogénea*. (tesis doctoral), Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Obtenido de <https://dialnet.unirioja.es/servlet/tesis?codigo=249580>

- Hernández, P., Hurtado, A., Peñaloza, L., & Romero, J. (1993). Estudio experimental para la obtención de dióxido de titanio a partir de ilmenita vía ácido clorhídrico. *Revista Colombiana de Química*, 22, 59-67.
- Hewitt, S., & Kibble, K. (2009). Effects of ball milling time on the synthesis and consolidation of nanostructured WC-Co composites. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 27, 973-948.
- Hlabangana, N., Danha, G., & Muzenda, E. (2018). Effect of ball and feed particle size distribution on the milling efficiency of a ball mill: An attainable region approach. *South African Journal of Chemical Engineering*, 25(1), 79-84.
doi:<https://doi.org/10.1016/j.sajce.2018.02.001>
- Hussain, M., Khan, M., Loussala, H. M., & Bashir, M. (2020). The synthesis of a BiOCl_xBr_{1-x} nanostructure photocatalyst with high surface area for the enhanced visible-light photocatalytic reduction of Cr(VI). *RSC Advances*, 10(8), 4763-4771. Obtenido de <https://doi.org/10.1039/c9ra10256f>
- Ilbert, M., & Bonnefoy, V. (2013). Insight into the evolution of the iron oxidation pathways. *Biochimica et Biophysica Acta. Bioenergetics*, 1827(2), 161-175. Obtenido de <https://doi.org/10.1016/j.bbabi.2012.10.001>
- Jablonski, M., Lawniczak-Jablonska, K., & Klepka, M. T. (2012). Investigation of phase composition of ilmenites and influence of this parameter on thermokinetics of reaction with sulphuric acid. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 109(3), 1379-1385. Obtenido de <https://doi.org/10.1007/s10973-011-2136-y>
- Jedidi, W., Arfaoui, J., Caudillo-Flores, U., Muñoz-Batista, M., Ksibi, Z., Kubacka, A., . . . Fernández-García, M. (2022). Physicochemical properties and photocatalytic activity in

- the 2-propanol degradation of transition metals (Zr, Zn or Nb) doped TiO₂ solids. *Materials Science & Engineering B, Solid-State Materials for Advanced Technology*, 286. doi:<https://doi.org/10.1016/j.mseb.2022.116034>
- Jiang, G., Ameer, K., Ramachandriah, K., Feng, X., Tan, C., & Cai, N. (2024). Effects of synergistic application of Viscozyme L–wet ball milling on structural, physicochemical and functional properties of insoluble dietary fiber from ginseng residue. *Food science & technology*, 209, 116777. doi:<https://doi.org/10.1016/j.lwt.2024.116777>
- Karunakaran, C., Gomathisankar, P., & Manikandan, G. (2011). Solar photocatalytic detoxification of cyanide by different forms of TiO₂. *Korean J. Chem. Eng*, 28, 1214-1220. doi:<https://doi.org/10.1007/s11814-010-0503-1>
- Khan, H., & Shah, M. U. (2023). Modification strategies of TiO₂ based photocatalysts for enhanced visible light activity and energy storage ability: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11(6), 111532. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.111532>
- Khlyustova, A., Sirotkin, N., Kusova, T., Kraev, A., Titov, V., & Agafonov, A. (2020). Doped TiO: the effect of doping elements on photocatalytic activity. *Materials Advances*, 1(5), 119-121. doi:<https://doi.org/10.1039/d0ma00171f>
- Komoraiah, D., Radha, E., Sivakumar, J., Reddy, M. R., & Sayanna, R. (2021). Influence of Fe³⁺ ion doping on the luminescence emission behavior and photocatalytic activity of Fe³⁺, Eu³⁺-codoped TiO₂ thin films. *Journal of Alloys and Compounds*, 868, 159109. doi:<https://doi-org.bibliotecavirtual.uis.edu.co/10.1016/j.jallcom.2021.159109>

- Kyong-Chol, K., Tao, J., Nam-Il, K., & Cholu, K. (2022). Effects of ball-to-powder diameter ratio and powder particle shape on EDEM simulation in a planetary ball mill. *Journal of the Indian Chemical Society*, 99(1), 100300. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jics.2021.100300>.
- Lagos Álvarez, K. (2023). *Arenas ferrotitaníferas ecuatorianas como un precursor de bajo costo para la síntesis de nanoestructuras a base de óxidos de hierro y titanio*. Universidad de Valencia, Valencia, España . Obtenido de <file:///C:/Users/tania/AppData/Local/Temp/MicrosoftEdgeDownloads/0f2f8f7c-7453-4009-80f5-5b7b17ac9b45/TesisKJLA.pdf>
- Li, C., Liang, B., & Chen, S.-P. (2007). Combined milling–dissolution of Panzhihua ilmenite in sulfuric acid. *Hydrometallurgy*, 82(1), 93-99. doi:<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2006.04.001>
- Li, C., Liang, B., & Chen, S.-P. (s.f.). Combined milling–dissolution of Panzhihua ilmenite in sulfuric acid. *Hydrometallurgy*, 82(1), 93-99. doi:<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2006.04.001>
- Li, L., Xu, C., Chen, C., Wang, Y., Jiao, L., & Yuan, H. (2013). Sodium alanate system for efficient hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(21), 8798-8812. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.04.109>
- Li, Y., Zhang, P., Zhang, J., Zhang, H., Ai, T., Zhao, Z., . . . Pu, Z. (2022). Photocatalytic performance of Fe doped TiO₂ on the surface of carbon fiber. *Optical Materials*, 133(112970). doi:<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112970>
- Li, Z., Shen, W., He, W., & Zu, X. (2008). Effect of Fe-doped TiO₂ nanoparticle derived from modified hydrothermal process on the photocatalytic degradation performance on methylene blue. *Journal of Hazardous Materials*, 155(3), 590-594.

- Liang, X., He, Z., Zhong, Y., Tan, W., He, H., Yuan, P., . . . Zhang, J. (2013). The effect of transition metal substitution on the catalytic activity of magnetite in heterogeneous Fenton reaction: In interfacial view. *Colloids and Surfaces. A, Physicochemical and Engineering Aspects*, 435, 28-35. doi:<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2012.12.038>
- Liu, H., Xiong, W., Zhou, C., Lai, C., Li, L., Wang, G., . . . Cheng, M. (2025). Modification engineering over single-atom catalysts for efficient heterogeneous photocatalysis. *Coordination Chemistry Reviews*, 529, 216468. Obtenido de <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2025.216468>
- Liu, L., Chen, F., Yang, F., Chen, Y., & Crittenden, J. (2012). Photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenol using nanoscale Fe/TiO₂. *Chemical Engineering Journal*, 181, 189-195.
- López Vásquez, A., & Cabezas Silva, J. (2018). Estudio comparativo del uso de diferentes agentes de sacrificio para la producción de hidrógeno mediante fotocatalisis heterogénea utilizando el mineral arena negra como semiconductor. *AVANCES: INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA*, 15(1), 77-85. doi:<https://doi.org/10.18041/1794-4953/avances.1.1372>
- López, D., Lozada, W., Blanco, S., Durán, G., Madriz, L., & Vargas, R. (2011). p-nitrophenol photocatalysis on nanostructured TiO₂ Films. *Avances en Ciencias e Ingenierías*, 2(4), 47-58. doi:0718-8706
- Lucovsky, G. (2002). Amorphous morphology, thermal stability and electronic structure of non-crystalline transition-metal elemental and binary oxides, and chalcogenides. *Journal of Non-Crystalline*, 299, 231-237. doi: [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(01\)01162-0](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(01)01162-0)
- Luo, X., Zhu, P., Zeng, J., Liang, T., & Qiu, Q. (2024). Enhanced Photocatalytic Degradation by the Preparation of a Stable La-Doped FeTiO₃ Photocatalyst: Experimental and DFT Study. *Inorganic Chemistry*, 63(31), 14425–14437.

<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.4c01526>

Mahmoud, M. H., Afifi, A. A., & Ibrahim, I. A. (2004). Reductive leaching of ilmenite ore in hydrochloric acid for preparation of synthetic rutile. *Hydrometallurgy*, 73(1), 99-109. Obtenido de <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2003.08.001>

Marugán, J., Van Grieken, R., Cassano, A., & Alfano, O. (2008). Intrinsic kinetic modeling with explicit radiation absorption effects of the photocatalytic oxidation of cyanide with TiO₂ and silica-supported TiO₂ suspensions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 85, 48-60. Obtenido de <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.06.026>.

Matheu Aycinena, M. M. (2024). *Diseño y factibilidad económica de una fábrica de sulfatos*. (tesis doctoral), Universidad del Valle de Guatemala. Obtenido de <https://repositorio.uvg.edu.gt/handle/123456789/1463>

Matthews, S., Doyle, C., & James, B. (2013). High energy ball milling (HEBM) of high volume fraction hard-phase composite powder: Production and characterisation of Al₄C₃-27 vol.%NiCrAlY composite powder. *Powder Technology*(237), 221-227.

Meng, L., Wang, Z., Yang, L., Ren, W., Liu, W., Zhang, Z., . . . Dos Santosf, M. (2019). A detailed study on the Fe-doped TiO₂ thin films induced by pulsed laser deposition route. *Applied Surface Science*, 474, 211-217.

Mills, A., Bingham, M., O'Rourke, C., & Bowker, M. (2019). Modelled kinetics of the rate of hydrogen evolution as a function of metal catalyst loading in the photocatalysed reforming of methanol by Pt (or Pd)/TiO₂. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 373, 122-130. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.12.039>

Mishra, A., Verma, V., Khan, A., Kumar, D., Khan, T. S., Amoli, V., & Sinha, A. K. (2023). Waste ilmenite sludge-derived low-cost mesoporous Fe-doped TiO₂: A versatile photocatalyst

- for enhanced visible light photocatalysis without a cocatalyst. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *11*(5), 110319. Obtenido de <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.110319>
- Mohamed, R. M., & Baeissa, E. S. (2013). Preparation and characterisation of Pd–TiO₂–hydroxyapatite nanoparticles for the photocatalytic degradation of cyanide under visible light. *Applied Catalysis. A, General*, *464-465*, 218-224. Obtenido de <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.05.043>
- Monov, V., Sokolov, B., & Stoenchev, S. (2012). Grinding in Ball Mills: Modeling and Process Control. *Cybernetics and Information Technologies: CIT*, *12*(2), 51-68. doi:<https://doi.org/10.2478/cait-2012-0012>
- Monov, V., Sokolov, B., & Stoenchev, S. (2012). Grinding in Ball Mills: Modeling and Process Control. *Cybernetics and Information Technologies*, *12*(2), 51-68. doi:<https://doi.org/10.2478/cait-2012-0012>
- Mørup, S., Rasmussen, H. K., Brok, E., Keller, L., & Frandsen, C. (2012). Influence of cation disorder on the magnetic properties of ball-milled ilmenite (FeTiO₃). *Materials Chemistry and Physics*, *136*(1), 184-189. Obtenido de <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.06.050>
- Motegh, M., van Ommen, J. R., Appel, P. W., & Kreutzer, M. T. (2014). Scale-Up Study of a Multiphase Photocatalytic Reactor—Degradation of Cyanide in Water over TiO₂. *Environmental Science & Technology*, *48*(3), 1574-1581. doi:<https://doi.org/10.1021/es403378e>

- Muravyov, M. I., & Fomchenko, N. V. (2018). Biohydrometallurgical treatment of old flotation tailings of sulfide ores containing non-ferrous metals and gold. *Minerals Engineering*, 122, 267-276. Obtenido de <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.04.007>
- Murty, B. S., Gupta, R. K., & Birbilis, N. (2017). High-Energy Ball Milling Parameters in Production of Nanocrystalline Al Alloys. En *An Overview of High-Energy Ball Milled Nanocrystalline Aluminum Alloys* (págs. 7-28). Springer International Publishing AG. doi:https://doi.org/10.1007/978-3-319-57031-0_2
- Nervárez Martínez, M. C., Espinoza Montero, P. J., Quiroz-Chávez, F. J., & Ohtani, B. (2017). Fotocatálisis: inicio, actualidad y perspectivas a través del TiO₂. *Avances en Química*, 45-59.
- Ou, Y., Zhao, D., Jin, X., Hu, Z., Wang, Y., Li, C., & Zheng, Y. (2022). Lewis acid Fe³⁺ in TiO₂ ultra-thin nanosheet boosts oxygen species activation. *Applied Surface Science*, 603, 154433. Obtenido de <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.154433>
- Ozkan, A., Yekeler, M., & Calkaya, M. (2009). Kinetics of fine wet grinding of zeolite in a steel ball mill in comparison to dry grinding. *International journal of mineral processing*, 90(1), 67 - 73. doi:<https://doi.org/10.1016/j.minpro.2008.10.006>
- Pala, A., Politi, R. R., Kurşun, G., Erol, M., Bakal, F., Öner, G., & Çelik, E. (2015). Photocatalytic degradation of cyanide in wastewater using new generated nano-thin film photocatalyst. *Surface & Coatings Technology*, 207-216. doi:<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.12.032>
- Parapari, P., Irannajad, M., & Mehdilo, A. (2016). Modification of ilmenite surface properties by superficial dissolution method. *Minerals Engineering*, 92, 160-167. doi:[10.1016/j.mineng.2016.03.016](https://doi.org/10.1016/j.mineng.2016.03.016)

- Parra Rangel, C., & Vergara Arrieta, A. (2024). *Obtención de dióxido de titanio dopado con hierro mediante lixiviación ácida de arenas negras de ilmenita para su potencial aplicación en procesos fotocatalíticos*. (tesis de pregrado), Universidad Industrial de Santander , Bucaramanga, Colombia.
- Parrino, F., Loddo, V., Augugliaro, V., Camera-Roda, G., Palmisano, G., Palmisano, L., & Yurdakal, S. (2019). Heterogeneous photocatalysis: guidelines on experimental setup, catalyst characterization, interpretation, and assessment of reactivity. *Catalysis Reviews. Science and Engineering*, 61(2), 163-213. doi:<https://doi.org/10.1080/01614940.2018.1546445>
- Pathak, C. S., Mishra, D. D., Agarwala, V., & Mandal, M. K. (2013). Optical properties of ZnS nanoparticles prepared by high energy ball milling. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 16(2), 525–529. Obtenido de <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2012.10.005>
- Paul, A. A., Rathi, A., Thotakura, G. V., & Jayaraman, T. V. (2021). Influence of milling atmosphere on the structure and magnetic properties of mechanically alloyed Fe₄₀Co₃₀Ni₃₀. *Materials Chemistry and Physics*, 258, 123897. doi:<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123897>
- Pawar, R., & Sunyong Lee, C. (2015). *Heterogeneous Nanocomposite-Photocatalysis for Water Purification*. Elsevier Science: William Andrew.
- Pellegrino, F., Pellutiè, L., Sordello, F., Minero, C., Ortel, E., Hodoroaba, V.-D., & Maurino, V. (2017). Influence of agglomeration and aggregation on the photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles. *Applied Catalysis. B, Environmental*, 216, 80-87. doi:<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.05.046>

- Pérez-Bernal, J., Castellanos-Angarita, A., & Valbuena, M. C. (2021). Luz visible, una visión desde la dermatología. *Dermatol Revista Mexicana*, 65(1), 44-52. doi: 10.24245/dermatolrevmex.v65i1.5048
- Petrakis, E., Stamboliadis, E., & Komnitsa, k. (2016). Evaluation of the relationship between energy input and particle size distribution in comminution with the use of piecewise regression analysis. *Particulate Science and Technology*, 35(4), 479-489. doi:10.1080/02726351.2016.1168894
- Quispe, L., Arteaga, M. d., Cárdenas, E., López, L., Santelices, C., Palenque, E., & Cabrera, S. (2011). ELIMINACIÓN DE CIANURO MEDIANTE SISTEMA COMBINADO UV/H₂O₂/TiO₂. *Revista Boliviana de Química*, 28(2), 113-118.
- Retsch GmbH. (20 de 09 de 2017). Operating Instructions Ball Mills Type PM100 / PM200 / PM100cm. 0005. Alemania.
- Retsch Lab Equipment. (15 de 04 de 2023). *Laboratory Equipment - Retsch Lab Equipment*. Obtenido de <https://www.retsch.es/es/productos/molienda/molinos-de-bolas/molinos-planetarios-bolas-pm-100/>
- Reynaud Morales , A., & Cuevas Arteaga, C. (2013). Preparación de nanoestructuras porosas de TiO₂ por anodización a bajo potencial en electrolito acuoso de CH₃COOH/HF. *Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales*, 26, 64-70.
- Richardson, J., Harker, J., & Backhurst, J. (2002). particle Size Reduction and Enlargement. En J. Richardson, J. Harker, & J. Backhurst, *Chemical Engineering* (págs. 95-145). Butterworth-Heinemann: Chemical Engineering Series. doi:<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-049064-9.50013-8>

- Rojas Ortíz, I., & Córdoba Miranda, S. (2021). *Síntesis de titanatos de hierro (FexTiyOz)) por el método sol-gel y la evaluacipon de su actividad fotocatalítica*. (tesis pregrado), Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Santander.
- Rouquerol, J., Avnir, D., Fairbridge, C. W., Everett, D. H., Haynes, J. M., Pernicone, N., . . . Unger, K. K. (1994). Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 66(8), 1739-1758. doi:<https://doi.org/10.1351/pac199466081739>
- Rubesh Ashok Kumar, S., Vasvini Mary, D., Suganya Josephine, G. A., & Sivasamy, A. (2024). Hydrothermally synthesized WO₃:CeO₂ supported gC₃N₄ nanolayers for rapid photocatalytic degradation of azo dye under natural sunlight. *Inorganic Chemistry Communications*, 164, 112366. doi:<https://doi.org/10.1016/j.inoche.2024.112366>
- Rubiano, C., Laguna C. , W., Zapata S., C., & Marin S., J. (2005). Estudio sobre las posibilidades de aplicación de lafotocatálisis heterogénea a los procesos de remoción de fenoles en medio acuoso. *Gestión y Ambiente*, 8(1), 105-121.
- Ryoo, R., Kim, J., Jo, C., Han, S. W., Kim, J., Park, H., . . . Shin, J. W. (2020). Rare-earth–platinum alloy nanoparticles in mesoporous zeolite for catalysis. *Nature (London)*, 585(7824), 221-224. doi:<https://doi.org/10.1038/s41586-020-2671-4>
- Sabnis, R. (2007). *Handbook of Acid-Base Indicators (1st ed.)*. CRC Press. Obtenido de <https://doi.org/10.1201/9780849382192>
- Sánchez Mora, E., Gómez Barojas, E. R., & Silva Gonzáles, R. (2007). Morphological, optical and photocatalytic properties of TiO₂–Fe₂O₃ multilayers. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91(15-16), 1412-1415. doi:<https://doi.org/10.1016/j.solmat.2007.05.010>

- Sedghi, R., Kazemi, S., & Heidari, B. (2017). Novel selective and sensitive dual colorimetric sensor for mercury and lead ions derived from dithizone-polymeric nanocomposite hybrid. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 245, 860-867.
- Seleznev, S. V., Nizamov, T. R., Mikheev, V. A., Abakumov, M. A., & Shchetinin, I. V. (2024). Structure, magnetic properties and hyperthermia of Fe_{3-x}CoxO₄ nanoparticles obtained by wet high-energy ball milling. *Inorganic Chemistry Communications*, 167, 112679. doi:<https://doi.org/10.1016/j.inoche.2024.112679>
- Shi, J., Zheng, A., Lin, Z., Chen, R., Zheng, J., & Cao, Z. (2019). Effect of process control agent on alloying and mechanical behavior of L21 phase Ni–Ti–Al alloys. *Materials Science & Engineering. A*, 740-741, 130-136. doi:<https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.10.097>
- Shin, H., Lee, S., Suk Jung, H., & Kim, J.-B. (2013). Effect of ball size and powder loading on the milling efficiency of a laboratory-scale wet ball mill. *Ceramics International*, 8963-8968. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.04.093>
- Shrestha, S., Wang, B., & Dutta, P. (2020). Nanoparticle processing: Understanding and controlling aggregation. *Advances in Colloid and Interface Science*, 279, 102162–102162. doi:<https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102162>
- Smith, A. M., & Nie, S. (2010). Semiconductor Nanocrystals: Structure, Properties, and Band Gap Engineering. *Accounts of Chemical Research*, 43(2), 190-200. Obtenido de <https://doi.org/10.1021/ar9001069>
- Sorkhe, Y. A., Bavafa, P., Buldu, A. I., Yilmaz, B. S., Derin, B., & Arslan, C. (2024). Synthesis of anatase powder by ilmenite digestion followed by selective thermal decomposition and leaching. *Ceramics International.*, 51, 366-378. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.10.469>

- Su, R., Besenbacher, F., & Hutchings, G. (2016). Alternative Materials to TiO₂. En J. Colmenares, & Y. Xu, *Heterogeneous Photocatalysis. Green Chemistry and Sustainable Technology*. (págs. 109-149). Berlin, Heidelberg.: Springer. Obtenido de https://doi-org.bibliotecavirtual.uis.edu.co/10.1007/978-3-662-48719-8_4
- Sun, T. Y., Wykes, J. L., Wolmarans, K., Kappen, P., & Haverkamp, R. G. (2024). The Dependence of Ilmenite's Dissolution Rate in Hydrochloric Acid on the Fe(III)/Fe(II) Ratio, with Fe K-Edge XANES Pre-Edge Peak Analysis. *Minerals*, 15(1), 20. Obtenido de <https://doi.org/10.3390/min15010020>
- Suryanarayana, C. (2001). Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science*, 46, 1-184. doi:10.1016/S0079-6425 (99)00010-9
- Suryanarayana, C., & Al-aqeeli, N. (2013). Mechanically alloyed nanocomposites. *Progress in Materials Science*, 58(4), 383-502. doi:<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2012.10.001>
- Tanaka , K., Fujita, K., Nakashima, S., Hojo, H., & Matoba, T. (2009). Magnetic properties of disordered ferrite and ilmenite–hematite thin films. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 321, 818-821.
- Thambiliyagodage, C., Kumara, A., Jayanetti, M., Usgodaarachchi, L., Liyanaarachchi, H., & Lansakara, B. (2022). Fabrication of dual Z-scheme g-C₃N₄/Fe₂TiO₅/Fe₂O₃ ternary nanocomposite using natural ilmenite for efficient photocatalysis and photosterilization under visible light. *Applied Surface Science Advances*, 12, 100337. Obtenido de <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2022.100337>
- Torres Luna, J., Carriazo, J., & Sanabria González, N. (2014). Efecto de la temperatura de calcinación en las propiedades texturales y estructurales de Fe (III)-TiO₂. *Revista Facultad de Ciencias Básicas*, 10(2), 186-196.

- Torres, J., Carriazo, J., & Sanabria, N. (2013). Síntesis y caracterización de bentonita modificada con especies de TiO₂ y Fe-TiO₂ obtenidas del mineral ilmenita. *Revista Colombiana de Química*, 42(1), 44-50. doi: ISSN 0120-2804
- Torres-Luna, J. A., Sanabria, N. R., & Carriazo, J. G. (2016). Powders of iron(III)-doped titanium dioxide obtained by direct way from a natural ilmenite. *Powder Technology*, 302, 254-260. Obtenido de <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2016.08.056>
- Trujillo Regalado, D. (2015). *Desarrollo de un proceso de recuperación de dióxido de titanio a partir de la ilmenita presente en las arenas ferrotitaníferas de la zona de Mompiche*. (tesis de pregrado), Escuela Politécnica Nacional, Quito, Ecuador.
- Uberhuaga, A., Santelices, J., Velásquez, M., Cabrera, S., & López, L. (2023). Diseño de un reactor cilindro-parabólico compuesto (CPC) para la oxidación fotocatalítica de cianuro en medio acuoso. *Revista Boliviana de Química*, 40(1), 21-40. doi:<https://doi.org/10.34098/2078-3949.40.1.3>
- Ünlü, B., Çakar, S., & Özacar, M. (2018). The effects of metal doped TiO₂ and dithizone-metal complexes on DSSCs performance. *Solar Energy*, 166, 441-449. doi:<https://doi.org/10.1016/j.solener.2018.03.064>
- Vaiano, V., Iervolino, G., Sannino, D., Murcia, J., Hidalgo, M., Ciambelli, P., & J.A., N. (2016). Photocatalytic removal of patent blue V dye on Au-TiO₂ and Pt-TiO₂ catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 188, 134-146. doi:<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.02.001>
- Valero-Romero, M., Santaclara, J., Oar-Arteta, L., Van Koppen, L., Osadchii, D., Gascon, J., & Kapteijn, F. (2019). Photocatalytic properties of TiO₂ and Fe-doped TiO₂ prepared by metal organic framework-mediated synthesis. *Chemical Engineering Journal*, 360, 75-88.

- Van de Voorde, I., Pinoy, L., Courtijn, E., & Verpoort, F. (2005). Influence of acetate ions and the role of the diluents on the extraction of copper (II), nickel (II), cobalt (II), magnesium (II) and iron (II, III) with different types of extractants. *Hydrometallurgy*, 92-106. Obtenido de <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2005.02.008>
- Vargas Palencia, W., & Vergel Gordillo, D. (2023). *Efecto del dopaje con Mg o Sr sobre la microestructura y el comportamiento electroquímico de concentrados de Ilmenita obtenidos de arenas negras de Barbacoas (Nariño)*. (tesis de pregrado), Universidad Industrial de Santander, Bucaraman, Colombia.
- Varón Cárdenas, D. A. (2007). *Estudio del efecto de la molienda de alta energía del mineral ilmenita (FeTiO₃) presene en las arenas negras de Puerto Colombia (Atlántico)*. (tesis de pregrado), Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.
- Vergara Arrieta, A., & Parra Rangel, C. (2024). *Obtención de dióxido de titanio dopado con hierro mediante lixiviación ácida de arenas negras*. Trabajo de grado, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.
- Wang , Q., Lian, J., Bai, Y., Hui, J., Zhong, J., Li, J., . . . Wang, F. (2015). Photocatalytic activity of hydrogen production from water over TiO₂ with different crystal structures. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 40, 418-423.
- Wang, F., Chen, P., Feng, Y., Xie, Z., Liu, Y., Su, Y., . . . Liu, G. (2017). Facile synthesis of N-doped carbon dots/g-C₃N₄ photocatalyst with enhanced visible-light photocatalytic activity for the degradation of indomethacin. *Applied Catalysis B: Environmental*, 207, 103-113.

- Wei, X.-X., Cui, H., Guo, S., Zhao, L., & Li, W. (2013). Hybrid BiOBr–TiO₂ nanocomposites with high visible light photocatalytic activity for water treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 263, 650-658. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.10.027>
- Willis, B., & James, F. (2015). *Wills' Mineral Processing Technology : An Introduction to the Practical Aspects of Ore Treatment and Mineral Recovery*. Oxford: Butterworth-Heinemann / Elsevier Science & Technology. Obtenido de <https://ebookcentral.proquest.com/lib/bibliouis-ebooks/detail.action?docID=4003232>
- Wilson, N., Muscat, J., Mkhonto, D., Ngoepe, P., & Harrison, N. (2017). Structure and properties of ilmenite from first principles. *Physical Review. B, Condensed Matter and Materials Physics*, 71(7), 075202.1 - 075202.9. Obtenido de <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.075202>
- Wilson, N., Muscat, J., Ngoepe, P., & Harrison, N. (2005). Structure and properties of ilmenite from first principles. *Physical Review* , 1-9.
- Xia, X. H.; Liang, Y.; Wang, Z.; Fan, J.; Luo, Y. S.; Jia, Z. J. (2008). *Synthesis and photocatalytic properties of TiO₂ nanostructures*, 43(8-9), 2187-2195. doi:<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2007.08.026>
- Yamashita, H., Ichihashi, Y., Takeuchi, M., Kishiguchi, S., & Anpo, M. (1999). Characterization of metal ion-implanted titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation. *Journal of Synchrotron Radiation*, 6(3), 451-452.
- Yang, L., & Liu, Z. (2007). Study on light intensity in the process of photocatalytic degradation of indoor gaseous formaldehyde for saving energy. *Energy Conversion and Management*, 48(3), 882-889. Obtenido de <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2006.08.023>

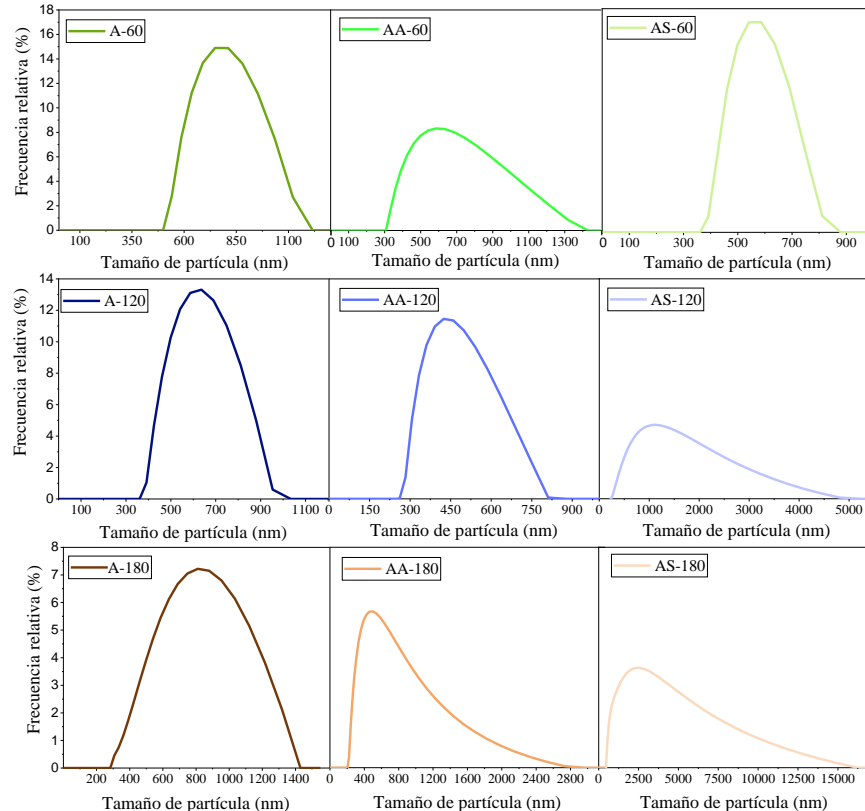
- Ye, F., Ohmori, A., & Changjiu, L. (2004). New approach to enhance the photocatalytic activity of plasma sprayed TiO₂ coatings using p-n junctions. *Surface and Coatings Technology*, *184*, 233-238.
- Zanella, R. (2012). Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño. *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria En Nanociencias Y Nanotecnología*, *5*(1), 69-81. doi:<https://doi.org/10.22201/ceiich.24485691e.2012.1.45167>
- Zeid, E. F., Ibrahim, I. A., Ali, A. M., & Mohamed, W. A. (2019). The effect of CdO content on the crystal structure, surface morphology, optical properties and photocatalytic efficiency of p-NiO/n-CdO nanocomposite. *Results in Physics*, *12*, 562-570. doi:<https://doi.org/10.1016/j.rinp.2018.12.009>
- Zeng, Y., Chen, D., Chen, T., Cai, M., Zhang, Q., Xie, Z., . . . Lv, W. (2019). Study on heterogeneous photocatalytic ozonation degradation of ciprofloxacin by TiO₂/carbon dots: Kinetic, mechanism and pathway investigation. *Chemosphere*, *227*, 198-206.
- Zhang, J., Guo, Y., Wang, S., Chen, F., Yang, L., Zhang, Y., . . . Xu, F. (2024). Mechanism of strengthening consolidation and reduction of ilmenite pellets through high-pressure grinding rolls pretreatment. *Powder Technology*, *437*, 119515. doi:<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2024.119515>
- Zhang, S., & Nicol, M. J. (2010). Kinetics of the dissolution of ilmenite in sulfuric acid solutions under reducing conditions. *Hydrometallurgy*, *103*, 196-204. Obtenido de <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.03.019>
- Zhang, X., Lu, B., Li, R., Fan, C., Liang, Z., & Han, P. (2015). Structural, electronic and optical properties of ilmenite ATiO₃ (a= Fe, Co, Ni). *Materials Science in Semiconductor Processing*, *39*, 6-16. Obtenido de <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.04.041>

Apéndices

Apéndice A. Seguimiento del tamaño partícula de los concentrados molidos en presencia de ácido.

En la Figura A1. se presenta las curvas de distribución del tamaño de partícula de los materiales molidos usando los tres medios líquidos evaluados (agua, ácido acético y ácido sulfúrico) durante tres tiempos diferentes durante los tres tiempos diferentes (60, 120 y 180 minutos) analizados, manteniendo fijo los demás parámetros. En esta se observa que para los siguientes dos casos: I) las muestras molidas en los tres medios durante 180 minutos y II) las muestras molidas en ácido sulfúrico durante 60 y 120 minutos; la dispersión del tamaño de partícula incrementa, lo cual demuestra una homogeneidad menor del tamaño promedio de partícula.

Figura A1. Distribución del tamaño de partícula con base en la intensidad a diferentes condiciones de molienda.



Apéndice B. Cuantitativos de los concentrados de arenas negras aplicando refinamiento mediante el método de Rietveld.

Figura B1. Meta archivo del cualitativo de los concentrados de arenas negras molidas durante 180 min.

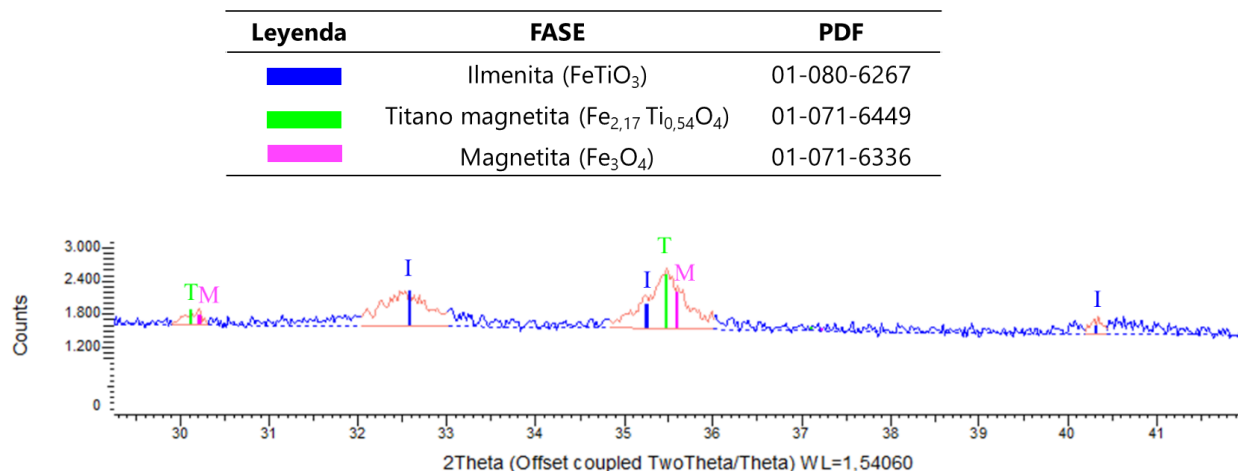


Figura B2. Refinamiento mediante el método de Rietveld de los concentrados de arenas negras molidas durante 180 min.

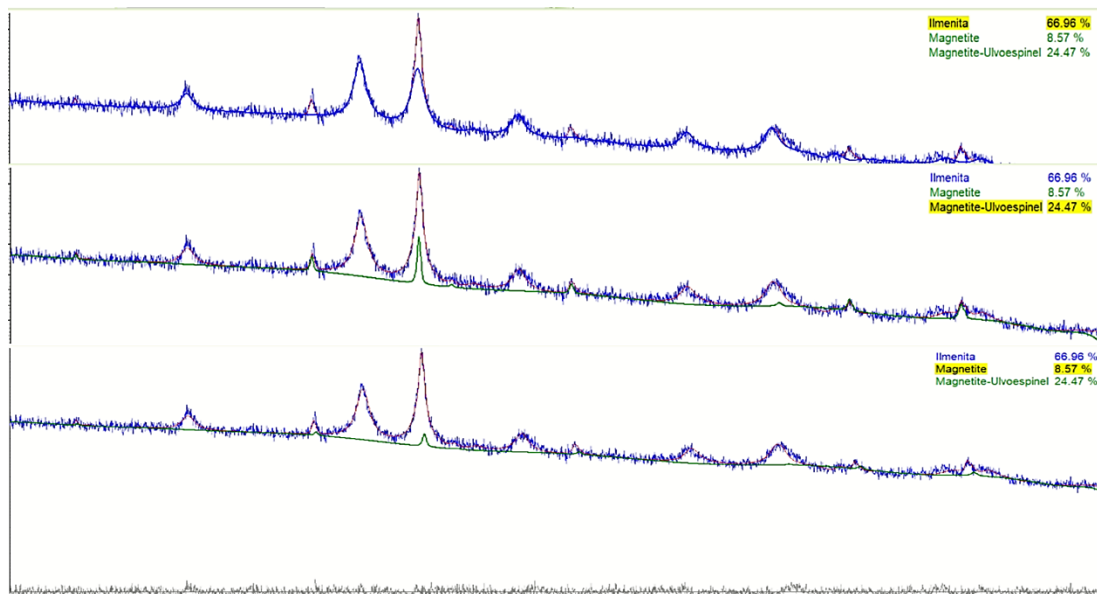


Tabla B1. Refinamiento mediante el método de Rietveld de los concentrados de arenas negras sin moler

Fase	PDF	(%)	Sist. Cristalino	Parámetros de la celda unitaria (Å)			Rexp (%)	Rwp (%)	GOF
				a	b	c			
Ilmenita (FeTiO ₃)	01-080-6267	94,76	Hexagonal /Rombohédrico	5,087	=a	14,088			
Hematita (Fe ₂ O ₃)	01-087-1165	4,87	Hexagonal /Rombohédrico	5,038	=a	13.740	2,12	3,37	1,02
Magnetita (Fe ₃ O ₄)	01-071-6336	0,37	Cúbico	8,391	=a	=a			

Tabla B2. Opción con mejor ajuste de refinamiento mediante el método de Rietveld de los concentrados molidos con ácido acético a las condiciones óptimas de molienda (AA-3-120)

Fase	PDF	(%)	Sist. Cristalino	Parámetros de la celda unitaria (Å)			Rexp (%)	Rwp (%)	GOF
				a	b	c			
Ilmenita (FeTiO ₃)	01-080-6267	59,57	Hexagonal /Rombohédrico	5,077	=a	14,052			
Magnetita (Fe ₂ O ₄)	01-071-6336	13,13	Cúbico	8,171	=a	=a	2,12	3,37	1,02
Fe(Fe _{1,758} Ti _{0,242})O ₄	01-077-8410	6,81	Cúbico	8,365	=a	=a			

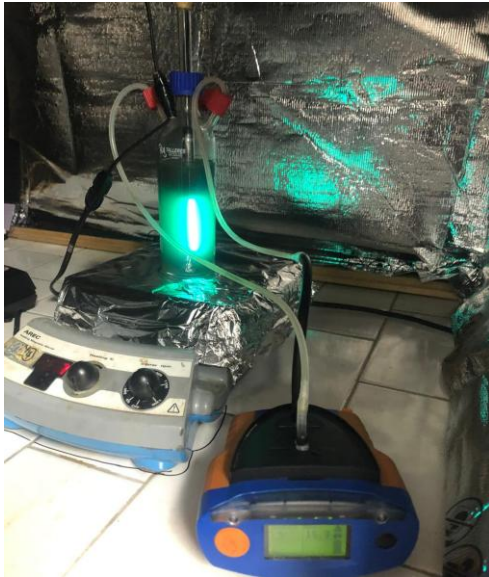
Tabla B3. Posibles fases asociadas a la aparición de nuevas señales en el patrón de DRX de los concentrados molidos en soluciones de ácido acético durante 180 min.

Fase	PDF	Parámetros de la celda unitaria (Å)			Rexp (%)	Rwp (%)	GOF (%)
		a	b	c			
Fe _{2,17} Ti _{0,54} O ₄	01-071-6449	8,361	=a	=a	2,10	3,24	1,54
Fe _{2,75} Ti _{0,242} O ₄	01-077-8401	8,360	=a	=a	2,12	3,27	1,55
Fe _{1,92} Ti _{0,61} O ₄	01-070-6450	8,361	=a	=a	2.12	3,37	1,59

Apéndice C. Montaje experimental usados en la evaluación de la actividad fotocatalítica de los concentrados.

Figura C1. Montajes experimentales para la degradación de cianuro.

a) Luz U.V.



b) Luz visible

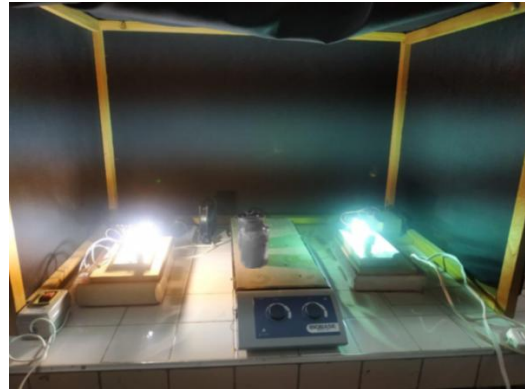


Figura C2. Fotografía del momento donde se está haciendo una de las pruebas de la concentración de CN^- en el titulador potenciométrico.



Apéndice D. Gráfica $[F(R) * hv]^{1/2}$ vs energía de los fotones (hv), para la determinación de E_g .

