

Información Importante

La Universidad de La Sabana informa que el(los) autor(es) ha(n) autorizado a usuarios internos y externos de la institución a consultar el contenido de este documento a través del Catálogo en línea de la Biblioteca y el Repositorio Institucional en la página Web de la Biblioteca, así como en las redes de información del país y del exterior con las cuales tenga convenio la Universidad de La Sabana.

Se permite la consulta a los usuarios interesados en el contenido de este documento para todos los usos que tengan finalidad académica, nunca para usos comerciales, siempre y cuando mediante la correspondiente cita bibliográfica se le de crédito al documento y a su autor.

De conformidad con lo establecido en el artículo 30 de la Ley 23 de 1982 y el artículo 11 de la Decisión Andina 351 de 1993, La Universidad de La Sabana informa que los derechos sobre los documentos son propiedad de los autores y tienen sobre su obra, entre otros, los derechos morales a que hacen referencia los mencionados artículos.

BIBLIOTECA OCTAVIO ARIZMENDI POSADA
UNIVERSIDAD DE LA SABANA
Chía - Cundinamarca



Universidad de
La Sabana

**DESARROLLO, CARACTERIZACIÓN Y UTILIZACIÓN DE
MICROESFERAS BASADAS EN ARENA NEGRA PARA LA PRODUCCIÓN
FOTOCATALÍTICA DE HIDRÓGENO.**

PROYECTO PARA OPTAR AL GRADO DE INGENIERO QUÍMICO

ANDRÉS FELIPE LÓPEZ VÁSQUEZ PROFESOR DIRECTOR

MIGUEL ALEXANDER MOYANO MOLANO

JOHN ALEXANDER SÁNCHEZ CARDOZO

UNIVERSIDAD DE LA SABANA

FACULTAD DE INGENIERÍA

INGENIERÍA QUÍMICA

2015

CHIA-COLOMBIA

“... mis sueños son mentiras que algún día dejarán de serlo...”

Ignacio Fornés Olmo

Contenido

Listado de Tablas	VI
Listado de Figuras	VII
Listado de abreviaturas	IX
1. Resumen	X
2. Descripción.....	1
2.1 Formulación del problema y justificación.....	1
2.2 Estado del arte	4
2.3 Marco teórico	6
2.3.1 Generalidades.	6
2.3.2 Generación fotocatalítica de hidrógeno.....	9
Sistemas fotocatalíticos para la producción de hidrógeno.....	10
2.3.3 Arenas negras	12
2.3.4 Microencapsulación con aplicación en catalizadores.....	13
2.4 Objetivos	15
2.4.1 Objetivo General:	15
2.4.2 Objetivos específicos:.....	15
2.5 Metodología	16
2.5.1 Desarrollo de microesferas	16
2.5.2 Caracterización de microesferas.....	17
2.5.3 Pruebas fotocatalíticas para la producción de hidrógeno.	17
2.6 Resultados y análisis	19

2.6.1	Desarrollo de microesferas	19
2.6.2	Caracterización de microesferas	22
2.7	Conclusiones.	35
2.8	Recomendaciones.....	36
2.9	Bibliografía.....	38
	Anexos.....	45

Listado de Tablas

Tabla 1. Mezclas alginato:mineral para el desarrollo de microesferas.....	16
Tabla 2. Caracterización de las microesferas desarrolladas a partir del mineral arena negra.	17
Tabla 3. Resultados de la prueba de resistencia mecánica de microesferas.	21

Listado de Figuras

Figura 1. Mecanismo de reacción de descomposición fotocatalítica (Tejedor, 2010). .8	8
Figura 2. Banda gap directa e indirecta en donde se muestra el fondo de la banda de conducción (A) y la cima de la banda de valencia (B) (Naeemullah, Murtanza , & Khenata , 2014).8	8
Figura 3. Esquema general de la disociación fotoquímica del agua. (Jeffrey , Wan, & Mohammad, 2010)11	11
Figura 4. Cristal de hematita (Desmond & Tsiokos , 2015).....13	13
Figura 5. Morfología de las microcápsulas según distribución del material activo. (Vehring, 2008).14	14
Figura 6. Montaje experimental evaluación fotocatalítica de hidrógeno.18	18
Figura 7. SEM arena negra 500x a) material de partida b) material de partida molido y tamizado.19	19
Figura 8. Microesferas extruidas y lavadas basadas en el mineral arena negra relación alginato:mineral a) 9:1 b) 8:2 c) 7:3.20	20
Figura 9. Microesferas calcinadas basadas en el mineral arena negra relación alginato:mineral. a) 9:1 b) 8:2 c) 7:3.20	20
Figura 10. Resultados caracterización composicional de ME (XRF).22	22
Figura 11. Comparación de microscopía electrónica de barrido (SEM) a 6700x a) MP b) MMT c) ME.23	23
Figura 12. Microscopía electrónica de barrido a) 100x b) 200x c) 500x.24	24
Figura 13. Histograma acumulado de distribución de radio de ME.25	25
Figura 14. Distribución de área vacía en ME, área vacía (área de color amarillo) y el área llena (área de color negro).26	26
Figura 15. Resultados composición elemental EDX para ME.27	27
Figura 16. Transformación Kubelka-Munk del espectro de absorción óptico de ME.29	29

Figura 17. Graficación de Tauc determinación de la banda gap de ME.	30
Figura 18. Caracterización estructural de las microesferas por FTIR desde 400-600 cm – 1	31
Figura 19. Caracterización estructural de las microesferas por FTIR desde 400-4000 cm – 1	32
Figura 20. Tasa de producción de H2 para diferentes concentraciones de catalizador.	33

Listado de abreviaturas

DEA: Dietanolamina.

EDTA: Ácido etildiaminotetracético

eV: Electrón voltios

gap: Banda de energía prohibida.

h^+ : Hueco.

hv: Energía de la banda prohibida.

ME: Microesferas.

MMT: material molido y tamizado.

MP: Material de partida.

SC: Semiconductor.

T: Tesla.

TEA: Trietanolamina.

UV: Ultravioleta.

VIS: visible.

W: Watt.

λ : Longitud de onda.

1. Resumen

En el presente estudio se sintetizaron microesferas de arenas negras para la producción fotocatalítica de hidrógeno. Las arenas negras se obtuvieron de las playas de Santa Marta (Colombia), la muestra fue separada magnéticamente, molida y tamizada por malla 53 μm . Las microesferas se elaboraron en una matriz de alginato de sodio al 2% (p/v) variando la relación entre alginato:mineral 9:1, 8:2 y 7:3, seleccionando esta última como objeto de estudio debido a su mayor resistencia mecánica. Posteriormente se caracterizó su composición química, morfología, respuesta óptica y estructura mediante las técnicas XRF, SEM-EDX, espectrofotometría UV-VIS y FTIR respectivamente, determinando que en su composición existen agentes fotocatalíticamente activos como el TiO_2 y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y que su gap directo permitido es 2.24 eV equivalente a una longitud de onda de 553 nm^{-1} la cual absorbe en el espectro visible. Finalmente se realizaron ensayos fotocatalíticos determinando que el comportamiento de la tasa de producción de hidrógeno es inversamente proporcional a la concentración de microesferas.

2. Descripción.

2.1 Formulación del problema y justificación.

El incremento de las emisiones de gases de efecto invernadero por el uso excesivo de combustibles fósiles ha intensificado el estudio de fuentes de energías limpias y sostenibles. Con base en lo anterior se han investigado diversas fuentes alternas de energía, entre las cuales, las tecnologías basadas en hidrógeno han llamado la atención de la comunidad científica gracias a sus propiedades energéticas como su alto cambio de entalpía en la combustión con oxígeno (-242 kJ/mol), y su gran capacidad de almacenamiento de energía por unidad de masa (120 MJ/Kg) la cual es aproximadamente el triple que la proporcionada por el gas natural (Youjun Lu Liang Zhao, 2001).

Entre las tecnologías de producción de hidrógeno, la fotocatalisis se ha presentado como una alternativa viable puesto que su mecanismo de producción se basa en la energía radiante. Los fotocatalizadores son sustancias que utilizan la luz para promover un estado de excitación de sus niveles de energía que permitan un flujo continuo de electrones. Estos electrones promueven las reacciones de óxido-reducción que son utilizadas en la remediación de agua contaminada, degradación de componentes orgánicos y producción de hidrogeno. Siendo la condición para activar los semiconductores la energía lumínica, se pensaría en utilizar el sol como fuente gratuita e inagotable para su implementación sin embargo, una de las desventajas en su implementación es que usualmente necesitan de longitudes de onda de alta energía presentes en el rango de radiación UV ($\lambda < 380 \text{ nm}^{-1}$), y esta solo constituye el 5% del espectro solar (York R Smith, 2010). Con base en estas restricciones, se ha generado un desarrollo científico en torno a la búsqueda de fotocatalizadores que se activen en el espectro visible y/o aumenten los niveles de rendimiento bajo la misma radiación UV. Estrategias para lograrlo se desarrollan en torno a modificaciones del catalizador mediante técnicas tales como el dopaje con el fin de ampliar el rango de absorción del espectro de luz. Los mejores resultados han utilizado metales de transición

(*Ag, Fe, Pd, Pt, Zn y Zr*) (Colmenares, Aramendía, Marinas, Marinas, & Urbano, 2006) aunque simultáneamente han hecho de esta, una técnica costosa y difícil de implementar. De la misma manera, los fotocatalizadores deben suministrar múltiples sitios activos sobre su superficie en donde se favorezca la adsorción. Esta característica aumenta la posibilidad de interacción catalizador-reactante, promoviendo las reacciones de óxido-reducción por los radicales responsables de la degradación. El incremento de área superficial de contacto puede ser promovida o mejorada mediante el uso de técnicas físicas o químicas (Jiaxiu, 2013) para reducir el tamaño de partícula y aumentar el número de sitios activos.

Las arenas negras encontradas en Santa Marta (Colombia) están compuestas por óxidos metálicos y/o elementos que tradicionalmente han sido utilizados como catalizadores o especies dopantes (TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 , etc.). Bajo esta condición, pueden considerarse geocatalizadores “dopados” naturalmente. Debido a una diversa composición elemental pueden presentar absorción en amplios rangos de longitud de onda, por lo tanto cuentan con diferentes energías gap. Datos reportados de arenas negras indican que algunas de estas como la ilmenita (compuesta principalmente por Fe_2O_3), presenta un gap de entre 2.58-2.9 eV (Litter, 1999) y algunas compuestas por óxidos de hierro (Fe_2O_3 , FeO entre otros) presentan uno entre 1.95 y 2.35 eV (Al-Kuhaili, Saleem, & Durrani, 2012), energía relativamente baja y comparable con la del TiO_2 (compuesto utilizado frecuentemente en fotocatalisis) que varía entre 3.02 y 3.23 eV (Litter, 1999). La utilización de arenas negras para fotocatalisis podría favorecer la generación de radicales bajo el espectro de radiación visible. Entre sus desventajas, se encuentran la baja área superficial, presencia de especies aislantes dentro de su estructura y limitaciones en el fenómeno de transferencia de masa además, la presencia de hierro en su estructura (hematita, magnetita, etc), genera una atracción magnética entre sus partículas conllevando a la formación de clústeres magnéticos que disminuyen su actividad debido al detrimento dinámico del sistema fotocatalítico a causa de la disminución del área superficial.

Este tipo de problemas podrían solucionarse no sólo con el aumento del área superficial de contacto del fotocatalizador, sino mejorando también las características hidrodinámicas del sistema relacionadas con la transferencia de masa entre el catalizador y el sustrato. Estas son función entre otras, de la afinidad electrónica, el régimen de flujo, la concentración del catalizador y sustrato. Aunque las primeras características son muy importantes, desde el punto de vista práctico, el tipo de suspensión y el camino óptico de la fuente lumínica que activa al catalizador, son más fácilmente manipulables puesto que están relacionadas entre sí.

Una interesante técnica de disposición de catalizador con el fin de mejorar esta interrelación, es soportarlo en adecuadas matrices que brinden soluciones a éste tipo de limitante. En ese orden de ideas, la técnica de microencapsulación podría mejorar la actividad de esta reacción en particular, puesto que se potenciaría la transferencia de masa y disminuiría la atenuación de la radiación gracias a la traslucidez del medio heterogéneo y a la formación de redes tridimensionales que dan lugar a numerosos centros activos además, este tipo de disposición brinda la posibilidad de incrementar la concentración del catalizador sin incidir en el apantallamiento debido a la fuerte presencia de catalizador en la suspensión, promoviendo así la formación de especies redox para la generación fotocatalítica de hidrógeno.

En el presente estudio se sintetizaron microesferas con alginato de sodio a partir de arena negra recogida en las playas de Santa Marta (Colombia) que fueron caracterizadas composicional, morfológica, estructural y ópticamente mediante las técnicas XRF, SEM-EDX, FTIR, espectrofotometría UV-VIS, respectivamente. Para evaluar la actividad fotocatalítica del material preparado, se realizaron ensayos de reducción en modo discontinuo de una solución 0,1 mM de ácido etildiaminotetracético (EDTA) a pH 2.0. Se determinó el efecto de la cantidad de microesferas utilizadas en la suspensión sobre la producción de hidrógeno bajo irradiación UV-VIS artificial.

2.2 Estado del arte

El TiO_2 es un fotocatalizador utilizado en gran medida debido a su alta resistencia a la fotocorrosión en medios acuosos, estabilidad química, bajo costo y baja toxicidad, es utilizado recurrentemente en procesos oxidativos y reductivos, siendo este el caso de la producción de hidrógeno (Ganesh, y otros, 2012). La literatura reporta que uno de los principales inconvenientes en estos procesos es la recombinación del par electrón/hueco generado, lo que resulta en baja actividad fotocatalítica. Una de las estrategias para reducir este fenómeno es la adición de especies donadoras de electrones los cuales son cedidos a la banda de valencia evitando una rápida recombinación del par electrón-hueco (Quispe, Luis, Texeira, & Cabrera, 2010). En este sentido, se busca optimizar la utilización de radicales generados en el proceso. Con tal propósito, se han empleado mezclas de agua/alcohol (metanol o etanol), DEA, TEA y/o EDTA (Tejedor, 2010). En la presencia de estos agentes, los electrones pasan a niveles energéticos con mayor facilidad debido a que los requerimientos energéticos de promoción de bandas de energía son menores (Kwak, 2009). Otra técnica para mejorar la actividad catalítica es el dopaje con especies metálicas. Esta consiste en incorporar a la estructura catalítica componentes que aportan actividad electrónica capaz de aumentar rendimientos, selectividad y/o hacer que las condiciones de operación sean viables y fácilmente manejables. Algunos de los metales empleados en este procedimiento son Ag, Fe, Pd, Pt, Zn y Zr (J.C, M.A, Marinas A, & Urbano, 2006), normalmente la adición de estas especies resulta costosa, pero para el caso específico de la fotocatalisis, se busca ampliar el espectro de absorción de radiación intentando activarlos bajo radiación visible aumentando su posibilidad de implementación (Qingping Wu, 2014) (Gazsi, Schubert, Bántási, & Solymosi, 2013).

Estudios relacionados con el dopaje de TiO_2 a partir de Fe son prometedores en especial con Fe_2O_3 debido a su baja energía de banda gap 2.2 eV y un radio iónico del Fe^{3+} de 0.64 Å el cual es comparable con el del Ti^{4+} de 0.68 Å. Reportes de la

literatura indican que ensayos fotocatalíticos de TiO_2 dopado con hierro dan lugar a una mayor producción de hidrógeno en condiciones ácidas (pH entre 1.8 y 3.6) puesto que aumentan la solubilidad del hierro en el titanio. La utilización de hierro como agente dopante genera disminuciones en la vida útil del fotocatalizador debido a que el Fe_2O_3 presenta una mayor sensibilidad a la fotocorrosión (Ganesh, y otros, 2012).

En el caso de utilización de arenas negras como catalizadores, se busca aprovechar el “dopaje” natural del mineral puesto que está conformado por una complicada red, que tiene entre sus principales componentes hierro y óxidos de titanio (Fe_3O_4) que pueden trabajar en un sistema catalítico (York R Smith, 2010) (Xiao, Lu, Ziou, Wei, & Ding, 2013). En vista que se pueden aprovechar todas estas ventajas que ofrece el mineral en su composición, su utilización ha sido una alternativa al proceso de dopaje artificial como se mencionó anteriormente sin embargo, la característica propia de su condición magnética es un impedimento relacionado con la concentración del mineral en la solución (Lasa, Serrano, & Salaices, 2005).

Debido a que la microencapsulación de materiales tiene diversas aplicaciones en numerosos campos que abarcan desde la fotocatalisis hasta la medicina (Lasa, Serrano, & Salaices, 2005) una alternativa, cómo se mencionó anteriormente, es la disposición de fotocatalizadores en microesferas (Mateus, Barrias, Ribeiro, Ferraz, & Monteiro, 2008). Son escasos los reportes literarios sobre encapsulación de un material tal como la arena negra, puesto que generalmente, son utilizadas como precursores de fotocatalizadores y desde el punto de vista metalúrgico. La microencapsulación de fotocatalizadores como el TiO_2 se ha utilizado en procesos oxidativos para tratamientos de aguas contaminadas con moléculas orgánicas complejas, degradándolas hasta convertirlas en CO_2 y agua, además también se reporta su aplicación en reacciones de producción de hidrógeno (Jiang, Luo, Zhang, Guo, & Ni, 2013) (Xie, Bian, Yao, Hao, & Wei, 2013). Esta estrategia de disposición del fotocatalizador ha presentado inconvenientes desde el punto de vista óptico puesto que dependiendo de las matrices utilizadas para la encapsulación, podría inhibirse la

absorción del espectro de luz. Otro inconveniente se presenta en la regeneración puesto que la recuperación del componente activo se dificulta cuando en la matriz polimérica se encuentra recubriendo el material. Bajo estas condiciones, se hace un proceso menos eficiente que incrementa los costos de la regeneración del catalizador dificultando su remoción y posterior recuperación (S.K Papageorgiou, 2012) (Molinari, Marino, & Argurio, 2014). Lo contrario ocurriría, si se utilizaran las matrices adecuadas (por afinidad del conjunto, transparencia y distribución del agente activo) que pueden incrementar los rendimientos, tanto para la ruta oxidativa como para la ruta reductiva además, se podrían implementar sistemas de reacciones en continuo. La utilización de matrices de alginato se encuentra ampliamente difundida en el campo de la microencapsulación de catalizadores debido a que cumple con las características de transparencia, afinidad, formación de redes tridimensionales y la posibilidad de modificar porosidades, tamaños y formas. (S.K Papageorgiou, 2012).

2.3 Marco teórico

2.3.1 Generalidades.

La fotocatalisis es un proceso en el cual se da una modificación fotoquímica a nivel molecular por medio de la absorción de la radiación. La longitud de onda captada por la molécula genera una excitación en los electrones de la banda de valencia, esta excitación genera un salto energético del electrón hacia la banda de conducción, creando un electrón de conducción negativa (e^-), y un agujero de conducción positiva (h^+). La diferencia energética entre la banda de valencia y la banda de conducción, es la barrera que debe romper la longitud de onda adecuada para que se de la fotoexcitación y la conducción. El nivel de valencia es propenso a reacciones de oxidación mientras que la banda de conducción a reacciones de reducción (Niishiro, Tanaka, & Kudo, 2014).

Los catalizadores empleados en la fotocatalisis son materiales semiconductores, es decir que tienen una conductividad mayor a la de un aislante, pero menor a la de un

metal conductor (Albella & Martínez-Duart, 2010). La variación de la conducción depende de factores ambientales como la temperatura, presión y radiación, así como de factores intrínsecos del material como campo magnético o eléctrico. La activación del semiconductor se logra mediante la absorción de un fotón de energía igual o superior a la energía de la banda prohibida o banda gap (Figura 1), lo que lleva a la promoción de un electrón e^- desde la banda de valencia a la banda de conducción, con la generación de un hueco h^+ , en la banda de valencia. Cuando la energía proporcionada por el fotón es igual o superior a la diferencia energética entre las bandas de valencia y de conducción se produce el salto del electrón desde el tope de la banda de valencia al fondo de la banda de conducción (Figura 2), este fenómeno es conocido como transición directa permitida en donde el electrón se desplaza verticalmente de banda a banda. Por otro lado si la energía y/o *momentum* del fotón no es suficiente para el salto es necesaria la acción conjunta de un fotón-fonón, en el momento en que se absorbe la energía de ambas partículas el electrón se desplaza de manera aleatoria hacia la banda de conducción, este mecanismo se conoce como transición indirecta permitida (Figura 2) (Naeemullah, Murtanza , & Khenata , 2014).

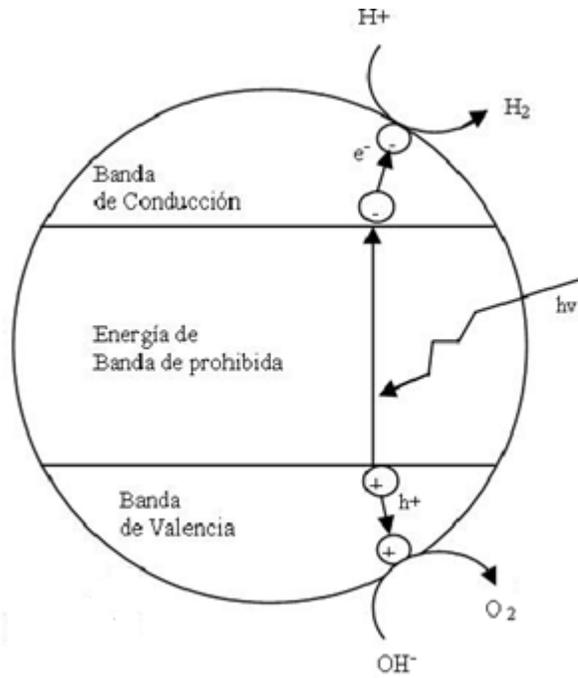


Figura 1. Mecanismo de reacción de descomposición fotocatalítica (Tejedor, 2010).

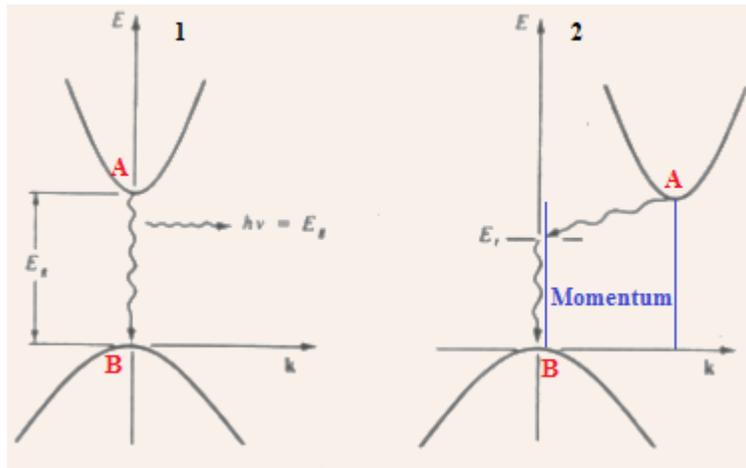
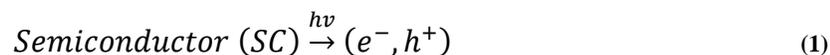


Figura 2. Banda gap directa e indirecta en donde se muestra el fondo de la banda de conducción (A) y la cima de la banda de valencia (B) (Naemullah, Murtanza , & Khenata , 2014).

Por tanto cuando la partícula de fotocatalizador es activada mediante la absorción de energía radiante se generan pares huecos como se muestra en la Ecuación 1.



El proceso de fotocátalisis se basa en la transferencia de carga a través de la interfaz entre un fotocatalizador fotosensibilizado y una solución acuosa. En la Figura 1, se muestra el esquema general del mecanismo de descomposición fotocatalítica del agua, el cual se explica en la ecuación 2.



2.3.2 Generación fotocatalítica de hidrógeno

La producción de hidrógeno ha tomado cada vez mas interés debido a importantes cualidades sobre los demás combustibles. Una de ellas es su gran capacidad de almacenamiento de energía por unidad de masa (120000 J/g) la cual es 3 veces mayor a la capacidad del almacenamiento del combustible tradicional, la versatilidad de la materia prima cuando se obtiene de manera fotoquímica y el agua como unico producto de combustión lo hace atractivo desde el punto de vista ambiental y económico (Amouyal, 2005) .

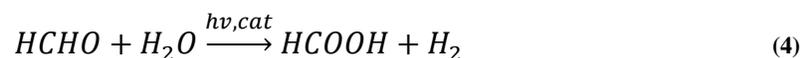
Una de las formas para obtener hidrógeno fotoquímicamente, es el uso de sistemas microheterogéneos que absorben la radiación y actúan de manera fotosensible promoviendo el proceso de reacción redox para producir H₂. Para tal fin, se debe mediar el proceso fotocatalizadores los cuales deben cumplir 3 funciones básicas: a) absorción de luz, b) conversión de energía de excitación a energía redox y c) transferencia adecuada de electrones al agua, junto con la formación de H₂ y O₂, los pares electrón-hueco que migren a la superficie del semiconductor, podrán reducir y

oxidar al agua, o los distintos reactantes a utilizar para finalmente producir H₂ (Tejedor, 2010).

Sistemas fotocatalíticos para la producción de hidrógeno.

La generación fotocatalítica de hidrogeno se puede obtener por medio de fotocatalizadores y por medio de fotoceldas entre otros. Los fotocatalizadores se presentan en forma de partículas suspendidas en un solvente usualmente agua o algún agente de sacrificio como compuestos alifáticos y aromáticos. Aquellos con una red tridimensional de bandas más uniformes, una buena conducción de e⁻ sobre su superficie y resistencia a la fotocorrosión son los que mayor eficacia tendrán en este sistema (Tejedor, 2010). Los semiconductores que cumplen con estas características, son los que mejor se acoplan al proceso fotocatalítico de generación de H₂. Algunos de los semiconductores que cumplen con estos requisitos son SrTiO₃, Nb₂O₅, SiC, CdS, GaP, WO₃. (Ashokkumar, 2000).

Las ecuaciones (3-5) muestran el esquema de reacción fotocatalitica de producción de H₂ utilizando metanol como agente de sacrificio (Huabing , Tianyou , Dingning , & Dai , 2008).



Por otra parte, la generación de H₂ mediante fotoceldas consiste en la inmersión de dos electrodos fotoactivos en un electrolito acuoso. La Figura 3 muestra la configuración básica de este sistema

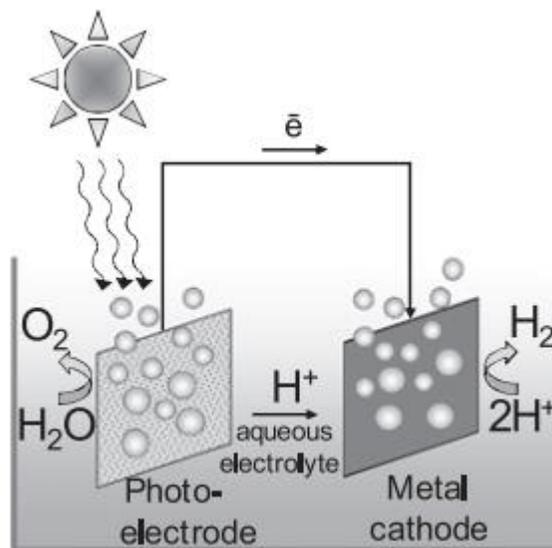


Figura 3. Esquema general de la disociación fotoquímica del agua. (Jeffrey , Wan, & Mohammad, 2010)

Las reacciones que se presentan en el sistema se citan a continuación:

Fotoánodo



Cátodo:



Análogamente la energía del ancho de banda debe ser mayor que el potencial para la disociación de agua (1.6-2.0 eV). En este caso la transparencia del material del reactor permitirá el paso de luz al fotoánodo, asimismo al igual que los fotocatalizadores se busca materiales resistentes a la fotocorrosión. Sin embargo, no

todos tienen la misma actividad para la generación fotocatalítica de hidrógeno, debido principalmente a diferencias en estabilidad (fotocorrosión), aprovechamiento de la luz visible y síntesis. En muchos casos, tales características particulares hacen que la utilización a nivel industrial de estos procesos sean prácticamente inviables.

2.3.3 Arenas negras

Las arenas negras son muy abundantes (cerca de 690 millones de toneladas a nivel mundial), se encuentran en todos los continentes y son fáciles de obtener. Entre los países con mayores yacimientos de estas arenas se encuentran España, China, Rusia, Australia, Bolivia, entre otros. Por lo general estos yacimientos se encuentran en formaciones sedimentarias de hierro bandeado (rocas que presentan capas alternas de arena negra-arena amarilla), formaciones ígneas e hidrotermales y en formaciones fluviales en playas y riberas de los ríos (Margneau, Blebea-Apostu, Celarel, & Gomoiu, 2014).

En Colombia se encuentra principalmente en las playas del Magdalena, Guajira, Bolívar, y en menor proporción en ríos y caños de las regiones de Guainía, Guaviare y Putumayo (Universidad Nacional, 2011).

Pese a que su composición varíe respecto a su yacimiento, medio ambiente, clima y formación, por lo general las arenas negras se componen por varios óxidos dentro de los cuales se encuentra hierro, titanio, magnesio, calcio entre otros, además se encuentran trazas de metales preciosos como oro, plata y platino y formaciones tipo titanato (Desmond & Tsiokos, 2015) (Tao & Glushenkov, 2013) (Raj, 2010) (Mostafa, 2013) (Seth & Jada, 2014).

Dentro de la gran variedad de las formaciones cristalinas de los óxidos de hierro, se encuentran la hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) la cual es un material negro-ferroso, gris e incluso rojo. La hematita presenta una estructura romboédrica a temperatura ambiente, poco ferromagnetismo y propiedades de semiconductor. Por su banda gap (2.2 eV) se presenta como un buen fotocatalizador que se activa bajo radiación solar (Alagiri & Sharifah Bee, 2014).



Figura 4. Cristal de hematita (Desmond & Tsiokos , 2015).

Este mineral podría considerarse como un material catalítico dopado de manera natural con iones Ti^{2+} sobre el Fe_2O_3 , lo que le brinda propiedades fotocatalíticas tanto del TiO_2 y del Fe_2O_3 bajo una longitud de onda en espectro visible (Simpraditpan, Wirunmongkol, Pavasupree, & Pecharapa, 2013). La reducción de esta banda y la coloración negro-hierro que esta presenta, son características que permiten que una longitud de onda en el espectro visible sea absorbida y sea capaz de activar los electrones de la banda de valencia para salto hacia la banda de conducción.

2.3.4 Microencapsulación con aplicación en catalizadores

“La microencapsulación es un proceso en el que las partículas de un material activo se rodean por una cubierta para producir capsulas en el rango de micras a milímetros, conocidas como microcápsula” (Berna, 2009). El propósito de la microencapsulación es controlar el transporte de masa, siendo el polímero de la microcápsula el encargado de controlar la difusión del componente activo (Berna, 2009).

Existen diferentes tipos de microencapsulación con diferentes características, éstas pueden ser clasificadas como microcápsulas del sistema reservorio y microcápsulas en sistema matricial. En el sistema reservorio, se forma una fina capa de cubierta del material encapsulante que rodea completamente el material activo; esta puede estar completamente llena en el centro o puede estar parcialmente vacía creando unas microcápsulas huecas (Figura 5 (a) y Figura 5 (b)) (Berna, 2009) y en el sistema matricial se dispersa el material activo en todo el conjunto de la matriz polimérica.

Existen diferentes formas de distribución. En estructura abierta donde el material activo se encuentra repartido en toda la microcápsula (Figura 5(c)), como una estructura en forma de red (Figura 5(e)) que funciona creando vacíos en donde se busca que se aumente el contacto entre el material activo y el medio reaccionante dentro de la microesfera. El material activo también puede distribuirse en la periferia de la cápsula funcionando como cubierta sellada tanto en esferas llenas (Figura 5(d)), como en huecas (Figura 5 (f)) promoviendo una reacción superficial. Esta distribución hace que las microcápsulas puedan tener forma de esferas o tener una estructura irregular (Figura 5 (g)) (Berna, 2009).

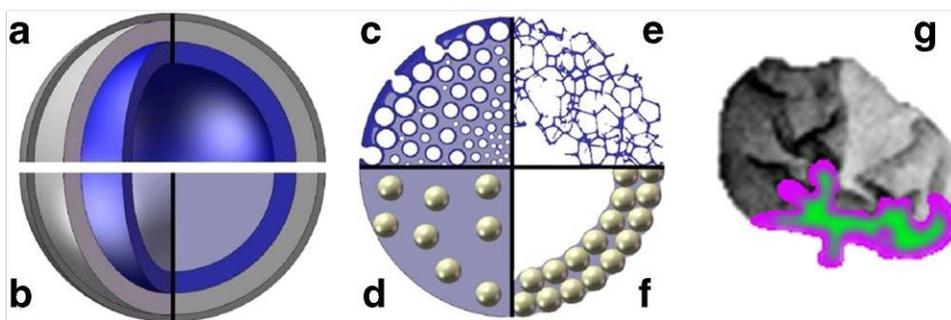


Figura 5. Morfología de las microcápsulas según distribución del material activo. (Vehring, 2008).

La diferencia entre la elaboración de las microcápsulas explicadas anteriormente radica en las características físico-químicas del material activo, la composición de la pared y de la técnica utilizada para la microencapsulación.

Específicamente, cuando el alginato es utilizado como polímero encapsulante, proporciona una compleja red tridimensional que posee la propiedad de inmovilizar distintos materiales y permite regular y aumentar la porosidad del material encapsulado. Debido a su alta transparencia, se convierte en una matriz polimérica potencial para encapsular materiales que sean utilizados en procesos fotocatalíticos puesto que no absorbe la radiación destinada para la excitación del agente fotocatalizador, permitiendo que se aproveche de una mejor manera la energía suministrada. La microencapsulación de los fotocatalizadores bajo un sistema de distribución matricial ha sido una técnica empleada para incrementar la eficiencia del sistema catalítico, así como para brindar una mayor estabilidad del mismo. El diseño de estas estructuras de distribuciones uniformes brinda ventajas tales como mayor área superficial, estabilidad química, térmica y mejora la conducción electrónica (Kai, Guosheng, Cody, Jiali, & Aicheng, 2014). Estas modificaciones estructurales se ven traducidas en reacciones redox más eficientes fotocatalíticamente.

2.4 Objetivos

2.4.1 Objetivo General:

Evaluar la actividad fotocatalítica para la generación de hidrógeno bajo irradiación UV-VIS a partir de microesferas preparadas en arenas negras.

2.4.2 Objetivos específicos:

Desarrollar microesferas basadas en arenas negras como fotocatalizador para la generación de hidrógeno.

Caracterizar la composición, morfología, comportamiento óptico y estructura de las microesferas a partir de arenas negras.

Evaluar la actividad fotocatalítica de las microesferas desarrolladas a partir de arenas negras para la generación de hidrógeno.

2.5 Metodología

2.5.1 Desarrollo de microesferas

El material de estudio para la preparación de microesferas se obtuvo de arenas negras recolectadas en las playas de Santa Marta (Colombia), se realizó un proceso de separación magnética con imanes de 0.023T y 0.16T. Con base en estudios preliminares se determinó que la fracción de separación magnética de mayor actividad fotocatalítica para la generación de hidrógeno, corresponde a la separada por el imán de 0.023T, esta muestra se seleccionó, fue molida con un mortero de ágata y tamizada por malla 53 μm , finalmente fue utilizada como el material base para sintetizar las microesferas.

Para el proceso de microencapsulación, se utilizó una solución de alginato de sodio al 2% (*p/v*) (agente aglutinante) preparada en agua destilada. La Tabla 1 muestra las relaciones alginato:mineral que se probaron con el mineral de estudio.

Tabla 1. Mezclas alginato:mineral para el desarrollo de microesferas.

Relación alginato:mineral
7:3
8:2
9:1

Una vez preparada la mezcla anterior, se reguló la tasa de flujo de extrusión usando una bomba de infusión de una sola jeringa EW 47-900-00, Cole Palmery aplicando una corriente de aire coaxial, posteriormente el material cayó en una solución isotónica de CaCl₂ 0.1M formando así las microesferas. Transcurridos 30 min de intercambio iónico entre las microesferas extruidas y la solución isotónica, las esferas se recolectaron lavaron con agua desionizada, secaron a 60°C durante 30 min y se calcinaron en un horno a 1200 °C por 2 horas (Mateus, Barrias, Ribeiro, Ferraz, & Monteiro, 2008).

2.5.2 Caracterización de microesferas

Se realizó una caracterización composicional, morfológica, óptica y estructural de las microesferas obtenidas de la muestra de mayor resistencia mecánica. La Tabla 2 resume las técnicas de caracterización que fueron utilizadas en las microesferas.

Tabla 2. Caracterización de las microesferas desarrolladas a partir del mineral arena negra.

Característica	Técnica
Composición	Fluorescencia de rayos X.
Morfología	Microscopía electrónica de barrido (SEM/EDX) (Lianjie, Kun, Hongbin, Youguang, & Mo, 2013)
Óptica	Espectrofotometría UV-VIS
Estructura	Espectrofotometría de Infrarrojo FTIR (Mateus, Barrias, Ribeiro, Ferraz, & Monteiro, 2008) (Athapon, Thanakorn, Sorapong, & Wisanu, 2013)

2.5.3 Pruebas fotocatalíticas para la producción de hidrógeno.

Se realizaron las pruebas de actividad fotocatalítica mediante la generación de hidrógeno a partir de soluciones de EDTA bajo irradiación UV-VIS con las microesferas de mayor resistencia mecánica. Un experimento típico consistió en el

uso de un fotorreactor catalítico de vaso de inmersión para ensayos de reducción en modo discontinuo, provisto de radiación artificial UV-VIS suministrada por una lámpara de 70 W. Se utilizaron soluciones 0.1 mM EDTA como agente de sacrificio, la solución fue burbujeada durante 30 minutos con N_2 , a un pH de 2.0 y a temperatura ambiente ($25^\circ C$) controlada por baño termostataado, la concentración de hidrógeno se determinó con un detector de hidrógeno TETRA CRWCON (0-2000 ppm) cada 15 minutos durante 3 horas (ver Figura 6).



Figura 6. Montaje experimental evaluación fotocatalítica de hidrógeno.

2.6 Resultados y análisis

2.6.1 Desarrollo de microesferas

El material (arena negra) fue molido y tamizado por malla 53 μm . La reducción del tamaño de partícula se observa en la Figura 7.

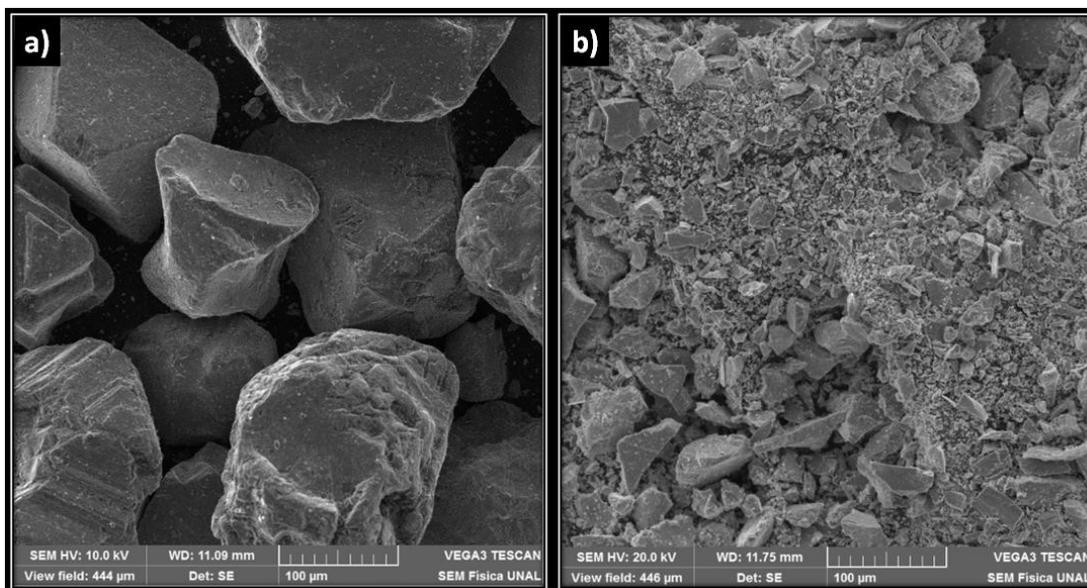


Figura 7. SEM arena negra 500x a) material de partida b) material de partida molido y tamizado.

La Figura 7 (a) muestra el tamaño típico de un grano de material de partida (MP) con una medida $> 100 \mu\text{m}$ de ancho y de alto, puede observarse una morfología irregular con superficies lisas de baja porosidad. La Figura 7 (b) muestra la reducción de tamaño debida al proceso de molienda (MMT), se observa que el tamaño de partícula $< 50 \mu\text{m}$ de ancho, sin embargo se ve en su estructura la misma superficie lisa y una distribución heterogénea e irregular del material.

Las Figura 8(a-c), muestran el aspecto de las microesferas preparadas mediante extrusión luego de haber retirado el exceso de CaCl_2 con agua destilada y desionizada, para las relaciones alginato:mineral, 9:1, 8:2 y 7:3, respectivamente, las microesferas preparadas son del tipo matricial y la imagen que describe las

estructuras obtenidas para todas las relaciones está indicada en la Figura 5 (c). En primera instancia no se aprecian diferencias significativas que permitan diferenciarlas.

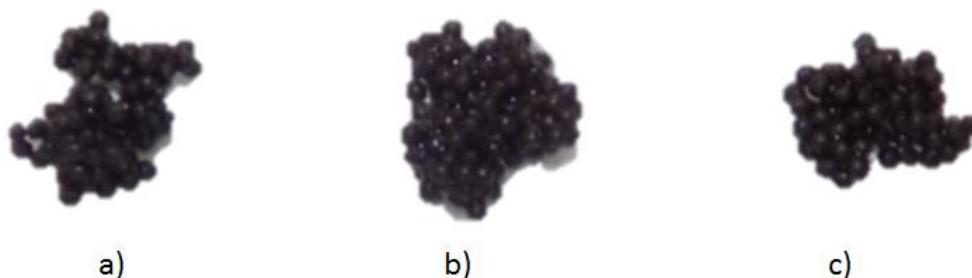


Figura 8. Microesferas extruidas y lavadas basadas en el mineral arena negra relación alginato:mineral a) 9:1 b) 8:2 c) 7:3.

La Figura 9 muestra el aspecto general de las microesferas luego del proceso de calcinación al que fueron sometidas (1200°C), con esta temperatura se buscó promover una difusión atómica del mineral, este presentaba un comportamiento magnético lo que generaba la formación de clústeres, sin embargo este comportamiento desapareció luego del proceso de calcinación.

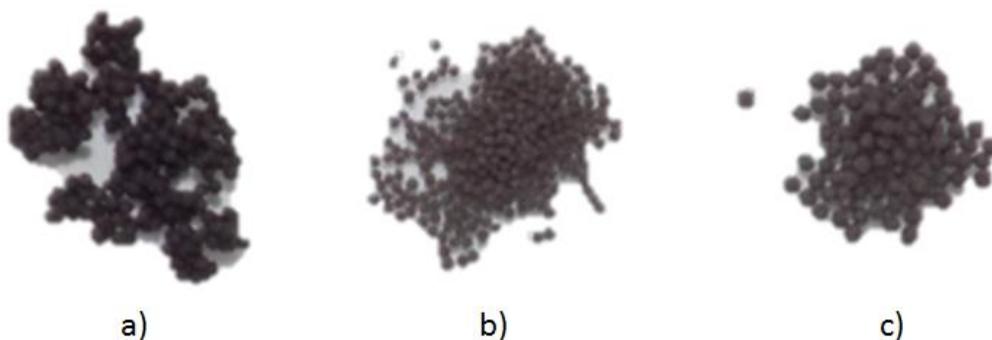


Figura 9. Microesferas calcinadas basadas en el mineral arena negra relación alginato:mineral. a) 9:1 b) 8:2 c) 7:3.

En la Figura 9 pueden observarse diferencias significativas como el tamaño de partícula $9:1 > 7:3 > 8:2$ (relación alginato:mineral) y un cambio de color. La resistencia mecánica de las microesferas probadas en primera medida al tacto indicó una mayor resistencia para las microesferas de relación 7:3. Se realizaron ensayos preliminares para escoger el material de trabajo para el presente estudio, el criterio de discriminación determinante para escoger el material fue la resistencia mecánica (conservación total de su estructura durante un ensayo fotocatalítico por un tiempo mínimo de 3 horas).

Tabla 3. Resultados de la prueba de resistencia mecánica de microesferas.

Relación alginato:mineral	Tiempo de conservación de estructura (min)
7:3	>180
8:2	15
9:1	20

Como puede verse en la Tabla 3 alginato:mineral 7:3 (Figura 9 (c)) (ME) son las únicas que cumplen con el tiempo de conservación de estructura, por esta razón fueron seleccionadas como material de trabajo.

Se atribuye la baja resistencia mecánica de las microesferas a una mayor relación alginato:mineral puesto que a falta de material metálico no permite una interacción entre las partículas que lo conforman (impide una adecuada difusión atómica que asegure la unión).

2.6.2 Caracterización de microesferas

La determinación cuantitativa de la composición química de las ME fue determinada mediante fluorescencia de rayos X (XRF) (MagixPro PW-2440 Philips). En la Figura 10 se presentan las relaciones másicas de sus componentes. No se incluyeron los compuestos con porcentaje < 0.5% (MnO, P₂O₅, MgO, Zn, V, entre otros). El reporte del análisis cuantitativo se muestra en el Anexo 1.

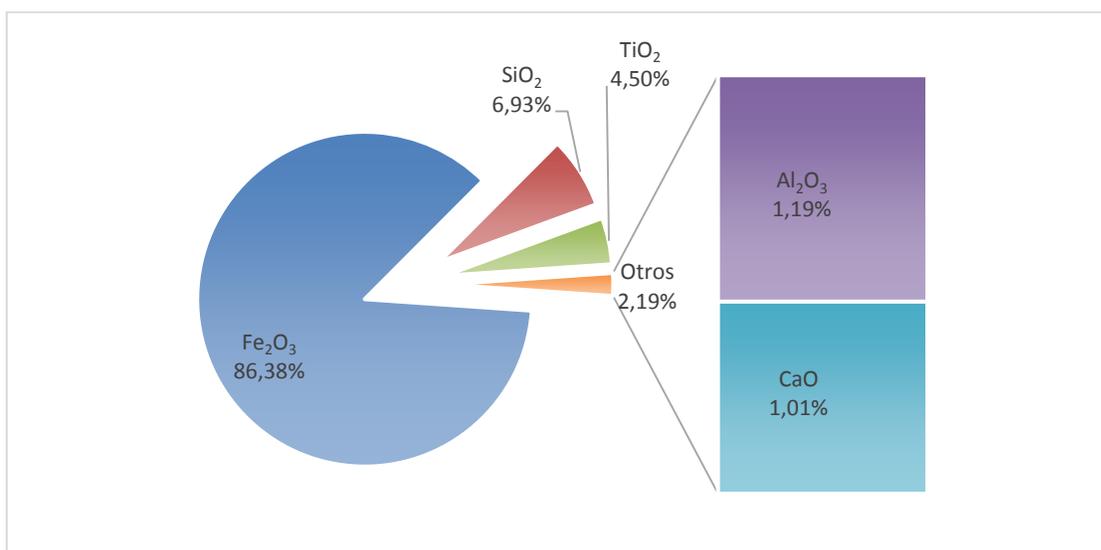


Figura 10. Resultados caracterización composicional de ME (XRF).

Con base en el análisis cuantitativo, más del 97% de ME está compuesta por los óxidos de hierro, sílice, titanio y aluminio, de los cuales el óxido de hierro (III) es el componente mayoritario (86.38%). La presencia de óxido de titanio (IV) (4.50%) y de óxido de hierro (III) (86.38%) indica que el material cuenta con agentes fotocatalíticamente activos. Los óxido de aluminio (III) (1.19%) y silicio (I) (6.8%) son utilizados como soportes catalíticos gracias a su alta área superficial (entre 225 a 328 m²/g) (Alihosseinzadeh, Nematollahi, & Rezaei, 2015) y (179 a 592 m²/g) (Hilonga, y otros, 2012) respectivamente. Los elementos vanadio (0.171%) y zirconio (0.172%) que se utilizan regularmente en el campo de la fotocatalisis como agentes dopantes también pueden encontrarse dentro de la composición química del material,

de esta manera se confirma la idea de que esta arena negra puede considerarse como un material “dopado” naturalmente.

El análisis morfológico se realizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) (VEGA3 SB-easyProbe TESCAN). En la Figura 11 pueden observarse las estructuras de MP, MMT y ME con un aumento de 6700x.

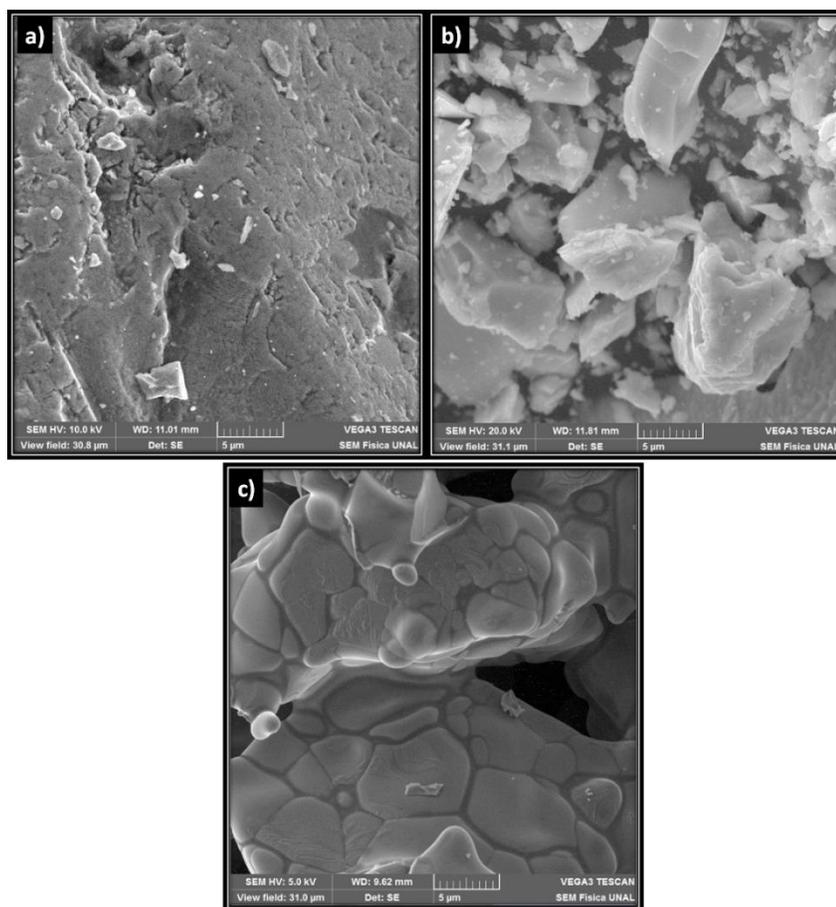


Figura 11. Comparación de microscopía electrónica de barrido (SEM) a 6700x a) MP b) MMT c) ME.

La porosidad de MP es casi nula pese a que las estructuras presentes muestran pequeñas líneas similares a canales sin embargo, la mayor parte de la partícula es lisa y no presenta grandes cavidades o poros (Figura 11 (a)), un comportamiento similar se observa en MMT, a pesar de que es visible un cambio de tamaño de partícula no

pueden apreciarse estructuras sobre las partículas que favorezcan una mayor área superficial con respecto a la presentada por MP (Figura 11 (b)). El material dispuesto en forma de microesferas ME (Figura 11 (c)) presenta estructuras acanaladas sobre su superficie, además de mostrar la unión de las partículas, pueden observarse pequeñas protuberancias que indican una unión debida al proceso de calcinación. La superposición de las partículas indica la formación de cavidades dentro de las microesferas. Finalmente las uniones presentes en el material y su resistencia mecánica confirmaron que se realizó un proceso de sinterización.

En la Figura 12 se observan completas las estructuras obtenidas mediante la técnica de microencapsulación.

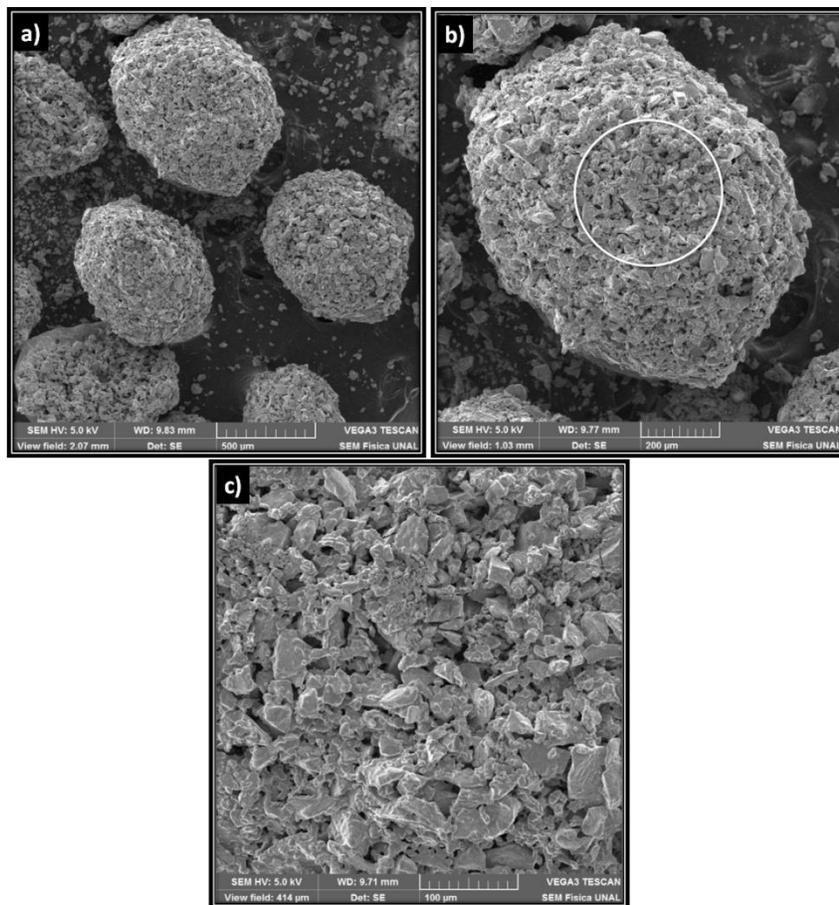


Figura 12. Microscopía electrónica de barrido a) 100x b) 200x c) 500x.

En la Figura 12 (a), (b) puede apreciarse la morfología de las ME la cual no es completamente esférica, el análisis de circularidad indica un factor de 74,22% con una desviación estándar de 9,5% (Anexo 4), esta distribución se asocia a la forma irregular que presenta el mineral de partida además, puede encontrarse una estructura porosa y acanalada lo cual promueve una mayor áreas superficial con respecto al material original Figura 11 (c) Figura 12 (c). Se observan formas irregulares de las partículas de MMT, por esta razón la distribución de tamaño de ME no es completamente uniforme como puede verse en la Figura 12(a).

El análisis de distribución de tamaño de radio de microesferas, circularidad y de área vacía se realizó mediante el software de análisis de imágenes ImageJ y el software de análisis estadístico STATGRAPHICS Centurion XVI.II. (Figura 13y Figura 14)

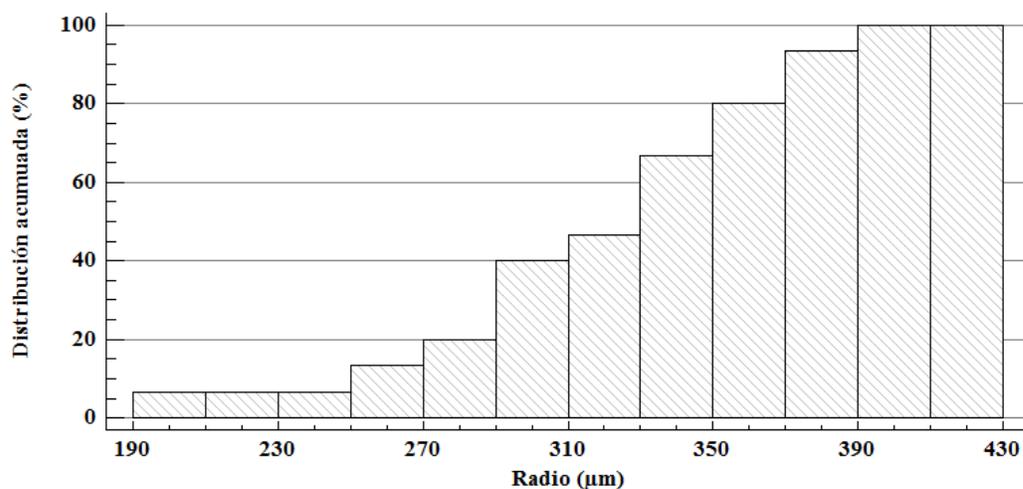


Figura 13. Histograma acumulado de distribución de radio de ME.

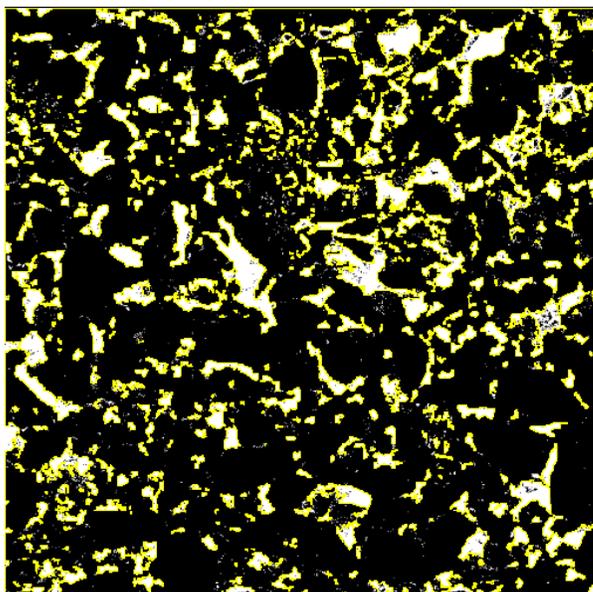


Figura 14. Distribución de área vacía en ME, área vacía (área de color amarillo) y el área llena (área de color negro).

Debido a la heterogeneidad de MMT y al proceso de calcinación el tamaño de radio de las microesferas es variable ($190 \mu m \leq \text{radio ME} \leq 430 \mu m$) (Figura 13). Se determinó que el tamaño de radio medio es de $322.99 \mu m$ con una desviación estándar de $49.93 \mu m$ (Anexo 3). La Figura 14 representa una relación entre el área vacía (área de color amarillo) y el área llena (área de color negro) dentro de ME. Se determinó un aumento de área superficial vacía puesto que ME cuenta con un 16% de área superficial vacía $\left(\frac{\text{área vacía}}{\text{área total}}\right)$ (Anexo 5), en comparación con el área superficial vacía de MP $< 1.5 \%$.

El análisis composicional por dispersión de rayos X (EDX) fue tomado en el área resaltada de la Figura 12 (b)

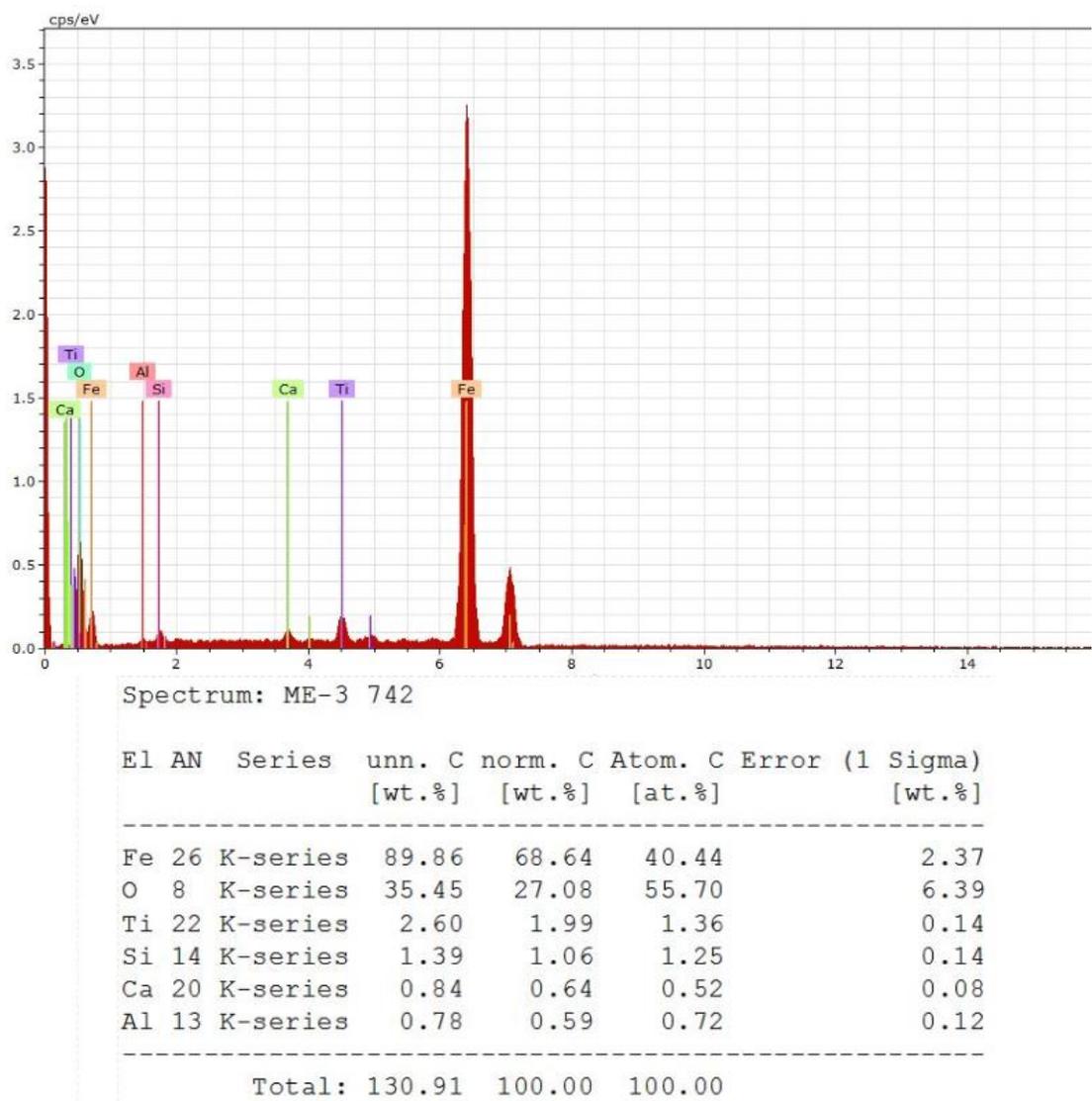


Figura 15. Resultados composición elemental EDX para ME.

El elemento presente en mayor proporción en ME es el hierro (68.64%) seguido por el oxígeno (27.08%) este resultado es acorde al presentado en el análisis por difracción de rayos x (XRF) el cual indica que le componente mayoritario es óxido de hierro (III) y que se encuentran presentes óxidos de silicio (I), titanio (IV), aluminio (III). Las composiciones reportadas por las pruebas EDX y XRF difieren cuantitativamente debido a la heterogeneidad de la muestra y la irregularidad de las partículas que la constituyen además, la medición EDX al ser una técnica no

destruccion de medicion superficial, puede omitir elementos presentes debido a superposiciones o aglomeraciones entre las partículas del sistema. La metodología de separación del material con imanes favorece la concentración de óxidos de hierro en la muestra debido a que la fracción escogida presentaba un comportamiento magnético. La ausencia de carbonos demuestra que el proceso de calcinación eliminó cualquier traza de alginato de sodio presente en las ME puesto que el punto de ignición del alginato es de 200°C (FMC BioPolymer, 2006).

Mediante determinación de espectros de absorción UV-Vis se caracterizó ópticamente ME (UV-2600 Shimadzu) con el accesorio esfera de integración utilizando BaSO_4 como referencia. La Figura 16 representa la transformación de Kubelka-Munk para la reflectancia del espectro óptico de ME. Esta transformación es una relación lineal para el espectro de intensidad relativo a la concentración de la muestra y permite disminuir las atenuaciones erráticas procedentes de características del tipo de muestra como reflexión difusiva y la falta de uniformidad de la muestra (Pecho, y otros, 2015).

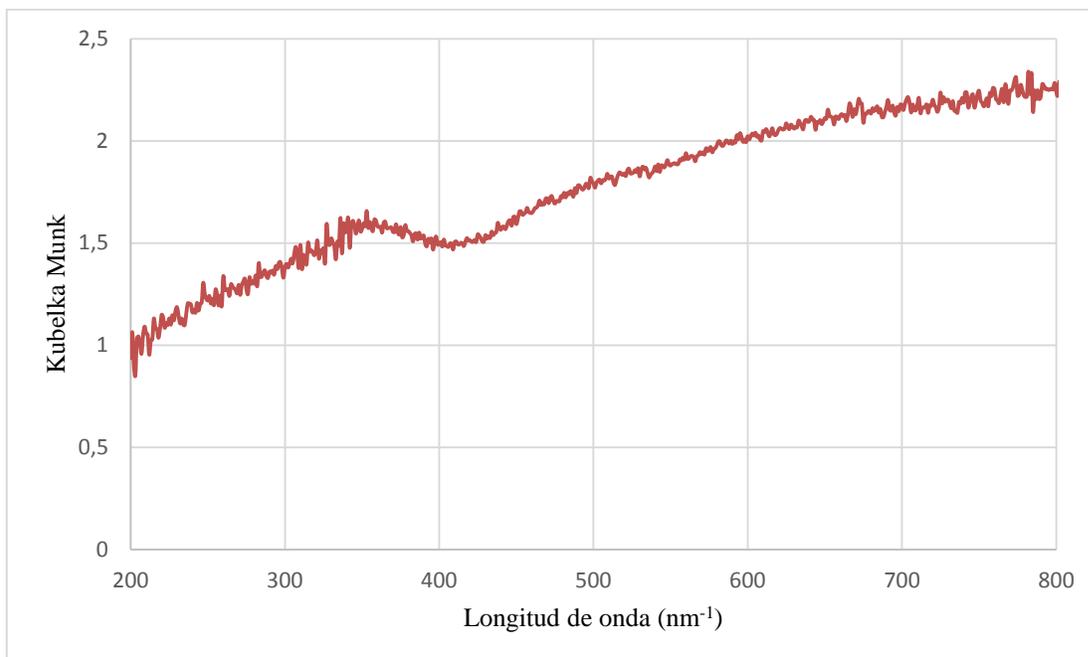


Figura 16. Transformación Kubelka-Munk del espectro de absorción óptica de ME.

Los espectros de absorción del TiO_2 y de Fe_2O_3 (componentes que constituyen el 90% de la composición de las ME) corresponden a longitudes de onda inferiores a los 385 nm^{-1} (Ran Park & Kwang, 2005) y los 568 nm^{-1} (Al-Kuhaili, Saleem, & Durrani, 2012) respectivamente, los cuales tienen la característica de presentar actividad fotocatalítica. Como se observa el rango de absorción de la muestra crece proporcionalmente con la longitud de onda, este comportamiento se asocia a la absorción presentada por los óxidos de sílice y de aluminio los cuales presentan un amplio espectro de absorción creciente en todo el rango visible (Xiliang, y otros, 2008) (Hu & Yao, 2014).

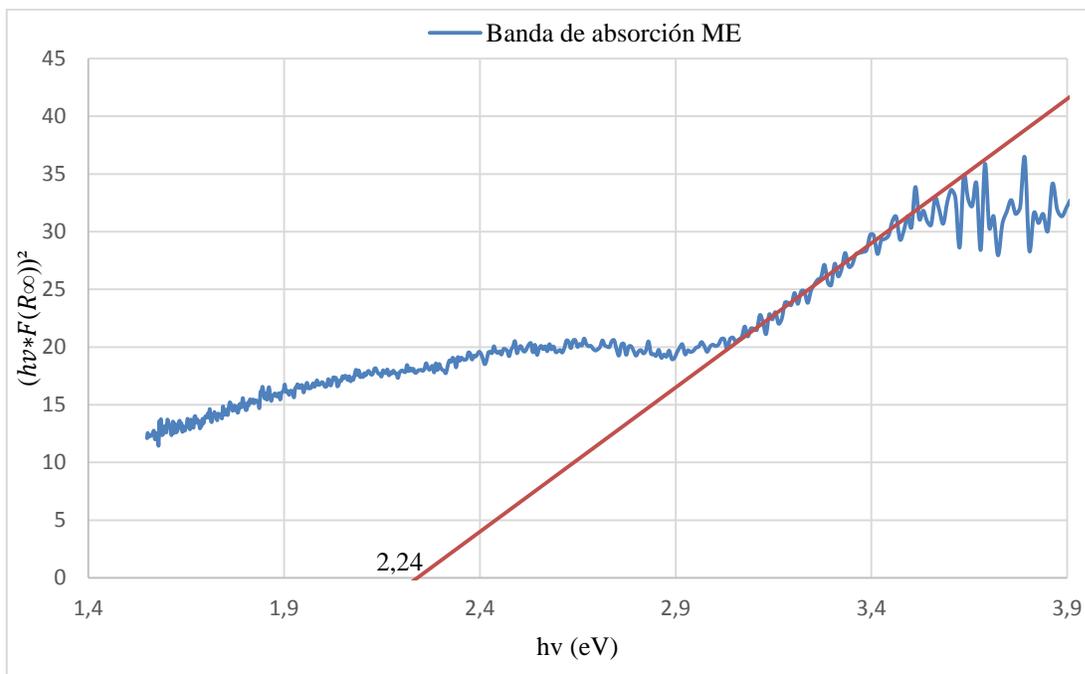


Figura 17. Graficación de Tauc determinación de la banda gap de ME.

En la Figura 17 se muestra el gráfico de Tauc ($n=1/2$) correspondiente a una transición directa permitida (Saleem, Durrani, Saheb, Al-Kuhaili, & Bakhtiari, 2014). La extrapolación de la línea tangente al punto de inflexión (línea de absorción) con $h\nu$ (2,24 eV), da como resultado una longitud de onda de absorción de 553 nm^{-1} . El ancho de banda directo para Fe_2O_3 y TiO_2 es de (1,95-2,35) (Al-Kuhaili, Saleem, & Durrani, 2012) y (3,58-3,79) (Faycal, y otros, 2015) (Nair, y otros, 2011) respectivamente. El valor determinado está asociado a estos dos óxidos.

La caracterización estructural de las ME se determinó mediante espectroscopía FTIR (FT-IR 8400S, Shimadzu) utilizando KBr como referencia. En el espectro de absorción de $400\text{-}600 \text{ cm}^{-1}$ se muestran las bandas características para algunos compuestos presentes en el mineral (Figura 18).

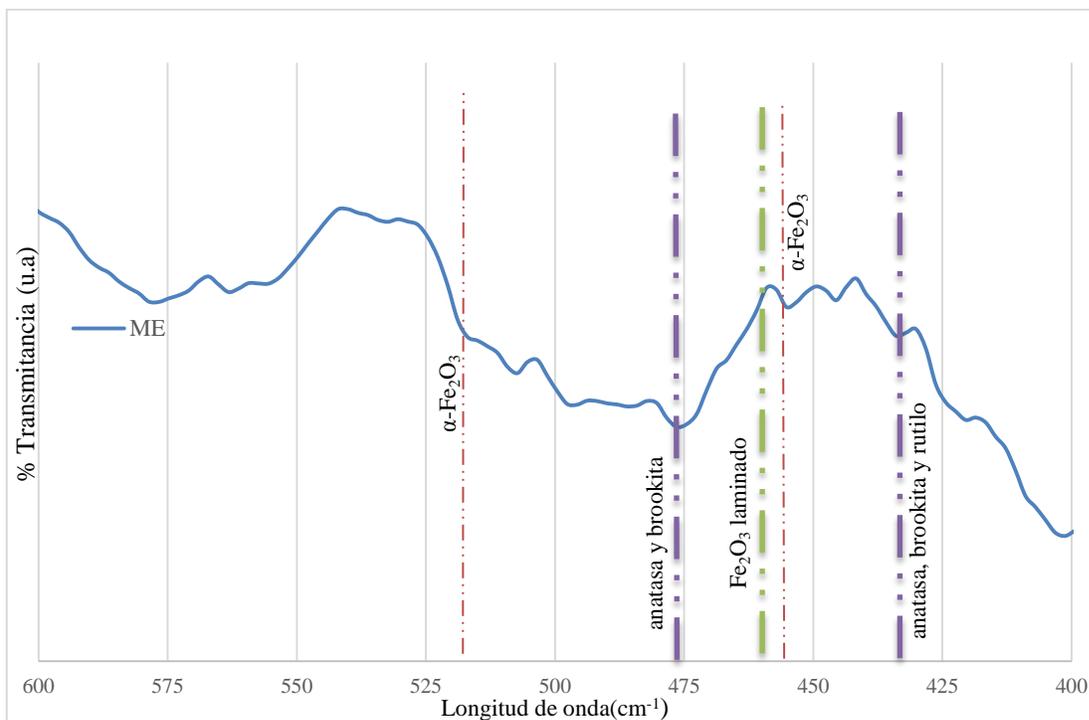


Figura 18. Caracterización estructural de las microesferas por FTIR desde 400-600 cm^{-1} .

El cambio del comportamiento magnético de ME indicó una transformación en la naturaleza del material, estudios reportan que la γ - Fe_2O_3 (mineral magnético) tiene un cambio de fase cristalina a α - Fe_2O_3 (mineral no magnético) con temperaturas de calcinación mayores a los $700^\circ C$ por tiempos superiores a una hora (Gnanaprakash, Ayyappan, Jayakumar, Philip, & Raj, 2006).

En la Figura 18 se muestra el espectro FTIR de las ME. Las ME mostraron las bandas características para hematita (α - Fe_2O_3) en los 456 y 516 cm^{-1} (Alagiri & Sharifah Bee, 2014) (líneas dobles punteadas rojas) de igual manera el pico reportado a 460 cm^{-1} (línea punteada verde) se asocia a estructuras laminadas de Fe_2O_3 (Stjepko Krehula, 2007) (estas se deben a que las microesferas fueron molidas previamente para realizar la medición del espectro infrarrojo), lo cual es congruente con las formas encontradas mediante el análisis SEM (Figura 12) donde se encuentran figuras de forma plana e irregular. El pico presente en 476 cm^{-1} (línea

punteada morada) es de gran interés debido a que es característico de las fases *brookita*, *anatasa*, y *rutilo* (Fases cristalinas del TiO_2), además el pico en 425 cm^{-1} (línea punteada morada) se encuentra presente de igual manera en las estructuras *anatasa* y *rutilo* (Navío & Colón, 1999).

La presencia de una banda de absorción ancha acotada entre las longitudes de 450 a 650 cm^{-1} corresponde a vibraciones características de los enlaces Ti-O-Ti , sin embargo esta tiende a cambiar formando picos al aumentar la concentración de óxidos de hierro en su estructura (Navío & Colón, 1999) (A & Torres, 2014).

En la Figura 19 se muestra el espectro FTIR $400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$.

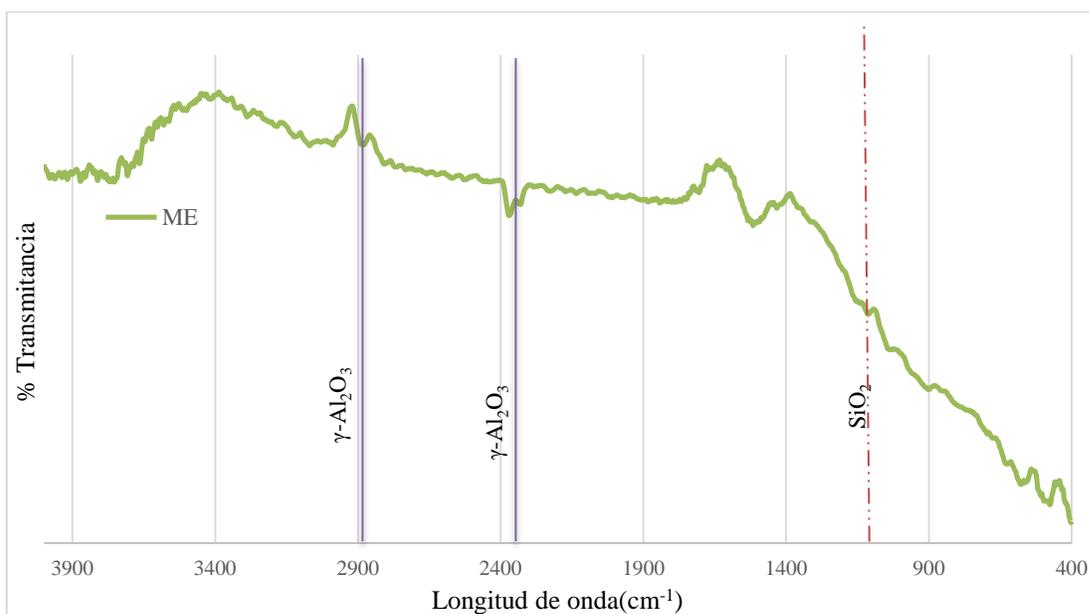


Figura 19. Caracterización estructural de las microsferas por FTIR desde $400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$.

En la Figura 19 pueden encontrarse los resultados de la caracterización estructural por la técnica FTIR entre el rango de $400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$, el pico reportado en 1061 cm^{-1} (línea punteada roja) es característico de los óxidos de silicio presentes en la muestra (Stacchiola, y otros, 2006). Además los picos dobles presentes entre $2300\text{-}2400 \text{ cm}^{-1}$

y 2800-3000 cm^{-1} (línea continua morada) son característicos de la γ -alúmina (Teimouri, Ghorbanian, & Moatari, 2014) (Hosseini, Niaei, & Salari, 2011).

2.6.3 Ensayos fotocatalíticos de producción de hidrógeno

La actividad fotocatalítica de las microesferas preparadas a partir de mineral arena negra se muestra en la Figura 20. Mediante ensayos fotocatalíticos se determinó la tasa de producción de hidrógeno $\left(\frac{\mu\text{mol}}{\text{h}\cdot\text{g}_{\text{cat.}}}\right)$ para tres diferentes concentraciones (p/v) de ME (0.01%, 0.05% y 0.1%).

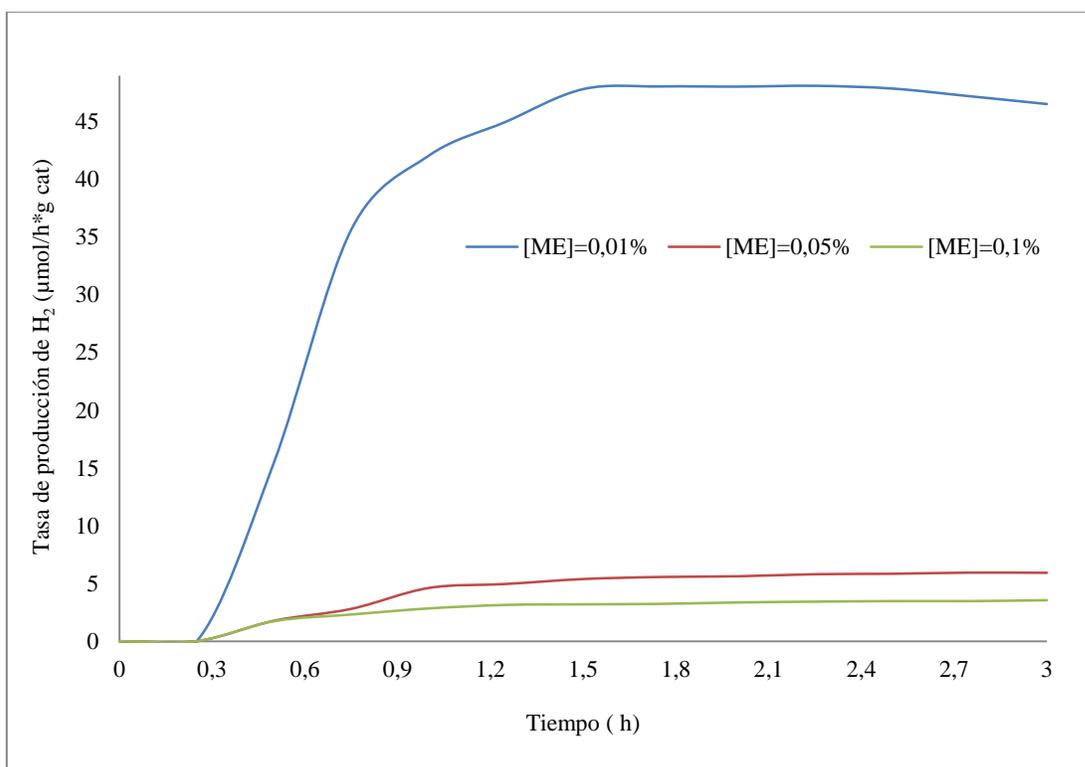


Figura 20. Tasa de producción de H₂ para diferentes concentraciones de catalizador.

Como se observa en la Figura 20, la mayor tasa de producción se presentó en el ensayo con concentración de 0.01% seguida por las concentraciones 0.05% y 0.1% respectivamente. Este resultado indica que para este experimento existe una relación

inversa entre la tasa producción de hidrógeno y la concentración de catalizador, este fenómeno se asocia al eclipsamiento que ocurre entre una microesfera y otra.

Estudios con microencapsulación de fotocatalizadores en condiciones de iluminación y concentraciones similares basados en TiO_2 , indican una producción de hidrógeno desde los 1.5 - 2 μmol durante la primera hora de producción y valores entre los 5 -12 μmol para la tercera hora de producción (Yan, Wu, Jarvis, Wen, & Chen, 2014), si se compara con los resultados obtenidos de ME de 0.57-1.05 μmol para la primera hora y 2.22-3.48 μmol para la tercera hora, es evidente que el TiO_2 presenta una velocidad de producción $\left(\frac{\mu\text{mol}}{\text{h}}\right)$ mayor que la de ME sin embargo cabe resaltar que MP es una arena negra recogida de las playas de Santa Marta (Colombia) la cual no representa un valor comercial por lo cual cuenta con una mayor facilidad para su implementación.

Durante el experimento no se presentaron clústeres magnéticos, esto gracias a que el material inicial se compone de maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (el cual presentaba magnetismo), y este cambió su fase cristalina a 700°C a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Además gracias a un proceso de sinterización con una temperatura de 1200 °C todo el material procedente de la microencapsulación fue calcinado evitando que este afecte el proceso de reacción fotocatalítica.

A pesar de que el espectro de absorción representado por la Figura 16 indica una absorción proporcional al aumento de la longitud de onda, este resultado no fue apreciable durante el experimento fotocatalítico, este comportamiento se le atribuye a que cerca del 10% de la muestra se encuentra conformada por óxidos de aluminio($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) y sodio entre otros, los cuales presentan absorción en el espectro visible pero no contribuyen al proceso de fotocátalisis (Xiliang, y otros, 2008) (Hu & Yao, 2014). La tasa de producción de hidrógeno es promovida por la irradiación de luz visible y UV proporcionada por la lámpara utilizada (ver espectro de emisión de la lámpara en el Anexo 6), este comportamiento se asocia a la capacidad de absorción de los

compuestos presentes, los cuales se asemejan a la absorción del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Ensayos previos indicaron que su producción solo bajo luz visible es escasa y por lo tanto es necesaria la irradiación con luz UV, este resultado es acorde con los resultados de absorción óptica puesto que se trata de un fotocatalizador con una banda gap directa permitida de 2.24 eV correspondientes a una longitud de onda de absorción inferior a 553 nm^{-1} .

2.7 Conclusiones.

El mineral de partida es un geofotocatalizador económico con potencial para la producción de hidrógeno en cuya estructura existen elementos que son tradicionalmente utilizados como dopantes.

Una mayor relación mineral:alginato favorece la resistencia mecánica de las ME puesto que mejora la difusión atómica entre las partículas que la conforman. El tamaño de partícula de ME después del proceso de calcinación fue inferior a $53 \mu\text{m}$.

Las ME presentaron un área vacía de 16% en comparación con el 1,5% de MT. Además su radio promedio es de $322.99 \mu\text{m}$ y una circularidad de 74.22%.

La temperatura de calcinación utilizada en el proceso de microencapsulación ocasiona una sinterización del material lo cual aumenta su resistencia mecánica, forma una estructura acanalada que aumenta el área superficial favoreciendo el número de sitios activos y hace que se descomponga el alginato de sodio lo cual en conjunto con la heterogeneidad del material impiden una formación totalmente esférica de ME.

Pese al comportamiento de absorción proporcional al crecimiento de longitud de onda, solo el rango inferior a los 553 nm^{-1} presenta absorción fotocatalítica debido a su gap directo permitido de 2.24 eV que se asocia a la presencia de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (86.38%) y TiO_2 (4.50%). Las respuestas a longitudes de onda mayores a 553 nm^{-1} se deben a

que en la estructura de ME se encuentran presentes óxidos de aluminio (1.19%) y de silicio (6.8%) que absorben en este rango. Los resultados de las pruebas EDX y XRF son similares y los cambios entre sus valores porcentuales se deben a la naturaleza heterogénea de MP.

A pesar de que el componente mayoritario de ME es hematita y este presenta gaps directo e indirecto permitido, ME solo presenta una banda de energía prohibida de transición directa permitida.

La temperatura de calcinación modifica la fase cristalina de la maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (presente en el material de partida) por hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) lo cual disminuye su fuerza magnética, esto impide la formación de clústeres durante los ensayos fotocatalíticos.

La concentración de ME tiene una relación inversa con la producción fotocatalítica de hidrógeno debido a que al disminuir la concentración de ME el fenómeno de eclipsamiento se reduce favoreciendo el disposición de la luz entre las esferas.

La concentración de ME con mayor actividad fotocatalítica es 0.01% (p/v). El tiempo de máxima tasa de producción de hidrógeno se presentó a las 1.5, 0.9 y 0.6 horas de reacción para las concentraciones 0.01, 0.05 y 0.1% (p/v) respectivamente.

2.8 Recomendaciones

Complementar las técnicas analíticas utilizadas permitiría caracterizar con mejor precisión el comportamiento del fotocatalizador.

Determinar las técnicas de molienda que permitan una mayor uniformidad al disminuir el tamaño de partícula del mineral ME.

Realizar estudios de transferencia de materia e hidrodinámica determinando la relación que existe entre el tamaño de las microesferas, el régimen de flujo y la producción fotocatalítica de hidrógeno.

2.9 Bibliografía

- A, J, & Torres, L. (2014). Effect of calcination temperature on the textural and structural properties of Fe(III)-TiO₂. *Facultad de ciencias básicas*, 186-195.
- Alagiri, M, & Sharifah Bee, A. H. (2014). Synthesis, characterization and photocatalytic application of α -Fe₂O₃ microflower. *Materials Letters*, 329-332.
- Albella, J. M, & Martínez-Duart, J. M. (2010). *Fundamentos de electrónica física y microelectónica*. Madrid: Adison Wesley/ Universidad autónoma de Madrid.
- Alihosseinzadeh, A, Nematollahi, B., & Rezaei, M. (2015). CO methanation over Ni catalysts supported on high surface area mesoporous nanocrystalline γ -Al₂O₃ for CO removal in H₂-rich stream. *International Journal of Hydrogen Energy*, 1809–1819.
- Al-Kuhaili, M, Saleem, M., & Durrani, S. (2012). *Journal of Alloys and Compounds*, 178-182.
- Amouyal, E. (2005). Photochemical production of hydrogen and oxygen from water: a review and state of art. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 249-276.
- Ashokkumar, M. (2000). An overview on semiconductor particulate system for photoconduction of hydrogen. *Hydrogen Energy*, 427-438.
- Athapon, S, Thanakorn, W., Sorapong, P., & Wisanu, P. (2013). Effect of calcination temperature on structural and photocatalyst properties of nanofibers prepared from low-cost natural ilmenite mineral by simple hydrothermal method. *Mater.Res.Bull.*, 3211-3217.
- Berna, M. L. (2009). *Obtención de microencapsulados funcionales de zumo de opuntia stricta mediante secado por atomización*. Universidad politécnica de Cartagena.
- Colmenares, J, Aramendía, M., Marinas, A., Marinas, J., & Urbano, F. (2006). Synthesis, characterization and photocatalytic activity of different metal-doped titania systems. *Applied Catalysis A: Genera*, 120-127.

- Desmond, F., & Tsiokos, D. S. (2015). Microplaty hematite ore in the Yilgarn Province of Western Australia: The geology and genesis of the Wiluna West iron ore deposits. *Ore geology*, 309-333.
- Faycal, A. M., Ismail, A. A., Al-Sayari, S., Bahnemann, D., Afanasev, D., & Emeline, A. (2015). Mesoporous TiO₂ nanocrystals as efficient photocatalysts: Impact of calcination temperature and phase transformation on photocatalytic performance. *Chemical Engineering Journal*, 417-424.
- FMC BioPolymer. (2006, 08 09). *MATERIAL SAFETY SHEET DATA*. Retrieved from <http://msdsviewer.fmc.com/private/document.aspx?prd=2250200-B~~PDF~~MTR~~BPNA~~EN~~1/1/0001%2012:00:00%20AM~~PROTANAL%C2%AE%20LF%20120%20LS%20SODIUM%20ALGINATE~~>
- Ganesh, I., Kumar, P. P., Gupta, A. K., Sekhar, P. S., Radha, K., Padmanabham, G., & Sundararajan, G. (2012). Preparation and characterization of Fe-doped TiO₂ powders for solar light response and photocatalytic applications. *Processing and Application of Ceramics*, 21-36.
- Gazsi, A., Schubert, G., Bánsági, T., & Solymosi, F. (2013). Photocatalytic decompositions of methanol and ethanol on Au supported by pure or N-doped TiO₂. *J.Photochem.Photobiol.A*, 45-55.
- Gnanaprakash, G., Ayyappan, S., Jayakumar, T., Philip, J., & Raj, B. (2006). Magnetic nanoparticles with enhanced γ -Fe₂O₃ to α -Fe₂O phase transition temperature. *Nanotechnology*, 5851-5857.
- Hilonga, A., Kim, J.-K., Sarawade, P. B., Quang, D. V., Shao, G. N., Elineema, G., & Kim, H. T. (2012). BET study of silver-doped silica based on an inexpensive method. *Materials Letters*, 168-170.
- Hosseini, S. A., Niaei, A., & Salari, D. (2011). Production of γ -Al₂O₃ from Kaolin. *Open Journal of Physical Chemistry*, 23-27.
- Hu, B., & Yao, M. (2014). Optical properties of amorphous Al₂O₃ thin films prepared by a sol-gel process. *CERAMICS*, 14133-14139.

- Huabing , Y., Tianyou , P., Dingning , K., & Dai , K. (2008). Photocatalytic H₂ production from methanol aqueous solution over titania nanoparticles with mesostructures. *International Journal of Hydrogen Energy*, 672-678.
- J.C, C., M.A, A., Marinas A, M. J., & Urbano, F. (2006). Synthesis, characterization and photocatalytic activity of different metal-doped titania systems. *Applied Catalysis A: Genera*, 120-127.
- Jeffrey , L. M., Wan, R. W., & Mohammad, K. (2010). An overview of photocells and photoreactors for photoelectrochemical water splitting. *International Journal of Hydrogen Energy*, 5233-5244.
- Jiang, i., Luo, Y., Zhang, F., Guo, L., & Ni, L. (2013). Equilibrium and kinetic studies of C.I. Basic Blue 41 adsorption onto N, F-codoped flower-like TiO₂ microspheres. *Applied Surface Science*, 448-456.
- Jiaxiu, G. (2013). Study of Pt–Rh/CeO₂–ZrO₂–MxOy (M = Y, La)/Al₂O₃ three-way catalysts. *Applied Surface Science*, 527-535.
- Kai, Y., Guosheng, W., Cody, J., Jiali, W., & Aicheng, C. (2014). Facile synthesis of porous microspheres composed of TiO₂ nanorods with high photocatalytic activity for hydrogen production. *Applied Catalysis B: Environmental*, , 148–149.
- Kwak, B. S. (2009). Enhanced hydrogen production from methanol/water photo-splitting in TiO₂ including Pd component. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 1047-1053.
- Lasa, H., Serrano, B., & Salaices, M. (2005). *Photocatalytic reaction engineering*. New York: Springer.
- Lianjie, Z., Kun, L., Hongbin, L., Youguang, S., & Mo, Q. (2013). Solvothermal synthesis of mesoporous TiO₂ microspheres and their excellent photocatalytic performance under simulated sunlight irradiation. *Solid State Sciences*, 8-14.
- Litter, M. I. (1999, Noviembre). Heterogeneous photocatalysis: Transition metal ions in photocatalytic systems. *Applied Catalysis B: Environmental*, 23, 89-114.

- Margneau, R. M., Blebea-Apostu, A. M., Celarel, A., & Gomoiu, C. M. (2014). Radiometric, SEM and XRD investigation of the Chituc black sands, southern Danube Delta, Romania. *Journal of environmental radioactivity*, 72-79.
- Mateus, A., Barrias, C. C., Ribeiro, C., Ferraz, M. P., & Monteiro, F. J. (2008). Comparative study of nanohydroxyapatite microspheres for medical applications. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 483-493.
- Molinari, R., Marino, T., & Argurio, P. (2014). Photocatalytic membrane reactors for hydrogen production from water. *international journal of hydrogen energy*, 7247-7261.
- Mostafa, N. Y. (2013, Julio). Hydrolysis of $TiOCl_2$ leached and purified from low-grade ilmenite mineral. *Hydrometallurgy*, 139, 88-94.
- Naeemullah, Murtanza, G., & Khenata, R. (2014). Shift of band gap from indirect to direct and optical response of CaO by doping S, Se, Te. *Computational Materials Science*, 43-49.
- Nair, P. B., Justinivictor, V., Daniel, G. P., Joy, K., Ramakrishnan, V., & Thomas, P. (2011). Effect of RF power and sputtering pressure on the structural and optical properties of TiO_2 thin films prepared by RF magnetron sputtering. *Applied Surface Science*, 10869– 10875.
- Navío, J. A., & Colón, G. (1999). Iron-doped titania semiconductor powders prepared by a sol-gel. *APPLIED CATALYSIS*, 111-120.
- Niishiro, R., Tanaka, S., & Kudo, A. (2014). Hydrothermal-synthesized $SrTiO_3$ photocatalyst codoped with rhodium and antimony with visible-light response for sacrificial H_2 and O_2 evolution and application to overall water splitting. *Applied catalyst*, 187-196.
- Pecho, O. E., Ghinea, R., Ionescu, A. M., Cardona, J. C., Bona, A. D., & Pérez, M. d. (2015). Optical behavior of dental zirconia and dentin analyzed by Kubelka–Munk theory. *Dental Materials*, 60-67. Retrieved from [www.piketech.com: http://www.piketech.com/files/pdfs/DiffuseAN611.pdf](http://www.piketech.com/files/pdfs/DiffuseAN611.pdf)

- Qingping Wu, C.-C. Y. (2014). A dopant-mediated recombination mechanism in Fe-doped TiO₂ nanoparticles for the photocatalytic decomposition of nitric oxide. *Catalysis Today*, 96-101.
- Quispe, L., Luis, L., Texeira, V., & Cabrera, S. (2010). Nuevos óxidos de titanio dopados (Yb, Nd, La y Li) para la reducción fotocatalítica de cromo hexavalente. *Bol. Quim*, 27, 49-56.
- Raj, J. A. (2010, Septiembre). Sulfated Fe₂O₃-TiO₂ synthesized from ilmenite ore: A visible light active photocatalyst. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 367, 140-147.
- Ran Park, Y., & Kwang, J. (2005). Structural and optical properties of rutile and anatase TiO₂ thin films: Effects of Co doping. *Thin Solid Films*, 34-38.
- S.K Papageorgiou, F. K. (2012). Alginate fibers as photocatalyst immobilizing agents applied in hybrid photocatalytic/ultrafiltration water treatment processes. *Water Research*, 1858-1872.
- Saleem, M., Durrani, S., Saheb, N., Al-Kuhaili, M., & Bakhtiari, I. (2014). The effect of annealing on structural and optical properties of α -Fe₂O₃/CdS/ α -Fe₂O₃ multilayer heterostructures. *Applied Surface Science*, 653-657.
- Seth, D., & Jada, N. (2014, Noviembre). Synthesis and characterization of titania nanorods from ilmenite for photocatalytic annihilation of E. coli. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 140, 69-78.
- Simpraditpan, A., Wirunmongkol, T., Pavasupree, S., & Pecharapa, W. (2013). Simple hydrothermal preparation of nanofibers from a natural ilmenite mineral. *Ceramics International*, 2497-2502.
- Stacchiola, D., Kaya, S., Weissenrieder, J., Kühlenbeck, H., Shaikhutdinov, S., Freund, H.-J., . . . Sauer, J. (2006). Synthesis and Structure of Ultrathin Aluminosilicate Films. *Angewandte Chemie*, 7636-7639.
- Stjepko Krehula, S. M. (2007). The influence of Cd-dopant on the properties of α -FeOOH and α -Fe₂O₃ particles precipitated in highly alkaline media. *Journal of Alloys and Compounds*, 56-64.

- Tao, T., & Glushenkov, A. M. (2013, Octubre). Electrochemical reactivity of ilmenite FeTiO₃, its nanostructures and oxide-carbon nanocomposites with lithium. *Electrochimica Acta*, 108, 127–134.
- Teimouri, A., Ghorbanian, L., & Moatari, A. (2014). Application of various types of alumina and nano- γ -alumina sulfuric acid in the synthesis of α -aminonitriles derivatives: comparative study. *Chemical Society of Ethiopia*, 441-450.
- Tejedor, J. D. (2010). Producción de H₂ mediante descomposición fotocatalítica de agua: estudio de catalizadores Cu-TiO₂ y Ni-TiO₂. Mexico D.F.
- Universidad Nacional. (2011, 12 10). *Unidad de Medios de Comunicación - Unimedios*. Retrieved 10 28, 2014, from <http://www.unperiodico.unal.edu.co/dper/article/ilmenita-mineral-prometedor-para-purificar-el-agua.html>
- Vehring, R. (2008). Pharmaceutical Particle Engineering via Spray Drying. *Pharmaceutical Research*, 999–1022.
- Xiao, W., Lu, X.-g., Ziou, X.-l., Wei, X.-m., & Ding, W.-z. (2013). micro-morphology and its oxidation mechanism in oxidation of ilmenite (FeTiO₃) powder. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2439-2445.
- Xie, J., Bian, L., Yao, L., Hao, Y., & Wei, Y. (2013). Simple fabrication of mesoporous TiO₂ microspheres for photocatalytic degradation of pentachlorophenol. *Materials Letters*, 213-216.
- Xiliang, H., Jiehua, W., Lingnan, W., Lili , Z., Xiangdong , G., & Xiaomin , L. (2008). Structure, morphology and optical properties of SiO₂-x thin films prepared by plasma-assisted pulsed laser deposition. *Applied Surface Science*, 1730-1753.
- Yan, K., Wu, G., Jarvis, C., Wen, J., & Chen, A. (2014). Facile synthesis of porous microspheres composed of TiO₂ nanorods with high photocatalytic activity for hydrogen production. *Applied Catalysis B: Environmental*, 281-287.
- York R Smith, K. J. (2010). Sulfated Fe₂O₃-TiO₂ synthesized from ilmenite ore: A visible light active photocatalyst. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 140-147.

Youjun Lu Liang Zhao. (2001). Technical and economic evaluation of solar hydrogen production by supercritical water gasification of biomass in China. *Fuel Cell Technologies: FUCETECH 2009*, 36(22), 14349–14359.

Anexos

Anexo 1. Caracterización composicional por técnica XRF de ME.

Elemento o compuesto	Porcentaje másico (%)
Fe_2O_3	84,975
SiO_2	6,815
TiO_2	4,427
Al_2O_3	1,168
CaO	0,991
MnO	0,393
P_2O_5	0,342
MgO	0,172
Zr	0,172
V	0,171
Na_2O	0,16
K_2O	0,126
Cr	0,087
Total	99,999

Anexo 2. Resultados composicionales elementales de las ME (técnica EDX).

Elemento	C. Nomr	C. Atom	C. Error
	Wt %	At. %	Wt %
<i>Fe</i>	68,64	40,44	2,37
<i>O</i>	27,08	55,7	6,39
<i>Ti</i>	1,99	1,36	0,14
<i>Al</i>	1,06	1,25	0,14
<i>Si</i>	0,64	0,52	0,08
<i>Ca</i>	0,59	0,72	0,12
Total	100	99.99	

Anexo 3 Tabla de frecuencia de distribución de radio de microesferas.

	<i>Límite</i>	<i>Límite</i>			<i>Frecuencia</i>	<i>Frecuencia</i>	<i>Frecuencia</i>
<i>Clase</i>	<i>Inferior</i>	<i>Superior</i>	<i>Punto Medio</i>	<i>Frecuencia</i>	<i>Relativa</i>	<i>Acumulada</i>	<i>Rel. Acum.</i>
	menor o igual	190,0		0	0,0000	0	0,0000
1	190,0	210,0	200,0	1	0,0667	1	0,0667
2	210,0	230,0	220,0	0	0,0000	1	0,0667
3	230,0	250,0	240,0	0	0,0000	1	0,0667
4	250,0	270,0	260,0	1	0,0667	2	0,1333
5	270,0	290,0	280,0	1	0,0667	3	0,2000
6	290,0	310,0	300,0	3	0,2000	6	0,4000
7	310,0	330,0	320,0	1	0,0667	7	0,4667
8	330,0	350,0	340,0	3	0,2000	10	0,6667
9	350,0	370,0	360,0	2	0,1333	12	0,8000
10	370,0	390,0	380,0	2	0,1333	14	0,9333
11	390,0	410,0	400,0	1	0,0667	15	1,0000
12	410,0	430,0	420,0	0	0,0000	15	1,0000
	mayor de	430,0		0	0,0000	15	1,0000

Media = 322,998 Desviación Estándar = 49,9358

Resultados obtenidos mediante el software de análisis estadísticos STATGRAPHICS Centurion XV.II.

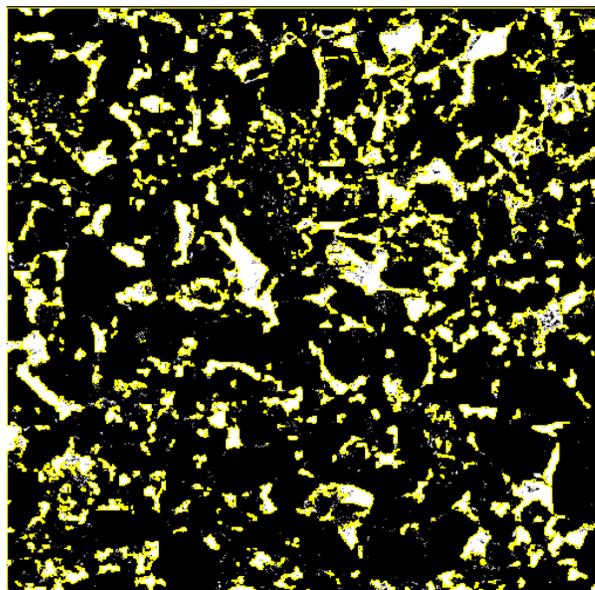
Anexo 4. Tabla de frecuencia de distribución de circularidad de microesferas.

	<i>Límite</i>	<i>Límite</i>			<i>Frecuencia</i>	<i>Frecuencia</i>	<i>Frecuencia</i>
<i>Clase</i>	<i>Inferior</i>	<i>Superior</i>	<i>Punto Medio</i>	<i>Frecuencia</i>	<i>Relativa</i>	<i>Acumulada</i>	<i>Rel. Acum.</i>
	menor o igual	0,51		0	0,0000	0	0,0000
1	0,51	0,543333	0,526667	1	0,0667	1	0,0667
2	0,543333	0,576667	0,56	1	0,0667	2	0,1333
3	0,576667	0,61	0,593333	0	0,0000	2	0,1333
4	0,61	0,643333	0,626667	1	0,0667	3	0,2000
5	0,643333	0,676667	0,66	0	0,0000	3	0,2000
6	0,676667	0,71	0,693333	0	0,0000	3	0,2000
7	0,71	0,743333	0,726667	3	0,2000	6	0,4000
8	0,743333	0,776667	0,76	1	0,0667	7	0,4667
9	0,776667	0,81	0,793333	6	0,4000	13	0,8667
10	0,81	0,843333	0,826667	2	0,1333	15	1,0000
11	0,843333	0,876667	0,86	0	0,0000	15	1,0000
12	0,876667	0,91	0,893333	0	0,0000	15	1,0000
	mayor de	0,91		0	0,0000	15	1,0000

Media = 0,742667 Desviación Estándar = 0,0955269

Resultados obtenidos mediante el software de análisis estadísticos STATGRAPHICS Centurion XV.II.

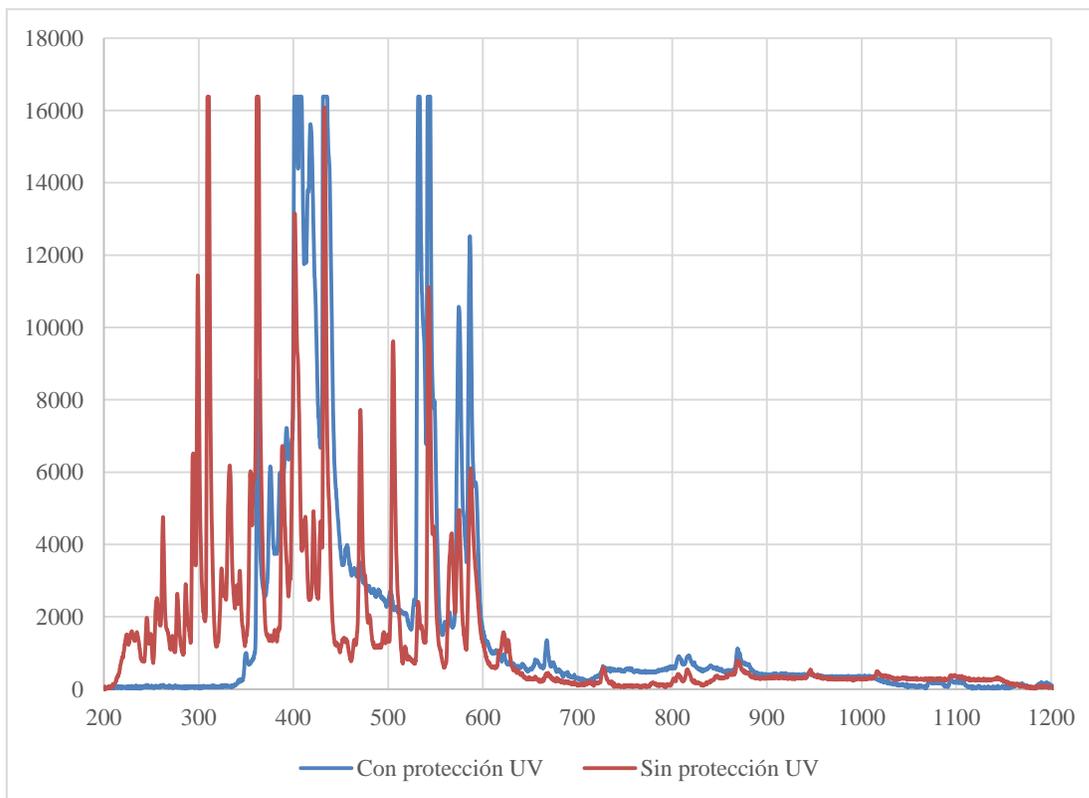
Anexo 5. Análisis de área porosa.



Área huecos (μm^2)	Área evaluada (μm^2)	% vacío
21391.97	134501.80	15.9%

Figura obtenida mediante el software de análisis de imágenes ImageJ.

Anexo 6. Espectro de emisión de la lámpara.



En el espectro de emisión de la lámpara utilizada puede verse que la lámpara emite tanto en el rango visible como en el UV, la línea (azul) indica la emisión de la lámpara con un bulbo de protección UV, mientras que la línea (rojo) muestra el espectro de emisión después de ser retirada la protección, es notorio como sin protección se presentan picos en el rango UV ($\lambda < 380 \text{ nm}^{-1}$).