

**EVALUACIÓN DE LAS CAPACIDADES FOTOCATALÍTICAS DE OXIDACIÓN Y  
REDUCCIÓN DE CONCENTRADOS DE ILMENITA OBTENIDOS DE ARENAS  
NEGRAS DE BARBACOAS (NARIÑO)**

**DIANA MARCELA CAÑAS MARTÍNEZ**

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

**2015**

**EVALUACIÓN DE LAS CAPACIDADES FOTOCATALÍTICAS DE OXIDACIÓN Y  
REDUCCIÓN DE CONCENTRADOS DE ILMENITA OBTENIDOS DE ARENAS  
NEGRAS DE BARBACOAS (NARIÑO)**

**DIANA MARCELA CAÑAS MARTÍNEZ**

**Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar al título de  
INGENIERA QUÍMICA**

**DIRECTOR**

**Dr. Julio Andrés Pedraza Avella**

**CO-DIRECTOR**

**Dr. Gilles Henri Gauthier**

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

**2015**

*A Dios, que me da la fuerza y el sustento.*

*A mis padres y a mi hermano, que son mi mayor motivación y apoyo.  
Quienes han hecho de mí lo que soy y por quienes espero ser mejor cada día.  
Que son la razón para levantarme cada mañana y para llegar a casa cada  
noche.*

## **AGRADECIMIENTOS**

A los profesores Julio Andrés Pedraza Avella y Gilles Henri Gauthier por depositar su confianza en mí, por su valiosa orientación en el desarrollo del presente trabajo y por contribuir de manera importante en mi formación profesional y personal.

Al Dr. Vicente Rodríguez González del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica por sus aportes y darme la oportunidad de realizar la pasantía en el IPICYT.

Al Dr. Mario Alberto Macías Gómez de la Universidad Industrial de Santander por sus aportes y guía en el desarrollo del refinamiento de Rietveld.

Al Dr. Édgar López Luna de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí por su colaboración en el desarrollo y análisis de las pruebas de fotoluminiscencia.

A la rectoría y la vicerrectoría académica de la Universidad Industrial de Santander por el apoyo económico brindado para la realización de mi pasantía en San Luis Potosí, México.

A mis padres, por enseñarme el sentido del amor, el trabajo y la responsabilidad, por luchar a diario para hacerme crecer integralmente y por hacer posible cada logro alcanzado hasta ahora.

A mi hermano por ser mi amigo desde el principio, por su complicidad y humor en los buenos y malos momentos.

A Fer por su compañía y apoyo incondicional. A Fede por su paciencia, a Yary por su confianza, a Omar por su constancia y a todos mis amigos y compañeros por estar presentes en los momentos de aprendizaje, adversidad y diversión.

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

## CONTENIDO

	Pág.
<b>INTRODUCCIÓN</b>	15
<b>1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS</b>	17
1.1 FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA	17
1.1.1 Descontaminación de agua – Naranja de metilo	19
1.1.2 TiO <sub>2</sub> como fotocatalizador	20
1.2 ILMENITA	21
<b>2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL</b>	22
2.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS CONCENTRADOS MINERALES	22
2.1.1 Difracción de rayos X (XRD)	22
2.1.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	22
2.1.3 Espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis (UV-Vis DRS)	22
2.1.4 Fotoluminiscencia (PL)	23
2.2 EVALUACIÓN FOTOCATALÍTICA	23

2.2.1	Oxidación de naranja de metilo	23
2.2.2	Reducción de naranja de metilo	23
<b>3</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>24</b>
3.1	CARACTERIZACIÓN DE LOS CONCENTRADOS MINERALES	24
3.1.1	Difracción de rayos X	24
3.1.2	Microscopía electrónica de barrido	28
3.1.3	Espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis	31
3.1.4	Fotoluminiscencia	31
3.2	EVALUACIÓN FOTOCATALÍTICA	33
3.2.1	Oxidación de naranja de metilo	33
3.2.2	Reducción de naranja de metilo	35
<b>4</b>	<b>CONCLUSIONES</b>	<b>38</b>
<b>5</b>	<b>RECOMENDACIONES</b>	<b>40</b>
	<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>41</b>
	<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>45</b>
	<b>ANEXOS</b>	<b>49</b>

## LISTA DE TABLAS

**Pág.**

**Tabla 1.** Porcentajes máxicos de las fases presentes en los concentrados obtenidos por refinamiento de Rietveld usando los datos de XRD.

27

## LISTA DE FIGURAS

	<b>Pág.</b>
<b>Figura 1.</b> Esquema de reacciones de oxidación y reducción en la superficie de un semiconductor iluminado	18
<b>Figura 2.</b> Estructura molecular del naranja de metilo (NM).	19
<b>Figura 3.</b> Patrón de XRD de las arenas negras.	24
<b>Figura 4.</b> Patrones de difracción de rayos X de <b>(a)</b> el concentrado, <b>(b)</b> los medios y <b>(c)</b> la ganga de la separación gravimétrica en la mesa Wilfley con inclinación de 11°.	25
<b>Figura 5.</b> Patrones de difracción de rayos X de los concentrados de la mesa Wilfley con inclinación de <b>(a)</b> 11°, <b>(b)</b> 12°, <b>(c)</b> 13° y <b>(d)</b> 14°.	26
<b>Figura 6.</b> Patrones de difracción de los concentrados <b>(a)</b> CG11, <b>(b)</b> CG11-MH, <b>(c)</b> CG11-MS, <b>(d)</b> CG14, <b>(e)</b> CG14-MH y <b>(f)</b> CG14-MS.	26
<b>Figura 7.</b> Micrografías de <b>(a)</b> AN <b>(b)</b> CG14 <b>(c)</b> CG14-MS y <b>(d)</b> CG14-MH.	28
<b>Figura 8.</b> Distribución de las dimensiones características de los granos en las muestras <b>(a)</b> AN, <b>(b)</b> CG14 <b>(c)</b> CG14-MS y <b>(d)</b> CG14-MH.	29

<b>Figura 9.</b> Espectros de EDS para un grano de la muestra del concentrado CG14-MH.	30
<b>Figura 10.</b> Espectro de EDS para un grano de la muestra del concentrado CG14-MH.	30
<b>Figura 11.</b> Gráfica de Tauc para AN, CG14, CG14-MS y CG14-MH.	31
<b>Figura 12. (A)</b> Espectros de emisión de PL a temperatura ambiente (300 K) de (a) AN, (b) CG14, (c) CG14-MS y (d) CG14-MH. <b>(B)</b> Espectros de emisión de PL a temperaturas 100, 200 y 300 K de la muestra CG14-MS.	32
<b>Figura 13.</b> Oxidación de NM durante 30 min con burbujeo de aire y lámpara de Hg, sin catalizador (Fotólisis) y con AN, CG14, CG14-MS y CG14-MH como catalizadores en concentración de 1 g/L.	33
<b>Figura 14.</b> Oxidación fotocatalítica de NM durante 30 min con diferentes tamaños de CG14-MS como catalizador.	34
<b>Figura 15.</b> Reducción de NM durante 15 min con burbujeo de N <sub>2</sub> y lámpara de Hg, sin catalizador (Fotólisis) y con AN, CG14, CG14-MS y CG14-MH como catalizadores en concentración de 1 g/L.	35
<b>Figura 16.</b> Comparación de la reducción y la oxidación fotocatalítica de NM con CG14-MS como catalizador en concentración de 1 g/L.	35
<b>Figura 17.</b> Comparación de los potenciales redox de NM, O <sub>2</sub> y metanol con las posiciones de las bandas de valencia y conducción de la ilmenita a pH 7.	37

## LISTA DE ANEXOS

	<b>Pág.</b>
<b>Anexo A.</b> Propiedades físico-químicas de la ilmenita.	50
<b>Anexo B.</b> Obtención de los concentrados de ilmenita.	52
<b>Anexo C.</b> Estimación de la brecha de energía a partir de los espectros de reflectancia difusa (UV-Vis DRS).	54
<b>Anexo D.</b> Fotoluminiscencia.	57
<b>Anexo E.</b> Esquema y montaje de reacción.	60
<b>Anexo F.</b> Curva de calibración de NM.	61
<b>Anexo G.</b> Refinamiento estructural por el método Rietveld.	63

## RESUMEN

**TITULO:** EVALUACIÓN DE LAS CAPACIDADES FOTOCATALÍTICAS DE OXIDACIÓN Y REDUCCIÓN DE CONCENTRADOS DE ILMENITA OBTENIDOS DE ARENAS NEGRAS DE BARBACOAS (NARIÑO)\*

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

**PALABRAS CLAVE:** Ilmenita, oxidación fotocatalítica, reducción fotocatalítica, naranja de metilo.

La ilmenita  $\text{FeTiO}_3$  es un mineral utilizado como fuente natural de óxido de titanio (IV) y del cual Colombia cuenta con recursos potenciales. Debido a su ancho de banda prohibida ( $E_g = 2,58\text{-}2,9$  eV) y a su relativamente fácil extracción a partir de arenas negras, la ilmenita podría representar una alternativa asequible y adecuada para aplicaciones en fotocatalisis. En el presente trabajo se evaluó la actividad fotocatalítica de concentrados de ilmenita. Las muestras fueron obtenidas de un depósito de arenas negras de Barbacoas (Nariño, Colombia) por concentración gravimétrica en una mesa Wilfley (0,6 L/s, 11-14°) seguida de separaciones magnética en seco o electromagnética en húmedo (4 A, 0,5 V). El contenido de los concentrados fue determinado mediante difracción de rayos X, su morfología y tamaño de grano promedio fueron analizados por microscopía electrónica de barrido y su ancho de banda fue estimado a partir de los espectros de reflectancia difusa UV-Vis y de fotoluminiscencia. La actividad fotocatalítica de los concentrados fue evaluada tanto en la reducción como en la oxidación de naranja de metilo en solución acuosa con radiación UV. Los valores de ancho de banda obtenidos revelan la capacidad de la ilmenita de absorber radiaciones de luz visible. Los resultados evidencian el potencial de la ilmenita como fotocatalizador, alcanzando el 99% de degradación del colorante en 50 minutos por oxidación y 20 minutos por reducción. El comportamiento de los diferentes concentrados evaluados se atribuye a la tasa de recombinación y la presencia de aislantes (zircón y cuarzo) en las muestras. La actividad fotocatalítica de los concentrados puede ser mejorada disminuyendo su tamaño a escala nanométrica.

---

\* Trabajo de grado

\*\* Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química.  
Director: Dr. Julio Andrés Pedraza Avella. Co-Director: Dr. Gilles Henri Gauthier.

## ABSTRACT

**TITLE:** EVALUATION OF THE PHOTOCATALYTIC CAPACITIES OF OXIDATION AND REDUCTION OF ILMENITE CONCENTRATES OBTAINED FROM BLACK SAND FROM BARBACOAS (NARIÑO)\*

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

**KEYWORDS:** Ilmenite, photocatalytic oxidation, photocatalytic reduction, methyl orange.

Ilmenite  $\text{FeTiO}_3$  is a mineral used as natural source of titania of which Colombia has potential resources. Due to its wide bandgap ( $E_g = 2,58-2,9$  eV) and its relatively easy extraction from black sands, ilmenite could be a suitable and more affordable alternative for applications in photocatalysis. In this work the photocatalytic activity of ilmenite concentrates was evaluated. The samples were obtained from a black-sand deposit of Barbacoas (Nariño, Colombia) by gravimetric concentration in a Wilfley table (0,6 L/s, 11-14°) followed by dry magnetic separation or wet electromagnetic separation (4 A, 0,5 V). The ilmenite content of the concentrates was determined by X-ray diffraction, its morphology and average grain size was analyzed by scanning electron microscopy and its band gap was estimated from the UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy and photoluminescence spectra. The photocatalytic activity of the concentrates was evaluated in both, reduction and oxidation of methyl orange in aqueous solution under UV light irradiation. The bandgap values obtained (2,04-2,29 eV by UV-Vis DRS and 2,68 by PL) reveal the capacity of ilmenite to absorb visible light radiations. The results show the potential of ilmenite as a photocatalyst, achieving 99% of degradation of the dye in 50 minutes by oxidation and 20 minutes by reduction. The behavior of the evaluated concentrates is attributed to the recombination rate and the presence of insulators (zircon and quartz) in the samples. The photocatalytic activity of the concentrates can be improved by reducing their size to nanometric scale.

---

\* Bachelor thesis

\*\* Faculty of Physicochemical Engineerings. School of Chemical Engineering.  
Director: Ph.D. Julio Andrés Pedraza Avella. Co-Director: Ph.D. Gilles Henri Gauthier.

## INTRODUCCIÓN

La oxidación y la reducción fotocatalítica de contaminantes representan alternativas a los procesos convencionales de descontaminación de agua ya que permiten la degradación de compuestos orgánicos sin la presencia de reactivos adicionales y aprovechando la luz solar [1]. El óxido de titanio (IV)  $\text{TiO}_2$  es el semiconductor más ampliamente estudiado y empleado en procesos foto-inducidos como la fotocatalisis [2]. Sin embargo, debido al ancho de su banda prohibida  $E_g$ , requiere radiación ultravioleta para ser activado, lo cual limita su uso bajo iluminación con luz visible.

Algunas de las técnicas implementadas para expandir la actividad del  $\text{TiO}_2$  a la región visible han sido su dopaje con impurezas metálicas como el hierro [3], impurezas no metálicas como el nitrógeno [4] y su combinación con semiconductores con anchos de banda menores como sulfuro de cadmio  $\text{CdS}$ , seleniuro de cadmio  $\text{CdSe}$ , sulfuro de bismuto (III)  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  [5], óxido de hierro (II) y titanio (IV) o ilmenita  $\text{FeTiO}_3$  [3], entre otros. Este último es un mineral semiconductor frecuentemente usado como materia prima para la obtención de  $\text{TiO}_2$  [2].

Los valores aproximados de ancho de banda prohibida para la ilmenita mineral y el óxido de titanio (IV) son 2,8 eV y 3,2 eV respectivamente, con lo que en teoría la Ilmenita puede ser activada con un nivel de energía menor que el requerido por el  $\text{TiO}_2$  puro [5,6].

Teniendo en cuenta lo anterior, la ilmenita natural constituye un fotocatalizador potencial que permitiría disminuir los costos en procesos fotocatalíticos al aprovechar la radiación solar en mayor proporción, suprimir la necesidad de procesar minerales para obtener  $\text{TiO}_2$  puro y posteriormente modificarlo para mejorar sus propiedades.

En el presente trabajo se caracterizaron diversos concentrados de Ilmenita obtenidos en el trabajo de grado "Identificación Electroquímica de Ilmenita  $\text{FeTiO}_3$  en Concentrados y Colas Producto del Beneficio de Arenas Negras" [7] mediante Difracción de Rayos X (XRD, *X-ray Diffraction*), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM, *Scanning Electron Microscopy*), Espectroscopía UV-Vis de Reflectancia Difusa (UV-Vis DRS, *UV-Vis Diffuse Reflectance Spectroscopy*) y Fotoluminiscencia (PL, *Photoluminescence*). Su actividad fotocatalítica se evaluó tanto en la oxidación como en la reducción de un azo-colorante de referencia (naranja de metilo).

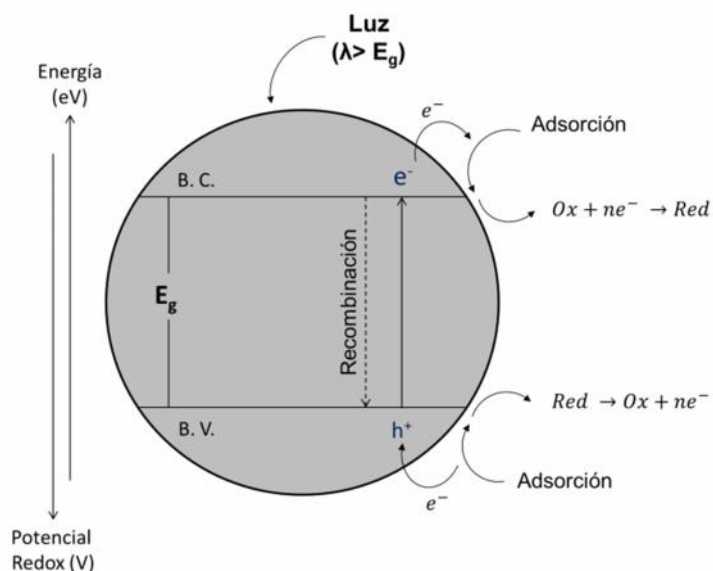
# 1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

## 1.1 FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

La fotocatalisis heterogénea es un proceso avanzado de oxidación basado en la activación de un catalizador por acción de la luz sobre cuya superficie se llevan a cabo reacciones de reducción y oxidación que pueden ser aprovechadas en diversas aplicaciones como la remoción de contaminantes (compuestos orgánicos, metales pesados, pesticidas, colorantes, bacterias, entre otros) de corrientes de agua y aire, recubrimientos para la producción de superficies con capacidad de auto-limpieza o esterilización y la generación de productos con valor agregado como el hidrógeno y los hidrocarburos [4,8].

En un material sólido, la brecha de energía o banda prohibida ( $E_g$ ) se define como la diferencia energética entre la parte más alta de la banda de valencia y la más baja de la banda de conducción del mismo. Cuando fotones con energía mayor al ancho de banda prohibida inciden sobre un material sólido, los electrones se trasladan de la banda de valencia a la banda de conducción generando pares electrón/hueco.

Los materiales semiconductores con ancho de banda entre 2,5 y 3,5 eV son los fotocatalizadores por excelencia debido a que, por los valores de su brecha de energía, ofrecen la posibilidad de ser activados por acción de fotones de luz ultravioleta (UV) o luz visible. Sin embargo, valores muy pequeños ( $E_g < 2,5$  eV) hacen que el material presente una tasa de recombinación muy alta y el par electrón/hueco no tenga oportunidad de reaccionar con la especie adsorbida [6,9]. En la Figura 1 se muestra el esquema de reacciones de oxidación/reducción sobre un semiconductor como fotocatalizador.



**Figura 1.** Esquema de reacciones de oxidación y reducción en la superficie de un semiconductor iluminado.  
Adaptado de (Herrmann, 1999) [9].

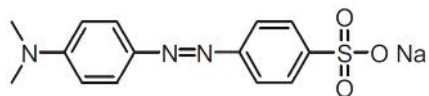
En las reacciones de reducción, el electrón excitado pasa a la especie adsorbida mientras que en las reacciones de oxidación, el adsorbato cede sus electrones consumiendo los huecos generados. Generalmente las reacciones de oxidación presentan reacciones intermedias que involucran la generación de radicales  $OH^\bullet$  que consumen los huecos generados y son una especie altamente oxidante. Para que la reducción pueda llevarse a cabo, es necesario que el orbital molecular desocupado más bajo (LUMO, *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) del adsorbato sea de menor energía que la banda de conducción  $E_{BC}$  del semiconductor. Así mismo, para que la oxidación pueda ocurrir, el orbital molecular ocupado más alto (HOMO, *Highest Occupied Molecular Orbital*) de la especie adsorbida debe ser de mayor energía que la banda de valencia  $E_{BV}$  del semiconductor. Debido a que los valores energéticos de LUMO y HOMO no son comúnmente reportados, una buena aproximación para determinar si la oxidación y la reducción de un compuesto son posibles, es comparar el potencial redox

estándar del mismo con las posiciones energéticas de las bandas de valencia y de conducción del semiconductor empleado [6].

### 1.1.1 Descontaminación de agua – Naranja de metilo

Una de las aplicaciones de la fotocatalisis que ha sido ampliamente estudiada es el tratamiento de aguas residuales. Como consecuencia ambiental que dejan las actividades industriales, agrícolas y domésticas se tiene la contaminación de agua con compuestos orgánicos, inorgánicos y biológicos y siendo el agua un recurso fundamental para el desarrollo de la vida, su descontaminación para consumo, reutilización o disposición final constituye un proceso de suma importancia. Es por esto que un gran número de investigaciones se enfocan en el desarrollo de procesos de saneamiento que impliquen un menor consumo energético y económico. En comparación con los métodos convencionales empleados en la remoción de compuestos orgánicos, la fotocatalisis heterogénea presenta diversas ventajas como la posibilidad de operar a condiciones ambientales de presión y temperatura, la completa oxidación de compuestos a CO<sub>2</sub> o especies inorgánicas, la posible reutilización y fácil separación del catalizador utilizado dado que éste no se ve modificado durante el proceso, las bajas concentraciones de catalizador requeridas y el hecho de que la energía necesaria para activar el semiconductor en algunos casos puede ser obtenida de la luz solar, entre otras [10,11,12]. Este último aspecto es altamente llamativo ya que permite un alto grado de descontaminación de diversos efluentes aprovechando la radiación solar.

El naranja de metilo (NM) es un colorante azoico ampliamente utilizado en las industrias textil, alimenticia, farmacéutica, de papel y de cuero cuya estructura se muestra en la Figura 2.



**Figura 2.** Estructura molecular del naranja de metilo (NM).

El NM es una molécula modelo apropiada para evaluar la fotoactividad de semiconductores [13]; sus potenciales de oxidación y reducción (1,641 y -0,04 V vs. NHE respectivamente [14]) lo hacen el componente idóneo para dicho propósito dado que permiten tanto su foto-oxidación como su foto-reducción sobre diferentes catalizadores, incluyendo la ilmenita cuyas bandas de conducción y valencia se sitúan en -0,353 y 2,447 V vs. NHE a pH = 7.

Adicionalmente, el NM es tóxico, mutagénico y cancerígeno, por lo que la disposición indebida de efluentes con contenidos de este colorante representa un serio problema ambiental que debe ser resuelto por los responsables de la generación de dichos residuos. Desafortunadamente, el NM no es biodegradable y algunos compuestos intermedios del proceso de degradación pueden ser más tóxicos que la molécula original. Los procesos fotocatalíticos se presentan como una opción adecuada para el tratamiento de aguas con estos contaminantes ya que permiten su mineralización completa [15,16].

### **1.1.2 TiO<sub>2</sub> como fotocatalizador**

En el campo de la fotocatálisis, el TiO<sub>2</sub> ha sido el semiconductor más ampliamente usado y estudiado debido a su estabilidad química, no toxicidad, larga durabilidad, bajo costo, entre otras propiedades [8]. Sin embargo, una de las limitantes que opone el TiO<sub>2</sub> en aplicaciones fotocatalíticas es que su valor de ancho de banda ( $E_g = 3,2$  eV) únicamente permite que éste sea activado con radiación UV, con lo que el aprovechamiento de la luz solar es mínimo (cerca del 5%) [3,5]. Debido a lo anterior se han propuesto técnicas que reducen el ancho de banda de TiO<sub>2</sub> de manera que pueda ser activado con fotones de menor energía; entre dichos métodos se tiene la combinación de TiO<sub>2</sub> con semiconductores de ancho de banda menor o el dopaje del mismo con metales de transición o impurezas no metálicas [3,4,5], de los cuales el dopaje con elementos externos es una opción promisoriosa. En particular, el dopaje de TiO<sub>2</sub> con Fe ha sido una importante alternativa estudiada por diversos autores que han reportado una mejor actividad

fotocatalítica comparado con el  $\text{TiO}_2$  puro o dopado con otros metales de transición [3,5,17]. En adición a esto, fotocatalizadores constituidos por mezclas entre  $\text{TiO}_2$  y óxidos de hierro como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  han presentado un mejor desempeño en los que dicha mejora se atribuye a la formación de  $\text{FeTiO}_3$  (ilmenita) en el sistema [18,19]. Con base en lo descrito, es razonable esperar que la ilmenita constituya una opción viable como fotocatalizador.

## **1.2 ILMENITA**

Rutilo, leucoxeno, anatasa, brookita, perovskita, esfena e ilmenita son algunas de las fuentes naturales de Ti. La ilmenita es un mineral débilmente magnético encontrado en rocas metamórficas y plutónicas, así como en depósitos de arenas negras en una alta concentración. Es uno de los minerales más altamente utilizado en la obtención de productos de Ti, especialmente  $\text{TiO}_2$ , debido a que puede contener entre 44 y 70% de éste. La fórmula química de la ilmenita es comúnmente aceptada como  $\text{FeTiO}_3$ , sin embargo presenta distintas impurezas como Mn, Mg, Ca, Cr, Si y V dependiendo del lugar de origen [2,20]. Su estructura cristalina se presenta en el Anexo A así como algunas de sus propiedades físico-químicas. Dentro de las posibles aplicaciones que presenta la ilmenita se tiene su uso en espintrónica, optoelectrónica, circuitos integrados de alta temperatura, catálisis y fotocatalisis, entre otras [21,22].

En el presente trabajo se busca evaluar la actividad fotocatalítica de concentrados de ilmenita teniendo en cuenta que además de ser uno de los minerales más comunes en la corteza terrestre presenta un interesante ancho de banda entre 2,58 y 2,9 eV [21] y un contenido de Fe que se espera, sea una combinación favorable en aplicaciones fotocatalíticas.

## **2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL**

Los concentrados evaluados en el presente trabajo fueron obtenidos por Comas Cabrales J.A. y Becerra Pinto A.J. en su trabajo de grado titulado “Identificación electroquímica de Ilmenita  $\text{FeTiO}_3$  en concentrados y colas producto del beneficio de arenas negras”. El procedimiento utilizado incluyó la concentración gravimétrica de las arenas negras (11, 12, 13 y 14°), seguida de concentración magnética en seco o electromagnética en húmedo y se muestra con más detalle en el Anexo B.

### **2.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS CONCENTRADOS MINERALES**

#### **2.1.1 Difracción de rayos X**

Las fases cristalinas presentes en los concentrados fueron identificadas mediante el estudio de los patrones de difracción de rayos X (XRD) usando el software Crystallographica Search-Match versión 2.0.3.1. Los difractogramas fueron obtenidos en un difractómetro de polvos Bruker D8 ADVANCE con configuración Bragg-Brentano operado a 40 kV y 30 mA usando radiación  $\text{CuK}$  en un rango de  $2^\circ$  entre  $3,5^\circ$  y  $70^\circ$ . Las proporciones de las diferentes fases se estimaron mediante refinamiento por el método Rietveld empleando el software Maud versión 2.5.

#### **2.1.2 Microscopía electrónica de barrido**

El análisis morfológico y granulométrico se llevó a cabo mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). Las micrografías fueron obtenidas utilizando un microscopio electrónico de barrido de alta resolución FEI Quanta 200 con detector de electrones retrodispersados operando a 20 kV y bajo vacío.

#### **2.1.3 Espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis**

Una primera estimación del valor de energía de banda prohibida  $E_g$  se realizó aplicando la función de Kubelka-Munk a los espectros de reflectancia difusa

obtenidos en un espectrofotómetro Agilent Cary 5000 equipado con esfera integradora (ver Anexo C).

#### **2.1.4 Fotoluminiscencia**

Una segunda estimación del valor de  $E_g$  se realizó mediante los espectros de emisión de fotoluminiscencia obtenidos con un monocromador Acton 2500i acoplado a un detector CCD y registrados por el programa WinSpec/32 versión 2.6.0.0. La fuente de radiación utilizada fue un LED azul ( $\lambda = 435$  nm) operando con una corriente y voltaje de 0,07 A y 3,48 V respectivamente (ver Anexo D).

### **2.2 EVALUACIÓN FOTOCATALÍTICA**

#### **2.2.1 Oxidación de naranja de metilo**

La oxidación fotocatalítica de NM fue evaluada en un reactor batch (Anexo E). 5 mg de catalizador fueron dispersados en 5 mL de solución de NM de concentración inicial 35 ppm y pH  $4 \pm 0.05$ . Antes de iluminar el sistema, la solución fue agitada mediante aireación durante 15 min en la oscuridad con el fin de favorecer la adsorción del NM sobre la superficie del catalizador. El sistema se iluminó con lámparas Pen Ray UVP de Hg, Kr y Xe; durante la reacción se mantuvo aireada la solución.

#### **2.2.2 Reducción de naranja de metilo**

La reducción fotocatalítica de NM fue evaluada en el reactor batch usado en la oxidación. 5 mg de catalizador fueron dispersados en 5 mL de solución de NM de concentración inicial 35 ppm y pH  $4 \pm 0.05$ . El sistema se burbujeó con nitrógeno durante 15 min en la oscuridad y durante toda la reacción. Se añadieron 0,7 g/L de metanol.

En ambos casos, la degradación de NM se determinó a partir de sus valores de absorbancia medidos en un espectrofotómetro Genesys 10S UV-Vis (Anexo F).

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

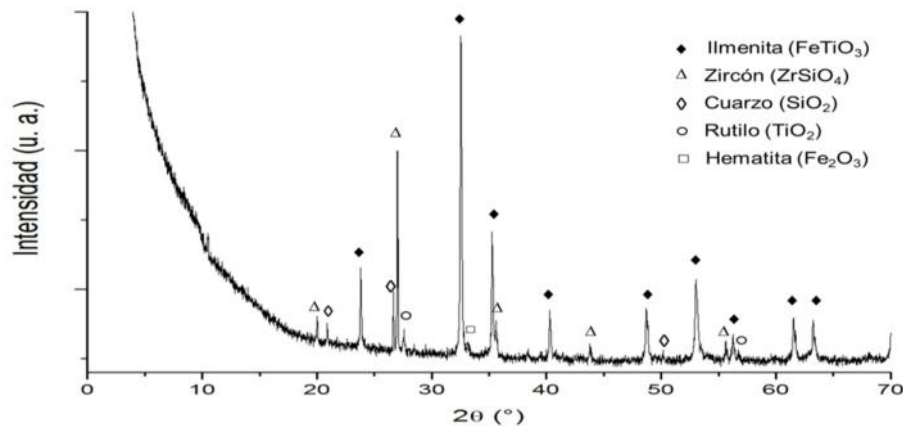
#### 3.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS CONCENTRADOS MINERALES

La notación con que se referirá a los concentrados utilizados es:

- AN: Arenas Negras
- CG#: Concentrado gravimétrico de la mesa Wilfley (# = 11, 12, 13 y 14°).
- CG#-MS: Concentrado magnético en seco con inclinación de # de la mesa Wilfley.
- CG#-MH: Concentrado magnético en húmedo con inclinación de # de la mesa Wilfley

##### 3.1.1 Difracción de rayos X

Los concentrados, medios y gangas producidos en el proceso de beneficio de las arenas negras fueron macerados en un mortero de ágata y analizados mediante difracción de rayos X. En la Figura 3 se presenta el patrón de XRD de las arenas negras.

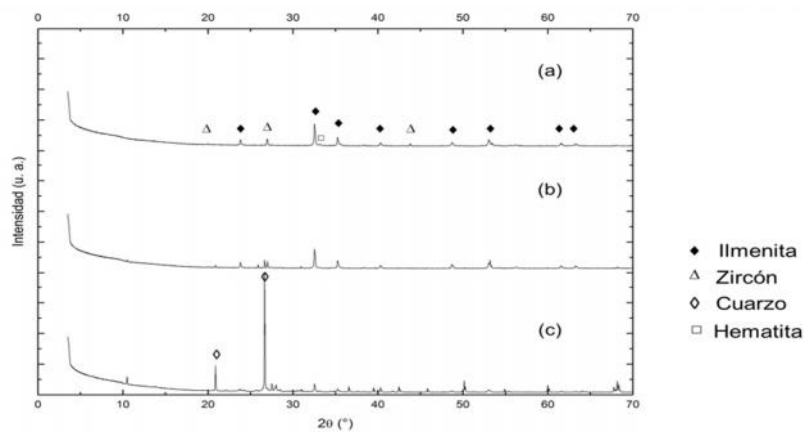


**Figura 3.** Patrón de XRD de las arenas negras.

Al realizar una comparación de tipo “search and match” se identificó que las principales fases cristalinas presentes corresponden a ilmenita ( $\text{FeTiO}_3$ ), zircón

( $ZrSiO_4$ ) y cuarzo ( $SiO_2$ ), mientras que la hematita ( $Fe_2O_3$ ) y el rutilo ( $TiO_2$ ) se identifican como posibles fases adicionales.

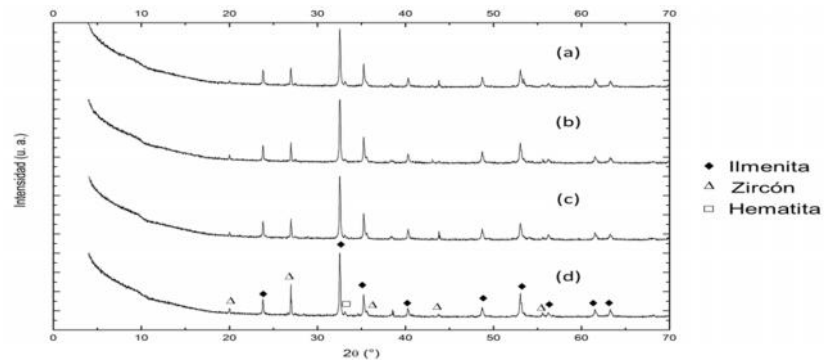
La fase inicial de la concentración de ilmenita consistió en la concentración gravimétrica en una mesa Wilfley con diversos ángulos de inclinación (11, 12, 13 y 14°). Para evaluar el efecto de este proceso, la Figura 4 presenta los difractogramas de los productos obtenidos (concentrados, medios y gangas) para la inclinación de 11°.



**Figura 4.** Patrones de difracción de rayos X de **(a)** el concentrado, **(b)** los medios y **(c)** la ganga de la separación gravimétrica en la mesa Wilfley con inclinación de 11°.

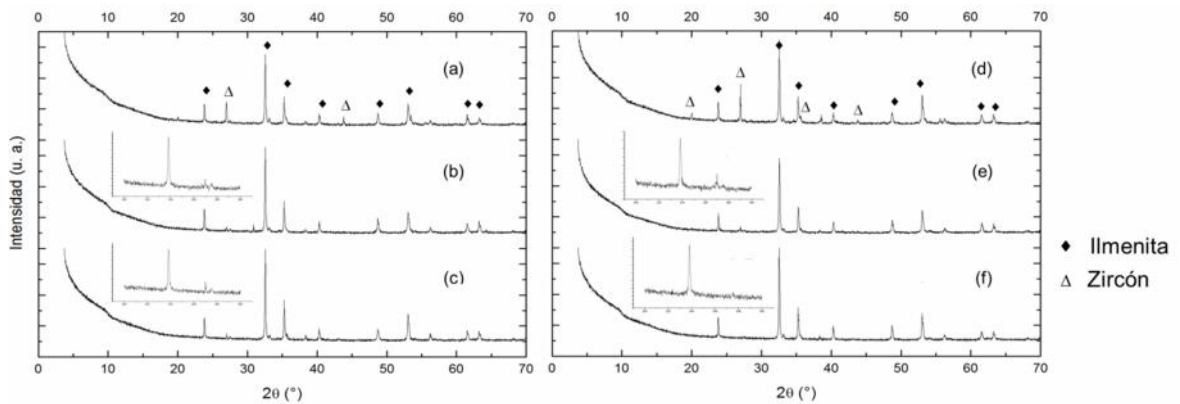
En la Figura 4 es posible observar la separación de las fases principales presentes en las arenas negras. Mientras que el concentrado gravimétrico tiene un mayor contenido de ilmenita, la ganga del proceso contiene poca ilmenita y un alto porcentaje de cuarzo. Por su parte los medios contienen tanto ilmenita como cuarzo y zircón.

El efecto del ángulo de inclinación en la mesa Wilfley es mostrado en la Figura 5, de la cual se deduce que los concentrados para los ángulos 11, 12, 13 y 14° siguen un comportamiento muy similar, por lo que en adelante únicamente se presentan los resultados de los análisis realizados a los productos extremos del proceso, es decir, los concentrados obtenidos con las inclinaciones de 11 y 14°.



**Figura 5.** Patrones de difracción de rayos X de los concentrados de la mesa Wilfley con inclinación de **(a)** 11°, **(b)** 12°, **(c)** 13° y **(d)** 14°.

La Figura 6 muestra la comparación entre los diferentes concentrados (gravimétrico, magnético en seco y magnético en húmedo) con inclinación de la mesa Wilfley de 11 y 14°.



**Figura 6.** Patrones de difracción de rayos X de los concentrados **(a)** CG11, **(b)** CG11-MH, **(c)** CG11-MS, **(d)** CG14, **(e)** CG14-MH y **(f)** CG14-MS.

En los patrones presentados se puede observar el efecto que tienen las separaciones magnéticas tanto en seco como en húmedo en la remoción de una gran parte del zircón y el cuarzo presentes, ya que en los patrones de XRD de los concentrados gravimétricos de 11 y 14° la intensidad de los picos asociados a zircón y cuarzo es mayor que en los patrones de XRD de sus respectivos concentrados magnéticos. Además es posible determinar que con el ángulo de

14°, se logró un concentrado magnético en seco con menor cantidad de fases diferentes a la ilmenita, esto se deduce por la disminución en la intensidad de los picos atribuidos a cuarzo y zircón, similar a los concentrados magnéticos en húmedo. Lo anterior se comprobó con un análisis cuantitativo mediante refinamiento por el método Rietveld mostrado en el Anexo G y cuyos resultados se resumen en la Tabla 1.

**Tabla 1.** Porcentajes máxicos de las fases presentes en los concentrados obtenidos por refinamiento de Rietveld usando los datos de XRD.

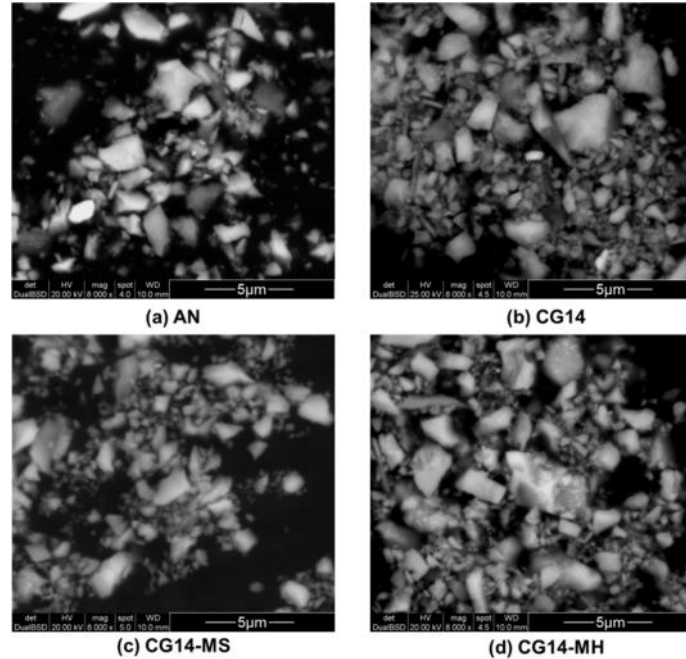
Muestra Fase	% m/m				
	FeTiO <sub>3</sub>	ZrSiO <sub>4</sub>	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>AN</b>	69,50 ± 5,38	11,41 ± 0,17	12,10 ± 0,32	4,18 ± 0,31	2,81 ± 0,23
<b>CG11</b>	79,28 ± 1,84	15,10 ± 2,56	1,96 ± 0,29	1,30 ± 0,29	2,36 ± 0,24
<b>CG14</b>	78,55 ± 14,52	12,77 ± 2,37	5,58 ± 1,11	2,55 ± 0,40	0,54 ± 0,49
<b>CG11-MS</b>	87,84 ± 13,50	0,93 ± 0,18	4,91 ± 0,28	6,21 ± 0,31	0,11 ± 0,26
<b>CG14-MS</b>	93,46 ± 11,49	2,51 ± 0,23	2,05 ± 0,32	0,62 ± 0,35	1,36 ± 0,28
<b>CG11-MH</b>	90,85 ± 7,77	4,02 ± 0,24	1,41 ± 0,31	2,75 ± 0,37	0,97 ± 0,26
<b>CG14-MH</b>	92,16 ± 9,78	3,83 ± 0,22	1,45 ± 0,45	1,55 ± 0,38	1,01 ± 0,25

Es importante tener en cuenta que esta cuantificación corresponde únicamente a las fases cristalinas presentes en las muestras. Debido a que se obtiene un mejor grado de concentración de ilmenita mediante el proceso de beneficio con ángulo de 14° de inclinación en la mesa Wilfley, para la evaluación de la actividad fotocatalítica se tomaron los concentrados del proceso con 14° (CG14, CG14-MS y CG14-MH) junto con las arenas negras.

Las muestras fueron maceradas nuevamente en un mortero de ágata y tamizadas en una malla de acero inoxidable No. 325 con abertura de 0,0012 in antes de proseguir con su caracterización y evaluación.

### 3.1.2 Microscopía electrónica de barrido

Las micrografías obtenidas por SEM son mostradas en la Figura 7.



**Figura 7.** Micrografías de (a) AN, (b) CG14, (c) CG14-MS y (d) CG14-MH.

De las micrografías es posible afirmar que las muestras corresponden a un material policristalino con formas de grano poliédricas.

Por otra parte, teniendo en cuenta que las imágenes SEM corresponden a un haz incidente de electrones retrodispersados, en las que las diferencias de composición química se revelan por los cambios en el contraste de las imágenes, la homogeneidad en el contraste de las micrografías de los concentrados (figuras 7.b, 7.c y 7.d) comparada con la variedad de tonos observada en las arenas negras (Figura 7.a) proporciona una evidencia cualitativa de que se alcanzó un buen grado de concentración.

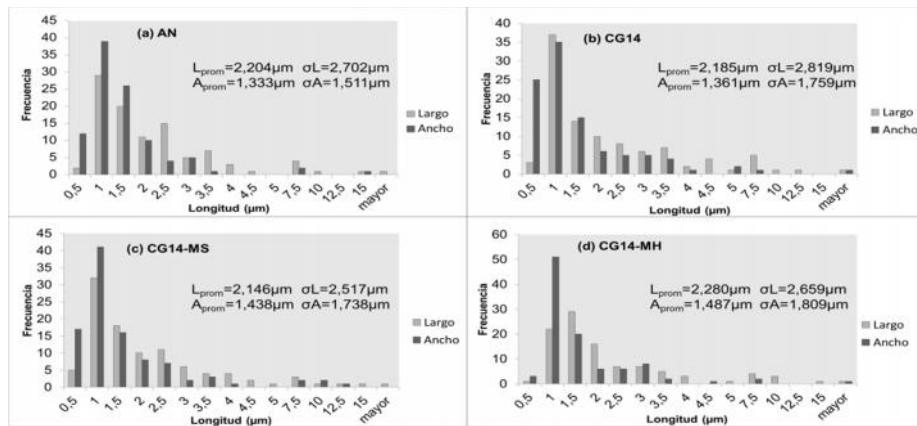
En las imágenes obtenidas por SEM se observa una amplia distribución en el tamaño de los granos. Para comprobar lo anterior se midió el tamaño de 100 granos con el software DigitalMicrograph™ y se determinó el tamaño

promedio y la desviación estándar por medio las ecuaciones (1) y (2), donde  $n_i$  es el número de partículas de tamaño  $d_i$  [23]. Debido a la forma irregular de los granos, se determinó tanto la longitud como el ancho promedio de los mismos.

$$d_{promedio} = \frac{\sum n_i d_i}{\sum n_i} \quad (1)$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (d_i - d_{promedio})^2}{\sum n_i}} \quad (2)$$

La Figura 8 presenta la distribución de la longitud y el ancho de los granos, los valores promedio de dichos parámetros y la desviación estándar para cada muestra.

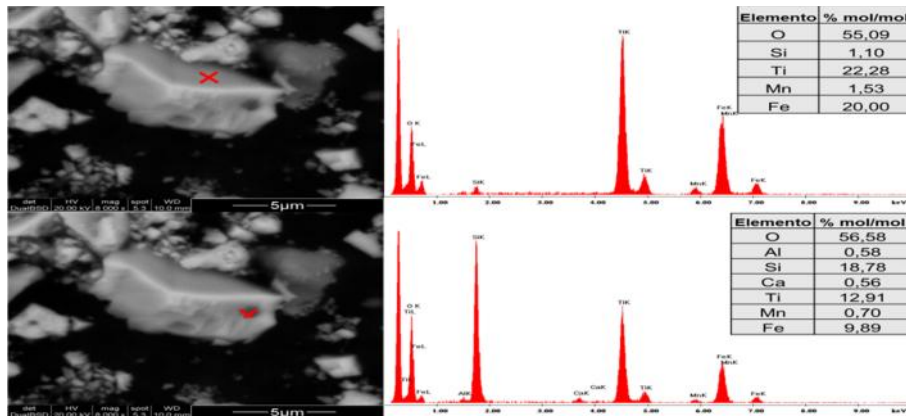


**Figura 8.** Distribución de las dimensiones características de los granos en las muestras **(a) AN, (b) CG14, (c) CG14-MS y (d) CG14-MH.**

A partir de los histogramas de tamaño y de los valores de desviación estándar calculados se confirmó la amplia distribución en el tamaño de los granos y se determina una longitud promedio entre 2,15 y 2,28 μm y un ancho promedio entre 1,33 y 1,49 μm para todas las muestras analizadas con lo que se deduce que no existe una gran diferencia en el tamaño de las mismas.

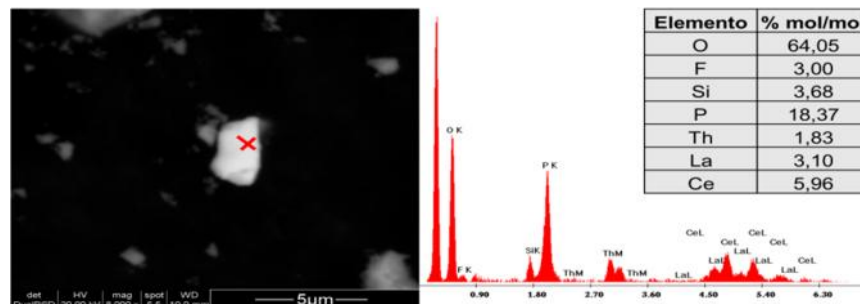
Con el fin de comprobar la presencia de ilmenita en uno de los concentrados (CG14-MH) se analizaron por Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS, *Energy*

Dispersive Spectroscopy) algunos granos de esta muestra. Este análisis se muestra en la Figura 9 y a partir de éste se concluye que efectivamente la ilmenita se encuentra presente y que además contiene una pequeña cantidad de impurezas de Mn por lo que su fórmula química está mejor descrita como  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{TiO}_3$ . Además se encontraron algunos elementos como Si, Al y Ca en los granos de ilmenita, probablemente presentes por algún fenómeno de intercrecimiento entre ésta y algún aluminosilicato.



**Figura 9.** Espectros de EDS para un grano de la muestra del concentrado CG14-MH.

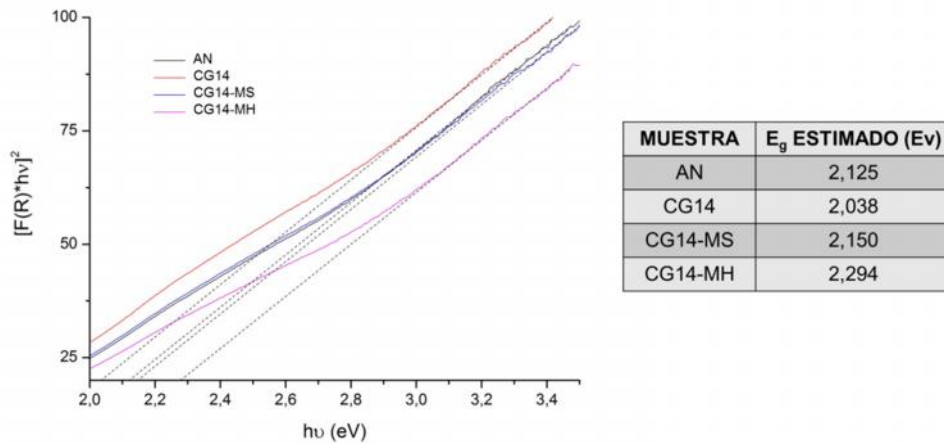
En adición a la información anterior, en el análisis por EDS de otro grano del concentrado CG14-MH, mostrado en la Figura 10, se observa la presencia minoritaria en forma de trazas de algunas tierras raras como La, Ce y Th así como de otros elementos como P, F, Si y O.



**Figura 10.** Espectro de EDS para un grano de la muestra del concentrado CG14-MH.

### 3.1.3 Espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis

La Figura 11 ilustra la determinación del ancho de banda prohibida de las muestras evaluadas calculados a partir de los espectros de Reflectancia difusa (ver Anexo C).



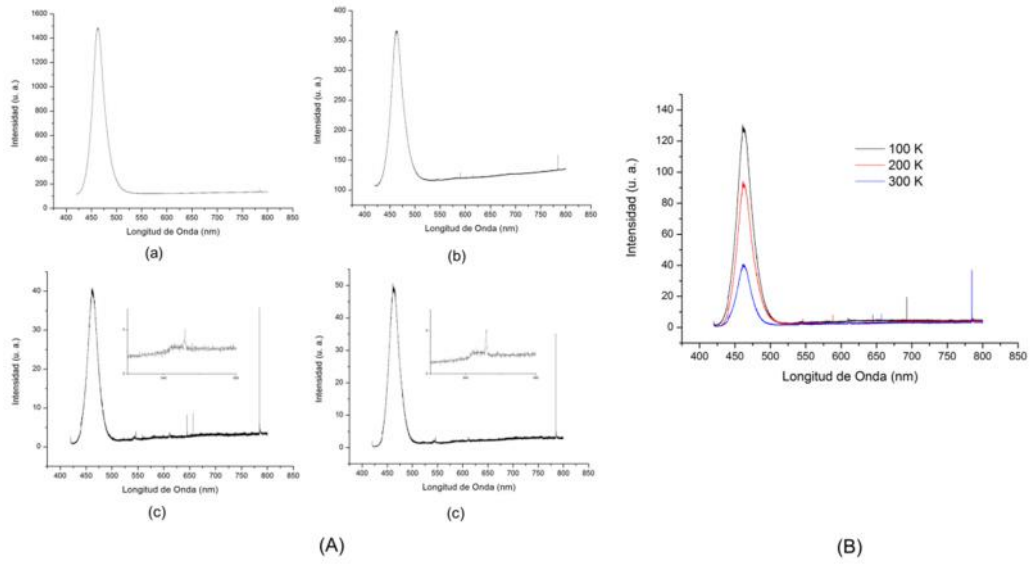
**Figura 11.** Gráfica de Tauc para AN, CG14, CG14-MS y CG14-MH.

Los valores estimados están alejados de los valores reportados en la literatura ( $E_g = 2,58-2,9$  eV), con diferencias entre 11,1% y 21,0%. Esta diferencia puede ser atribuida al hecho de que la ilmenita mineral es de color negro y por tanto absorbe todas las longitudes de onda del rango visible; lo que afecta los resultados obtenidos al implementar el modelo de Tauc.

La energía de banda determinada para cada uno de los concentrados indica que éstos presentan absorción de radiación visible, no obstante su actividad fotocatalítica puede estar limitada por una alta tasa de recombinación teniendo en cuenta que se estimó que  $E_g < 2,5$  eV.

### 3.1.4 Fotoluminiscencia

Los espectros de emisión fotoluminiscente de las muestras son presentados en la Figura 12.



**Figura 12. (A)** Espectros de emisión de PL a temperatura ambiente (300 K) de (a) AN, (b) CG14, (c) CG14-MS y (d) CG14-MH. **(B)** Espectros de emisión de PL a temperaturas 100, 200 y 300 K de la muestra CG14-MS.

En la Figura 12.A se observa un ancho e intenso pico de emisión de las muestras analizadas asociado al band gap de la ilmenita, para la cual se reporta transición directa [5,21]. Dicho pico se ubica en 462 nm (2,68 eV). Cabe mencionar que esta emisión es atribuida únicamente a la ilmenita ya que el zircón y el cuarzo, presentes en una proporción considerable, poseen valores de  $E_g > 4$  eV [26,27,28] con lo que la energía empleada no logra excitar los electrones de sus bandas de valencia y por ende, estas fases no presentan emisión con esta fuente de radiación. En los concentrados magnéticos, es posible notar con mayor detalle actividad menos intensa que el pico predominante en aproximadamente 543 nm, lo cual puede ser atribuido a la presencia de aluminosilicatos incluidos en los granos de ilmenita.

La intensidad de los picos está asociada a la tasa de recombinación del par electrón/hueco generado; baja intensidad indica baja recombinación y viceversa [24,25]. De lo anterior se deduce que a medida que la concentración de la ilmenita aumenta, la tasa de recombinación decrece, es decir, los concentrados

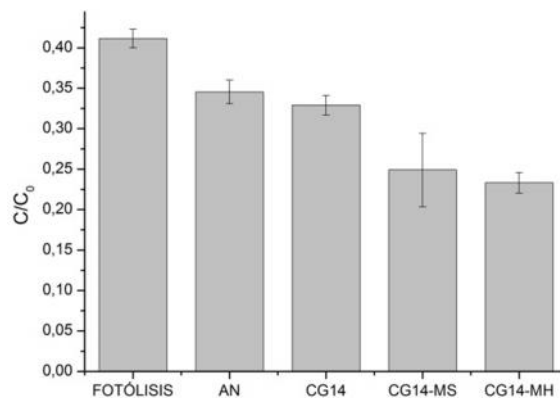
magnéticos tanto en húmedo como en seco presentan una menor tasa de recombinación que el concentrado gravimétrico y éste a su vez una menor tasa que las arenas negras.

En la Figura 12.B es posible notar que la variación en la temperatura no modifica el valor del ancho de banda de las muestras.

## 3.2 EVALUACIÓN FOTOCATALÍTICA

### 3.2.1 Oxidación de naranja de metilo

En la Figura 13 se muestran los resultados obtenidos para la oxidación fotocatalítica de NM en un tiempo total de reacción de 30 min iluminando el sistema con la lámpara de Hg.



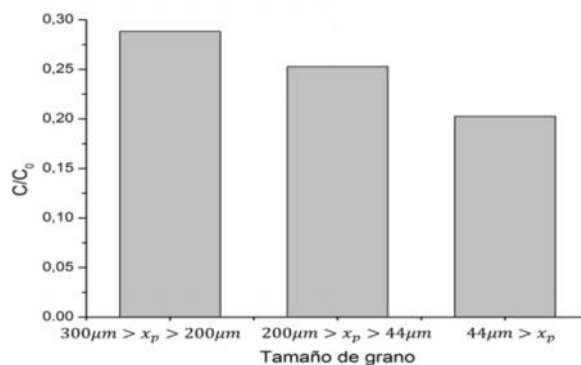
**Figura 13.** Oxidación de NM durante 30 min con burbujeo de aire y lámpara de Hg, sin catalizador (fotólisis) y con AN, CG14, CG14-MS y CG14-MH como catalizadores en concentración de 1 g/L.

De los resultados obtenidos se deduce que la degradación de NM tiene lugar en ausencia de catalizador y que la presencia del mismo en la reacción favorece el proceso disminuyendo la concentración final de NM alcanzada.

De la Figura 13 es posible notar que las muestras CG14-MS y CG14-MH presentan mayor actividad fotocatalítica que las muestras AN y CG14. Como

explicaciones de lo anterior está en primer lugar, el hecho de que en las muestras AN y CG14, el contenido de cuarzo y zircón es mayor, lo que puede afectar de manera negativa la fotoactividad de los catalizadores debido al amplio ancho de banda presentado por el zircón y el cuarzo ( $E_g > 4 \text{ eV}$ ) [26,27,28]. En segundo lugar, como se determinó con los espectros de fotoluminiscencia, la tasa de recombinación para las muestras CG14-MS y CG14-MH es menor, lo cual favorece la actividad fotocatalítica.

Cabe mencionar que el proceso de macerado del material se efectuó de manera manual, por lo que las longitudes características de los granos supera la escala nanométrica utilizada en la gran mayoría de fotocatalizadores. El efecto del tamaño de grano en la oxidación de NM se muestra en la Figura 14.

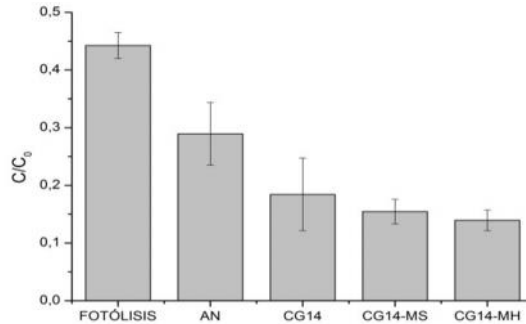


**Figura 14.** Oxidación fotocatalítica de NM durante 30 min con diferentes tamaños de CG14-MS como catalizador.

Mayor tamaño de grano se traduce en menor área superficial sobre la cual efectuar la reacción y menor homogeneidad en la suspensión de catalizador en la solución ya que se aumenta la tasa de sedimentación del mismo, reduciendo el contacto entre las moléculas y el catalizador; de ahí que se obtenga mayor eficiencia con el concentrado CG14-MS de menor tamaño. Si se continuara con la disminución del tamaño de grano hasta alcanzar dimensiones comparables con catalizadores comunes como el Degussa P25 (21 nm) [29], se esperaría que la actividad fotocatalítica mejorara notoriamente.

### 3.2.2 Reducción de naranja de metilo

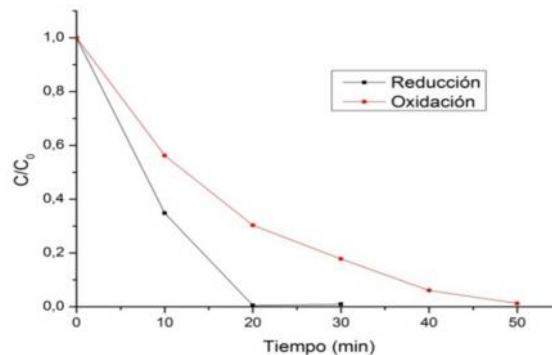
La Figura 15 presenta los resultados obtenidos en la reducción de NM en un tiempo total de reacción de 15 min iluminando el sistema con la lámpara de Hg.



**Figura 15.** Reducción de NM durante 15 min con burbujeo de  $N_2$  y lámpara de Hg, sin catalizador (fotólisis) y con AN, CG14, CG14-MS y CG14-MH como catalizadores en concentración de 1 g/L.

La gráfica anterior muestra la acción de los catalizadores en la reducción de NM. Para el caso de la reducción, al igual que con la oxidación, la actividad de los concentrados CG14-MS y CG14-MH es mejor que para AN y CG14. Lo anterior es atribuido nuevamente a la disminución en el contenido de zircón y cuarzo en los catalizadores más eficientes y a su menor tasa de recombinación.

### Oxidación y reducción fotocatalítica de NM.

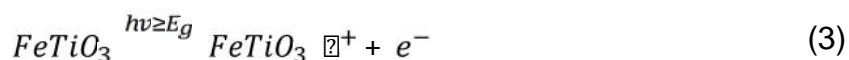


**Figura 16.** Comparación de la reducción y la oxidación fotocatalítica de NM con CG14-MS como catalizador en concentración de 1 g/L.

En la Figura 16 se compara la actividad fotocatalítica del concentrado CG14-MS en la oxidación y la reducción de NM. Es importante notar que en los dos casos se logra la degradación del colorante casi por completo (99%), sin embargo, la concentración final de NM lograda mediante oxidación en 50 min es alcanzada por reducción en tan solo 20 min.

Con base en los resultados presentados es posible afirmar que: i) la degradación de NM se lleva a cabo de mejor manera mediante reducción en ausencia de oxígeno y ii) los concentrados presentan una mejor actividad fotocatalítica en la reducción que en la oxidación en comparación con la fotólisis.

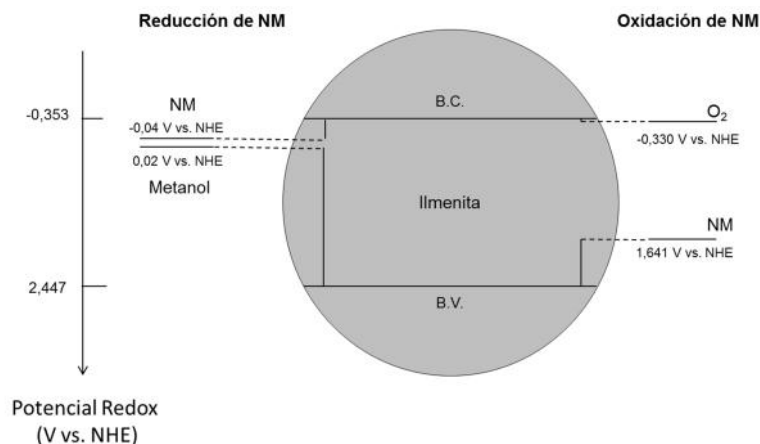
El mecanismo de activación (Ec. 3) y reacción (Ecs. 4-9) sobre la superficie de la ilmenita puede representarse de la siguiente manera [30]:



Una vez activado el catalizador (Ec. 3) la reducción de NM se lleva a cabo de manera directa sobre la superficie del catalizador, es decir, los electrones excitados pasan de la banda de conducción a la molécula de NM sin reacciones intermedias (Ec. 4). Por otra parte, la oxidación puede darse mediante el consumo directo de los huecos generados en la banda de valencia (Ec. 5) o mediante la generación de radicales hidroxilo que oxidan al NM (Ecs. 6-8), lo que puede ralentizar la reacción. Adicionalmente el agua también se presenta como consumidor de los huecos generados (Ec. 9). Estas reacciones intermedias y

paralelas a la oxidación de NM explican que el tiempo requerido para la degradación del colorante sea menor en la reducción que en la oxidación.

La actividad fotocatalítica de un semiconductor puede explicarse partiendo de las posiciones de sus BV (asociada a la oxidación) y BC (asociada a la reducción) y los potenciales redox de los compuestos involucrados en las reacciones.



**Figura 17.** Comparación de los potenciales redox de NM, O<sub>2</sub> y metanol con las posiciones de las bandas de valencia y conducción de la ilmenita a pH 7.

Como se muestra en la Figura 17, en la reducción de NM sobre ilmenita, las diferencias energéticas entre la BV y el agente reductor (metanol [31,32]) y entre la BC y el agente oxidante (NM [14]) son mayores con respecto a las observadas en la oxidación de NM (agente reductor: NM, agente oxidante: O<sub>2</sub> [33]), esto puede explicar el hecho de que la ilmenita tenga una mejor actividad fotocatalítica en la reducción de NM ya que una mayor separación entre las bandas y los potenciales redox favorece el salto de los electrones de un nivel a otro.

Finalmente, con el objetivo de evaluar la actividad de los concentrados de ilmenita con radiación con luz visible, se realizaron pruebas de oxidación y reducción utilizando las lámparas Pen-Ray de Kr y Xe, no obstante no fue posible apreciar degradación del colorante. La baja eficiencia del proceso se atribuye a la baja intensidad radiante de las lámparas empleadas.

#### 4. CONCLUSIONES

Mediante el análisis de los patrones de difracción de rayos X de los concentrados obtenidos en el proceso de beneficio, se determinó que el mayor grado de concentración de ilmenita fue logrado mediante concentración gravimétrica con una inclinación de la mesa Wilfley de 14° seguido de concentración magnética en seco.

Las micrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido permitieron estimar el promedio de las longitudes características de los granos. El ancho promedio se encontró entre 1,33-1,49  $\mu\text{m}$  y el largo promedio entre 2,15-2,28  $\mu\text{m}$ .

La energía de ancho de banda prohibida se estimó entre 2,04-2,29 eV mediante espectroscopía UV-Vis de reflectancia difusa y 2,68 eV por medio de fotoluminiscencia. La diferencia se atribuye al color negro de las muestras ya que al absorber todas las radiaciones de longitud de onda visible se afectan los espectros de reflectancia difusa.

Se determinó mediante fotoluminiscencia que las muestras con mayor contenido de ilmenita y menor contenido de zircón y cuarzo presentan una menor tasa de recombinación del par electrón/hueco y por tanto una mejor actividad fotocatalítica, lo cual se comprobó tanto en la reducción como en la oxidación en las que se obtuvo mayor degradación con los concentrados CG14-MS y CG14-MH.

Se logró la oxidación del 98,7% de naranja de metilo en un tiempo de 50 minutos. La reducción del 99,0% del colorante se alcanzó en un tiempo de 20 min indicando que a reducción de naranja de metilo sobre ilmenita se lleva a cabo en menor tiempo que la oxidación del mismo.

Se comprobó que los concentrados de ilmenita presentan potencial como fotocatalizadores, especialmente en reacciones de reducción. La actividad fotocatalítica de las muestras se vio restringida por el tamaño de las mismas, el cual supera la escala nanométrica común en los catalizadores.

## 5. RECOMENDACIONES

Para mejorar las propiedades fotocatalíticas de los concentrados de ilmenita se propone reducir su tamaño hasta lograr dimensiones nanométricas comparables con los catalizadores comúnmente utilizados.

Se sugiere sintetizar un catalizador  $\text{FeTiO}_3\text{-TiO}_2$  cuya actividad fotocatalítica podría mejorarse por la combinación de la acción reductora del  $\text{FeTiO}_3$  y oxidante del  $\text{TiO}_2$  y que además presentaría una menor tasa de recombinación del par electrón/hueco por el salto de electrones entre bandas.

Con el objetivo de determinar la actividad fotocatalítica de la ilmenita mineral bajo iluminación con radiación visible se recomienda utilizar lámparas con longitudes de onda visibles que presenten mayor intensidad radiante.

Para la verificación de la concentración de ilmenita luego del beneficio de las arenas negras se propone llevar a cabo una cuantificación de las fases amorfas presentes en las muestras además de las fases cristalinas.

Se sugiere determinar la porosidad y el área superficial mediante ensayos de fisisorción de  $\text{N}_2$ .

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Hernández J.M., García L.A., García R., Cueto A. & Carmona J.A. (2012) Estudio cinético de la fotodegradación del naranja de metilo en presencia de TiO<sub>2</sub>: efecto de la fuente de radiación U.V., concentración del azo-colorante y del catalizador. *Avances en Ciencias e Ingeniería* 3(2), 25-34.
- [2] Carp O., Huisman C.L. & Reller A. (2004) Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Prog.Solid State Chem.* 32, 33-177.
- [3] Moctezuma E., Zermeño B., Zarazua E., Torre-Martínez L.M. & García R. (2011) Photocatalytic degradation of phenol with Fe-Titania catalysts. *Top.Catal.* 54, 496-503.
- [4] Fujishama A., Zhang X. & Tryk D. (2008) TiO<sub>2</sub> photocatalysis and related surface phenomena. *Surf. Sci. Rep.* 63, 515-582.
- [5] Smith Y.R., Raj K.J.A., Subramanian V. & Viswanathan B. (2010) Sulfated Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> synthesized from ilmenite ore: A visible light active photocatalyst. *Colloids Surf., A* 367, 140-147.
- [6] Schoonen M.A.A., Xu Y. & Strongin D.R. (1998) An introduction to geocatalysis. *J. Geochem. Explor.* 62, 201-215.
- [7] Comas Cabrales J.A. & Becerra Pinto A.J. Identificación electroquímica de ilmenita FeTiO<sub>3</sub> en concentrados y colas producto del beneficio de arenas negras. Trabajo de grado (Ingeniería Metalúrgica), Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2014, 45 p. (Director: Meléndez Reyes A.M. Codirector: Pedraza Avella J.A.).
- [8] Nakata K. & Fujishima A. (2012) TiO<sub>2</sub> photocatalysis: Design and applications. *J. Photochem.Photobiol., C* 13, 168-189.
- [9] Herrmann J.M. (1999) Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catal. Today* 53, 115-129.

- [10] Al-Rasheed RA. Water treatment by heterogeneous photocatalysis, an overview. In: 4th SWCC acquired experience symposium. Jeddah; 2005.
- [11] Robert D. & Malato S. (2002). Solar photocatalysis: a clean process for water detoxification. *Sci. Total Environ.* 291, 85-97.
- [12] Malato S., Fernández-Ibañez P., Maldonado M.I., Blanco J. & Gernjak W. (2009) Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catal. Today* 147, 1-59.
- [13] Brown G.T & Darwent J.R. (1984) Methyl Orange as a Probe for Photooxidation Reactions of Colloidal TiO<sub>2</sub>. *J. Phys. Chem.* 88 (21), 4955-4959.
- [14] Yu L., Xi J., Li M.D., Chan H.T., Su T., Phillips D.L. & Chan W.K. (2012) The degradation mechanism of methyl orange under photo-catalysis of TiO<sub>2</sub>. *Phys Chem Chem Phys* 14 (10), 3589-3595.
- [15] Chen T., Zheng Y., Ling J.M. & Chen G. (2008) Study on the photocatalytic degradation of methyl orange in water using Ag/ZnO as catalyst by liquid chromatography electrospray ionization Ion-Trap mass spectrometry. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 19, 997-1003.
- [16] Kaur J., Bansal S. & Singhal S. (2013) Photocatalytic degradation of methyl orange using ZnO nanopowders synthesized via thermal decomposition of oxalate precursor method. *Physica B* 416, 33-38.
- [17] Guo J., Gan Z., Lu Z., Liu J., Xi J., Wan Y., Le L., Liu H., Shi J. & Xiong R. (2013) Improvement of the photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub> by (Fe1Mo) co-doping—A possible way to retard the recombination process. *J. Appl. Phys.* 114, 104903, 1-7.
- [18] Ye F. & Ohmori A. (2002) The photocatalytic activity and photo-absorption of plasma sprayed TiO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> binary oxide coatings. *Surf. Coat. Technol.* 160, 62-67.
- [19] Ye F. & Ohmori A. & Li C. (2004) New approach to enhance the photocatalytic activity of plasma sprayed TiO<sub>2</sub> coatings using p-n junctions. *Surf. Coat. Technol.* 184, 233-238.

- [20] Gambhire A.B., Lande M.K., Rathod S.B., Arbad B.R., Vidhate K.N., Gholap R.S., Patil K.R. (2011) Synthesis and characterization of FeTiO<sub>3</sub> ceramics. *Arabian Journal of Chemistry*, doi:10.1016/j.arabjc.2011.05.012.
- [21] Raghavender A.T., Hong N.H., Lee K.J., Jung M.H., Skoko Z., Vasilevskiy M., Cerqueira M.F. & Samantilleke A.P. (2013). Nano-ilmenite FeTiO<sub>3</sub>: Synthesis and characterization. *J. Magn. Magn. Mater.* 331, 129-132.
- [22] Chen Y.H. (2011) Synthesis, characterization and dye adsorption of ilmenite nanoparticles. *J. Non-Cryst. Solids* 357, 136-139
- [23] Zanella, R. & Louis, C. (2005) Influence of the conditions of thermal treatments and of storage on the size of the gold particles in Au/TiO<sub>2</sub> samples. *Catal. Today.* 107-108, 168-777.
- [24] Rajamannan B., Mugundan S., Viruthagiri G., Shanmugam N., Gobi R. & Praveen P. (2014) Preparation, structural and morphological studies of Ni doped titania nanoparticles. *Spectrochim. Acta, Part A* 128, 218-224.
- [25] Li X.Z., Li F.B., Yang C.L. & Ge W.K. (2001) Photocatalytic activity of WO<sub>x</sub>-TiO<sub>2</sub> under visible light irradiation. *J. Photochem. Photobiol., A* 141, 209-217.
- [26] Terki R., Bertrand G. & Aourag H. (2005) Full potential investigations of structural and electronic properties of ZrSiO<sub>4</sub>. *Microelectron. Eng.* 81, 514-523.
- [27] Du J., Devanathan R., Corrales L.R. & Weber W.J. (2012) First-principles calculations of the electronic structure, phase transition and properties of ZrSiO<sub>4</sub> polymorphs. *Comput. Theor. Chem.* 987, 62-70.
- [28] Gnani E., Reggiani S., Colle R. & Rudan M. (2000) Band-structure calculations of SiO<sub>2</sub> by means of Hartree-Fock and Density-Functional Techniques. *IEEE Trans. Electron Devices* 47 (10), 1795-1803.
- [29] Titanium (IV) oxide por Sigma Aldrich (2015) Consultado el 20 de enero, 2015, disponible en: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/718467>.
- [30] Chen D. & Ray A.K. (2001) Removal of toxic metal ions from wastewater by semiconductor photocatalysis. *Chem. Eng. Sci.* 56, 1561-1570.

[31] Iwasita T. (2002) Electrocatalysis of methanol oxidation. *Electrochim. Acta* 47, 3663-3674.

[32] Hoyos B. (2002) El mecanismo de la electro-oxidación de metanol y etanol. Una revisión bibliográfica. *DYNA año 69, 137*, 10-22.

[33] Foote C.S. (1995) Active oxygen in chemistry, Chapman & Hall, Estados Unidos, p. 7.

## BIBLIOGRAFÍA

AL RASHEED RA. Water treatment by heterogeneous photocatalysis, an overview. In: 4th SWCC acquired experience symposium. Jeddah; 2005.

BROWN G.T & Darwent J.R. (1984) Methyl Orange as a Probe for Photooxidation Reactions of Colloidal TiO<sub>2</sub>. J. Phys. Chem.88 (21), 4955 4959.

CARP O., Huisman C.L. & Reller A. (2004) Photoinduced reactivity of titanium dioxide. Prog.Solid State Chem. 32, 33 177.

CHEN D. & Ray A.K. (2001) Removal of toxic metal ions from wastewater by semiconductor photocatalysis. Chem. Eng. Sci. 56, 1561 1570.

CHEN T., Zheng Y., Ling J.M. & Chen G. (2008) Study on the photocatalytic degradation of methyl orange in water using Ag/ZnO as catalyst by liquid chromatography electrospray ionization Ion-Trap mass spectrometry. J. Am. Soc. Mass Spectrom. 19, 997 1003.

CHEN Y.H. (2011) Synthesis, characterization and dye adsorption of ilmenite nanoparticles. J. Non-Cryst. Solids 357, 136 139.

COMAS CABRALES J.A. & Becerra Pinto A.J. Identificación electroquímica de ilmenita FeTiO<sub>3</sub> en concentrados y colas producto del beneficio de arenas negras. Trabajo de grado (Ingeniería Metalúrgica), Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2014, 45 p. (Director: Meléndez Reyes A.M. Codirector: Pedraza Avella J.A.).

DU J., Devanathan R., Corrales L.R. & Weber W.J. (2012) First-principles calculations of the electronic structure, phase transition and properties of ZrSiO<sub>4</sub> polymorphs. Comput. Theor. Chem. 987, 62 70.

FERRI E.A.V., Sczancoski J.C., Cavalcante L.S., Paris E.C., Espinosa J.W.M., De Figueiredo A.T., et. al. (2009) Photoluminescence behavior in MgTiO<sub>3</sub> powders with vacancy/distorted clusters and octahedral tilting. Mater. Chem. Phys. 117, 192 198.

FOOTE C.S. (1995) Active oxygen in chemistry, Chapman & Hall, Estados Unidos, p. 7.

FUJISHAMA A., Zhang X. & Tryk D. (2008) TiO<sub>2</sub> photocatalysis and related surface phenomena. *Surf. Sci. Rep.* 63, 515 582.

GAMBHIRE A.B., Lande M.K., Rathod S.B., Arbad B.R., Vidhate K.N., Gholap R.S., Patil K.R. (2011) Synthesis and characterization of FeTiO<sub>3</sub> ceramics. *Arabian Journal of Chemistry*, doi:10.1016/j.arabjc.2011.05.012.

GANESH I., Kumar P.P., Gupta A.K., Sekhar P.S.C., Radha K., Padmanabham G. & Sundararajan G. (2012) Preparation and characterization of Fe-doped TiO<sub>2</sub> powders for solar light response and photocatalytic applications. *Processing and Application of Ceramics* 6 (1), 21–36.

GNANI E., Reggiani S., Colle R. & Rudan M. (2000) Band-structure calculations of SiO<sub>2</sub> by means of Hartree Fock and Density-Functional Techniques. *IEEE Trans. Electron Devices* 47 (10), 1795 1803.

GUO J., Gan Z., Lu Z., Liu J., Xi J., Wan Y., Le L., Liu H., Shi J. & Xiong R. (2013) Improvement of the photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub> by (Fe<sub>1</sub>Mo) co-doping—A possible way to retard the recombination process. *J. Appl. Phys.* 114, 104903, 1 7.

HERNÁNDEZ J.M., García L.A., García R., Cueto A. & Carmona J.A. (2012) Estudio cinético de la fotodegradación del naranja de metilo en presencia de TiO<sub>2</sub>: efecto de la fuente de radiación U.V., concentración del azo-colorante y del catalizador. *Avances en Ciencias e Ingeniería* 3(2), 25 34.

HERRMANN J.M. (1999) Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catal. Today* 53, 115 129.

HOYOS B. (2002) El mecanismo de la electro oxidación de metanol y etanol. Una revisión bibliográfica. *DYNA* año 69, 137, 10 22.

IWASITA T. (2002) Electrocatalysis of methanol oxidation. *Electrochim. Acta* 47, 3663 3674.

KAUR J., Bansal S. & Singhal S. (2013) Photocatalytic degradation of methyl orange using ZnO nanopowders synthesized via thermal decomposition of oxalate precursor method. *Physica B* 416, 33 38.

- KLEIN C., Hurlbut C.S. Jr. (2003) Manual de Mineralogía, vol. 2, Reverté, Barcelona, p. 421 422.
- LI X.Z., Li F.B., Yang C.L. & Ge W.K. (2001) Photocatalytic activity of WO<sub>x</sub> TiO<sub>2</sub> under visible light irradiation. J. Photochem. Photobiol., A 141, 209 217.
- LÓPEZ R. & Gómez R. (2012) Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO<sub>2</sub>: a comparative study. J Sol-Gel Sci Technol. 61, 1 7.
- MALATO S., Fernández Ibañez P., Maldonado M.I., Blanco J. & Gernjak W. (2009) Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. Catal. Today 147, 1 59.
- MOCTEZUMA E., Zermeño B., Zarazua E., Torre Martínez L.M. & García R. (2011) Photocatalytic degradation of phenol with Fe Titania catalysts. Top.Catal. 54, 496 503.
- NAKATA K. & Fujishima A. (2012) TiO<sub>2</sub> photocatalysis: Design and applications. J. Photochem.Photobiol., C 13, 168 189.
- RAGHAVENDER A.T., Hong N.H., Lee K.J., Jung M.H., Skoko Z., Vasilevskiy M., Cerqueira M.F. & Samantilleke A.P. (2013). Nano ilmenite FeTiO<sub>3</sub>: Synthesis and characterization. J. Magn. Magn. Mater. 331, 129 132.
- RAJAMANNAN B., Mugundan S., Viruthagiri G., Shanmugam N., Gobi R. & Praveen P. (2014) Preparation, structural and morphological studies of Ni doped titania nanoparticles. Spectrochim. Acta, Part A 128, 218 224.
- RAMÓN M.L. (2007) Introducción al Método Rietveld. Centro de Investigación en Energía. Universidad Nacional Autónoma de México.
- ROBERT D. & Malato S. (2002). Solar photocatalysis: a clean process for water detoxification. Sci. Total Environ. 291, 85 97.
- SCHOONEN M.A.A., Xu Y. & Strongin D.R. (1998) An introduction to geocatalysis. J. Geochem. Explor. 62, 201 215.

SMITH Y.R., Raj K.J.A., Subramanian V. & Viswanathan B. (2010) Sulfated Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> TiO<sub>2</sub> synthesized from ilmenite ore: A visible light active photocatalyst. *Colloids Surf., A* 367, 140 147.

TERKI R., Bertrand G. & Aourag H. (2005) Full potential investigations of structural and electronic properties of ZrSiO<sub>4</sub>. *Microelectron. Eng.* 81, 514 523.

YE F. & Ohmori A. & Li C. (2004) New approach to enhance the photocatalytic activity of plasma sprayed TiO<sub>2</sub> coatings using p-n junctions. *Surf. Coat. Technol.* 184, 233 238.

YE F. & Ohmori A. (2002) The photocatalytic activity and photo absorption of plasma sprayed TiO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> binary oxide coatings. *Surf. Coat. Technol.* 160, 62 67.

YU L., Xi J., Li M.D., Chan H.T., Su T., Phillips D.L. & Chan W.K. (2012) The degradation mechanism of methyl orange under photo-catalysis of TiO<sub>2</sub>. *Phys Chem Chem Phys* 14 (10), 3589 3595.

ZANELLA, R. & Louis, C. (2005) Influence of the conditions of thermal treatments and of storage on the size of the gold particles in Au/TiO<sub>2</sub> samples. *Catal. Today.* 107 108, 168 777.

## **ANEXOS**

## ANEXO A

### PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE LA ILMENITA

- **Composición:** Para la fórmula estequiométrica  $\text{FeTiO}_3$  el porcentaje en peso es Fe 36,8%, Ti 31,6% y O 31,6%. Una fórmula más realista sería  $(\text{Fe,Mg,Mn})\text{TiO}_3$  presentándose sustitución limitada de Fe por Mg y Mn. Así mismo, a temperaturas normales la ilmenita puede contener menos de 6% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [1].
- **Estructura Cristalina:** La ilmenita presenta un sistema cristalino trigonal-romboédrico de grupo espacial  $R\bar{3}$  y su estructura, presentada en la Figura AA.1, es un derivado de la estructura del corindón o la hematita, con los cationes de  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Ti}^{4+}$  ocupando capas alternadas según el eje  $c$  [2,3].

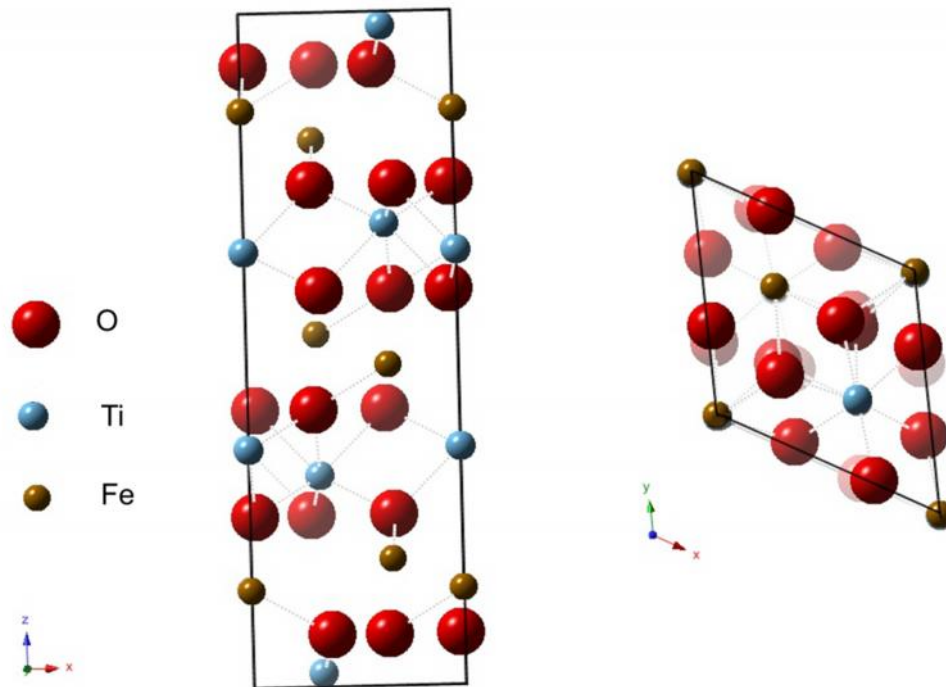


Figura AA.1. Estructura cristalina de la ilmenita  $\text{FeTiO}_3$ .

- **Color:** Negro.
- **Lustre:** Metálico, Sub-metálico.

- **Raya:** Negro a marrón rojizo.
- **Diafanidad:** Opaco.
- **Tenacidad:** Frágil.
- **Densidad:** 4.72g/cm<sup>3</sup>.
- **Dureza:** 5 - 6 Mohs (más duro que la apatita pero menos duro que la ortoclasa).
- **Solubilidad:** En ácido sulfúrico.
- **Magnetismo:** Débilmente magnético [4].

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Klein C., Hurlbut C.S. Jr. (2003) Manual de Mineralogía, vol. 2, Reverté, Barcelona, p. 421-422.

[2] Chen Y.H. (2011) Synthesis, characterization and dye adsorption of ilmenite nanoparticles. *J. Non-Cryst. Solids* 357, 136-139.

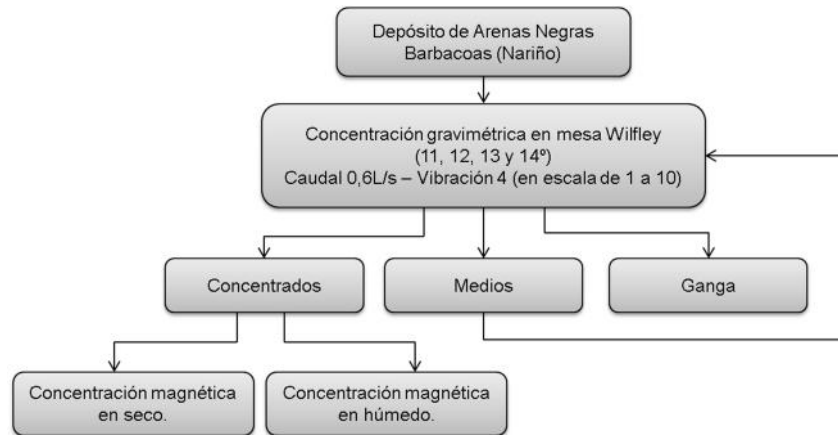
[3] Ilmenite Mineral Data por David Barthelmy (1997) Consultado el 5 de enero, 2015, disponible en: <http://webmineral.com/data/Ilmenite.shtml>.

[4] Ilmenite por Jolyon Ralph (1993) Consultado el 5 de enero, 2015, disponible en: <http://www.mindat.org/min-2013.html>.

## ANEXO B

### OBTENCIÓN DE LOS CONCENTRADOS DE ILMENITA

El proceso con el que se obtuvieron los diferentes concentrados de ilmenita utilizados se muestra a continuación:



Un depósito de 200 kg de arenas negras proveniente de Barbacoas (Nariño) fue muestreado mediante la técnica de cono y cuarteo hasta obtener una muestra representativa de 20 kg utilizada como materia prima de los concentrados de ilmenita. 5 kg de dicha muestra fueron alimentados en forma de pulpa con 70% líquido y 30% mineral a una mesa Wilfley (tamaño 13, MSI Industries Inc., Denver, Colorado) para su concentración gravimétrica utilizando ángulos de 11, 12, 13 y 14°. Los medios fueron recirculados para aumentar el rendimiento de la concentración y los productos de la separación fueron secados en un horno a 80°C.

La concentración magnética en seco se llevó a cabo en un separador magnético de tambor (WEDAG) alimentado con 300 g de cada concentrado de la mesa Wilfley.

La concentración magnética en húmedo se llevó a cabo en un separador magnético de alta intensidad (Carpco Inc., Jacksonville Florida) alimentado con 300 g de cada concentrado de la mesa Wilfley en forma de pulpa con 70% líquido

y 30% sólido. El proceso consistió en dos etapas con el fin de concentrar la magnetita hipotética contenida en las arenas negras; la primera etapa fue la separación magnética de alta intensidad realizada con 4 A, mientras que la segunda etapa buscaba concentrar la magnetita y la ilmenita mediante la aplicación de una corriente eléctrica de baja intensidad con 0.5 V [1].

## **REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

[1] Comas Cabrales J.A., Becerra Pinto A.J. Identificación electroquímica de Ilmenita  $\text{FeTiO}_3$  en concentrados y colas producto del beneficio de arenas negras. Trabajo de grado (Ingeniería Metalúrgica), Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2014, 45 p. (Director: Meléndez Reyes A.M. Codirector: Pedraza Avella J.A.).

## ANEXO C

### ESTIMACIÓN DE LA BRECHA DE ENERGÍA A PARTIR DE LOS ESPECTROS DE REFLECTANCIA DIFUSA (UV-Vis DRS)

El modelo gráfico de Tauc es frecuentemente usado en la determinación de la energía de banda prohibida de materiales semiconductores. De acuerdo a dicho método la brecha de energía  $E_g$  está relacionada con la energía del fotón y la absorbancia por medio de la Ecuación AC.1 [1]:

$$\alpha \hbar \nu \propto (\hbar \nu - E_g)^n \quad \text{AC.1}$$

Donde  $\hbar$  es la constante de Planck,  $\nu$  es la frecuencia,  $E_g$  es el ancho de banda prohibida,  $\alpha$  es el coeficiente de absorción y  $n$  es un factor que depende del tipo de transición predominante en el material evaluado de manera que:

- $n = 1/2$  para transición permitida directa
- $n = 2$  para transición permitida indirecta
- $n = 3/2$  para transición prohibida directa
- $n = 3$  para transición prohibida indirecta

Por otra parte, la teoría de Kubelka-Munk proporciona la Ecuación AC.2.

$$F R = \frac{1 - R^2}{2R} \quad \text{AC.2}$$

En la que R son los valores de reflectancia difusa medidos para determinada longitud de onda.

Teniendo en cuenta que el factor  $F(R)$  es proporcional a la constante de absorción  $\alpha$  se obtiene la Ecuación AC.3.

AC.3

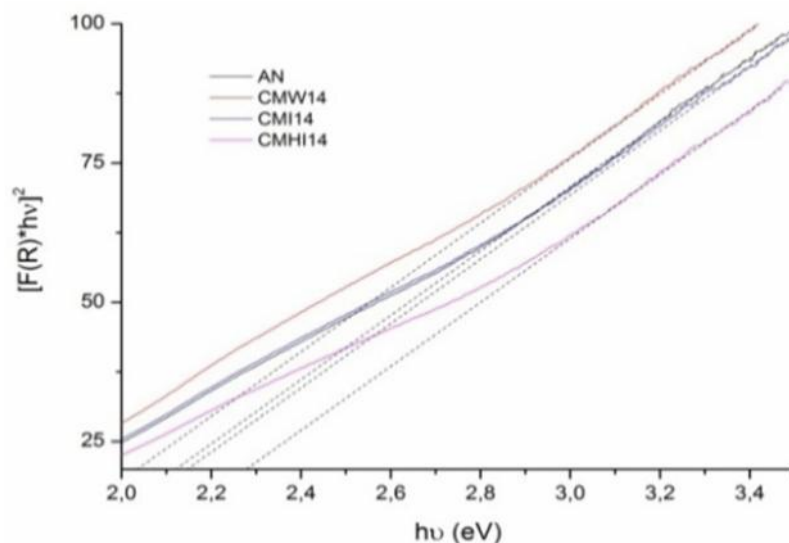
$$[F(R) * hv] \propto (hv - E_g)^n$$

Con base en lo anterior, graficando  $[F(R) * hv]^{1/n}$  en función de  $hv$  es posible obtener el ancho de banda prohibida a partir de la extensión de la sección lineal de la gráfica hasta su corte con el eje de las abscisas [2].

Finalmente, el valor de  $hv$  se relaciona con la longitud de onda mediante la Ecuación AC.4.

$$E = hv = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{AC.4}$$

Para el caso de la ilmenita  $n = 1/2$  debido a que presenta transición permitida directa [3,4,5]. La Figura AC.1 muestra la determinación del ancho de banda prohibida a partir de la gráfica de Tauc para los concentrados evaluados.



**Figura AC.1.** Gráfica de Tauc para AN, CG14, CG14.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Ferri E.A.V., Sczancoski J.C., Cavalcante L.S., Paris E.C., Espinosa J.W.M., De Figueiredo A.T., *et. al.* (2009) Photoluminescence behavior in MgTiO<sub>3</sub> powders with vacancy/distorted clusters and octahedral tilting. *Mater. Chem. Phys.* 117, 192-198.

[2] López R. & Gómez R. (2012) Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO<sub>2</sub>: a comparative study. *J Sol-Gel Sci Technol.* 61, 1-7.

[3] Smith Y.R., Raj K.J.A., Subramanian V. & Viswanathan B. (2010) Sulfated Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> synthesized from ilmenite ore: A visible light active photocatalyst. *Colloids Surf., A* 367, 140-147.

[4] Ye F. & Ohmori A. & Li C. (2004) New approach to enhance the photocatalytic activity of plasma sprayed TiO<sub>2</sub> coatings using p-n junctions. *Surf. Coat. Technol.* 184, 233-238.

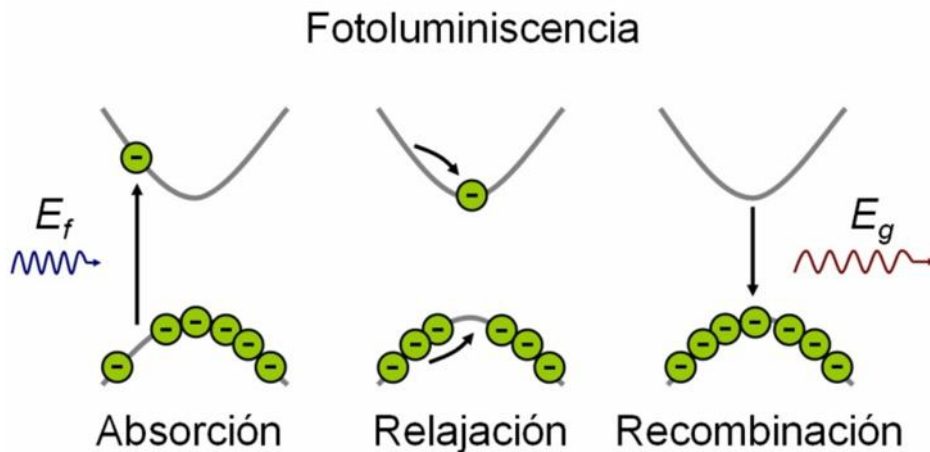
[5] Ganesh I., Kumar P.P., Gupta A.K., Sekhar P.S.C., Radha K., Padmanabham G. & Sundararajan G. (2012) Preparation and characterization of Fe-doped TiO<sub>2</sub> powders for solar light response and photocatalytic applications. *Processing and Application of Ceramics* 6 (1), 21-36.

## ANEXO D

### FOTOLUMINISCENCIA

Se conoce como luminiscencia al fenómeno en el que un material emite luz. Se tienen técnicas que aprovechan este fenómeno y que se diferencian por el estímulo que provoca dicha emisión. Entre ellas se encuentran la catodoluminiscencia (la emisión es provocada por la incidencia de un haz de electrones sobre el material), termoluminiscencia (la emisión la ocasiona el calentamiento del material), electroluminiscencia, quimioluminiscencia, fotoluminiscencia, entre otras. La fotoluminiscencia es el proceso en el que el material es excitado por radiación electromagnética y vuelve a emitir radiación de la misma longitud de onda o de una longitud de onda mayor.

En la fotoluminiscencia tienen lugar tres pasos que se ilustran en la Figura AD.1.



**Figura AD.1.** Pasos involucrados en el proceso de fotoluminiscencia.

[Fuente: Página web [thetuzaro.wordpress.com/2012/03/06/algunas-tecnicas-experimentales-fotoluminiscencia](http://thetuzaro.wordpress.com/2012/03/06/algunas-tecnicas-experimentales-fotoluminiscencia), consultado el 21 de enero, 2015]

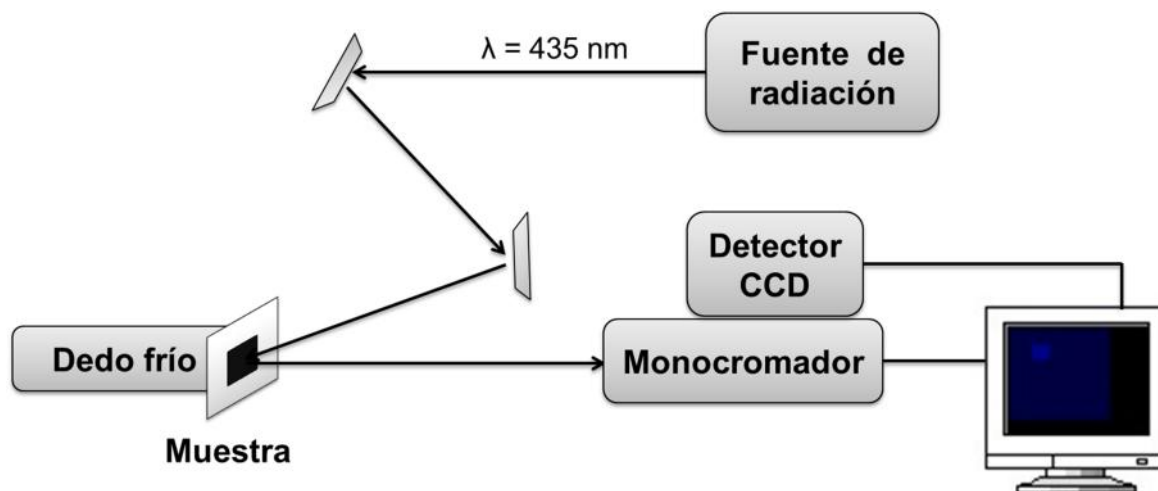
En primer lugar, sobre el material evaluado ocurre la absorción de la radiación incidente. Aquí, los electrones de la banda de valencia (BV) son excitados por la absorción de un fotón con energía  $E_f$  y ascienden a la banda de conducción (BC) dejando un hueco en la BV. Este paso corresponde a la creación del par electrón/hueco en el semiconductor.

En segundo lugar ocurre la relajación. Tanto los electrones excitados como los huecos generados buscan su nivel de menor energía y los electrones pasan a la parte más baja de la BC y los huecos a la parte más alta de la BV. La energía invertida en este proceso es disipada en forma de calor.

Por último tiene lugar la recombinación del par electrón/hueco. Una vez los electrones excitados se hallan en el nivel más bajo de energía vuelven a tomar su lugar inicial en la BV generando la emisión de un fotón con energía  $E_g$ . La energía de este fotón emitido corresponde a la separación entre la parte más baja de la BC y la más alta de la BV, dicho de otra manera, la energía del fotón emitido es la energía de ancho de banda prohibida; de ahí que los picos de emisión en los espectros de fotoluminiscencia de un material puedan ser asociados al valor de su brecha de energía.

Además de arrojar información con respecto al ancho de banda prohibida de un semiconductor, la fotoluminiscencia también puede ayudar a determinar aspectos del material como su nivel de pureza y cristalinidad, conocer la alineación de las bandas, la eficiencia radiativa, entre otros [1].

El montaje de laboratorio utilizado en la medición de los espectros de fotoluminiscencia se representa en la Figura AD.2.



**Figura AD.2.** Esquema del montaje de laboratorio utilizado para las pruebas de fotoluminiscencia.

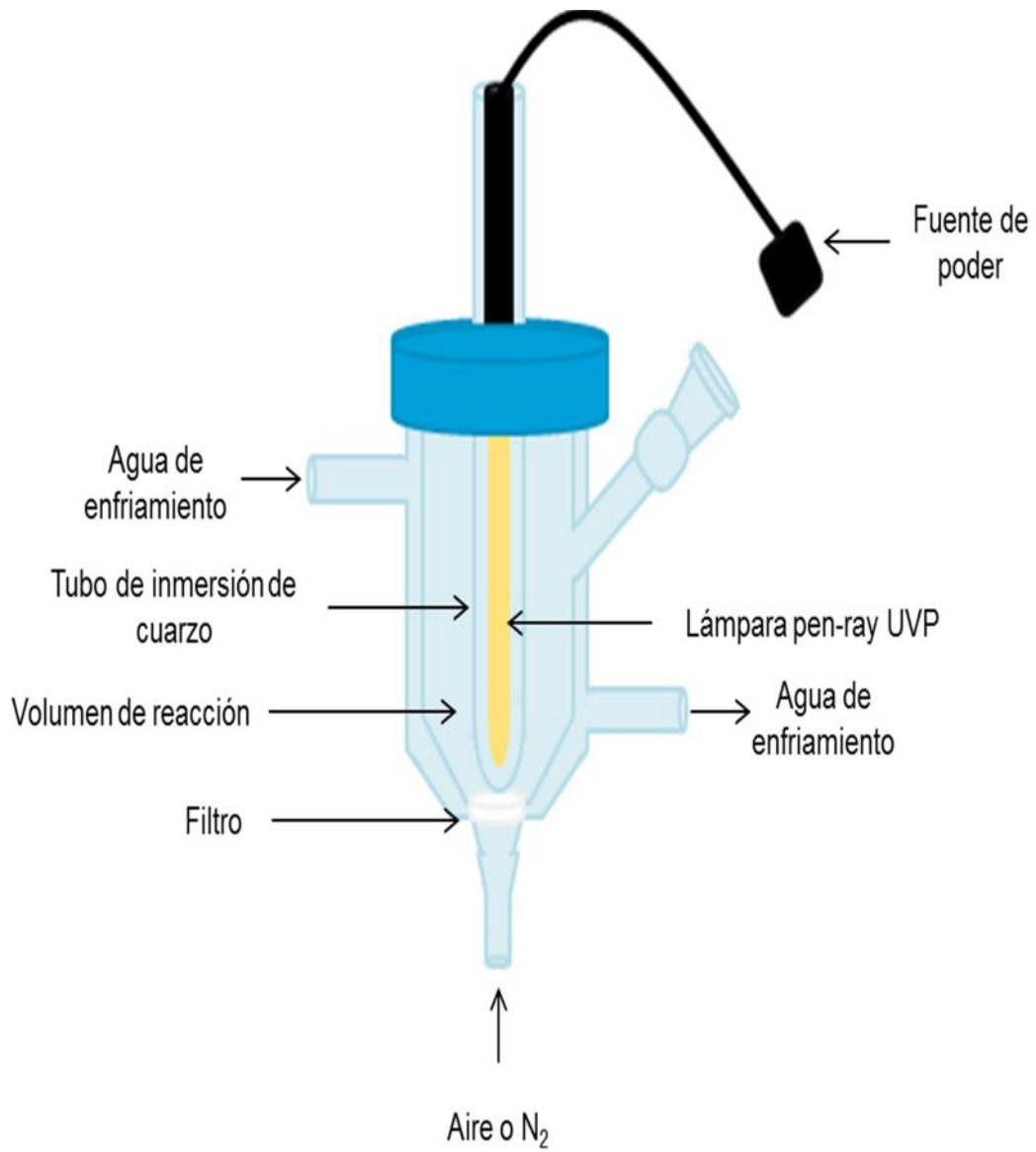
## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Algunas técnicas experimentales: fotoluminiscencia por The Túzaro (2012) Consultado el 21 de enero, 2015, disponible en: [thetuzaro.wordpress.com/2012/03/06/algunas-tecnicas-experimentales-fotoluminiscencia](http://thetuzaro.wordpress.com/2012/03/06/algunas-tecnicas-experimentales-fotoluminiscencia).

## ANEXO E

### ESQUEMA DE REACTOR

El reactor utilizado para llevar a cabo la degradación fotocatalítica se representa a continuación:



## ANEXO F

### CURVA DE CALIBRACIÓN DE NARANJA DE METILO

Con el fin de relacionar la concentración de NM con la absorbancia medida se realizó una curva de calibración con el método que se describe a continuación:

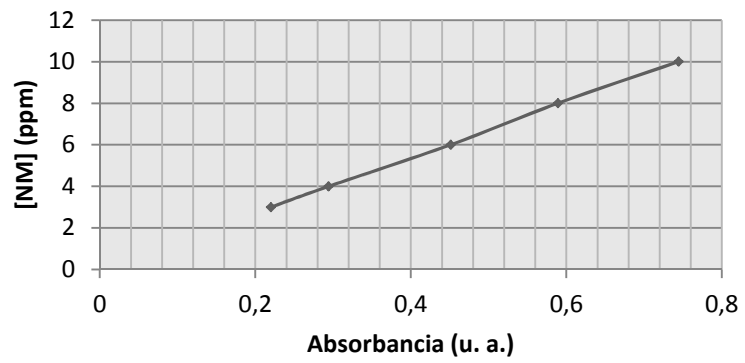
MATERIALES Y EQUIPO	REACTIVOS
Espectrofotómetro (Genesys 10S UV-Vis)	Naranja de Metilo (Merck)
Balanza analítica (Mettler AE 240)	Agua desionizada
pHmetro (Schott Lab 850)	Ácido Clorhídrico (Merck)
Balón aforado de 100 mL	
Balones aforados de 25 mL	
Vidrio reloj	
Micropipetas	

### PROCEDIMIENTO

- 1. PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN MADRE:** Preparar una solución de 20 ppm de NM. Disolver 2 mg de NM en un poco de agua desionizada, trasvasar a un balón de 100 mL y aforar con agua desionizada. Llevar a pH = 4 con solución de HCl 0,01 M.
- 2. DETERMINACIÓN DE LA LONGITUD DE ONDA DE MÁXIMA ABSORCIÓN:** Pasar una muestra de la solución madre por el espectrómetro midiendo la absorbancia para todo el rango de frecuencias. Una vez obtenidos los valores, determinar la longitud de onda en la que la absorbancia presenta un valor máximo. En el presente trabajo se obtuvo  $\lambda_{max} = 464 \text{ nm}$ .
- 3. REALIZAR LA CURVA DE CALIBRACIÓN:** Diluir la solución madre de NM en los balones aforados de 25 mL para obtener soluciones de 3, 4, 6, 8 y 10 ppm. Fijar la longitud de onda del espectrofotómetro en el máximo determinado (464 nm) y medir la absorbancia de las soluciones. Construir la función lineal

que relaciona la concentración de NM en la solución con la absorbancia registrada.

Concentración (ppm)	Absorbancia (u. a.)
3	0,220
4	0,294
6	0,451
8	0,589
10	0,744



$$NM = 13,402Abs + 0,0402$$

$$R^2 = 0,9996$$

## ANEXO G

### REFINAMIENTO ESTRUCTURAL POR EL MÉTODO RIETVELD

El refinamiento de Rietveld es una técnica que permite determinar con gran precisión parámetros estructurales partiendo del patrón de difracción (de neutrones o de rayos X) de las muestras.

El principio del refinamiento consiste en obtener el mejor ajuste entre el patrón experimental de XRD de la muestra y un modelo teórico calculado utilizando el método de mínimos cuadrados. En este modelo teórico se contemplan tres grandes aspectos: i) estructurales, ii) microestructurales y iii) instrumentales.

En los aspectos estructurales se incluyen estructura cristalina, grupo espacial, átomos en la unidad asimétrica, factores térmicos, entre otros. Dentro de los aspectos microestructurales se encuentran la concentración de las fases presentes, tamaño de cristal y microdeformaciones. Finalmente, los aspectos instrumentales consideran todos aquellos efectos que tiene la configuración del equipo sobre el patrón de difracción obtenido [1].

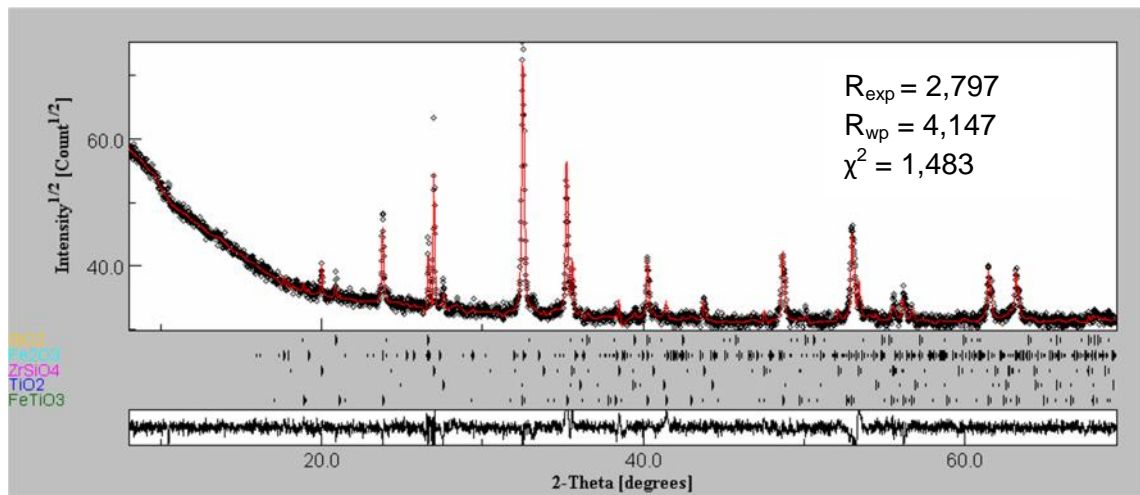
En el presente trabajo, el método de Rietveld se aplicó para determinar el porcentaje de las fases cristalinas en las muestras analizadas.

A continuación se muestra el refinamiento estructural por el método Rietveld realizado. Además del patrón experimental se muestra el patrón calculado y los valores de  $R_{exp}$ ,  $R_{wp}$  y  $\chi^2$  correspondientes a:

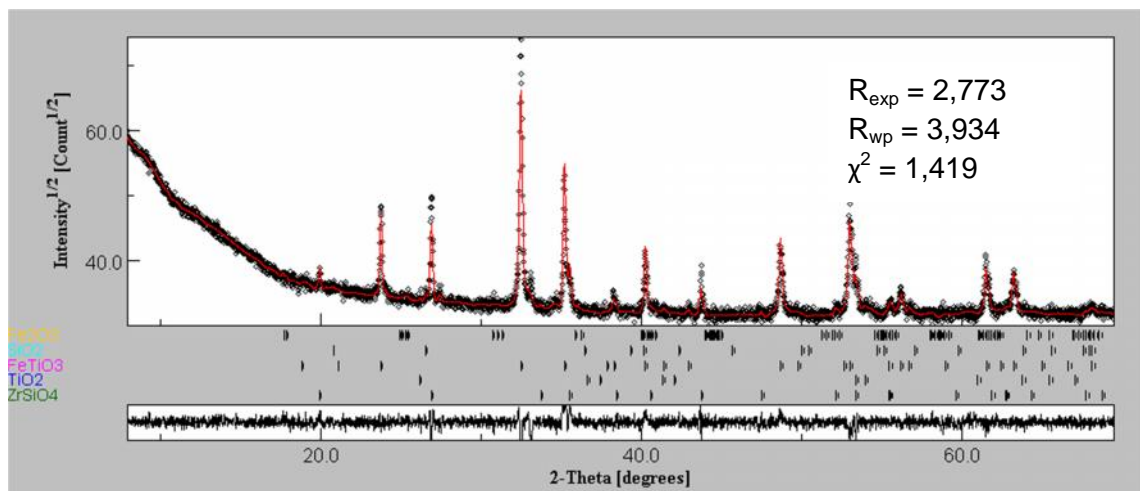
- $R_{wp}$ : Residuo del patrón pesado. Compara el patrón calculado con los datos. Muestra el progreso del refinamiento ya que incluye la función residuo que se minimiza durante el mismo.
- $R_{exp}$ : Valor esperado. Refleja la calidad de los datos. Es el mínimo valor alcanzable de  $R_{wp}$  usando un número determinado de parámetros refinables.

- $\chi^2$ : Ajuste de bondad o “goodness of fit”. Es la relación entre  $R_{wp}$  y  $R_{exp}$ , por lo que no puede tener valores menores que 1. Un buen refinamiento arroja valores de  $\chi^2$  menores que 2 [1,2].

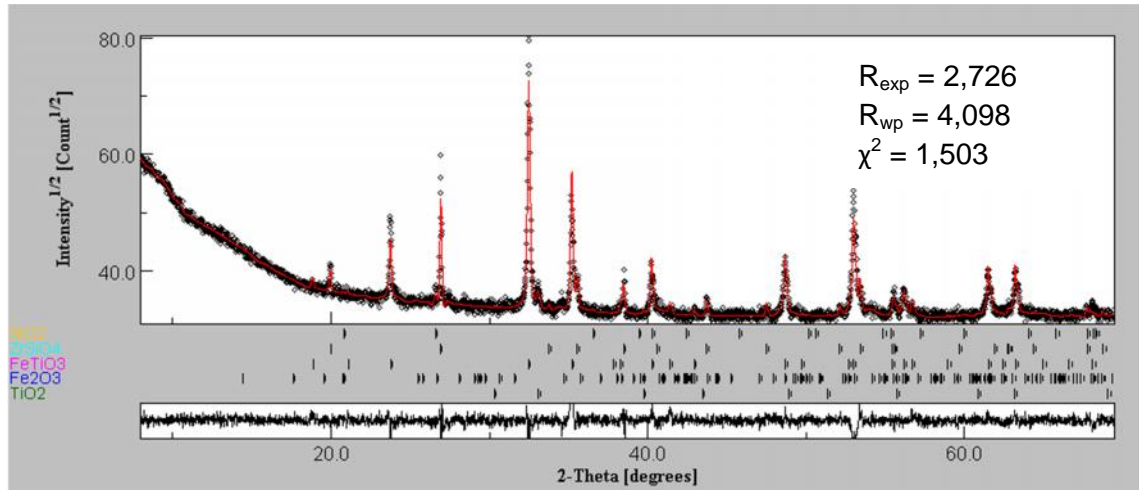
Refinamiento de Rietveld para las arenas negras (AN):



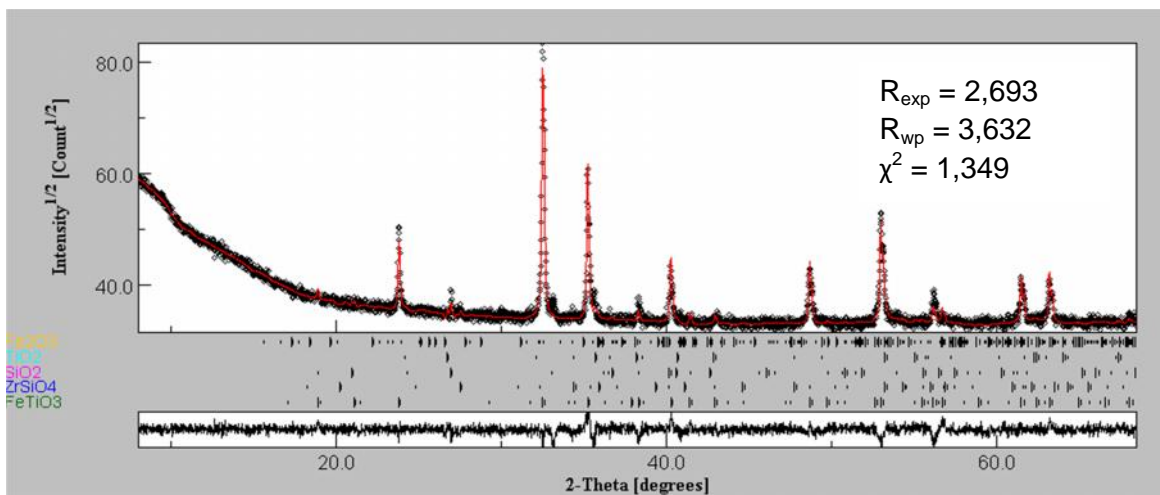
Refinamiento de Rietveld para el concentrado gravimétrico de la mesa Wilfley con inclinación de 11° (CG11):



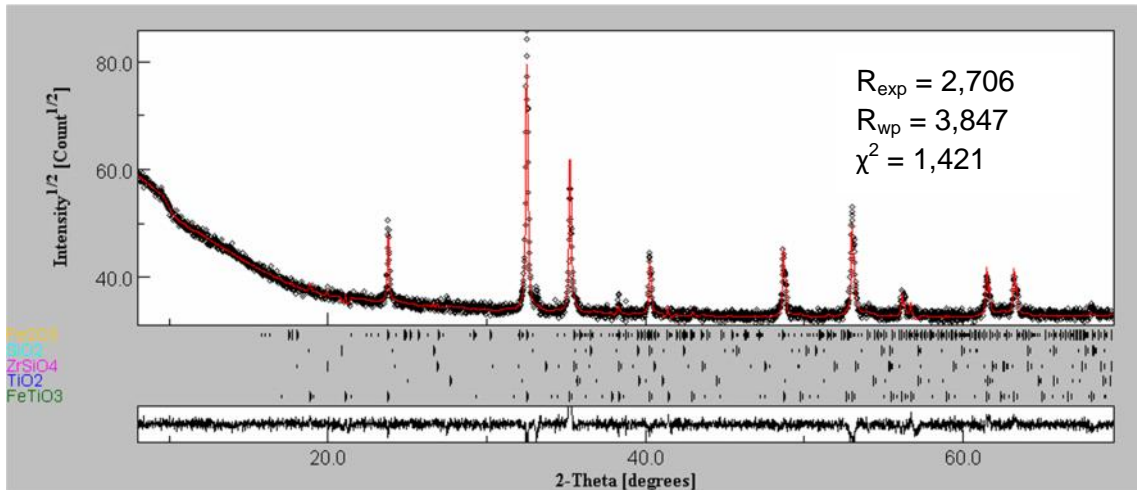
Refinamiento de Rietveld para el concentrado gravimétrico de la mesa Wilfley con inclinación de 14° (CG14):



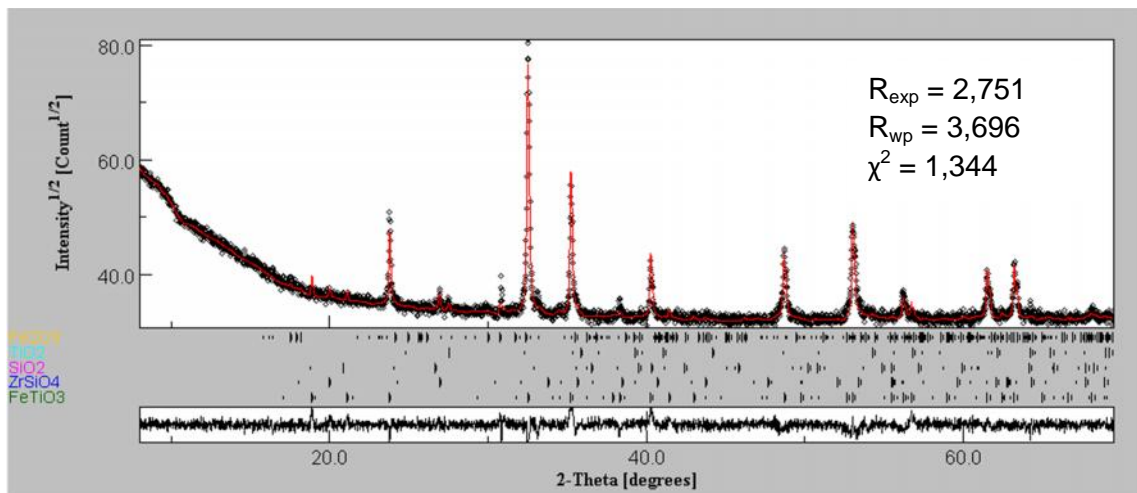
Refinamiento de Rietveld para el concentrado magnético en seco con inclinación de 11° (CG11-MS):



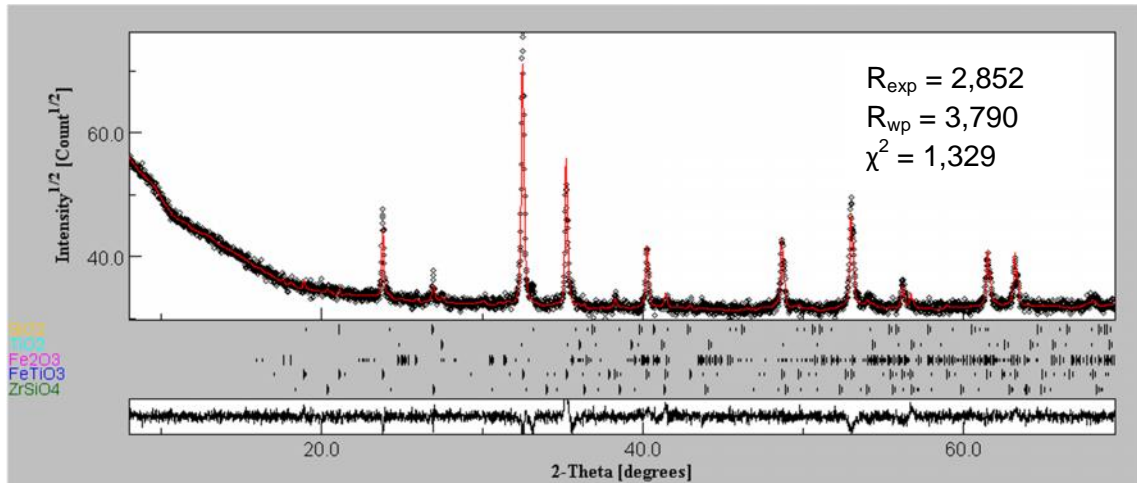
Refinamiento de Rietveld para el concentrado magnético en seco con inclinación de 14° (CG14-MS):



Refinamiento de Rietveld para el concentrado magnético en húmedo con inclinación de 11° (CG11-MH):



Refinamiento de Rietveld para el concentrado magnético en húmedo con inclinación de 14° (CG14-MH):



## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Ramón M.L. (2007) Introducción al Método Rietveld. Centro de Investigación en Energía. Universidad Nacional Autónoma de México.

[2] Introduction to diffraction and the Rietveld method por Lutterorri L. (2009) Consultado el 21 de enero, 2015, disponible en: [www.ing.unitn.it/~luttero/laboratoriomateriali/RietveldRefinements.pdf](http://www.ing.unitn.it/~luttero/laboratoriomateriali/RietveldRefinements.pdf).