

## 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 dé crédito al trabajo de grado 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



El presente formulario debe ser diligenciado en su totalidad como constancia de entrega del documento para ingreso al Repositorio Digital (Dspace).

<b>TITULO</b>	Evaluación de la fotodecoloración catalítica de azul de metileno con ilmenita bajo irradiación UV		
<b>SUBTITULO</b>			
<b>AUTOR(ES)</b> Apellidos, Nombres (Completo) del autor(es) del trabajo	Karen Paola Benítez Guerra		
	Jeimmy Carolina Ibarra Chávez		
<b>PALABRAS CLAVE</b> (Mínimo 3 y máximo 6)	Azul de metileno		Turbidez
	Fotodecoloración catalítica		
	Ilmenita		
<b>RESUMEN DEL CONTENIDO</b> (Mínimo 80 máximo 120 palabras)	La decoloración fotocatalítica de azul de metileno (MB) fue evaluada a diferentes condiciones de pH y concentración para revelar sus efectos sobre la actividad del mineral. Los datos experimentales se ajustaron en un modelo polinomial de segundo orden. Los resultados obtenidos respecto a la decoloración de MB muestran que el punto óptimo se encuentra a condiciones de pH 9,61 y 0,28 g/L de ilmenita. Se determinó que el incremento del valor del pH aumenta el porcentaje de decoloración. Existe interacción entre las variables de concentración del catalizador y pH, la disminución de la turbidez se ve favorecida a condiciones alcalinas. Las condiciones óptimas para la separación del mineral son pH 10 y 0,15 g/L de ilmenita.		

Autorizo (amos) a la Biblioteca Octavio Arizmendi Posada de la Universidad de La Sabana, para que con fines académicos, los usuarios puedan consultar el contenido de este documento en las plataformas virtuales de la Biblioteca, así como en las redes de información del país y del exterior, con las cuales tenga convenio la Universidad.

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, "Los derechos morales sobre el trabajo son propiedad de los autores", los cuales son irrenunciables, imprescriptibles, inembargables e inalienables.

**EVALUACIÓN DE LA FOTODECOLORACIÓN CATALÍTICA DE AZUL DE  
METILENO CON ILMENITA BAJO IRRADIACIÓN UV**

**KAREN PAOLA BENITEZ GUERRA  
JEIMMY CAROLINA IBARRA CHÁVEZ**

**UNIVERSIDAD DE LA SABANA  
FACULTAD DE INGENIERÍA  
INGENIERÍA QUÍMICA  
CHÍA, CUNDINAMARCA**

**2013**

**EVALUACIÓN DE LA FOTODECOLORACIÓN CATALÍTICA DE AZUL DE  
METILENO CON ILMENITA BAJO IRRADIACIÓN UV**

**KAREN PAOLA BENITEZ GUERRA  
JEIMMY CAROLINA IBARRA CHÁVEZ**

**PROYECTO DE GRADO**

**Director:**

**ANDRÉS FELIPE LOPEZ VÁSQUEZ  
INGENIERO QUÍMICO**

**UNIVERSIDAD DE LA SABANA  
FACULTAD DE INGENIERÍA  
INGENIERÍA QUÍMICA  
CHÍA, CUNDINAMARCA**

**2013**

## **Nota de aceptación**

Manifiesto mi conformidad con el contenido del presente proyecto de grado **EVALUACIÓN DE LA FOTODECOLORACIÓN CATALÍTICA DE AZUL DE METILENO CON ILMENITA BAJO IRRADIACIÓN UV** presentado por los estudiantes de ingeniería química Karen Paola Benitez Guerra y Jeimmy Carolina Ibarra Chávez. Por lo anterior, solicito se proceda a su evaluación.

---

**Firma del presidente del jurado**

---

**Firma del jurado**

---

**Firma del jurado**

**Evaluación (Ciudad y fecha):** \_\_\_\_\_

## **DEDICATORIA**

*A Dios, por regalarnos la vida y todas las oportunidades que nos ha brindado durante nuestros caminos, por llenarnos de fortaleza y valor en los momentos difíciles y no soltarnos nunca de su mano.*

*A nuestros padres, por brindarnos las herramientas necesarias para afrontar las situaciones que se han presentado en nuestras vidas, por ser los gestores de este sueño el cual hoy llega a su etapa final.*

*A nuestros amigos y compañeros de carrera, por los buenos momentos, el apoyo incondicional y el mutuo aprendizaje. Esperamos sus cualidades y valores personales se reflejen en el éxito que alcancen como los excelentes profesionales que proyectan ser.*

## **AGRADECIMIENTOS**

Al ingeniero Andrés Felipe López Vásquez por su dedicación, apoyo y orientación durante el desarrollo del proyecto; así como el demostrarnos lo gratificante a nivel profesional que resulta un trabajo elaborado con esfuerzo, motivación y constancia.

A la Universidad de la Sabana por la íntegra formación recibida durante los últimos cinco años y el brindarnos las herramientas para desempeñarnos como profesionales éticos y competentes.

Al departamento de Ingeniería Ambiental de la Universidad Libre, sede Bogotá por su labor de apoyo a la investigación, aportándonos sin solicitar retribución a cambio, el material necesario para el desarrollo experimental del proyecto y el uso de su infraestructura.

Al departamento de Ingeniería Química de la Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá y al ingeniero Herney Ramírez por la valiosa información aportada y el satisfactorio trabajo en equipo realizado.

## CONTENIDO

RESUMEN .....	2
1. INTRODUCCIÓN .....	3
2. OBJETIVOS .....	5
2.1 OBJETIVO GENERAL.....	5
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	5
3. MARCO TEÓRICO .....	6
3.1 PROCESOS DE OXIDACION AVANZADA.....	6
3.2 FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA .....	7
3.2.1 Semiconductores .....	9
3.2.2 Parámetros que influyen en el proceso fotocatalítico .....	12
3.2.3 Reutilización del catalizador.....	13
3.3 DOPAJE DE FOTOCATALIZADORES.....	15
3.3.1 Técnicas de dopaje de fotocatalizadores.....	16
3.3.2 Ilmenita.....	17
3.4 GENERACIÓN DE EFLUENTE CONTAMINADO EN LA INDUSTRIA TEXTIL .....	19
4. METODOLOGÍA.....	22
4.1. MATERIALES Y EQUIPOS.....	22
4.2. CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA Y DE SUPERFICIE DEL MINERAL .....	23
4.3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL .....	23
4.4. EVALUACIÓN DE LAS VARIABLES DE PROCESO.....	24
4.4.1 Variables de entrada.....	25
4.4.2 Variables de respuesta.....	25
4.4.3 Diseño experimental .....	26
5. RESULTADOS Y ANÁLISIS .....	27
5.1 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA Y ESTRUCTURAL DEL MATERIAL .....	27
5.1.1 Fluorescencia de rayos X (XRF).....	27
5.1.2 Difracción de rayos X (XRD) .....	27
5.1.3 Análisis de superficie Brunauer-Emmett-Teller (BET).....	29

5.2 EVALUACIÓN DEL EFECTO DE LAS VARIABLES DE PROCESO.....	29
5.2.1 Decoloración de azul de metileno.....	30
5.2.2 Turbidez .....	38
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	46
BIBLIOGRAFÍA.....	48
ANEXO A. Procedimiento experimental.....	50
ANEXO B. Barrido espectral de azul de metileno .....	52

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Materiales y reactivos usados en la fotodecoloración catalítica de azul de metileno.....	21
Tabla 2. Equipos usados en la fotodecoloración catalítica de azul de metileno.....	21
Tabla 3. Diseño experimental de superficie de respuesta $2^2$ para la decoloración fotocatalítica de azul de metileno.....	25
Tabla 4. Composición química de la ilmenita, % peso.....	26
Tabla 5. Análisis de Superficie BET.....	28
Tabla 6. Resultados obtenidos en la fotodecoloración catalítica.....	29
Tabla 7. Análisis de varianza para la fotodecoloración catalítica de azul de metileno.....	29
Tabla 8. Propiedades de minerales semiconductores.....	36
Tabla 9. Análisis de varianza para la fotodecoloración catalítica de azul de metileno.....	37
Tabla 10. Ensayos seleccionados a diferentes condiciones de pH.....	42
Tabla 11. Ensayos seleccionados a diferentes condiciones de concentración de catalizador.....	43

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Mecanismo de fotoexcitación de un semiconductor.....	6
Figura 2. Mecanismo de las reacciones fotocatalíticas heterogéneas	7
Figura 3. Estructura cristalina del rutilo y anatasa.....	9
Figura 4. Ancho de banda de algunos semiconductores usados como fotocatalizadores.....	9
Figura 5. Estructura química de la ilmenita.....	17
Figura 6. Estructura química del azul de metileno. Caracterización superficial en fase gas y líquida de carbones activados.....	19
Figura 7. Difracción de rayos X (XRD) para la ilmenita.....	27
Figura 8. Patron de Difraccion de rayos X (XRD) para TiO <sub>2</sub> .....	27
Figura 9. Datos predichos vs datos experimentales.....	31
Figura 10. Gráfica de probabilidad normal.....	32
Figura 11. Superficie de respuesta para la decoloración fotocatalítica de azul de metileno.....	33
Figura 12. Líneas de contorno para la decoloración fotocatalítica de azul de metileno.....	33
Figura 13. Interacción pH- Ilmenita para la decoloración de azul de metileno.....	34
Figura 14. Efecto de la concentración de catalizador sobre el porcentaje de decoloración de azul de metileno.....	35
Figura 15. Efecto del pH sobre el porcentaje de decoloración de azul de metileno.....	35
Figura16. Gráfica de datos predichos Vs Actuales para la turbidez.....	38
Figura17. Gráfica de probabilidad normal para la turbidez.....	39
Figura18. Efecto de las interacciones entre variables para la turbidez...	40
Figura 19. Superficie de respuesta para la turbiedad del azul de metileno.....	41

Figura 20. Líneas de contorno para la turbiedad del azul de metileno....	41
Figura 21. Efecto del pH sobre el porcentaje de separación del catalizador.....	43
Figura 22. Efecto de la concentración ilmenita sobre el porcentaje de separación.....	44

## RESUMEN

La estructura cristalina de la ilmenita se estudió mediante la caracterización morfológica y estructural por medio de las técnicas de fluorescencia de rayos X (XRF), difracción de rayos X (XRD) y análisis de superficie Brunauer-Emmett-Teller (BET) dando como resultado que el mineral está compuesto por  $\text{TiO}_2$  (41,6%),  $\text{Fe}_2\text{O}_2$  (44,5%),  $\text{SiO}_2$  (8,3%) y  $\text{MnO}$  (0,7%) y un área superficial de 1.0  $\text{m}^2/\text{g}$ .

La decoloración fotocatalítica de azul de metileno (MB) bajo irradiación UV con ilmenita fue evaluada a diferentes condiciones de pH y concentración para revelar sus efectos sobre la actividad del mineral. Los datos obtenidos experimentalmente se ajustaron en un modelo polinomial de segundo orden. Se encontraron las condiciones óptimas de proceso mediante el uso del método de superficie de respuesta. Los resultados obtenidos respecto a la decoloración de MB muestran que el punto óptimo se encuentra a condiciones de pH 9,61 y 0,28 g/L de ilmenita. Se determinó que el incremento del valor del pH aumenta el porcentaje de decoloración. Existe interacción entre las variables de concentración del catalizador y pH, la disminución de la turbidez se ve favorecida a condiciones alcalinas. Las condiciones óptimas para la separación del mineral son pH 10 y 0,15 g/L de ilmenita.

**Palabras clave:** Azul de metileno, fotodecoloración catalítica, ilmenita, turbidez.

## 1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad los residuos líquidos de tipo industrial son considerados contaminantes de alto impacto debido a su gran toxicidad y su larga duración en el medio en que se encuentran, estos residuos son vertidos a la naturaleza sin tratamiento previo sobrepasando los niveles permisibles impuestos por la legislación<sup>1</sup>. Características físicas como el color son un indicador de contaminación de agua que requiere de tecnología para su tratamiento.

Específicamente la industria textil es una de las principales generadoras de diferentes tipos de contaminantes, entre ellos se encuentran los tintes utilizados para diferentes procesos de teñido<sup>2</sup>. El principal problema que representa para la industria textil la coloración de aguas es el costo que significa el tratamiento de las mismas para su posterior vertimiento<sup>3</sup>. Estos últimos afectan considerablemente el medio ambiente. Los colorantes debido a su fuerte concentración, en mínimas cantidades son capaces de colorear grandes porciones de agua, lo que indicaría un índice de contaminación alto, causando perturbación en la visualización del sitio, además del gran impacto que causaría a la salud humana y a la fauna que se encuentre allí presente.

Se ha avanzado en el tratamiento de aguas residuales textiles por contaminantes persistentes. Una de las técnicas es la desactivación fotocatalítica de diversos tipos de colorantes en agua que se puede realizar mediante luz UV con TiO<sub>2</sub> soportado con diferentes metales. El problema de las técnicas de oxidación avanzada es el costo tanto del material como de la ambientación, puesto que son

---

<sup>1</sup> GIL PAVAS, M.Sc. Edison, GIRALDO, Catalina, y Otros. PROCESO"ACOPADO" FISICO-QUIMICOY BIOTECNOLOGICO PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES CONTAMINADAS CON CIANURO. Medellín, Noviembre de 2005, En: GRUPO DE INVESTIGACIÓN EN PROCESOS AMBIENTALES Y BIOTECNOLÓGICOS-GIPAB. Universidad EAFIT. DOCUMENTO 38-112005, Cuaderno de Investigación No 38-112005.p.6-7.

<sup>2</sup> STYLIDI, M. KONDARIDES, D.I. Effect of Incident Photon Energy on the Kinetics and Mechanism of Photocatalytic Degradation of Azodyes in Aqueous TiO<sub>2</sub> Suspensions.

<sup>3</sup> GIL PAVAS, Op. Cit, p. 6-7.

necesarios reactores con radiación UV para la activación del fotocatalizador. Además, como las propiedades del mismo son limitadas por factores tales como intensidad luminosa, transferencia de masa, pH, etc., modificaciones a su estructura mejorarían las características y el desempeño del proceso catalítico. El dopaje con precursores metálicos ha probado ser eficiente para potenciar el trabajo catalítico. Algunos de los metales evaluados han sido plata (Ag), oro (Au), paladio (Pd) y platino (Pt), pero resultan ser costosos debido a las técnicas necesarias para su inclusión en la estructura y al precursor metálico utilizado para tal fin<sup>4</sup>.

La Ilmenita ( $\text{FeTiO}_3$ ) se presenta como un mineral fotocatalítico que se encuentra “dopado naturalmente”, ya que está compuesto por titanio, hierro y otros elementos conductores (Mn) o aislantes (Al, Si) en cuyo caso actúan como soporte. Este fotocatalizador podría utilizarse para el tratamiento de aguas residuales textiles debido a que presenta actividad fotocatalítica en el espectro visible y UV y por su fácil obtención, su implementación genera grandes reducciones de costos.

Al ser una alternativa viable para la solución de problemas relacionados con la industria residual, se debe evaluar el comportamiento del mineral con respecto a variables influyentes en el proceso fotocatalítico como son el pH y la concentración.

---

<sup>4</sup> HINDA LACHHEB, ERIC PUZENAT, AMMAR HOUAS, MOHAMED KSIBI, ELIMAME ELALLOUI, CHANTAL GUILLARD, JEAN-MARIE HERRMANN. Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania. 31 March 2002.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO GENERAL**

Evaluar la actividad fotocatalítica de la ilmenita en la decoloración de azul de metileno bajo irradiación UV.

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

Realizar una caracterización morfológica y de superficie del mineral ilmenita utilizado como fotocatalizador.

Evaluar la fotodecoloración catalítica de azul de metileno con ilmenita bajo irradiación UV artificial mediante la determinación del porcentaje de decoloración.

Determinar el efecto del pH y concentración de mineral sobre la fotodecoloración catalítica de azul de metileno.

Evaluar la separación del mineral después del tratamiento fotocatalítico a diferentes condiciones.

### 3. MARCO TEÓRICO

Uno de los procesos más utilizados y que más auge ha tenido en el tratamiento de aguas residuales es la oxidación avanzada, a causa de los buenos resultados que de ellos se obtienen y de su particular capacidad de tratar agua residual que presente biodegradabilidad baja y/o estabilidad química alta<sup>5</sup>.

#### 3.1 PROCESOS DE OXIDACION AVANZADA

Son procesos en los cuales se generan especies que poseen alta capacidad oxidativa, entre ellos se encuentran principalmente los radicales hidroxilo (OH•), los cuales se encargan de oxidar compuestos orgánicos mediante la captura de hidrogeno y formación de un radical orgánico como se observa en la Ec. 1.



Una de las ventajas de utilizar dicho proceso es la capacidad de mineralizar los contaminantes orgánicos y a su vez de degradar las moléculas de contaminantes orgánicos. Los procesos de oxidación avanzada se pueden dividir dependiendo del uso de radiaciones luminosas dentro del proceso como procesos fotoquímicos y no fotoquímicos. Dentro de los procesos fotoquímicos se puede encontrar el ultravioleta al vacío, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, foto Fenton, fotocatalisis heterogénea entre otros. Por otro lado, dentro de los procesos no fotoquímicos, se encuentran la ozonización, oxidación electroquímica, oxidación en agua sub y supercrítica, etc<sup>6</sup>.

---

<sup>5</sup> OSORIO, Francisco; TORRES, Juan & SÁNCHEZ, Mercedes, Tratamiento de aguas para la eliminación de microorganismos y agentes contaminantes. Aplicación de procesos industriales a la reutilización de aguas residuales; Ediciones Díaz de Santos; España, 2010; p. 47.

<sup>6</sup> PEY CLEMENTE, J., Aplicación de procesos de oxidación avanzada (fotocatalisis solar) para tratamiento y reutilización de efluentes textiles, Universidad politécnica de valencia, Departamento de ingeniería textil y papelera, España, p. 45-47.

### 3.2 FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

En este proceso el fotocatalizador que suele ser un semiconductor de banda ancha se activa mediante la adsorción de energía proveniente de la luz UV o visible, a partir de esto se estimula una reacción que se lleva a cabo en la interfase sólido-líquido o sólido-gas. Específicamente el mecanismo de fotorreacción inicia cuando el semiconductor es irradiado con fotones cuya energía supera su ancho de banda ( $h\nu \geq E_{\text{Salto de banda}}$ ) causando la aparición de pares electrón-hueco debido al salto de un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción (ver Figura 1)<sup>8</sup>.

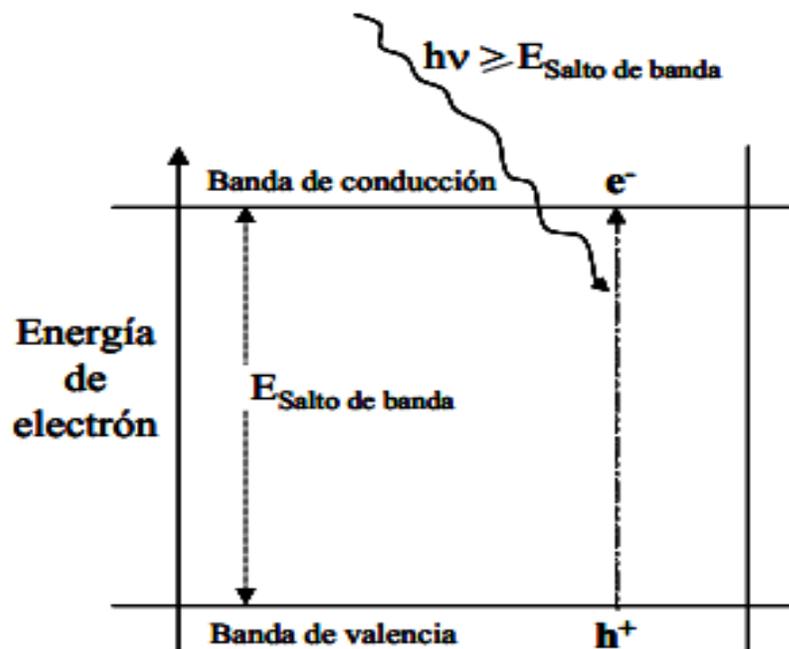


Figura 1. Mecanismo de fotoexcitación de un semiconductor <sup>7</sup>.

<sup>7</sup> CÁCERES, Julia, Evaluación analítica y optimización de procesos de oxidación avanzada en planta piloto solar, Tesis doctoral, Universidad de Almería, Departamento de hidrogeología y Química analítica, España, 2002. p. 1.23 - 1.25.

<sup>8</sup> PORTELA, Raquel, Eliminación fotocatalítica de H<sub>2</sub>S en aire mediante TiO<sub>2</sub> soportado sobre sustratos transparentes en el UV-A, Universidad Santiago de Compostela, p. 19-20.

Cuando ocurre una adsorción de especies en la superficie, ocurre una transferencia de electrones de la banda de conducción hacia las moléculas aceptoras (Oxi) con potencial redox menos negativo que el del electrón, generando una reacción de reducción de la misma. Las moléculas donadoras (Red<sub>2</sub>) con potencial redox menos positivo que el del h<sup>+</sup>, ceden un electrón a los huecos de la banda de valencia como se muestra en las Ec. 2 – 4 y en la Figura 2.

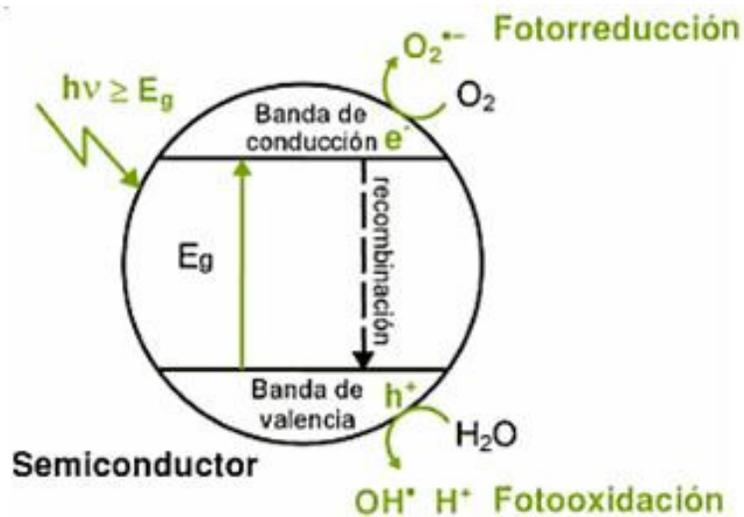


Figura 2. Mecanismo de las reacciones fotocatalíticas heterogéneas<sup>8</sup>.

### 3.2.1 Semiconductores

Los semiconductores son catalizadores que poseen una conductividad mayor a la de un aislante pero menor a la de un conductor metálico, en su interior los electrones de valencia no pueden moverse libremente y para ello se generan enlaces covalentes que mantienen unidos sus átomos. Entre los semiconductores más utilizados se encuentran el silicio, el germanio y el selenio<sup>9</sup>.

En procesos fotocatalíticos se deben tener en cuenta algunos criterios para la selección del semiconductor y estos son baja toxicidad, un ancho de banda que permita su activación con radiación visible o UV, bajo costo, un potencial redox de la banda de conducción positivo y de la banda de valencia negativo que permita llevar a cabo las reacciones de óxido-reducción. De la misma manera, debe ser resistente a la fotocorrosión<sup>10</sup>.

Así, se ha evaluado el comportamiento de múltiples compuestos como posibles fotocatalizadores y dichos estudios han revelado que los óxidos metálicos (ZnO, TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, etc.) y los calcogenuros metálicos (CdSe, ZnS, CdS, etc.) son los más eficientes para este tipo de procesos. Dentro de ellos, se destaca el TiO<sub>2</sub> por ser el más utilizado debido a que cumple con criterios mencionados anteriormente. Este se presenta en varias formas: anatasa, rutilo, brookita y TiO<sub>2</sub>B. En la anatasa las distancias Ti-Ti son más largas que en el rutilo en cambio las distancias Ti-O son más cortas, las estructuras cristalinas de estos difieren en la ordenación de los octaedros TiO<sub>6</sub> (ver Figura 3). Sin embargo, la anatasa presenta mejor eficiencia fotocatalítica a pesar de que no tiene el menor ancho de banda comparado con el rutilo como se muestra en la Figura 4.

---

<sup>9</sup> LABARTA, Agustín et al. Electrotecnia con ordenador, C.I.P ETI Tudela Formación Profesional de Calidad, España, 2003.

<sup>10</sup> PORTELA, Op Cit., p. 20.

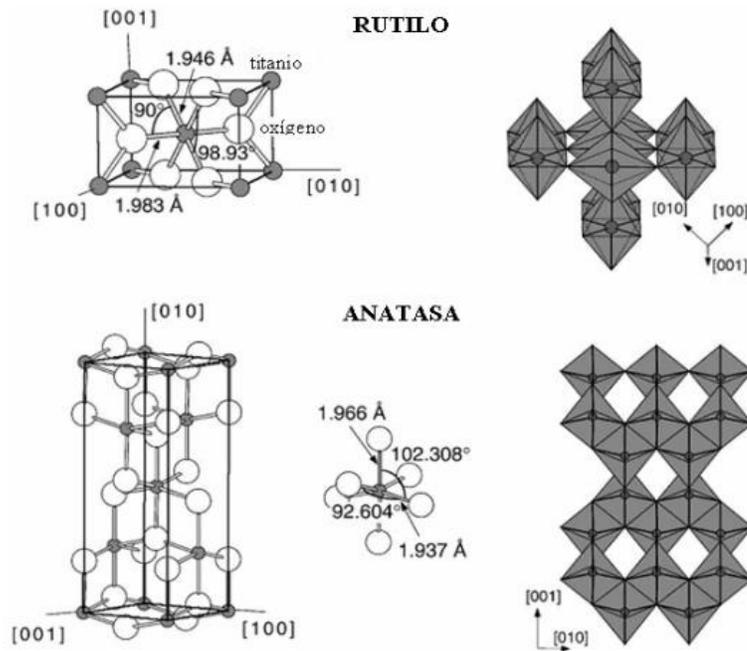


Figura 3. Estructura cristalina del rutilo y anatasa <sup>11</sup>.

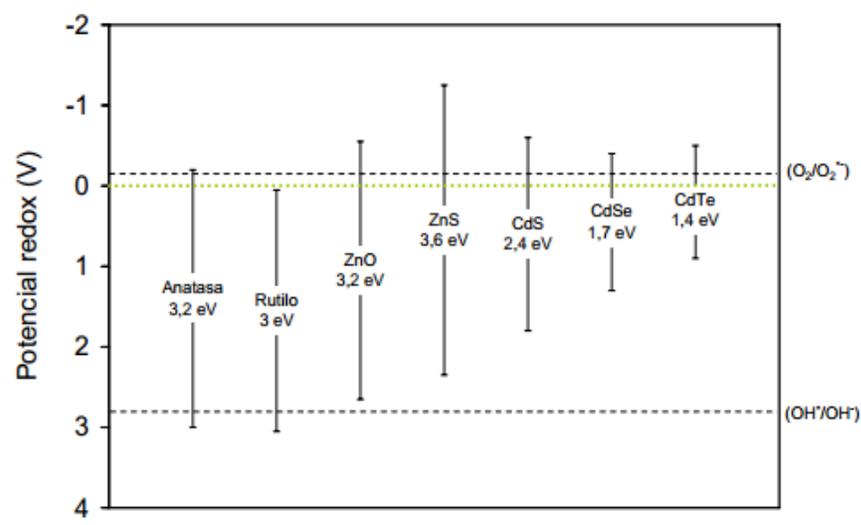


Figura 4. Ancho de banda de algunos semiconductores usados como fotocatalizadores <sup>12</sup>.

<sup>11</sup>GONZÁLEZ, Leonardo; Síntesis sonoquímica de TiO<sub>2</sub> y estudio de sus propiedades optoelectrónicas, Escuela Superior de Ingeniería química e industrias extractivas, México D.F, p. 1-3.

Por otro lado, la brookita y el TiO-B se presentan en menor cantidad y se han estudiado poco con respecto a aplicaciones fotocatalíticas. El dióxido de titanio Degussa P25 está compuesto de un 70-80% de anatasa y de un 20-30% de rutilo. Este tipo de TiO<sub>2</sub> se ha convertido en el más utilizado con respecto a desempeño fotocatalítico debido a su alta eficiencia que se le atribuye a la mezcla anatasa-rutilo pues entre estos hay una transferencia de electrones de la banda de conducción de la anatasa hacia la de rutilo generando una mejor separación de cargas<sup>13</sup>.

Por lo general, los semiconductores se dopan para incrementar la eficiencia del proceso fotocatalítico mediante la ampliación del intervalo de activación del catalizador, para lo cual se emplean pequeños cristales metálicos dispersos sobre la superficie porosa. Los metales usados para ello son los de transición tales como el Pt, Pd, Fe, Zn, Ni, entre otros. Diversos estudios se han realizado con respecto al dopaje de TiO<sub>2</sub> con Fe, para los cuales se ha encontrado un comportamiento favorable del catalizador dopado en comparación al inicial (TiO<sub>2</sub>), demostrando que la banda de gap se reduce incrementando la actividad fotocatalítica en la región del espectro visible. Lo anterior implica que el proceso inicie fácilmente sin necesidad de aplicar radiaciones UV al semiconductor, asegurando un proceso más eficiente y una posible reducción de costos atribuida a la radiación necesaria de activación<sup>14</sup>.

---

<sup>12</sup> PORTELA, Op Cit, p. 21.

<sup>13</sup> PORTELA, Op. Cit., p. 20-21.

<sup>14</sup> HSUAN, Chung, Effect of Fe Concentration on Fe-Doped Anatase TiO<sub>2</sub> from GGA + U Calculations, Hindawi Publishing Corporation, International journal of Photoenergy, Volume 2012.

### 3.2.2 Parámetros que influyen en el proceso fotocatalítico

Múltiples factores afectan el comportamiento del proceso fotocatalítico, sin embargo el pH, la concentración del catalizador y del contaminante son las variables que mayor relevancia presentan a la hora de implementar ésta técnica.

La velocidad de degradación del contaminante se ve afectada por el pH, debido a que puede alterar las propiedades superficiales del catalizador y la forma química del mismo. En el proceso de fotocatalisis se debe trabajar por encima o por debajo del punto isoeléctrico en donde la superficie del catalizador estará cargada positiva o negativamente, así dependiendo del medio y de la naturaleza del contaminante se llevará a cabo la degradación<sup>15</sup>.

Otro factor que afecta directamente el proceso es la concentración del contaminante debido a que la cinética de reacción se encuentra en función del mismo, se puede decir que a menor concentración del contaminante menor velocidad de degradación. Como la cantidad de contaminante a degradar disminuye con el tiempo, la cantidad de partículas de catalizador que reaccionan en el proceso de degradación es menor, por ende la actividad fotocatalítica disminuirá<sup>13</sup>. La cinética de degradación se rige por el mecanismo de Langmuir-Hinshelwood (Ecuación 5) en donde la velocidad de reacción es directamente proporcional a la fracción de superficie cubierta por el sustrato.

$$-\left(\frac{dC}{dt}\right)_{\text{inicial}} = -r = k\left(\frac{KC}{1 + KC}\right) \quad (5)$$

---

<sup>15</sup> SERNA, Juan Felipe, Proceso de degradación del ácido 2-4 diclorofenoxi-acético por medio de fotocatalisis, Universidad EAFIT, Colombia, Bogotá, Capítulo 5, .p 31.

Siendo  $k$  la constante de velocidad de la reacción y  $K$  la constante de adsorción del compuesto<sup>16</sup>.

Estudios realizados con respecto al  $\text{TiO}_2$ , muestran que al usar grandes cantidades de catalizador se crea un fenómeno de apantallamiento, es decir se presenta opacidad en la solución, lo que genera que en las partículas que se encuentran más alejadas de la fuente de radiación, no incida la luz necesaria para llevar a cabo la degradación del contaminante. En el caso contrario, cuando se usan pequeñas cantidades de catalizador puede que no se use una proporción suficiente para que el proceso presente la eficiencia requerida. Por tales razones, se recomienda encontrar una cantidad óptima de catalizador con la cual se eviten desperdicios de material pero que asegure el comportamiento adecuado del proceso. Sin embargo, se debe tener en cuenta que la concentración de catalizador no es la única variable, por lo cual deben encontrarse las condiciones óptimas de operación<sup>17</sup>.

### **3.2.3 Reutilización del catalizador**

Una vez terminado el proceso fotocatalítico, se debe recuperar el catalizador para reutilizarlo en posteriores tratamientos. Estudios realizados respecto a la separación del  $\text{TiO}_2$  indican que la interacción entre las partículas tiene una gran influencia sobre la velocidad de sedimentación, dichas interacciones se han tratado de controlar por medio de adición de polímeros, electrolitos y por medio del control de una de las variables más influyentes en el proceso como lo es el pH<sup>18</sup>.

---

<sup>16</sup> *Ibíd.*, p. 35-36.

<sup>17</sup> MORENO, David; Degradación fotocatalítica de pesticidas en disolución acuosa; Universidad Rey Juan Carlos; España; 2010, p.16.

<sup>18</sup> FERNANDEZ, Pilar. Propiedades coloidales de partículas del  $\text{TiO}_2$ : Aplicaciones al tratamiento fotocatalítico solar de aguas (tesis doctoral), Universidad de Granada, Departamento de física aplicada, España; p.225.

En el caso del dióxido de titanio cuando el valor del pH es mayor al del punto isoeléctrico ( $pH_z = 6,25$ ) las partículas de la superficie del catalizador adquirirán una carga negativa incrementando la tendencia de este hacia su floculación<sup>19</sup>. Uno de los métodos empleados para la remoción del catalizador es la sedimentación por gravedad. Este es un proceso de separación sólido-líquido el cual aprovecha la fuerza gravitatoria y la diferencias de densidades para la precipitación del sólido, a mayor densidad del sólido, mayor será la eficiencia en cuanto a la separación dentro del proceso. Aunque esta técnica es muy utilizada debido a que no necesita de algún reactivo o de un equipo especial para que se realice la separación por ejemplo, las características del catalizador y las condiciones de reacción hacen que no sea posible una remoción completa<sup>20</sup>. Debido a lo anterior, la separación del catalizador  $TiO_2$  se ha realizado por medio de técnicas de ultrafiltración, micro filtración y lixiviación (regeneración) sin embargo sobre este tema no se encuentra mucha información en la literatura. Estos métodos suelen ser costosos a causa del valor de las membranas y a los costos de operación (consumo energético)<sup>21</sup>. La ilmenita es un catalizador que se está investigando recientemente, razón por la cual aún no presenta ningún estudio de este tipo de procedimiento sin embargo, se espera que debido a su alto peso molecular (mayor que el del dióxido de titanio) pueda ser separado por medio de sedimentación por gravedad.

Una manera de evaluar la presencia de catalizador en la suspensión, es la determinación de su turbidez. Ésta medida sirve para determinar la cantidad de partículas suspendidas en el agua que impiden el paso de la luz causando en efecto que ésta pierda su transparencia. A mayor número de sólidos en suspensión mayor será el valor de turbidez ( $TiO_2$ ). La turbidez se mide en NTU

---

<sup>19</sup> MORENO, Op Cit., p. 17.

<sup>20</sup> SINIA. Sistema nacional de información ambiental y fundación chile, separación por gravedad simple y acelerada, p 1,4.

<sup>21</sup> FERNANDEZ, Op Cit., p. 309.

(Unidades Nefelométricas de Turbidez). El instrumento usado para su medida es el nefelómetro o turbidímetro, que mide la intensidad de la luz dispersada a 90 grados cuando un rayo de luz pasa a través de una muestra de agua<sup>22</sup>.

### **3.3 DOPAJE DE FOTOCATALIZADORES**

El dopaje de un semiconductor consiste en agregar impurezas las cuales hacen que cambie sus propiedades eléctricas. Hay dos tipos de impurezas, tipo n y tipo p.

Los materiales tipo n son llamados donantes debido a que entregan electrones, son elementos que por lo general contienen cinco electrones en su capa exterior como el fósforo, antimonio y arsénico. Los materiales tipo p tienen átomos llamados aceptores dado que toman un electrón. Cada átomo contiene tres electrones en su capa exterior un ejemplo de estos es el aluminio, galio e indio<sup>11</sup>.

En fotocatalisis, se busca extender el espectro de absorción de los catalizadores para mejorar la respuesta óptica. Por ejemplo, el dióxido de titanio sólo absorbe luz UV menor a 387nm. Esto significa que puedan activarse no solo en el intervalo de luz ultravioleta sino también en el de luz visible. Una forma de ampliarlo es mediante la inclusión de elementos metálicos en la estructura del catalizador.

Uno de los procedimientos empleados para tal fin es el dopaje del semiconductor. La introducción de dichas impurezas ayuda a reducir el gap de energía incrementando su sensibilidad espectral hacia la luz visible, lo que implica más facilidad y eficiencia en el proceso además de una reducción en los costos

---

<sup>22</sup> SÁNCHEZ, Óscar et al, Perspectivas sobre conservación de ecosistemas acuáticos en México, Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, Instituto Nacional de Ecología, Escuela de Biología de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, p.126.

asociados a la absorción de fotones. Para el dopaje se usan especies metálicas tipo n como lo son Ta<sup>5+</sup> Sb<sup>5+</sup> Nb<sup>5+</sup> y tipo p tales como Al<sup>3+</sup> Cr<sup>3+</sup> Fe<sup>3+</sup> y Ga<sup>3+</sup> <sup>23</sup>.

### 3.3.1 Técnicas de dopaje de fotocatalizadores.

El dopaje de catalizadores se realiza para mejorar ciertas propiedades que influyen en la actividad fotocatalítica. Los catalizadores heterogéneos se preparan por tres métodos principalmente: mezclado, impregnación o precipitación.

El método de mezclado consiste en combinar el material catalítico con el soporte. Si la sal catalítica se encuentra en solución, será llevada hacia los poros del soporte en donde precipita. Posteriormente, pueden someterse a procesos como extrusión y secado, claro está que estos podrían afectar el tamaño del poro para lo cual se adicionan lubricantes y aglomerantes a la mezcla<sup>24</sup>.

La segunda técnica es la impregnación, que se da en tres etapas: impregnación, secado y activación. En la impregnación, se lleva a cabo un contacto entre el soporte y la solución, en el secado se remueve el líquido que se encuentra en el interior de los poros a una temperatura entre 50 y 200 °C. Finalmente, en la activación se realizan procesos de calcinación, reducción, entre otros métodos dependiendo del tipo de catalizador. A la solución impregnante se le puede adicionar otros solutos que son llamados competidores, debido a que tanto la sal como el soluto compiten por ser adsorbidos en los sitios activos que se encuentran

---

<sup>23</sup> ADÁN, María, fotocatalizadores nano estructurados de TiO<sub>2</sub> y Fe-TiO<sub>2</sub> para la degradación de compuestos aromáticos en medio acuoso empleando luz solar (Tesis doctoral), Universidad Autónoma de Madrid, Facultad de ciencias, Departamento de química física aplicada, Instituto de catálisis y petroquímica, España, Madrid, 2008., p.30

<sup>24</sup> *Ibíd.*, p. 172 -173.

sobre la superficie del soporte. Cuando se usan más de dos competidores, el método se denomina como impregnación simultánea<sup>25</sup>.

Ésta técnica se clasifica en impregnación húmeda y seca. En la húmeda se satura de solvente el poro del soporte, así el soluto se transfiere hacia el interior de los poros mediante el proceso de difusión. En la impregnación seca, la solución se adsorbe dentro de los poros del soporte mediante acción capilar. Entre las diferentes ventajas que existen de los catalizadores preparados por impregnación, están la mayor actividad, mejor selectividad, mayor resistencia a la desactivación y mejor resistencia térmica<sup>26</sup>.

Finalmente, la técnica de precipitación consiste en mezclar dos o más soluciones, sólidos suspendidos y si se quiere algunos lubricantes, aglomerantes, cementos, entre otros agentes que sean capaces de formar poros. Éste método es ideal para preparación de zeolitas, debido a que presenta alta selectividad sin embargo, requiere de mayor cantidad de material catalítico en comparación con el método de impregnación<sup>27</sup>.

### **3.3.2 Ilmenita**

La ilmenita ( $\text{FeTiO}_3$ ) es un mineral constituido principalmente por titanio y hierro (ver Figura 5) y si bien no es tan frecuente encontrarlo en concentraciones que hagan económicamente viable su extracción, está presente en los yacimientos comunes de acumulaciones minerales conocidos con el nombre de arenas negras, las cuales se presentan frecuentemente en zonas costeras y en áreas aledañas a cauces naturales. Es un mineral poroso el cual se encuentra “dopado

---

<sup>25</sup> *Ibíd.*, p. 173.

<sup>26</sup> *Ibíd.*, p. 174 -176.

<sup>27</sup> CABALLERO, *Op Cit.*, p. 176.

naturalmente”, puesto que está compuesto por hierro (36,8%), titanio (31,6%) y oxígeno (31,6%). Puede contener cantidades limitadas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (menos del 6% en peso) a temperaturas ordinarias<sup>28</sup>.

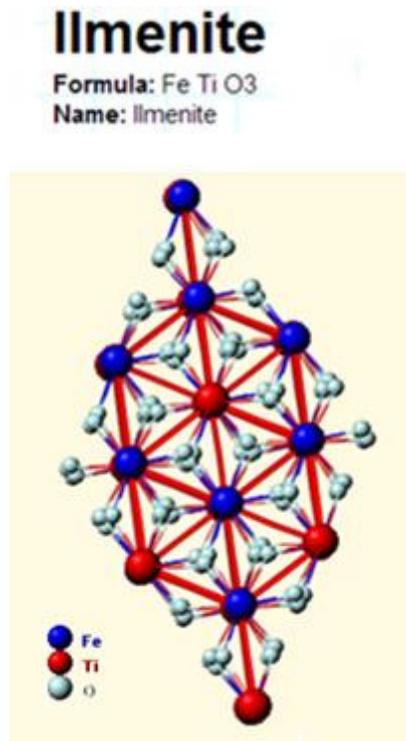


Figura 5. Estructura química de la ilmenita<sup>29</sup>.

La ilmenita es uno de los minerales que muestra una mayor concentración de hierro y es el más utilizado para la manufactura de productos de titanio, especialmente para la producción del pigmento  $\text{TiO}_2$  que se utiliza principalmente en la fabricación de pinturas de color blanco, también es usado en aleaciones y

<sup>28</sup> CORNELIUS, Klein & CORNELIUS, Hurlbut; Manual de mineralogía; Cuarta edición; Editorial Reverté S.A.; Barcelona, España, 1997, p.421.

<sup>29</sup> WECHSLER, B., PREWITT, C., American Mineralogist, 1984, p.176-185.

revestimientos por su elevada relación resistencia/peso y su alta resistencia a la corrosión<sup>30, 31</sup>. Por sus propiedades, se plantea como un catalizador viable para el tratamiento de aguas residuales principalmente debido a su actividad fotocatalítica que puede generarse tanto en el espectro visible como en el UV, lo que implica que no requiere procedimientos adicionales para incrementar su ancho de banda, generando reducción de costos.

### **3.4 GENERACIÓN DE EFLUENTE CONTAMINADO EN LA INDUSTRIA TEXTIL**

Específicamente la industria textil es una de las principales generadoras de diversos tipos de efluentes contaminantes, entre ellos se encuentran los tintes utilizados para diferentes procesos de teñido como son el rojo congo o el azul de metileno que por lo general poseen estructuras complejas, son de origen sintético, son solubles en agua, resistentes a la acción de agentes químicos y poco biodegradables<sup>32</sup>. Por la complejidad y persistencia en el ambiente de dichos contaminantes, los métodos clásicos de tratamiento de aguas no han tenido éxito, para ello se han venido utilizando diversos procesos de oxidación avanzada con los cuales se logra la correcta degradación de los colorantes<sup>33</sup>.

El azul de metileno es uno de los colorantes más utilizados en la industria textil. Es un compuesto catiónico que presenta el grupo amino en su estructura y reacciona con compuestos orgánicos formando sales hidrofóbicas que poseen una coloración azul (ver Figura 6). Se encuentra habitualmente como polvo cristalino inodoro, de coloración verde oscura. También se usa comúnmente como

---

<sup>30</sup> G. Belardi, L. Piga, S. Quaresima and N. Shehu. *Int. J. Miner. Process.*,53, 145-156, 1998.

<sup>31</sup> Ilmenite and Rutile, Info Portal of Geology with especial reference to Rajasthan, India [Online], Disponible en: <http://www.geologydata.info/metallic/ilmenite.htm>. Citado el 23 de Marzo de 2013.

<sup>32</sup> BARAN, W., MAKOWSKI, A., Wardas, W., The influence of FeCl<sub>3</sub> on the photocatalytic degradation of dissolved azo dyes in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions. *Chemosphere* 53 (1), 87–95, 2003.

<sup>33</sup> *Ibíd.*, p. 291.

antiséptico, cicatrizante interno, para tinciones en laboratorio, para estampados y tinturar sedas de algodón<sup>34</sup>.

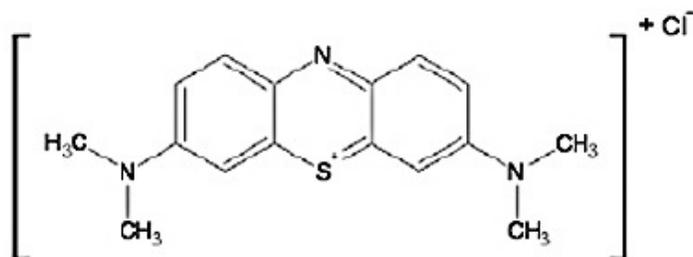


Figura 6. Estructura química del azul de metileno. Caracterización superficial en fase gas y líquida de carbones activados<sup>35</sup>.

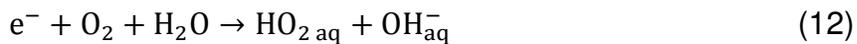
Para la decoloración fotocatalítica de azul de metileno Lakshmi y colaboradores proponen el mecanismo de degradación que se presentan en las Ec. 6 – 13.<sup>36</sup>



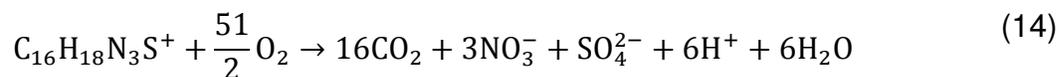
<sup>34</sup> BAUTISTA, Luciano, Degradación de colorantes (Azul de metileno) por métodos electroquímicos, Universidad Veracruzana, Facultad de ciencias químicas, Ingeniería química, Noviembre 2011, p.6.

<sup>35</sup> GIRALDO, L., GARCÍA, V. & MORENO, J.; Caracterización superficial en base gas y líquida de carbones; Revista de Ingeniería; Bogotá, 2008.

<sup>36</sup> LÓPEZ, A., MACHUCA F. & COLINA, J., *Decoloración de azul de metileno en agua*, Seminario Internacional: Visión Integral en el mejoramiento de la Calidad del Agua, Grupo de investigación en Procesos Avanzados de Oxidación para Tratamientos Químicos y Biológicos, Universidad del Valle, Colombia.



El CO<sub>2</sub> y los iones de nitrato, amonio y sulfato se producen en la reacción, lo que evidencia la mineralización de tinta por la iluminación del catalizador según la Ecuación 14 de la oxidación total de la tinta<sup>37</sup>.



---

<sup>37</sup> LÓPEZ, A., MACHUCA F. & COLINA, J., *Decoloración de azul de metileno en agua*, Seminario Internacional: Visión Integral en el mejoramiento de la Calidad del Agua, Grupo de investigación en Procesos Avanzados de Oxidación para Tratamientos Químicos y Biológicos, Universidad del Valle, Colombia.

## 4. METODOLOGÍA

### 4.1. MATERIALES Y EQUIPOS

En las Tabla 1 y 2 se resumen los materiales y equipos utilizados para el desarrollo del proyecto:

Tabla 1. Materiales y reactivos usados en la fotodecoloración catalítica de azul de metileno.

MATERIAL	MARCA	PRESENTACIÓN
Agua destilada	-	Líquido
NaOH	-	Solución
HCl	-	Solución
Ilmenita	-	Polvo
Azul de metileno	Merck	Líquido
Material Volumétrico( Balón, vasos precipitados, pipetas)	SCHOTT/BRAND DURAN	16
Agitador magnético	-	10

Tabla 2. Equipos usados en la fotodecoloración catalítica de azul de metileno.

EQUIPO	MARCA	CANTIDAD
Espectrofotómetro	Spectroquant Pharo 320-Merk	1
Potenciómetro	SCHOTT(Instruments).Lab 850	1
Plancha Agitadora	SCIOLOGEX MSMS10	1
Lámparas de radiación UV-20w	Opalux	5
Water quality monitor (turbidímetro)	HORIBA U-5000	1
Balanza analítica	-	1

## **4.2. CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA Y DE SUPERFICIE DEL MINERAL**

El análisis químico elemental de los minerales se realizó mediante la técnica de fluorescencia de rayos X (XRF). El análisis se realizó en un equipo MagixPro PW2440 Philips, provisto de un tubo de rodio con una potencia máxima de 4 KW.

Para la identificación de las fases presentes en la ilmenita se utilizó la técnica de difracción de rayos X (XRD) y la distribución de tamaño de poro mediante el análisis de superficie Brunauer-Emmett-Teller (BET) para determinar el área total de la superficie específica en  $\text{m}^2/\text{g}$ .

## **4.3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**

Los experimentos fotocatalíticos se desarrollaron en vasos de precipitados (Pyrex) de 100 ml. La fuente de radiación estaba compuesta por 5 lámparas negras (20 W, Opalux®), se ubicaron a una distancia de 5 cm entre la superficie de la solución y la fuente de radiación UV. Los experimentos se realizaron a temperatura ambiente (18°C). Los valores de pH se ajustaron en el valor deseado mediante la adición de soluciones de 0.01 N NaOH ó 0.01 N HCl y fueron medidos vía pH metro (Schott Lab 850). Para todos los experimentos la concentración de la solución de azul de metileno fue de 20 ppm. Antes de la irradiación, la solución coloreada estuvo en agitación en la oscuridad durante 30 min luego de la adición del mineral. Una vez transcurrido este tiempo, las lámparas se encendieron para iniciar la reacción. Durante la irradiación, la agitación magnética se mantuvo constante para asegurar una suspensión homogénea.

La concentración de la solución fue determinada a  $\lambda=662$  nm en un espectrofotómetro UV-Vis (Merck, Spectroquat Pharo 300). El barrido espectral y

la curva de calibración utilizados se muestran en el ANEXO A. El grado de fotodecoloración (X), se determinó mediante la expresión que se muestra en la Ec. 15.

$$X = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \quad (15)$$

Donde  $C_0$  es la concentración inicial de la solución, y C es la concentración de la solución al cabo de 3 horas de iluminación.

Al finalizar el ensayo, las muestras se dejaron sedimentar durante 30 minutos sin realizarles ningún tratamiento de filtración. Posterior a esto, se midió la absorbancia de cada una de las muestras. Para los ensayos de recuperación del catalizador se midió la turbidez (NTU) de las suspensiones cada tres minutos para la posterior determinación del porcentaje de turbiedad con respecto al tiempo. Mediante las condiciones definidas para cada ensayo en el diseño experimental, se evaluó el efecto del pH y la concentración de mineral sobre la precipitación del mismo en la suspensión.

#### **4.4. EVALUACIÓN DE LAS VARIABLES DE PROCESO**

Para la evaluación del efecto de las variables de proceso se utilizó la metodología de superficie de respuesta. Esta consiste en determinar las condiciones óptimas de los factores involucrados y obtener un modelo que represente gráficamente la relación entre los factores y la respuesta. Con éstos se puede realizar un estudio geométrico de la misma<sup>38</sup>. La representación de la superficie de respuesta se hace

---

<sup>38</sup> BÁRTES, Albert et all; Métodos estadísticos: Control y mejora de la calidad; Ediciones UPC, Barcelona, España, 1997, p.120.

por medio del ajuste de una función polinomial, en donde los factores son representados por las variables.

#### 4.4.1 Variables de entrada

Se seleccionaron dos variables que afectan directamente el proceso fotocatalítico. El pH (8 y 10) y la concentración del catalizador (0,1 y 0,4 g/L).

#### 4.4.2 Variables de respuesta

Las variables de respuesta fueron el porcentaje de decoloración y el porcentaje de remoción. Después de obtener los valores de concentración de cada una de las muestras se determinó el porcentaje de decoloración mediante la Ec. 16.

$$\% \text{ decoloracion} = \frac{[\text{azul de metileno}]_{\text{inicial}} - [\text{azul de metileno}]_{\text{final}}}{[\text{azul de metileno}]_{\text{inicial}}} \times 100 \quad (16)$$

La separación del catalizador se llevó a cabo mediante el método de sedimentación por gravedad, como indicador se midió la turbidez de cada muestra con respecto al tiempo en un intervalo de 6 minutos, tiempo posterior al cual no se evidenció variación de la turbidez. Para determinar los porcentajes de remoción de cada una de las muestras se utilizó la Ec. 17.

$$\% \text{ Turbidez} = \frac{NTU_0 - NTU_{6 \text{ min}}}{NTU_{6 \text{ min}}} \times 100 \quad (17)$$

### 4.4.3 Diseño experimental

Para determinar el efecto del pH y la concentración del mineral sobre la decoloración y sedimentación de éste, se realizó un diseño experimental de superficie de respuesta  $2^2$  con puntos estrella. Las corridas experimentales se obtuvieron con ayuda del software Design Expert 7.1 Trial Version y se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. Diseño experimental de superficie de respuesta  $2^2$  para la decoloración fotocatalítica de azul de metileno.

Ilmenita, g/L	pH
0.25	10,41
0.10	8.00
0.46	9.00
0.10	10.00
0.25	7.59
0.40	8.00
0.40	10.00
0.25	9.00
0.25	9.00
0.04	9.00

## 5. RESULTADOS Y ANÁLISIS

### 5.1 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA Y ESTRUCTURAL DEL MATERIAL

#### 5.1.1 Fluorescencia de rayos X (XRF)

Los datos obtenidos por la técnica de fluorescencia de rayos X (XRF) se muestran en la Tabla 4.

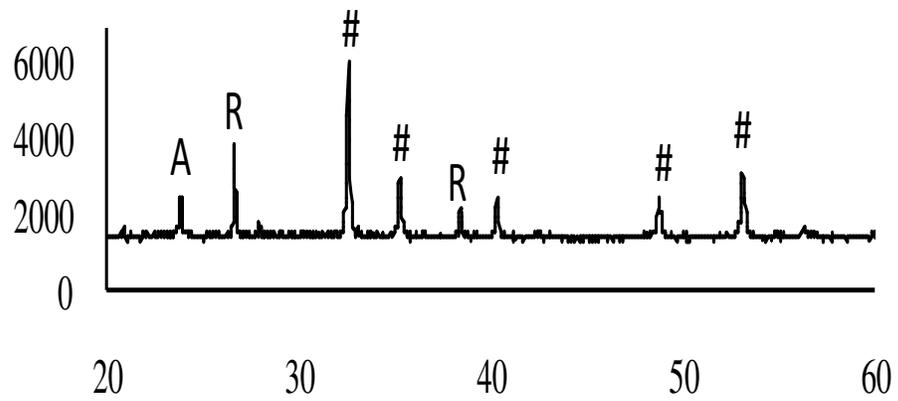
Tabla 4. Composición química de la ilmenita, % peso.

Muestra	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MnO
Ilmenita	41.6	44.5	8.3	0.7

Se observa que la ilmenita está compuesta en su gran mayoría por TiO<sub>2</sub> (41,6%) y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (44,5%) casi de manera equimolar, en esta caracterización se identificaron otros compuestos como el MnO que se caracteriza por ser un material conductor y el SiO<sub>2</sub> que sirve como aislante o soporte para catalizadores.

#### 5.1.2 Difracción de rayos X (XRD)

El difractograma obtenido para el mineral se muestra en Figura 7. Se observa que efectivamente el mineral presenta una composición de ilmenita, anatasa y rutilo. Al comparar este resultado con el patrón de difracción de rayos X del dióxido de titanio comercial (Degussa P25) que se muestra en la Figura 8, se observa que el mineral presenta los mismos picos de anatasa y rutilo en el intervalo esperado (20° - 30°) sin embargo el pico del rutilo presenciado en el mineral comparado con el que se presenta en el patrón de TiO<sub>2</sub>, es más pronunciado indicando que hay un mayor porcentaje de éste en el mineral.



(A – Anatasa, R – Rutilo, # – FeTiO<sub>3</sub>)

Figura 7. Difracción de rayos X (XRD) para la ilmenita.

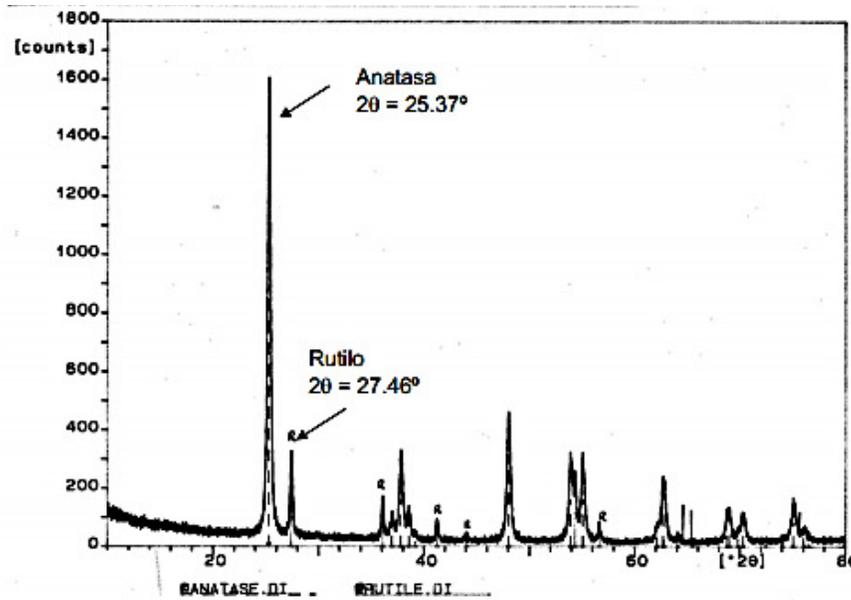


Figura 8. Patron de Difraccion de rayos X (XRD) para TiO<sub>2</sub>

### 5.1.3 Análisis de superficie Brunauer-Emmett-Teller (BET)

Los datos obtenidos por la técnica de análisis de superficie Brunauer-Emmett-Teller (BET) se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5. Análisis de Superficie BET.

Muestra	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Area Micro porosa (m <sup>2</sup> /g)	Volumen de Micro poro (cc/g)
Ilmenita	1.0	1.8	6.3 x 10 <sup>-4</sup>

Se observa que el área superficial de la ilmenita es menor en comparación con la del catalizador comercial Degussa P25 (52m<sup>2</sup>/g)<sup>39</sup>. Esto demuestra que la eficiencia del proceso fotocatalítico no se debe a un buen desempeño en la adsorción del contaminante. La acción fotocatalítica del mineral podría ser mayor si se modificara la estructura del mineral reduciendo el tamaño de partícula para aumentar el área superficial y de esta manera incrementar el contacto del catalizador con el sustrato. Otra técnica a utilizar para lograr tal fin es la purificación, en la cual se retiran partículas de compuestos aislantes como el SiO<sub>2</sub> que no favorecen la el proceso de fotocatalisis.

## 5.2 EVALUACIÓN DEL EFECTO DE LAS VARIABLES DE PROCESO

En la Tabla 6 se resumen los resultados obtenidos para la fotodecoloración catalítica de azul de metileno y la turbidez.

<sup>39</sup> Beata Zielinska, Joanna Grzechulska, Barbara Grzmil, Antoni W. Morawski. Photocatalytic degradation of Reactive Black 5 A comparison between TiO<sub>2</sub>-Tytanpol A11 and TiO<sub>2</sub>-Degussa P25 photocatalysts. Institute of Chemical and Environment Engineering, Technical University of Szczecin, ul. Pulaskiego 10, 70-322 Szczecin, Poland 2001; p. L2.

Tabla 6. Resultados obtenidos en la fotodecoloración catalítica.

<b>CORRIDA</b>	<b>FACTOR A ILMENITA % p/p</b>	<b>FACTOR B pH</b>	<b>DECOLORIZACION %</b>	<b>TURBIDEZ % REMOCION</b>
1	0.25	10.41	35.07	86.34
2	0.10	8.00	9.16	71.62
3	0.46	9.00	23.4	93.97
4	0.10	10.00	16.91	100
5	0.25	7.59	7.9	64.15
6	0.40	8.00	11.34	94.51
7	0.40	10.00	20.75	61.35
8	0.25	9.00	29.24	84.00
9	0.25	9.00	31.02	84.14
10	0.04	9.00	15.58	63.76

### 5.2.1 Decoloración de azul de metileno

El análisis de varianza (ANOVA) del experimento los dos factores es proporcionado por el software Design Expert 7.1 Trial Version, los resultados se muestran a continuación en la Tabla 7.

Tabla 7. Análisis de varianza para la fotodecoloración catalítica de azul de metileno.

<b>Fuente</b>	<b>Suma de Cuadrados</b>	<b>Grados de Libertad</b>	<b>Media Cuadrada</b>	<b>Valor F</b>	<b>Valor p</b>
Model	683.24	5	136.65	4.18	0.0953
A-Ilmenita	38.26	1	38.26	1.17	0.3402
B-pH	386.20	1	386.20	11.81	0.0264
AB	0.69	1	0.69	0.021	0.8916
A2	213.28	1	213.28	6.52	0.0630
B2	154.00	1	154.00	4.71	0.0958
Falta ajuste	129.20	3	43.07	27.19	0.1398
Error total	1.58	1	1.58		
Total Corr.	814.03	9			

$R^2 = 83,93\%$

En la última columna de la Tabla 7 se evidencian con un intervalo de confianza del 95%, los factores más influyentes en el proceso de fotodecoloración que son, los

datos que presentan un valor p menor a 0,05. Para éste caso, se determina que el factor B o el pH es el dato más relevante. En el estudio se obtuvo un R<sup>2</sup> del 83,93% que indica que hay una buena relación entre los resultados calculados y los obtenidos, es decir que hay una proximidad entre el modelo cuadrático y los datos experimentales registrados.

Se usa una ecuación cuadrática (Ec. 18) para llevar a cabo el análisis estadístico mediante el ajuste de datos. Con ella se predicen las condiciones óptimas del proceso de decoloración catalítica de azul de metileno.

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j=i+1}^k \beta_{ij} x_i x_j \quad (18)$$

Donde  $\beta_0$  es un coeficiente constante,  $\beta_i$  es un coeficiente lineal,  $\beta_{ii}$  es un coeficiente cuadrático,  $\beta_{ij}$  es un coeficiente de interacción, k es el número de factores estudiados y optimizados en el experimento, y los términos  $x_i x_j$  y  $x_i^2$  representan la interacción y los términos de segundo grado, respectivamente<sup>40</sup>. El modelo cuadrático arrojado por el software se representa en la Ec. 19.

$$\begin{aligned} \% \text{ Decoloración} &= -518.53945 + (142.6445 \times [\text{Ilmenita}]) \\ &+ (110.61455 \times \text{pH}) + (2.76667 \times [\text{Ilmenita}] \times \text{pH}) \\ &- (305.85448 \times [\text{Ilmenita}]^2) - (-579768 \times \text{pH}^2) \end{aligned} \quad (19)$$

La Figura 9 muestra la proximidad entre los datos experimentales y la predicción del modelo arrojado por el software.

<sup>40</sup> CHEN, Guo et al; Optimization of combined microwave pretreatment–magnetic separation parameters of ilmenite using response surface methodology; Powder technology, 2012, p.60.

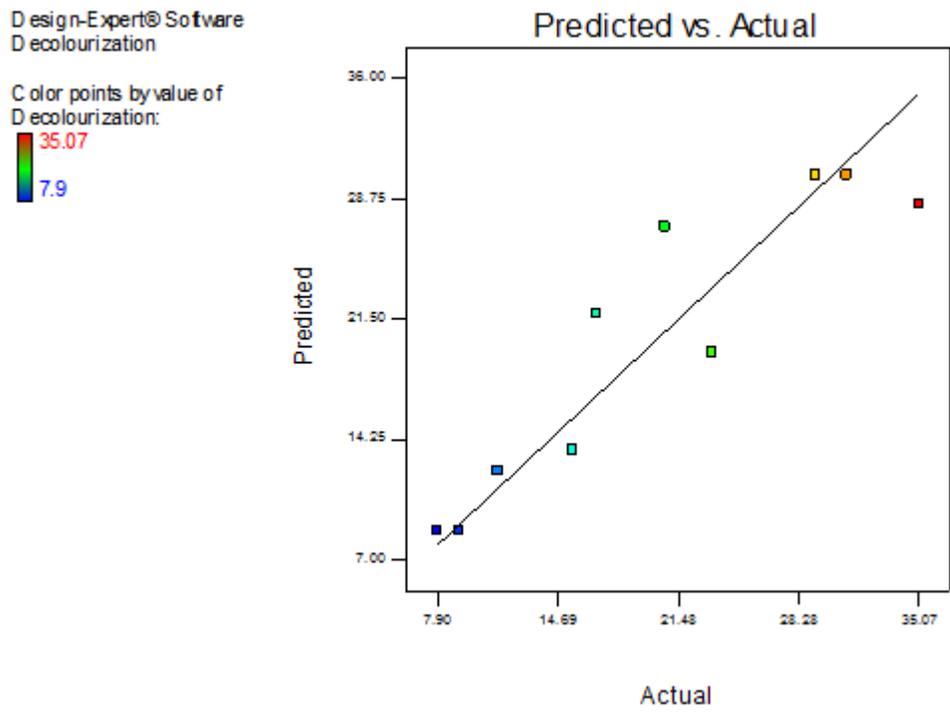


Figura 9. Datos predichos vs datos experimentales.

Se valida que el ajuste de los datos fue bueno, pues no se observa gran diferencia entre los valores esperados y los reales, además se soporta en que el análisis de varianza presenta una correlación por encima del 80%.

Así mismo, se evidencia en el gráfico de probabilidad normal (Figura 10) que los datos no se alejan mucho de la línea recta con ordenada igual a 0 y pendiente 1, por lo cual se puede inferir que no se presentaron anomalías, es decir que el modelo cuadrático es válido y que los datos obtenidos por medio del software presentan alta confiabilidad.

Design-Expert® Software  
Decolourization

Color points by value of  
Decolourization:

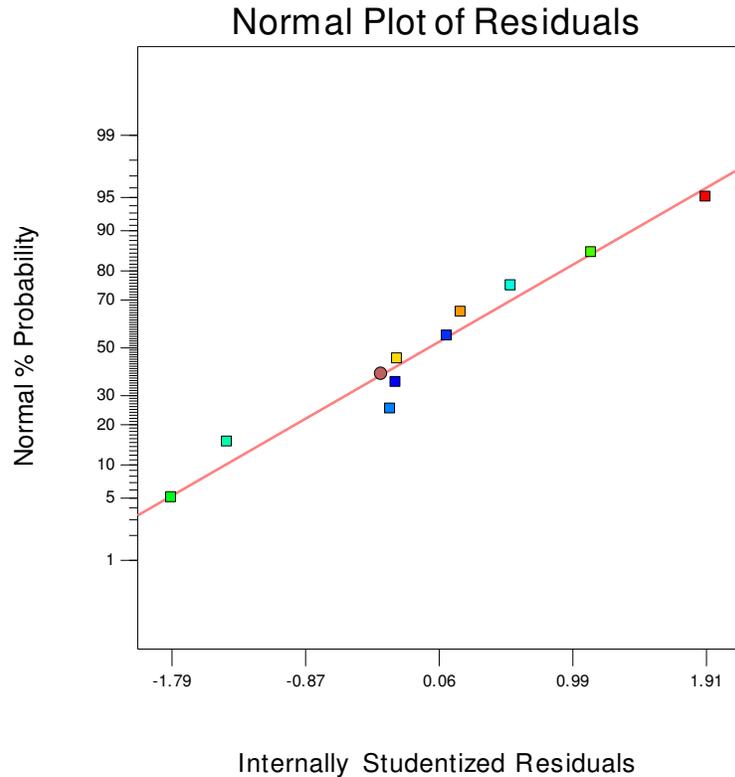


Figura 10. Gráfica de probabilidad normal.

En la Figura 11 se muestra la superficie de respuesta de las variables independientes con respecto a la dependiente, en ella se representan los datos pronosticados por el software según el modelo cuadrático (Ec. 19). A simple vista, se infiere que el porcentaje de decoloración se ve favorecido al aumentar el valor del pH y a concentraciones de ilmenita alrededor de 0,25 g/L. Sin embargo, el software identifica que a condiciones de pH de 9,61 y 0,28 g/L de ilmenita se encuentra el punto óptimo en el cual se maximiza la variable de respuesta del proceso. La zona óptima se ve representada en las áreas de color rojo y naranja de la superficie de respuesta y de las líneas de contorno (Figura 12).

Design-Expert® Software

Decolourization



X1 = A: Ilmenite  
X2 = B: pH

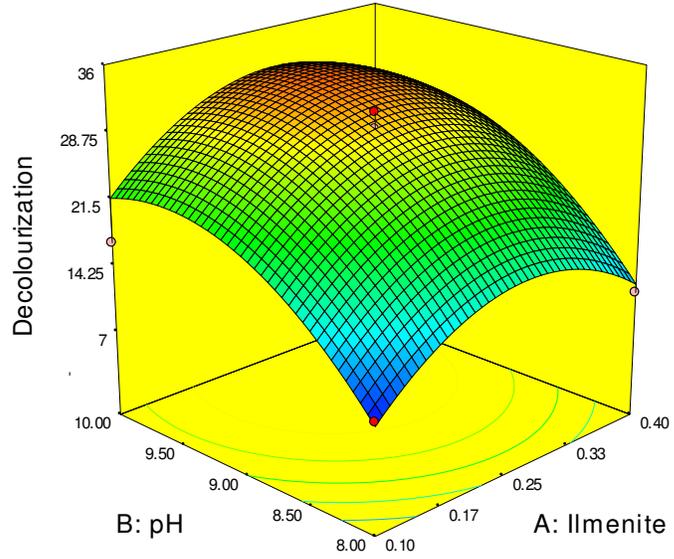


Figura 11. Superficie de respuesta para la decoloración fotocatalítica de azul de metileno.

Design-Expert® Software

Decolourization



X1 = A: Ilmenite  
X2 = B: pH

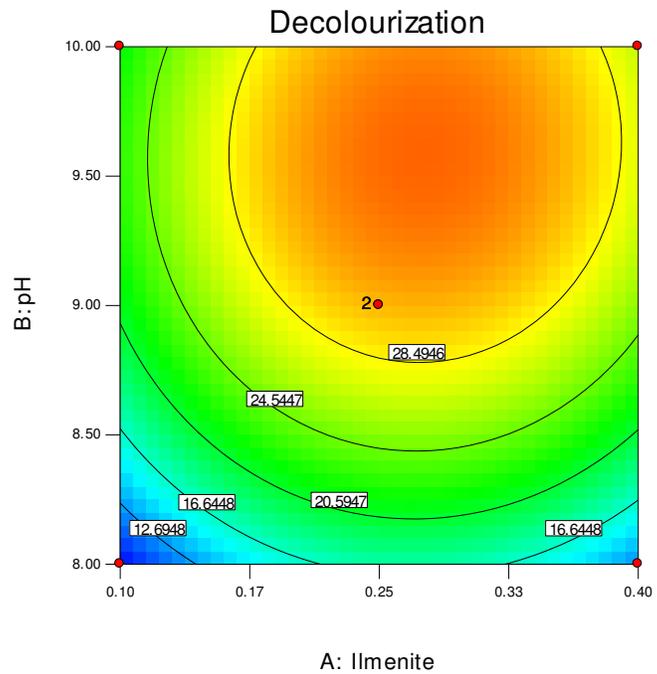


Figura 12. Líneas de contorno para la decoloración fotocatalítica de azul de metileno.

Para evaluar el efecto de las variables de proceso se analiza la Figura 13 que muestra la interacción entre las dos variables independientes.

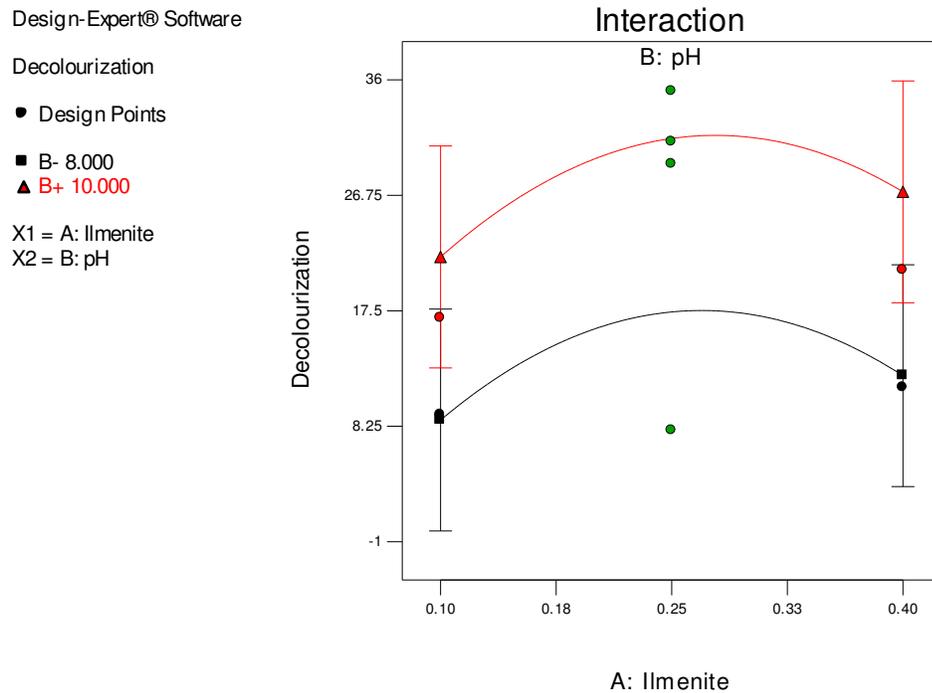


Figura 13. Interacción pH- Ilmenita para la decoloración de azul de metileno.

Se observa que no se presenta interacción entre el pH y la concentración de catalizador, pues a medida que incrementa el valor de pH la respuesta se ve favorecida y así mismo ocurre al aumentar la concentración del mineral.

En la Figura 14 se muestra el efecto que tiene la concentración de catalizador sobre el porcentaje de decoloración del contaminante, se evidencia un máximo en 0,28 g/L que implica que hacia los extremos del intervalo evaluado la respuesta no se verá favorecida.

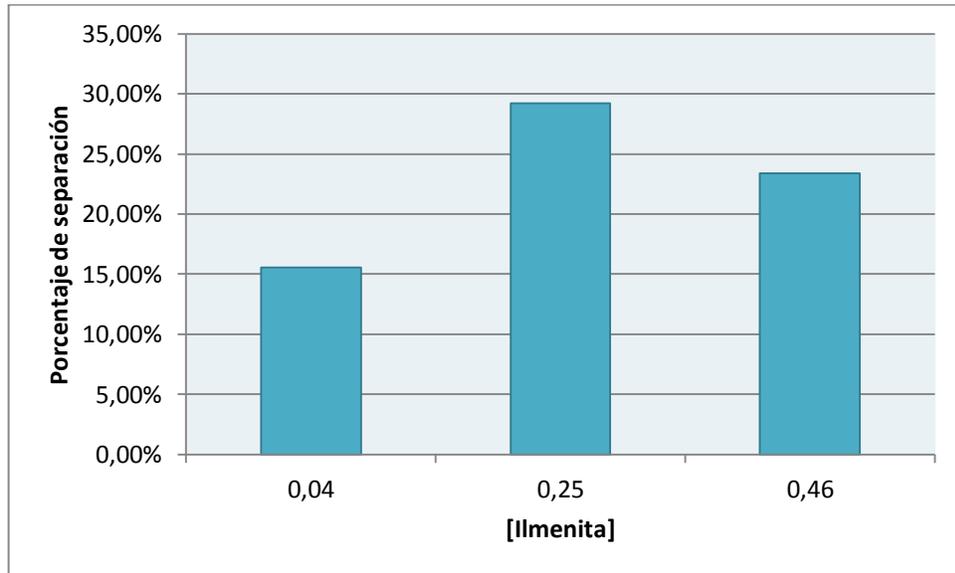


Figura 14. Efecto de la concentración de catalizador sobre el porcentaje de decoloración de azul de metileno.

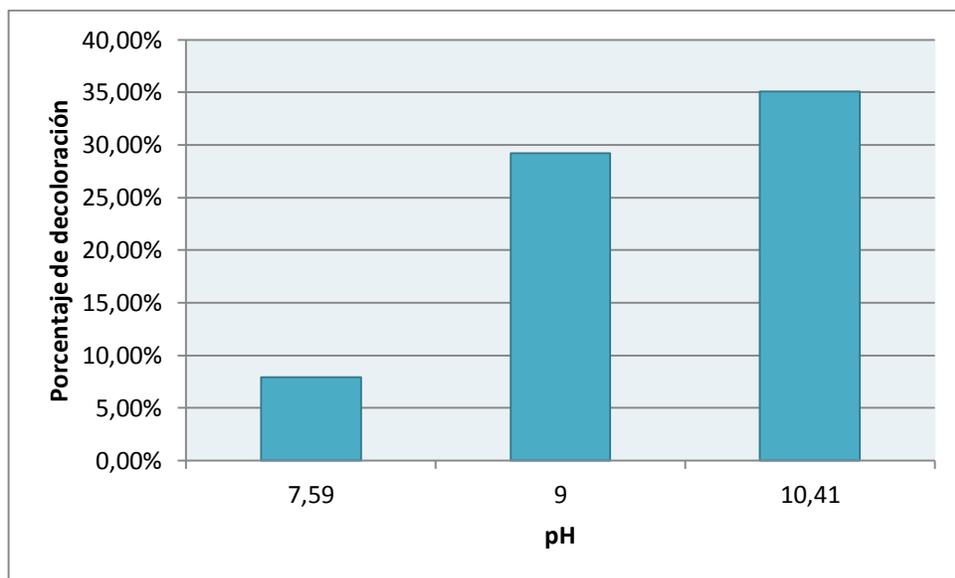


Figura 15. Efecto del pH sobre el porcentaje de decoloración de azul de metileno.

En la Figura 15 se muestra la tendencia del porcentaje de decoloración con respecto a tres ensayos experimentales con las mismas condiciones de concentración de catalizador. Se determina que a medida que el valor del pH aumenta, la actividad fotocatalítica se ve favorecida. Su eficiente actividad en medios con valores de pH más altos se debe a que por encima del punto de cero carga (pH<sub>zc</sub>) de la Ilmenita que es 6,3 (ver Tabla 8), el catalizador se cargará negativamente, y atraerá partículas con carga opuesta como lo es el contaminante trabajado. Ésta situación genera que la reacción de oxidación se lleve a cabo con mayor facilidad debido a que se asegura el contacto entre las partes involucradas en el proceso de fotocatalisis, asegurando una mejor respuesta en la decoloración del azul de metileno.

Tabla 8. Propiedades de minerales semiconductores<sup>41</sup>.

Properties of selected semiconducting minerals<sup>a</sup>

Mineral	Stoichiometry	$E_{gap}$ (eV)	$\lambda_{max}$ (nm)	$E_{CB}^{pH 0}$ (NHE)	$E_{CB}^{pH 6}$ (NHE)	pH <sub>zpc</sub>
anatase	TiO <sub>2</sub>	3.2	388	-0.05	-0.40	5.8
rutile	TiO <sub>2</sub>	3.0	414	0.05	-0.30	5.8
ilmenite	FeTiO <sub>3</sub>	2.8	444	0.06	-0.29	6.3
tausonite	SrTiO <sub>3</sub>	3.4	366	-0.85	-1.20	8.6
hematite	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.2	565	0.69	0.34	8.6
magnetite	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0.1	12431	1.52	1.17	6.6
pyrrhotite	Fe <sub>1-x</sub> S	0.2	6216	0.13	-0.22	3
pyrite	FeS <sub>2</sub>	0.95	1309	0.44	0.09	1.4
sphalerite	ZnS	3.9	319	-1.17	-1.52	1.7
orpiment	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	2.5	497	0.1	-0.25	2.0

<sup>a</sup>Taken from compilation by Xu (1997). Note that it is assumed that the flatband for each of these minerals follows Nernstian behavior (see text).

pH dependence calculated for 25°C.  $E_{gap}$ : band gap energy;  $\lambda_{max}$ : maximum wavelength that will generate a photoelectron;  $E_{CB}$ : energy level of conduction band; pH<sub>zpc</sub>: pH of zero point of charge.

<sup>41</sup> SCHOONEN, Martin; XU, Yong y STROING, Daniel, An introduction to geocatalysis, Journal of Geochemical Exploration, ELSEVIER, 1998, p.208.

### 5.2.2 Turbidez

Como se mencionó en la sección 4.5 la separación del catalizador se realizó por medio de sedimentación por gravedad. El análisis de varianza de los factores que están directamente relacionados con la remoción del mineral se muestra a continuación en la Tabla 9.

Tabla 9. Análisis de varianza para la fotodecoloración catalítica de azul de metileno.

Fuente	Suma de Cuadrados	Grados de Libertad	Media Cuadrada	Valor F	Valor p
Model	3847.87	6	641.31	8.81	0.0510
A-Ilmenita	221.14	1	221.14	3.04	0.1797
B-pH	123.83	1	123.83	1.70	0.2832
AB	1507.38	1	1507.38	20.70	0.0199
A <sup>2</sup>	26.99	1	26.99	0.37	0.5857
B <sup>2</sup>	13.86	1	13.86	0.19	0.6921
AB <sup>2</sup>	1719.37	1	1719.37	23.61	0.0166
Falta ajuste	218.45	3	72.82		
Error total	40.86	1	40.86		
Total Corr.	4066.32	9			
<b>R<sup>2</sup> = 94,63%</b>					

El análisis de varianza (ANOVA) realizado por el software indica que los parámetros más influyentes del proceso con un intervalo de confianza del 95 % son AB y AB<sup>2</sup>. En donde A es la concentración de mineral y B es el pH. Al realizar un ajuste de datos se logró un R<sup>2</sup> igual a 94,63%, lo que indica una buena correlación entre estos.

El software Desing Expert Trial Version modeló la manera de obtener el porcentaje de remoción del catalizador manteniendo el intervalo de confianza como se presenta en la Ec. 20.

$$\begin{aligned} \%Turbidez = & 3550.30 - (14713.86 \times Ilmenita) - (814.29 \times pH) + & (20) \\ & (3398.14 \times Ilmenita \times pH) + (108.80 \times Ilmenita^2) + (47.2 \times \\ & pH^2) - (195.97 \times Ilmenita \times pH^2) \end{aligned}$$

En la Figura 16 se comparan los datos reales con los predichos por el software, estos se comportan de manera similar entre ellos infiriendo que el modelo cúbico modificado se puede trabajar de manera confiable.

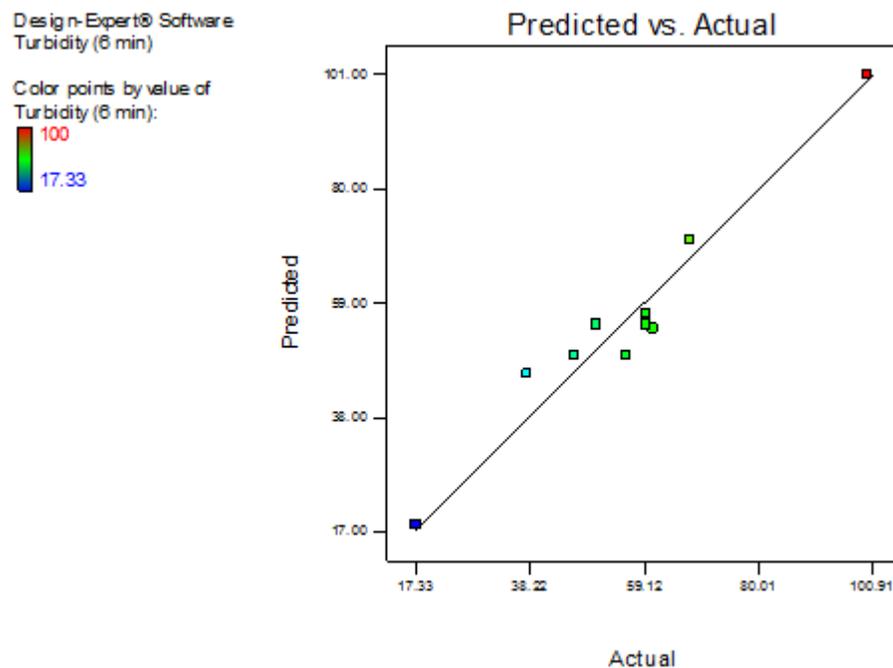


Figura16. Gráfica de datos predichos vs Actuales para la turbidez.

La Figura 17 muestra que los datos obtenidos del modelo de turbidez realizado por el software Desing Expert 7.1 Trial Version, están dentro de los parámetros normales y se puede confiar en los valores obtenidos.

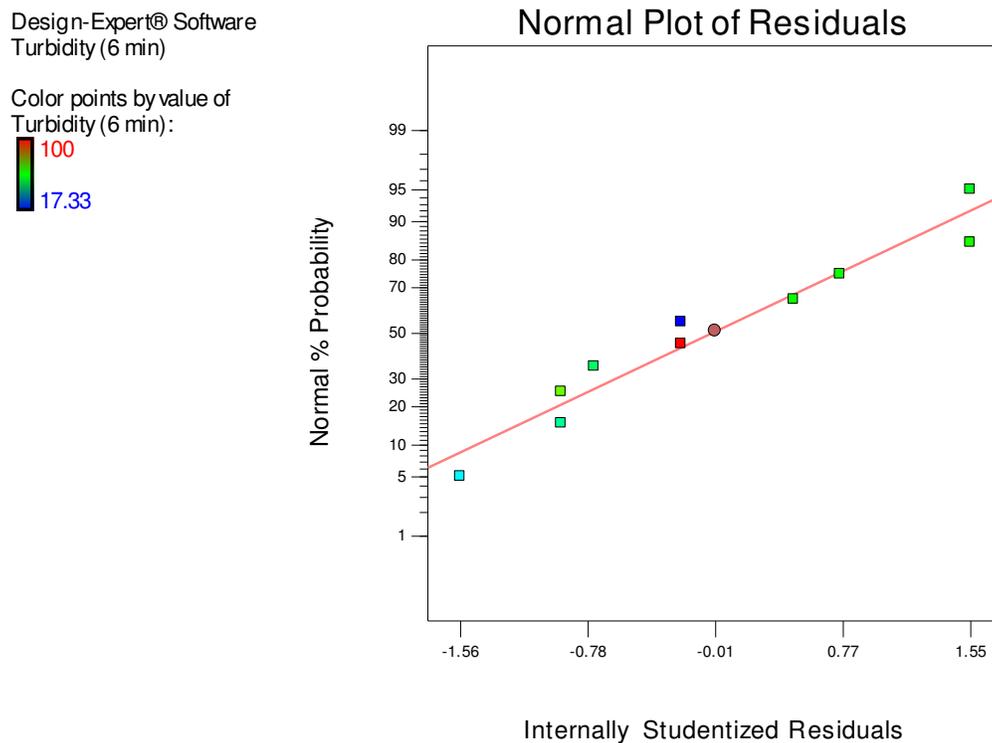


Figura17. Gráfica de probabilidad normal para la turbidez.

En la Figura 18 se evidencia la interacción entre el pH y la concentración de catalizador con respecto al porcentaje de turbidez. Se observa que para un pH 8 el incremento en la concentración de catalizador no genera variaciones significativas en la turbidez. Para un valor de pH 10 a medida que aumenta la concentración de ilmenita, disminuye considerablemente la turbidez. Lo anterior se

confirma con el comportamiento de las líneas de contorno que se muestran en la Figura 20.

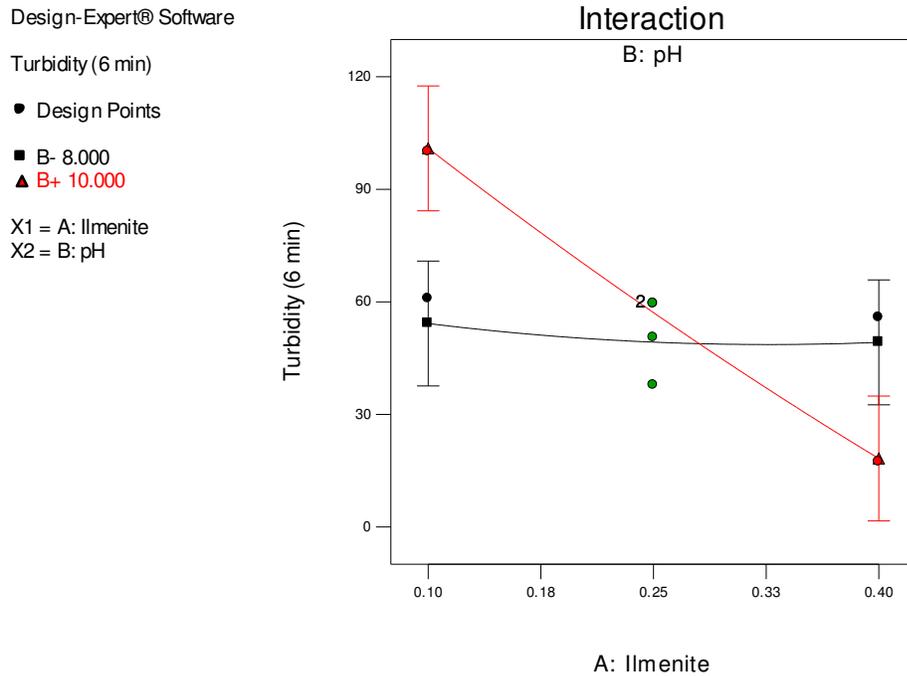


Figura18. Efecto de las interacciones entre variables para la turbidez. Design Expert 7.1.

Las Figuras 19 y 20 muestran la superficie de respuesta y líneas de contorno del experimento. La forma de silla de montar es característica de procesos con interacciones entre las variables. Se denota una region optima para el porcentaje de turbidez específicamente a pH 10 y 0,15 g/L.

Design-Expert® Software

Turbidity (6 min)



X1 = A: Ilmenite  
X2 = B: pH

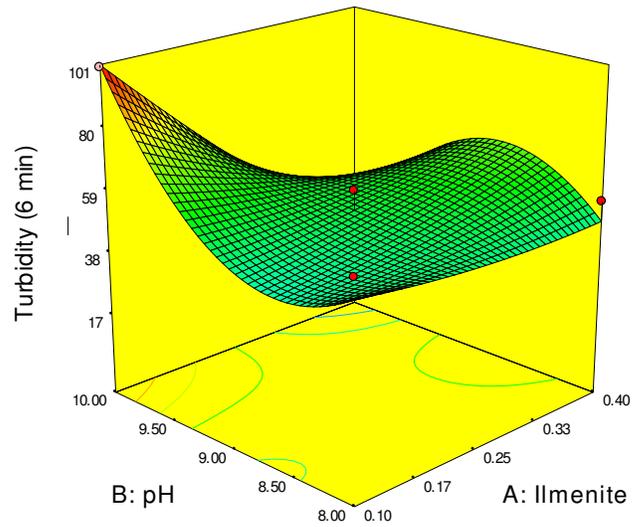


Figura 19. Superficie de respuesta para la turbiedad del azul de metileno

Design-Expert® Software

Turbidity (6 min)



X1 = A: Ilmenite  
X2 = B: pH

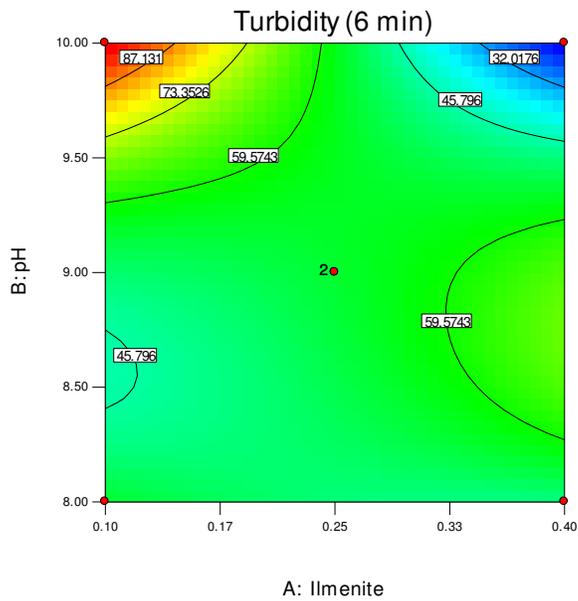


Figura 20. Líneas de contorno para la turbiedad del azul de metileno.

Para evaluar el efecto que tiene el pH sobre el porcentaje de separación del mineral en la zona óptima, se identifican dos ensayos experimentales a diferentes condiciones de pH y de concentración de catalizador igual a 0,10 g/L. En la Tabla 10 se resumen las condiciones de cada una de las muestras que hacen parte del análisis.

Tabla 10. Ensayos seleccionados a diferentes condiciones de pH.

<b>CORRIDA</b>	<b>CONCENTRACIÓN DE ILMENITA [g/L]</b>	<b>pH</b>
2	0,1	8,0
4	0,1	10,0

Para el análisis, el cálculo de la variable de respuesta se hace con respecto a un tiempo igual a 6 minutos. En la Figura 21 se observa que el porcentaje de decoloración de la muestra que se encuentra a pH 8,0 es bajo en comparación con el que presenta la muestra a pH 10,0.

Se determina que en la medida en que se incrementa el valor del pH, el porcentaje de separación del catalizador es mayor. Lo anterior puede deberse a que cuando el medio se encuentra a condiciones de pH por encima del punto de carga cero, el catalizador se carga negativamente y causa una mayor adsorción del contaminante sobre la superficie porosa del mineral incrementando el peso del mismo. Al aumentar el peso del catalizador, la sedimentación se va a ver favorecida.

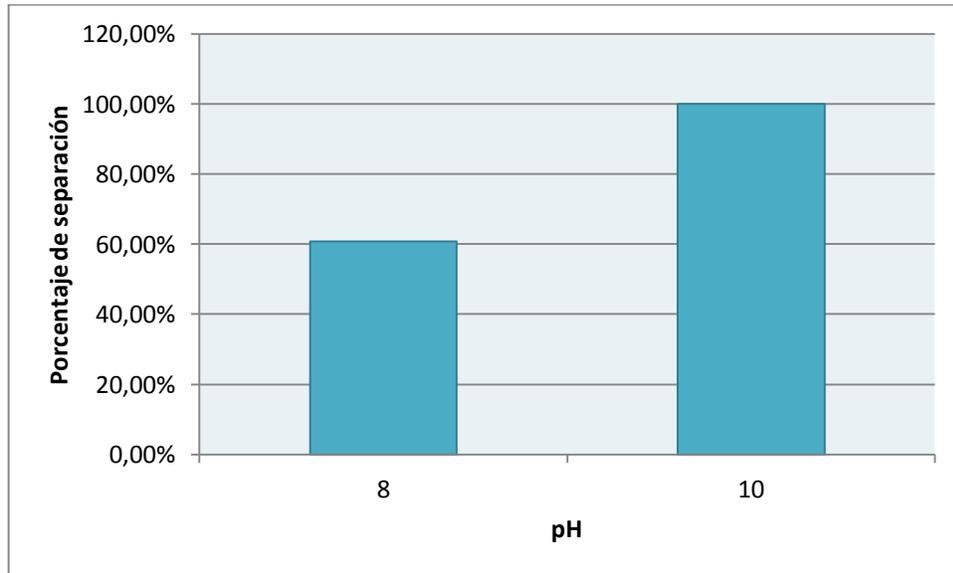


Figura 21. Efecto del pH sobre el porcentaje de separación del catalizador.

El mismo análisis se llevó a cabo para identificar el efecto que tiene la concentración del catalizador sobre el porcentaje de decoloración. En la Tabla 11 se muestran los dos ensayos seleccionados, los cuales se encuentran a condiciones diferentes de concentración y un pH igual a 10.

Tabla 11. Ensayos seleccionados a diferentes condiciones de concentración de catalizador.

CORRIDA	CONCENTRACIÓN	
	DE ILMENITA [g/L]	pH
4	0,1	10
7	0,4	10

En la Figura 22 se observa que al cabo de tan solo 6 minutos, la muestra que posee una mayor concentración de catalizador presenta un porcentaje alto (100%). Se evidencia entonces que el porcentaje de separación del mineral se ve favorecido en la medida que disminuye el valor de la concentración de ilmenita, lo que confirma los resultados obtenidos en el análisis estadístico.

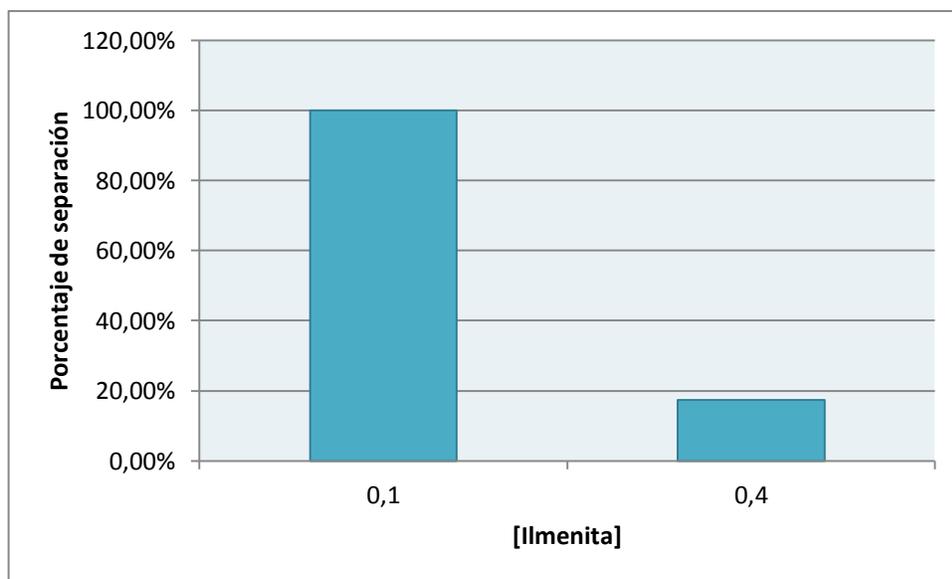


Figura 22. Efecto de la concentración ilmenita sobre el porcentaje de separación.

## CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Se determinó por medio de las técnicas de fluorescencia de rayos X (XRF), difracción de rayos X (XRD) y análisis de superficie Brunauer-Emmett-Teller (BET) que el mineral está compuesto por  $\text{TiO}_2$  (41,6%),  $\text{Fe}_2\text{O}_2$  (44,5%),  $\text{SiO}_2$  (8,3%) y  $\text{MnO}$  (0,7%), adicionalmente se evidenció que dicho mineral presenta un mayor porcentaje de ilmenita y rutilo comparado con el  $\text{TiO}_2$  comercial (Degussa P25). En cuanto a la eficiencia del proceso fotocatalítico el mecanismo es regido por el potencial que como fotocatalizador tiene la ilmenita y no por el desempeño que tiene en la adsorción del contaminante dada su baja área superficial ( $1 \text{ m}^2/\text{g}$ ).

Se determinó por medio del método de superficie de respuesta que a condiciones de pH 9,61 y concentración de catalizador de 0,28 g/L la actividad fotocatalítica se hace más eficiente. Lo anterior se debe a que a un pH superior al punto de cero carga de la ilmenita (6,3), el catalizador se carga negativamente causando una mayor atracción del contaminante hacia su superficie.

Se identifica que la ilmenita ( $\text{FeTiO}_3$ ) es un mineral que puede ser empleado confiablemente como catalizador para los procesos de fotocatalisis. Se presenta como una alternativa más económica para dichos procesos en comparación a los catalizadores convencionales por no requerir el procedimiento de dopaje con metales, lo cual es debido a su capacidad de activación en un ancho de banda que incluye tanto el espectro visible como el UV.

Se logró una separación y recuperación efectiva del catalizador mediante el método de sedimentación por gravedad donde se observa la incidencia de variables como el pH y la concentración en la turbidez, afectando de manera directa la separación del catalizador. Las condiciones óptimas se dan a un pH 10 y una concentración del mineral de 0,15 g/L. A medida que aumenta el valor del

pH, incrementa la capacidad de adsorción del catalizador causando un peso mayor del mismo que facilita su sedimentación.

Para posteriores investigaciones, se recomienda incrementar el área superficial del mineral como también realizar un proceso adecuado de purificación en el cual se eliminen materiales aislantes para obtener una mejor efectividad en el rendimiento del proceso fotocatalítico.

## BIBLIOGRAFÍA

A.M. Cáezw, Decoloración del anaranjado de metilo a través de un proceso de fotocatalisis con clorofila activada. Universidad de los Andes, Bogotá, Colombia, 2007.

BANDALA, Erick R., CORONA-VÁSQUEZ, Benito., GUI SAR, Raúl., USCANGA, Melesio. Aplicación de Procesos Avanzados de Oxidación en la Desactivación Secuencial de Microorganismos Resistentes en Agua. Puebla, México. septiembre – octubre 2007, En: Departamento de Ingeniería Civil y Ambiental. Universidad de Las Américas-Puebla. Sta. Catarina Mártir, Ciencia...Ahora, N° 20, año 10, p. 1-12.

CONESA, J., SORIA, J., AUGUGLIARO, V., and PALMISANO, L., Photoreactivity of iron-doped titanium dioxide powders for dinitrogen reduction to ammonia. Stud. Surf Sci. Catal., 48,. Struct. React. Surf: 307-17, 2008.

DOMINGUEZ, C., GARCIA, J., PEDREZ, M.A., TORRES, A., GALAN, M.A., Photocatalytic oxidation of organic pollutants in water. Catal. Today 40 (1), 85–101, 2000.

GARCÉS, L. & PEÑUELA, G., Tratamiento de aguas residuales de la industria textil por medio de la fotocatalisis, Producción + Limpia, Vol 2, N° 1., Enero-Junio 2007.

HERNÁNDEZ ROMERO, Israel. "Tratamiento fotocatalítico de aguas residuales utilizando tio<sub>2</sub> como catalizador". Septiembre de 2003. En: poza rica, ver. p. 1-20.

JARAMILLO, C. & TABORDA, G., La fotocatalisis: Aspectos fundamentales para una buena remoción de contaminantes, Revista Universidad de Caldas, 2006, pp. 71.

KWAN W, VOELKER B. Rates of hydroxyl radical generation and organic compound oxidation in mineral-catalyzed Fenton-like systems. Environ Sci Technol, 37: 1150-1158, 2003.

MEJÍA, M., MARÍN, J., CASTRO, O., JURADO, E., RIOS, A. & RESTREPO, G., Incremento de la sensibilidad espectral del TiO<sub>2</sub> mediante modificación química con Fe<sup>3+</sup> y Al<sup>3+</sup>, Ciencia Et. Technica, Colombia, 2007.

MIRKHANI, V., TANGESTANINEJAD, S., MOGHADAM, M., HABIBI, M.H., ROSTAMI-VARTOONI, A. Photocatalytic Degradation of Azo Dyes Catalyzed by Ag Doped TiO<sub>2</sub> Photocatalyst. September 2009, En: Department of Chemistry, Catalysis Division, University of Isfahan, Isfahan, 81746-73441, Iran. Vol. 6, No. 3, p. 578-587.

NAVIO, J. A., GARCIA GOMEZ, M., PRADERA ADRIAN, M., and FUENTES MOTA, J., (Heterogeneous) photocatalytic oxidation of toluene using pure and iron-doped titania catalysts. Stud. Surf. Sci. Catal. no. 59, Heterog. Catal. Fine Chem. 2: 445-53, 2001.

NAVIO, J. A., MACIAS, M., GONZALEZ-CATALAN, M., and JUSTO, A., Bulk and surface characterization of powder iron-doped titania photocatalysts. J. Mater. Sci. 27, no. 11: 3036-42, 1992.

NAVIO, J. A., MARCHENA, F. J., RONCEL, M., and DE LA ROSA, M. A., A laser flash photolysis study of the reduction of methyl viologen by conduction band electrons of titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) and iron-titanium oxide photocatalysts. J. Photochem. Photobiol., A 55, no. 3: 319-22, 2003.

RENGIFO, J., BLANCO, N. & PIZZIO, L., Decoloración fotocatalítica de soluciones acuosas de verde de malaquita usando nanopartículas esféricas de TiO<sub>2</sub> modificadas con ácido tungftofosfórico bajo irradiación UV y visible, 2011.

SORIA, J., CONESA, J. C., AUGUGLIARO, V., PALMISANO, L., Schiavello, M., and SCLAFANI, A., Dinitrogen photoreduction to ammonia over titanium dioxide powders doped with ferric ions." J. Phys. Chem. 95, no. 1: 274-82, 1998.

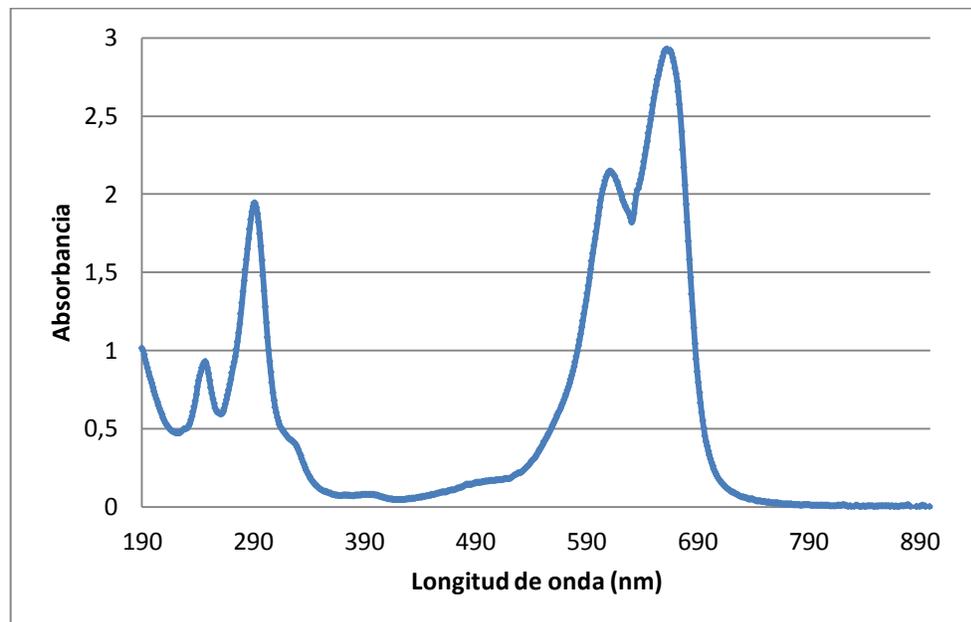
VARÓN, A., HENAO, A., PINILLA, J., GONZÁLEZ, C., TABARES, J. & BETANCOURT, J., Estudio de las transformaciones del mineral ilmenita (FeTiO<sub>3</sub>) de Puerto Colombia (Atlántico) producidas durante la molienda de alta energía, Revista colombiana de física, vol. 40, n°. 1, abril 2008.

## ANEXO A. Procedimiento experimental

Se realizó un barrido espectral de una solución de azul de metileno para determinar la longitud de onda en la cual se realiza la lectura de absorbancia de las muestras.

Se puede observar que en la Figura 4 hay tres picos donde el azul de metileno presenta mayor absorbancia en 294, 611 y 662 nm respectivamente. El pico más alto indica el mayor grado de absorbancia de la muestra es decir, donde se presenta la mayor concentración, así que en dicha longitud de onda se deberán leer las absorbancias en este caso el pico más alto es de 662nm. Los datos del barrido espectral se muestran en el ANEXO A.

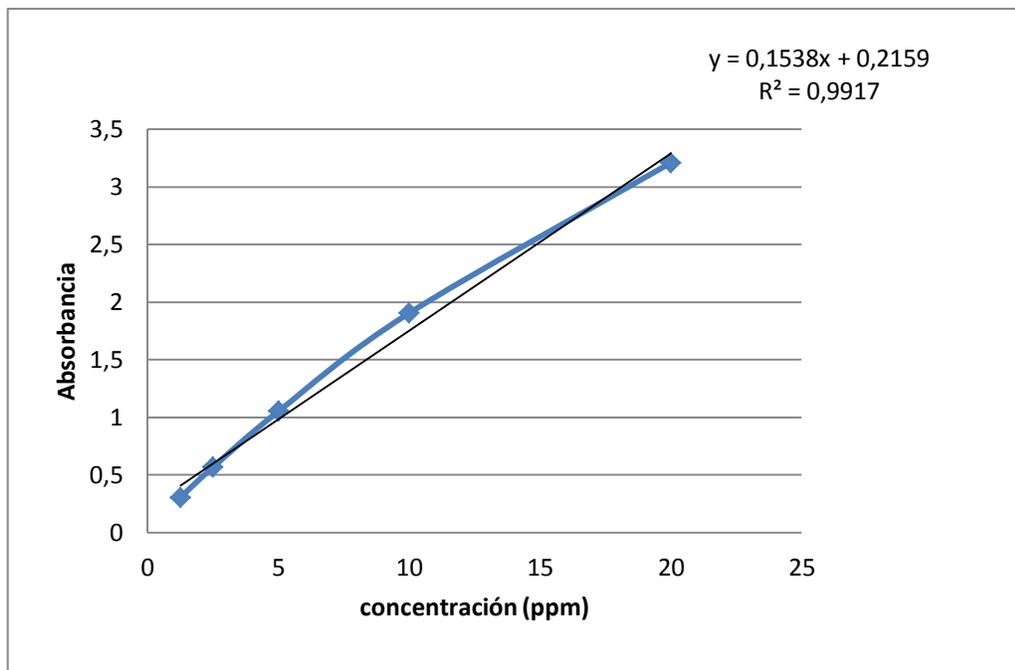
Figura 4. Absorbancia del azul de metileno



Después de determinar la longitud de onda en la cual se interpretaron los resultados, se procedió a realizar una curva de calibración a diferentes concentraciones de azul de metileno a la longitud de onda determinada, para la posterior determinación de la decoloración de dichas muestras.

En la Figura 5 se observa la curva de calibración a bajas concentraciones de azul de metileno.

Figura 5. Curva de calibración azul de metileno a 622nm



La concentración fue calculada como se muestra en la siguiente ecuación.

$$[\text{Concentración}] = \frac{\text{absorbancia} - 0,2159}{0,1538}$$

### ANEXO B. Barrido espectral de azul de metileno

Longitud de onda (nm)	Absorbancia
190	1,013
191	0,996
192	0,971
193	0,941
194	0,914
195	0,886
196	0,858
197	0,835
198	0,812
199	0,787
200	0,761
201	0,736
202	0,711
203	0,689
204	0,668
205	0,645
206	0,625
207	0,607
208	0,589
209	0,57
210	0,553
211	0,538
212	0,526
213	0,517
214	0,507
215	0,497
216	0,489
217	0,484
218	0,479
219	0,476
220	0,472
221	0,47

222	0,47
223	0,47
224	0,472
225	0,477
226	0,484
227	0,49
228	0,497
229	0,497
230	0,499
231	0,503
232	0,513
233	0,528
234	0,551
235	0,578
236	0,607
237	0,637
238	0,675
239	0,716
240	0,764
241	0,807
242	0,838
243	0,861
244	0,885
245	0,906
246	0,923
247	0,928
248	0,913
249	0,885
250	0,848
251	0,805
252	0,762
253	0,724
254	0,688
255	0,657

256	0,632
257	0,613
258	0,603
259	0,6
260	0,595
261	0,592
262	0,595
263	0,605
264	0,626
265	0,655
266	0,683
267	0,713
268	0,745
269	0,779
270	0,815
271	0,852
272	0,889
273	0,923
274	0,96
275	1,004
276	1,054
277	1,109
278	1,166
279	1,231
280	1,3
281	1,373
282	1,445
283	1,515
284	1,577
285	1,647
286	1,714
287	1,775
288	1,833
289	1,885
290	1,92
291	1,94
292	1,939
293	1,913

294	1,873
295	1,818
296	1,747
297	1,663
298	1,573
299	1,478
300	1,379
301	1,276
302	1,175
303	1,082
304	1
305	0,926
306	0,858
307	0,791
308	0,729
309	0,679
310	0,636
311	0,6
312	0,571
313	0,545
314	0,524
315	0,508
316	0,495
317	0,486
318	0,476
319	0,466
320	0,456
321	0,448
322	0,439
323	0,432
324	0,427
325	0,422
326	0,415
327	0,409
328	0,402
329	0,391
330	0,378
331	0,361

332	0,343
333	0,323
334	0,305
335	0,285
336	0,267
337	0,248
338	0,233
339	0,218
340	0,204
341	0,189
342	0,178
343	0,167
344	0,157
345	0,148
346	0,14
347	0,133
348	0,128
349	0,122
350	0,115
351	0,11
352	0,106
353	0,101
354	0,098
355	0,095
356	0,092
357	0,091
358	0,089
359	0,085
360	0,083
361	0,079
362	0,076
363	0,075
364	0,074
365	0,074
366	0,073
367	0,07
368	0,07
369	0,07

370	0,07
371	0,072
372	0,074
373	0,072
374	0,071
375	0,071
376	0,07
377	0,072
378	0,07
379	0,069
380	0,068
381	0,068
382	0,071
383	0,074
384	0,073
385	0,074
386	0,074
387	0,074
388	0,075
389	0,077
390	0,077
391	0,078
392	0,078
393	0,078
394	0,077
395	0,077
396	0,075
397	0,075
398	0,075
399	0,075
400	0,074
401	0,073
402	0,071
403	0,068
404	0,066
405	0,064
406	0,062
407	0,06

408	0,058
409	0,056
410	0,053
411	0,052
412	0,05
413	0,05
414	0,049
415	0,047
416	0,045
417	0,044
418	0,045
419	0,045
420	0,046
421	0,046
422	0,045
423	0,045
424	0,045
425	0,045
426	0,045
427	0,046
428	0,047
429	0,048
430	0,049
431	0,051
432	0,05
433	0,051
434	0,052
435	0,053
436	0,054
437	0,056
438	0,057
439	0,058
440	0,059
441	0,06
442	0,06
443	0,063
444	0,064
445	0,065

446	0,067
447	0,068
448	0,069
449	0,071
450	0,072
451	0,075
452	0,076
453	0,077
454	0,08
455	0,082
456	0,084
457	0,086
458	0,087
459	0,089
460	0,091
461	0,092
462	0,093
463	0,093
464	0,093
465	0,096
466	0,1
467	0,103
468	0,106
469	0,106
470	0,107
471	0,107
472	0,11
473	0,112
474	0,116
475	0,118
476	0,121
477	0,122
478	0,124
479	0,127
480	0,133
481	0,137
482	0,14
483	0,141

484	0,141
485	0,14
486	0,141
487	0,143
488	0,145
489	0,148
490	0,15
491	0,152
492	0,154
493	0,153
494	0,154
495	0,155
496	0,156
497	0,157
498	0,159
499	0,161
500	0,162
501	0,164
502	0,164
503	0,165
504	0,165
505	0,168
506	0,168
507	0,168
508	0,167
509	0,169
510	0,169
511	0,171
512	0,172
513	0,172
514	0,172
515	0,173
516	0,176
517	0,179
518	0,179
519	0,178
520	0,178
521	0,178

522	0,183
523	0,188
524	0,194
525	0,199
526	0,203
527	0,207
528	0,211
529	0,213
530	0,214
531	0,217
532	0,222
533	0,228
534	0,237
535	0,244
536	0,25
537	0,257
538	0,264
539	0,272
540	0,283
541	0,292
542	0,3
543	0,306
544	0,314
545	0,325
546	0,338
547	0,35
548	0,361
549	0,372
550	0,385
551	0,399
552	0,413
553	0,424
554	0,437
555	0,449
556	0,463
557	0,477
558	0,493
559	0,507

560	0,522
561	0,537
562	0,553
563	0,568
564	0,585
565	0,6
566	0,614
567	0,631
568	0,647
569	0,664
570	0,683
571	0,702
572	0,721
573	0,743
574	0,764
575	0,787
576	0,812
577	0,838
578	0,865
579	0,894
580	0,925
581	0,958
582	0,993
583	1,029
584	1,064
585	1,103
586	1,146
587	1,189
588	1,233
589	1,277
590	1,319
591	1,363
592	1,412
593	1,462
594	1,517
595	1,571
596	1,621
597	1,667

598	1,713
599	1,757
600	1,807
601	1,859
602	1,912
603	1,958
604	1,998
605	2,03
606	2,056
607	2,083
608	2,106
609	2,124
610	2,139
611	2,143
612	2,143
613	2,141
614	2,129
615	2,12
616	2,11
617	2,089
618	2,074
619	2,054
620	2,03
621	2,009
622	1,986
623	1,962
624	1,944
625	1,926
626	1,913
627	1,898
628	1,884
629	1,868
630	1,848
631	1,819
632	1,835
633	1,875
634	1,935
635	1,991

636	2,026
637	2,036
638	2,064
639	2,091
640	2,129
641	2,166
642	2,204
643	2,251
644	2,294
645	2,337
646	2,387
647	2,43
648	2,473
649	2,518
650	2,567
651	2,612
652	2,654
653	2,694
654	2,73
655	2,756
656	2,791
657	2,826
658	2,85
659	2,876
660	2,907
661	2,921
662	2,922
663	2,927
664	2,914
665	2,913
666	2,917
667	2,897
668	2,868
669	2,844
670	2,805
671	2,766
672	2,719
673	2,652

674	2,573
675	2,495
676	2,396
677	2,284
678	2,17
679	2,054
680	1,931
681	1,817
682	1,697
683	1,58
684	1,465
685	1,357
686	1,25
687	1,143
688	1,04
689	0,945
690	0,864
691	0,791
692	0,726
693	0,663
694	0,603
695	0,547
696	0,499
697	0,453
698	0,416
699	0,385
700	0,355
701	0,33
702	0,305
703	0,28
704	0,258
705	0,238
706	0,222
707	0,208
708	0,195
709	0,182
710	0,172
711	0,16

712	0,152
713	0,144
714	0,136
715	0,13
716	0,123
717	0,116
718	0,11
719	0,105
720	0,099
721	0,094
722	0,091
723	0,087
724	0,084
725	0,081
726	0,077
727	0,072
728	0,068
729	0,065
730	0,062
731	0,062
732	0,061
733	0,058
734	0,055
735	0,053
736	0,048
737	0,047
738	0,047
739	0,047
740	0,047
741	0,044
742	0,04
743	0,037
744	0,035
745	0,035
746	0,035
747	0,035
748	0,033
749	0,032

750	0,03
751	0,03
752	0,029
753	0,026
754	0,026
755	0,026
756	0,025
757	0,025
758	0,024
759	0,021
760	0,022
761	0,022
762	0,023
763	0,021
764	0,02
765	0,018
766	0,017
767	0,017
768	0,016
769	0,015
770	0,015
771	0,015
772	0,016
773	0,016
774	0,015
775	0,014
776	0,012
777	0,011
778	0,01
779	0,011
780	0,011
781	0,01
782	0,01
783	0,009
784	0,009
785	0,01
786	0,01
787	0,01

788	0,011
789	0,011
790	0,011
791	0,011
792	0,009
793	0,009
794	0,008
795	0,009
796	0,009
797	0,009
798	0,008
799	0,009
800	0,009
801	0,008
802	0,008
803	0,009
804	0,008
805	0,008
806	0,008
807	0,007
808	0,007
809	0,004
810	0,003
811	0,004
812	0,004
813	0,005
814	0,005
815	0,005
816	0,006
817	0,007
818	0,006
819	0,007
820	0,007
821	0,01
822	0,012
823	0,009
824	0,006
825	0,003

826	0
827	0,003
828	0,003
829	0
830	-0,001
831	0
832	0,003
833	0,006
834	0,006
835	0,003
836	0,001
837	0
838	0,001
839	0,002
840	0,003
841	0,001
842	0,001
843	0,002
844	0,002
845	0,004
846	0,004
847	0,003
848	0,002
849	0,001
850	0,001
851	0,002
852	0,001
853	0,003
854	0,003
855	0,002
856	0,003
857	0,004
858	0,003
859	0,005
860	0,005
861	0,004
862	0,002
863	0,002

864	0,001
865	0,002
866	0,002
867	0,001
868	0,001
869	0,002
870	0
871	0
872	0,001
873	0,002
874	0,003
875	0,004
876	0,004
877	0,005
878	0,009
879	0,009
880	0,011
881	0,008
882	0,001
883	-0,004
884	-0,004
885	-0,005
886	-0,002
887	0
888	0
889	-0,001
890	0,001
891	0,002
892	0,004
893	0,008
894	0,005
895	0,003
896	0
897	-0,002
898	-0,002
899	0
900	-0,001