

**DESARROLLO DE UN CATALIZADOR BASADO EN EL MINERAL ARENA NEGRA PARA
LA GENERACION FOTOCATALÍTICA DE HIDRÓGENO**

Por

Ing. ANDRÉS FELIPE LÓPEZ VÁSQUEZ

**DISERTACIÓN PRESENTADA A LA ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA DE LA
UNIVERSIDAD DEL VALLE COMO REQUISITO PARCIAL PARA OPTAR AL TÍTULO DE
DOCTOR EN INGENIERÍA ENFASIS EN INGENIERIA QUIMICA**

**UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA**

CALI

2016

Dedicado a mis adorados hijos Maria José y Juan Felipe, a mí esposa Luisa Fernanda, a
mis padres y a mí hermano.

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mis más sinceros agradecimientos a la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad del Valle-Colombia, por darme la oportunidad de cumplir este sueño. A sus Directivos y Profesores por la formación académica y profesional que me brindaron y que me ha permitido convertirme profesionalmente en la persona que soy ahora. Específicamente quiero reconocer la confianza que siempre depositó en mí el profesor Fiderman Machuca Martínez, quien con su apoyo y su amistad, fue cómplice del desarrollo del fotocatalizador basado en arena negra para la generación fotocatalítica de hidrógeno.

También agradezco el apoyo incondicional en su momento de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Libre sede Principal en cabeza de su ex-Decano Jorge René Silva Larrotta, quien creyó en mi apuesta y me brindó todo lo que estuvo a su alcance para ayudarme a conseguir esta meta. A mis compañeros de trabajo, docentes, personal administrativo y de laboratorio, quienes de una u otra forma me colaboraron durante este recorrido.

A los miembros del Comité Evaluador, prof. José Herney Ramírez Franco, prof. Andrés Felipe Suárez Escobar y prof. Vicente Rodríguez González, por sus sugerencias y retroalimentación durante la realización de esta investigación.

Quiero agradecer a toda mi familia, por su amor, comprensión y apoyo. Sin ellos no hubiera sido posible alcanzar esta meta.

Finalmente a mis amigos...y a los que no también...no se alcanzan a imaginar todo lo que me ayudaron para lograr esto.

TABLA DE CONTENIDO

AGRADECIMIENTOS	3
LISTA DE TABLAS	7
LISTA DE FIGURAS	8
RESUMEN	14
1. INTRODUCCIÓN	15
2. GENERALIDADES	18
2.1 Generación fotocatalítica de hidrógeno	18
2.1.1 Sistemas fotocatalíticos para la generación de hidrógeno.	20
2.1.2 Fotorreactores para la generación fotocatalítica de hidrógeno	21
2.2 Mineral arena negra	24
3. SEPARACIÓN, CARACTERIZACIÓN Y ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DEL MINERAL ARENA NEGRA PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO BAJO IRRADIACION UV	27
Resumen	27
3.1 Introducción	27
3.2 Sección experimental	29
3.2.1 Materiales	29
3.2.2 Técnicas de caracterización	30
3.2.3 Experimentos de producción fotocatalítica de hidrógeno	30
3.3 Resultados y discusión	31
3.3.1 Caracterización de las fracciones de mineral utilizadas como fotocatalizador	31
3.3.2 Experimentos de producción fotocatalítica de hidrógeno	42
3.4 Conclusiones	44
4. FOTOCATALIZADOR BASADO EN ARENA NEGRA PARA LA GENERACIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE SOLUCIONES DE EDTA BAJO IRRADIACIÓN UV ARTIFICIAL	46
Resumen	46

4.1 Introducción.....	46
4.2 Metodología.....	48
4.2.1 Materiales.....	48
4.2.2 Experimentos de producción fotocatalítica de hidrógeno	48
4.3 Resultados y discusión	49
4.3.1 Caracterización del mineral.....	49
4.3.2 Factores que afectan la producción fotocatalítica de hidrógeno.....	56
4.4 Conclusiones.....	61
5. EFECTO DE LA TEMPERATURA DE CALCINACIÓN SOBRE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE MATERIAL NANOESTRUCTURADO PREPARADO MEDIANTE MÉTODO HIDROTÉRMICO A PARTIR DEL MINERAL ARENA NEGRA.....	62
Resumen.....	62
5.1 Introducción.....	62
5.2 Metodología.....	64
5.2.1 Síntesis de material nanoestructurado	64
5.2.2 Caracterización del material nanoestructurado.....	64
5.2.3 Experimentos de producción fotocatalítica de hidrógeno	65
5.3 Resultados y discusión	65
5.3.1 Caracterización del material nanoestructurado.....	65
5.3.2 Actividad fotocatalítica para la producción de hidrógeno	75
5.4 Conclusiones.....	77
6. MICROESFERAS BASADAS EN EL MINERAL ARENA NEGRA PARA LA PRODUCCIÓN FOTOCATALÍTICA DE HIDRÓGENO BAJO IRRADIACIÓN UV	79
Resumen.....	79
6.1 Introducción.....	79
6.2 Sección experimental.....	81
6.2.1 Preparación de microesferas basadas en mineral arena negra	81
6.2.2 Métodos de caracterización	82
6.2.3 Producción fotocatalítica de hidrógeno.....	82

6.3 Resultados y discusión	83
6.3.1 Caracterización de las microesferas como fotocatalizador	83
6.3.2 Producción fotocatalítica de hidrógeno.....	89
6.4 Conclusiones	92
CONCLUSIONES GENERALES	93
REFERENCIAS	97

LISTA DE TABLAS

	Pag.
Tabla 3.1. Composición másica de las fracciones de mineral obtenidas mediante separación magnética.....	31
Tabla 3.2. Composición química (% peso) de las fracciones utilizadas como catalizador basado en el mineral para la producción fotocatalítica de hidrógeno.....	32
Tabla 3.3. Punto isoeléctrico de las muestras de mineral arena negra en función del pH.....	34
Tabla 3.4. Composición fraccional másica y atómica para las muestras de mineral arena negra y sus fracciones mediante análisis EDX.....	36
Tabla 3.5. Valores calculados del ancho de banda para las muestras de mineral.....	42
Tabla 4.1. Composición química de las muestras (% peso): RM (arena negra), M1 (concentrado magnético).....	50
Tabla 4.2. Composición química elemental basada en el análisis EDX de las muestras de mineral.....	51
Tabla 5.1. Composición química de las muestras (% peso): Arena negra (RM), concentrado magnético (M1) y material nanoestructurado (NS).....	67
Tabla 5.2. Composición elemental (% atómico) del fotocatalizador nanoestructurado partir del mineral arena negra.....	71
Tabla 5.3. Valores experimentales E_g (transición directa $n=1/2$) obtenidos del gráfico de Tauc para la arena negra, el concentrado magnético y el material nanoestructurado sintetizado.....	76
Tabla 6.1. Composición química (% peso) de las muestras obtenidas a partir del mineral arena negra.....	85
Tabla 6.2. Diseño factorial 3^2 para la producción fotocatalítica de hidrógeno a partir de microesferas basadas en el mineral arena negra.....	90
Tabla 6.3. ANOVA para la producción fotocatalítica de hidrógeno a partir de microesferas preparadas con mineral arena negra.....	91

LISTA DE FIGURAS

Fig. 2.1. Disociación del agua sobre un fotocatalizador.....	18
Fig. 2.2. Sistema fotocatalítico para la producción solar de hidrógeno (esquema Z).....	20
Fig. 2.3. Esquema disociación fotoelectroquímica del agua.....	21
Fig. 2.4. Configuración de un fotorreactor batch para la generación de hidrógeno.....	22
Fig. 2.5. Tipos de fotoelectrodos para la disociación fotoelectroquímica de agua. a) tipo-n b) tipo-p (SC-semiconductor, M-metal).....	23
Fig. 2.6. Métodos de polarización asistida para la disociación fotoelectrolítica de agua.....	23
Fig. 2.7. Configuración de un sistema fotoelectroquímico para la disociación de agua. a) Sin separación de gases. b) Con separación de gases.....	24
Fig. 2.8. Representación del sistema FeO- Fe ₂ O ₃ - TiO ₂ en un diagrama ternario.....	25
Fig. 3.1. Representación esquemática del procesamiento secuencial del material para la obtención de fotocatalizadores basados en el mineral arena negra.....	30
Fig. 3.2 Aspecto general de las fracciones de mineral arena negra obtenidas mediante separación magnética.....	33
Fig. 3.3. Distribución porcentual de los principales componentes en las muestras de mineral (fracciones RM, M1, M2 y NM).....	34
Fig. 3.4. Micrografías SEM del mineral y sus fracciones obtenidas mediante separación magnética: (a) Arena negra (RM), (b) M1, (c) M2 y (d) NM.....	35
Fig. 3.5. Patrones XRD de las muestras de mineral arena negra. Arena negra (RM), concentrados magnéticos (M1 y M2) y fracción no-magnetica (NM).....	37
Fig. 3.6. Curvas (a) TGA y (b) DSC del mineral arena negra y sus fracciones...	38
Fig. 3.7. Curvas DTA para las fracciones de mineral.....	39
Fig. 3.8. Espectros FTIR de las fracciones obtenidas mediante separación magnética del mineral arena negra.....	40
Fig. 3.9 Reflectancia difusa experimental Kubelka-Munk para las fracciones de mineral arena negra.....	42

Fig. 3.10. Valores experimentales para E_g obtenidos a partir del gráfico de Tauc para las fracciones de mineral arena negra: (a) Transición directa, (b) Transición indirecta.....	43
Fig. 3.11. Comparacion de la producción de hidrógeno a partir de soluciones de EDTA en presencia del mineral arena negra como fotocatalizador después de 2.0 horas de tratamiento bajo irradiación UV artificial.....	44
Fig. 3.12. Evolución de hidrógeno en función del tiempo de irradiación: (a) Arena negra (RM), (b) M, (c) M2, (d) NM y (e) Fotólisis.....	45
Fig. 4.1. Imágenes SEM (izquierda) y espectros EDX (derecha) de las muestras de mineral (a) Arena negra (RM) (b) concentrado magnético (M1).....	52
Fig. 4.2. Espectro FTIR ($400\text{-}600\text{ cm}^{-1}$) para las muestras de mineral arena negra.....	53
Fig. 4.3. Patrones XRD de las muestras de mineral arena negra (RM) y el concentrado magnético (M1).....	54
Fig. 4.4. Curvas (a) TGA y (b) DSC de las muestras de mineral arena negra....	55
Fig. 4.5. Curvas DTA de las muestras de mineral arena negra.....	56
Fig. 4.6. Valores experimentales para E_g obtenidos del grafico de Tauc para las muestras de mineral. Transición directa ($n=1/2$).....	57
Fig. 4.7. Comparación de la evolución de H_2 a partir de soluciones de EDTA como función de la relación Fe_2O_3/TiO_2 (dosis de catalizador [0.25 g/l], 1.0 mM EDTA, pH natural 4.6).....	58
Fig. 4.8. Efecto de la concentración de catalizador sobre la producción fotocatalítica de H_2 sobre un fotocatalizador basado en mineral arena negra (material M1, 1.0 mM EDTA, pH 4.6 (natural)).....	59
Fig. 4.9. Efecto del pH inicial de la suspensión sobre la producción fotocatalítica de hidrógeno mediante un fotocatalizador basado en arena (0.1 g M1/l y 1.0 mM EDTA).....	60
Fig. 4.10. Efecto de la concentración de agente de sacrificio (EDTA) sobre la producción fotocatalítica de hidrógeno a partir de un fotocatalizador basado en arena negra (pH 2.0, 1.0 g M1/l).....	61
Fig. 5.1. Partículas finas de muestras de mineral. (a) Arena negra (RM) (b) Concentrado magnético (M1) y (c) Material nanoestructurado sintetizado (NS).....	67
Fig. 5.2. Curvas (a) TGA y (b) DSC del mineral (a) RM, (b) M1.....	68
Fig. 5.3 Curvas DTA para las muestras de mineral RM, M1 y el material nanoestructurado sintetizado (NS).....	69

Fig. 5.4. Imágenes SEM de las diferentes muestras de material (a) arena negra (RM), (b) concentrado magnético (M1), (c) material nanoestructurado sintetizado (NS), (d) NS-400, (e) NS-700 (f) NS-1000.....	70
Fig. 5.5. Patrones XRD del precursor arena negra (RM), concentrado magnético (M1), las nanoestructuras preparadas (NS), y las nanoestructuras calcinadas durante 2 horas a 400, 700 and 1000°C (NS-400, NS-700 y NS-1000).....	72
Fig. 5.6. Espectro FTIR (600-400 cm ⁻¹) para el mineral arena negra (RM), material de arranque (M1) y el material nanoestructurado sintetizado (NS).....	73
Fig. 5.7. Espectro FTIR función de la temperaturas de calcinación del material nanoestructurado.....	74
Fig. 5.8. Reflectancia difusa experimental para diferentes materiales obtenidos a partir del mineral arena negra.....	75
Fig. 5.9. Gráficos de Tauc para la arena negra, el concentrado magnético y el material nanoestructurado sintetizado.....	75
Fig. 5.10. Actividad fotocatalítica para la producción de hidrógeno de las muestras de mineral recocidas a diferentes temperaturas de calcinación.....	77
Fig. 5.11. Evolución fotocatalítica de hidrógeno de los diferentes materiales como función de la temperatura de calcinación.....	78
Fig. 6.1. Micrografías SEM de las microesferas preparadas a partir del mineral arena negra: (a) 100X (b) 200X (c) 500X (d) 6700X.....	85
Fig. 6.2. Espectro EDX de las microesferas basadas en el mineral para la producción fotocatalítica de hidrógeno.....	86
Fig. 6.3. Patrones XRD del concentrado magnético (M1) y las microesferas calcinadas a 1100°C (MS).....	87
Fig. 6.4. Espectro FTIR para las microesferas preparadas a partir del mineral arena negra.....	87
Fig. 6.5. Curvas TG-DSC del concentrado magnético utilizado para formar las microesferas.....	88
Fig. 6.6. Reflectancia difusa (Kubelka-Munk) para las microesferas basadas en el mineral.....	89
Fig. 6.7. Valor experimental E_g obtenido del gráfico de Tauc para las microesferas.....	90
Fig. 6.8. Diagrama de Pareto para la producción de hidrógeno a partir de microesferas basadas en el mineral arena negra (95%).....	91

Fig. 6.9. Superficie de respuesta (a) y gráficos de contorno (b) para la
producción fotocatalítica de hidrógeno a partir de microesferas basadas en el
mineral arena negra..... 92

LISTADO DE PARTICIPACIÓN EN EVENTOS, PUBLICACIONES Y DISTINCIONES

Eventos

Ponencias

Generación fotocatalítica de hidrógeno basada en mineral arena negra como semiconductor, 1er Congreso Colombiano de Procesos Avanzados de Oxidación, Manizales, Colombia, 21-24 Septiembre, 2015.

Electrocoagulation of tannery wastewater: Optimization and comparison between pulse and direct current, 250th American Chemical Society National Meeting, Boston, MA, USA, August 16-20, 2015.

Black sand: mineral-based photocatalyst for hydrogen production, 3rd Latin American Congress of Photocatalysis, Photochemistry and Photobiology, San Luis Potosí, Potosí, Mexico, October 14-19, 2014.

Geocatalysis: Application of Sphalerite on Photocatalytic Degradation of Dichloroacetic Acid, 1st Latin American Conference on Semiconductor Photocatalysis, Solar Energy Conversion And Advanced Oxidation Technologies (SP-SEC-AOTs-1), Cartagena, May 20-31, 2013

COD Removal from Lithographic Printing Industry Wastewater by Photoelectrocoagulation Process, 1st Latin-American Congress of Photocatalysis, Morelia- Michoacán, Mexico, 25-28 Septiembre, 2012

In Situ Photocatalytic Reduction of Hexavalent Chromium in Contaminated Soil, WCECS 2013 (International Conference on Chemical Engineering 2013) San Francisco, CA, USA, October 23-25, 2013

Adsorption and Photocatalysis of Poultry Process Wastewater Using Chicken by-Products and UV-Light, 245th ACS National Meeting, New Orleans, LOU, USA, April 07-11, 2013.

La Educación Ambiental en la Formación Superior en Medellín: Estudio de Caso en dos Niveles de Tres Instituciones, III Congreso Internacional y VIII Nacional de Investigación en Educación, Pedagogía y Formación Docente, Bogotá-Colombia, 21-24 Agosto, 2012.

Producción literaria

Artículos

Degradación Fotocatalítica de Contaminantes Orgánicos Presentes en Agua Residual de la Industria Litográfica mediante Oxido de Bismuto(III)/Oxido de Titanio ($\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$), *Información Tecnológica*, 27 (1), 2016.

Electrocoagulation-Photocatalytic Process for the Treatment of Lithographic Wastewater. Optimization using Response Surface Methodology (RSM) and Kinetic Study, *Catalysis Today*, In Press (CATOD-D-15-00183R1), 2015

Síntesis, Caracterización y Evaluación Fotocatalítica de Puntos Cuánticos de CdSe Cubiertos con 2 Tipos de Tioles, *Información Tecnológica*, 26 (5), 2015.

Assessment of Dye Adsorption by Luffa Cylindrica Fibers Using Experimental Design Methodology, *Proceedings of The World Congress on Engineering* 2012 Volume I; 2012, p646-650

Tratamiento Hidrolítico de Luffa Cylindrica para la Obtención de Azúcares Reductores *Avances Investigación en Ingeniería*, 10 (1), pp.58-63, 2013

In-Situ Photocatalytic Reduction of Hexavalent Chromium In Contaminated Soil, *Lecture Notes in Engineering and Computer Science: Proceedings Of The World Congress on Engineering and Computer Science* 2013, WCECS 2013, 23-25 October, 2013, San Francisco, USA, pp. 632-635.

Capítulo de libro

In Situ Photocatalytic Reduction for Contaminated Soil with Hexavalent Chromium by Titanium Dioxide. A. Lopez – Vasquez, N. Ramirez, R. Lopez – Vasquez, *Transactions on Engineering Technologies*, p.107 - 119, Springer, 2014

Distinciones

Certificate of merit for International Conference on Chemical Engineering 2013, A. López Vásquez, L.N. Ramírez Q., E. Benavides-Contreras and R. López-Vásquez, In Situ Photocatalytic Reduction of Hexavalent Chromium In Contaminated Soil

RESUMEN

Se desarrolló un material basado en el mineral arena negra que fue utilizado como semiconductor en la generación fotocatalítica de hidrógeno a partir de soluciones de EDTA utilizadas como agente de sacrificio. Para tal fin, se obtuvieron a partir del material crudo (RM) los concentrados magnético 1 (M1) y magnético 2 (M2) mediante aplicaciones campos de intensidades de 0.0311 T y 0.1645 T, respectivamente. La fracción que no respondió a los campos anteriormente mencionados fue denominada no magnética (NM).

Con el fin de evaluar el efecto de la presencia de compuestos aislantes tales como óxidos de silicio, aluminio y manganeso en los materiales, se sometieron los concentrados magnéticos, la fracción no magnética y el material crudo (arena negra) a digestiones alcalinas con el fin de modificar su composición. Con la fracción magnética que presentó la mayor actividad para la generación de hidrógeno (M1) se prepararon nanoestructuras (NS) y microesferas (MS).

Tanto para las fracciones obtenidas a partir del mineral arena negra (RM, M1, M2, NM) como para las estructuras desarrolladas a partir del concentrado magnético (NS, MS), se realizaron caracterizaciones de las propiedades físicas, químicas y ópticas utilizando diferentes técnicas analíticas (XRF, XRD, SEM/EDX, potencial Zeta, TGA, UV-Vis y FT-IR) y se evaluaron las actividades fotocatalíticas mediante la generación fotocatalítica de hidrógeno bajo irradiación UV-Vis utilizando EDTA como agente donador de electrones.

1. INTRODUCCIÓN

Durante los últimos tiempos, el aumento en la demanda energética mundial ha promovido el interés por encontrar fuentes alternativas a los combustibles fósiles, que son ampliamente cuestionados por el impacto ambiental generado en su explotación y son recursos no renovables (Valdes, Brillet et al. 2012). Dentro de esa búsqueda, ha cobrado especial interés el hidrógeno, cuyo rendimiento energético y poder calorífico es mayor que los combustibles tradicionales (Lewis 2007).

Convencionalmente, el hidrógeno es obtenido mediante reformado de metano, gasificación de carbón y catálisis térmica (Mangrulkar, Joshi et al. 2010). En estos procesos se genera dióxido de carbono (CO_2) como subproducto, compuesto de impacto ambiental debido a que su presencia en la atmósfera está relacionada con el calentamiento global (Tsang, Claridge et al. 1995). Otro método utilizado para la producción de hidrógeno es la disociación electrolítica del agua en la que no se genera CO_2 puesto que es una técnica libre de carbono (Ni, Leung et al. 2007). Aunque éste proceso se encuentra dentro del 5% de técnicas que no utilizan combustibles fósiles, los altos costos que implican su implementación la hacen poco atractiva económicamente (Ashokkumar 1998, Park, Holt 2010).

Un marcado interés científico se ha desarrollado en torno a la utilización de energías renovables como fuentes promisorias de energía. Los principales esfuerzos se han encaminado a la transformación de energía solar en energía química a través de la generación de hidrógeno como combustible limpio (Cook, Dogutan et al. 2010). La generación fotocatalítica de hidrógeno se presenta como una alternativa de producción limpia que podría convertir energía de la luz solar, fuente abundante y sostenible, en energía química aprovechable en procesos cotidianos de combustión (Sreethawong, Suzuki et al. 2005). Métodos propuestos para tal fin aprovechan la disociación fotoelectrolítica de agua o la utilización de semiconductores suspendidos en agentes de sacrificio (Fujishima, Honda 1972, Nada, Barakat et al. 2005).

Actualmente la baja aplicabilidad de la generación fotocatalítica de hidrógeno se debe a que las eficiencias obtenidas en estos procesos aún no son satisfactorias

(Martyanov, Uma et al. 2004, Anpo, Takeuchi 2003). Por ejemplo, mediante la disociación fotoelectrolítica no se superan los niveles del 10% debido fundamentalmente a la estabilidad de los materiales fotoactivos o a su rápida degradación. Con estos niveles de eficiencia no es posible su comercialización. Otro aspecto que se debe considerar es que si los semiconductores empleados para la fotogeneración de radicales responsables de la oxidación/reducción, poseen

un amplio ancho de banda (>3.0 eV), sólo absorberán una pequeña cantidad de radiación del espectro solar correspondiente al espectro UV (Boudjemaa, Trari 2010).

Este aspecto ha motivado el desarrollo de técnicas en torno a la conformación de la celda electroquímica, específicamente el fotoánodo, el cuál debe reunir ciertas condiciones que no han sido alcanzadas plenamente (Navarro, Alvarez-Galvan et al. 2010, Minggu, Wan Daud et al. 2010). De otra parte se ha potencializado la búsqueda de semiconductores suspendidos de estrecho ancho de banda que aprovechen más del 4% del espectro solar que actualmente es utilizado por estos compuestos (Nada, Barakat et al. 2005). Modificaciones de tipo estructural como la generación de sistemas coloidales, la disposición de fotoánodos y el empleo de biomasa o residuos generados de las actividades humanas como nuevos agentes de sacrificio para reducir la recombinación del par electrón/hueco fotogenerado, han sido estrategias en la búsqueda de la ampliación del espectro de activación hacia el rango visible con el fin de aumentar el rendimiento en la generación de hidrógeno, bien sea mediante el proceso fotoelectrolítico o empleando el semiconductor en suspensión (Ilie, Cojocaru et al. 2011).

Los principales candidatos para ser utilizados como fotoánodos y/o fotocatalizadores son los óxidos semiconductores, pero su baja estabilidad química (fotocorrosión), poca absorción de luz visible, amplio ancho de banda, lenta transferencia de carga y baja eficiencia en la conversión de energía solar en química, promueven la búsqueda de nuevos tipos de semiconductores, configuraciones más eficientes de celdas, adición de metales nanoparticulados y la sensibilización mediante tintas, con el fin de aumentar la eficiencia del proceso (Ni, Leung et al. 2007, Patsoura, Kondarides et al. 2007).

Esta situación deja al descubierto la necesidad de desarrollar un material que trabaje como semiconductor en suspensión o como un eficiente fotoánodo que reúna los requerimientos específicos, que a pesar de los esfuerzos científicos realizados hasta el momento, no posee ningún fotocatalizador empleado para este propósito.

En este trabajo se desarrolló un fotocatalizador basado en arena negra para la generación fotocatalítica de hidrógeno. Los objetivos específicos de este estudio fueron (i) evaluar el efecto de la composición del mineral arena negra sobre la generación fotocatalítica de hidrógeno, (ii) evaluar la generación fotocatalítica de hidrógeno mediante la utilización de nanoestructuras basadas en mineral arena negra como semiconductor y (iii) evaluar la generación fotocatalítica de hidrógeno mediante la utilización de microesferas desarrolladas a partir del mineral arena negra como semiconductor. Las evaluaciones de la actividad fotocatalítica del catalizador desarrollado, se realizó utilizando EDTA como agente orgánico de sacrificio.

El documento final se presenta en 7 capítulos. Los capítulos 1 y 2 muestran aspectos fundamentales sobre la generación fotocatalítica de hidrógeno basada en TiO_2 , una breve revisión de las técnicas de síntesis de semiconductores modificados para tal fin y la descripción del mineral arena negra. Los capítulos 3, 4, 5 y 6 describen en detalle los procedimientos de preparación del mineral, así como una caracterización de sus propiedades incluyendo las actividades fotocatalíticas, la conformación de las nanoestructuras y las microesferas como semiconductores para la generación fotoelectrolítica de hidrógeno. Por último, las conclusiones se presentan en el capítulo 7.

2. GENERALIDADES

2.1 Generación fotocatalítica de hidrógeno

2.1.1 Introducción.

La reacción fotocatalítica para la generación de hidrógeno se fundamenta en las características del semiconductor, el cual posee un ancho de banda (band gap) característico que le permite tener separadas la banda de conducción (CB) de la de valencia (VB). Si el semiconductor es irradiado con energía de nivel superior a ese ancho de banda, inmediatamente se generan electrones y huecos en CB y VB respectivamente. La Fig. 2.1 muestra el esquema de la disociación del agua promovida por la acción del semiconductor.

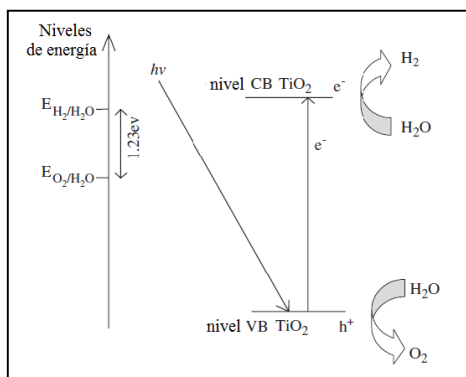


Fig. 2.1. Disociación del agua sobre un fotocatalizador. Adaptado de (Ni, Leung et al. 2007)

Los electrones y huecos fotogenerados en el semiconductor provocan la disociación del agua como una reacción redox similar a la presentada en una electrólisis. Las moléculas de agua son reducidas por los electrones para formar H_2 y a su vez son oxidadas por los huecos para formar O_2 .

Para que se lleve a cabo esta disociación por parte del semiconductor, es importante considerar el ancho de banda entre la CB y VB que debe ser >1.23 V, puesto que el nivel de la CB tiene que ser más negativo que el potencial redox de H^+/H_2 (0V), mientras que el nivel energético de la VB debe ser más positivo que el potencial redox de O_2/H_2O (1.23 V) (Kudo 2007). Con base en los niveles energéticos necesarios para este tipo de semiconductor, el ancho de

banda de los fotocatalizadores para la disociación de agua es mayor a 3.0 eV por lo que podrían ser activados únicamente con luz UV.

No sólo la elección del semiconductor con un adecuado ancho de banda es necesaria para generar hidrógeno, también es necesario considerar otros aspectos de igual o mayor trascendencia que el solo potencial eléctrico. Uno de ellos es la característica superficial del semiconductor. Los electrones y huecos fotogenerados deben migrar a la superficie del catalizador para que se pueda llevar a cabo la disociación de agua. En ese sentido, la cristalinidad juega un papel importante en la migración y tiempo de vida de los electrones fotogenerados con lo que se reduce la recombinación con los huecos. Si se consigue la migración de los electrones o huecos a la superficie y no encuentran sitios activos para llevar a cabo esta reacción redox, también ocurrirá la recombinación. La disponibilidad de sitios activos para estas reacciones que reduzcan la recombinación se logra mediante la adición de especies que fungen como co-catalizadores tales como Pt, NiO y RuO₂ entre otros, los cuales son depositados en la superficie del semiconductor. Es importante recalcar el hecho que la estructura energética y las propiedades superficiales del fotocatalizador, dependen en alto grado del tipo de material (Maeda 2011).

En vista de que el fenómeno tiene una fuerte dependencia de la conformación estructural del semiconductor, diferentes estrategias han sido desarrolladas para evitar la recombinación del par electrón/hueco y mejorar la respuesta hacia el espectro visible. Una de ellas es el dopaje con cationes metálicos de transición o con elementos de tierras raras, los cuales forman nuevos niveles energéticos entre la banda de valencia y de conducción, lo que reduce el ancho de banda y permite al dopado a absorber radiación en la región visible. Aunque el dopaje puede promover la recombinación en algunos casos, una adecuada disposición de estos metales lograría una respuesta sobre el espectro visible. Esto se logra controlando la concentración del elemento que cumple las funciones de dopante en el catalizador.

A diferencia del anterior método, el co-dopaje se aprovecha de las propiedades de varios compuestos para conformar un sistema fotocatalítico con propiedades particulares. Esta estrategia contribuye a la compensación de cargas y esta distorsión evita la recombinación de las especies fotogeneradas. La presencia de estas sub-bandas promovidas por las especies dopantes muestran un aumento en la actividad fotocatalítica.

La Fig. 2.2 muestra el mecanismo de un sistema fotocatalítico para la producción solar de hidrógeno. En él se muestra el aporte de las diferentes especies participantes en la reacción y la manera cómo interactúa cada componente en la reacción total.

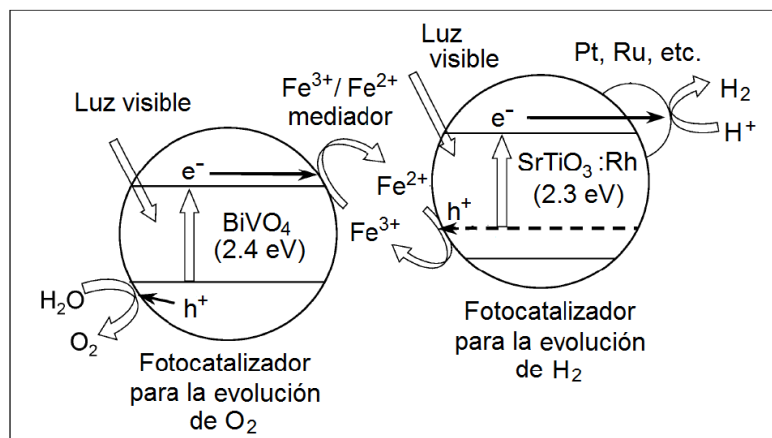
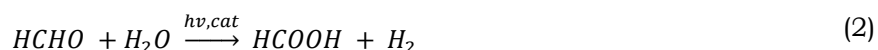


Fig. 2.2. Sistema fotocatalítico para la producción solar de hidrógeno (esquema Z). Adaptado de (Kudo 2007).

2.1.2 Sistemas fotocatalíticos para la generación de hidrógeno.

La generación de hidrógeno puede obtenerse mediante el empleo de fotocatalizadores en suspensión o a partir de fotoceldas. En el caso del sistema con el fotocatalizador en suspensión, el semiconductor está presente en la forma de pequeñas partículas suspendidas en un solvente (usualmente es una solución acuosa) (Katakis, Mitsopoulou et al. 1992). En ese orden de ideas, se han probado sistemas coloidales con el fin de mejorar la actividad fotocatalítica e incluso se probó un sistema fotocatalítico de TiO_2 conformado por “islas” de Pt y RuO_2 que actúan como catalizadores de reducción y oxidación respectivamente. Como complemento de la función fotocatalítica, se puede emplear agentes de sacrificio como compuestos orgánicos en soluciones acuosas los cuales aportan electrones al proceso fotocatalítico reduciendo el fenómeno de recombinación. El siguiente es un esquema de reacción para la generación fotocatalítica de hidrógeno a partir de soluciones de metanol utilizando TiO_2 en suspensión (Yi, Peng et al. 2008).



La configuración básica de la disociación fotoelectroquímica del agua para generar hidrógeno se muestra en la Fig. 2.3. Consiste en la inmersión de dos electrodos en un electrolito acuoso contenido en un reactor, donde uno o ambos electrodos son fotoactivos.

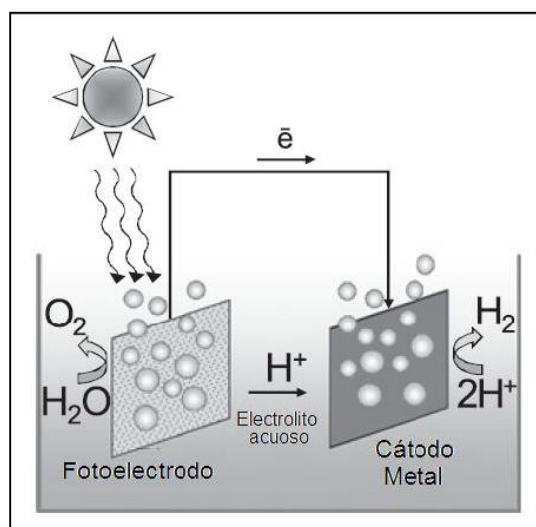
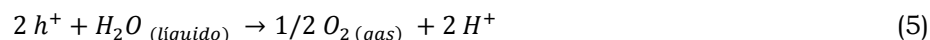


Fig. 2.3. Esquema disociación fotoelectroquímica del agua. Adaptado de (Minggu, Wan Daud et al. 2010).

Las reacciones que se llevan a cabo en los electrodos son las siguientes:

Ánodo:



Cátodo:



Fundamentalmente el potencial energético del ancho de banda debe ser mayor que el potencial para la disociación del agua ($E_{band\ gap} > E^{\circ}_{H_2O}$, 1.6 – 2.0 eV) para que se pueda generar hidrógeno (Ni, Leung et al. 2007). La transparencia del material en el que esté hecho el reactor, permite la activación del fotoánodo (en donde se produce la oxidación) con radiación incidente de longitud de onda correspondiente a la activación del semiconductor. Igual que en el caso del catalizador en suspensión, se busca fotoánodos que satisfagan no solo los requerimientos energéticos, sino también que sean estables y resistan la fotocorrosión.

2.1.3 Fotorreactores para la generación fotocatalítica de hidrógeno

Por último, la velocidad de generación de hidrógeno fotocatalítico no solo depende de la actividad del fotocatalizador sino también del diseño del fotorreactor. Mientras que en los primeros se trata de reactores discontinuos con el catalizador en suspensión, la configuración de la fotocelda puede tener algunas variaciones. En ambos casos el fotorreactor debe absorber la luz incidente, de manera que se promuevan las reacciones fotocatalíticas de manera efectiva con bajas pérdidas fotónicas. Existen numerosos desafíos técnicos relacionados con el diseño a gran

escala. Por ejemplo, la agitación de la suspensión que no es una variable importante a escala de laboratorio, se convierte en una aplicación poco práctica a nivel industrial por los costos que representa.

La Fig. 2.4 muestra el esquema de reacción de una fotorreactor de inmersión que utiliza el semiconductor suspendido para la generación fotocatalítica de hidrógeno.

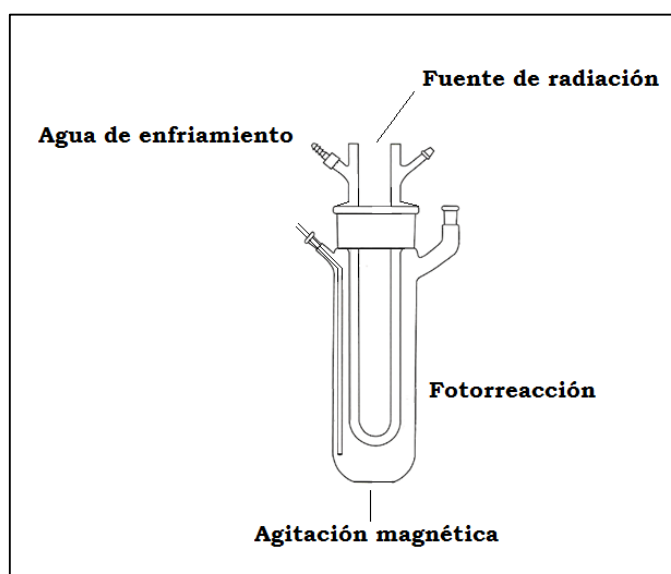


Fig. 2.4. Configuración de un fotorreactor batch para la generación de hidrógeno (elaboración propia).

A diferencia de los fotorreactores discontinuos utilizados para la descontaminación de agua, en los cuales no se requiere la colección de hidrógeno ni prevenir la oxidación de los reactantes, y por tanto pueden operar abiertos a la atmósfera, el fotorreactor utilizado para tal fin debe estar sellado herméticamente para evitar la pérdida de gases producidos durante la fotorreacción. Desde el punto de vista óptico, las principales variables que optimizan las condiciones de reacción son la concentración y densidad del catalizador y la concentración del electrolito.

La producción ideal de hidrógeno fotoelectroquímico podría no requerir de ninguna fuente externa puesto que si la energía lumínica es superior a la del ancho de banda del semiconductor, esta sería suficiente para disociar la molécula de agua como se mostró en la Fig. 2.1. Sin embargo, no existe un sistema fotocatalítico eficiente y siguen permaneciendo en niveles de rendimiento muy bajos. Las principales configuraciones se muestran en la Fig. 2.5 y normalmente no son eficientes debido a la utilización de inapropiados anchos de banda.

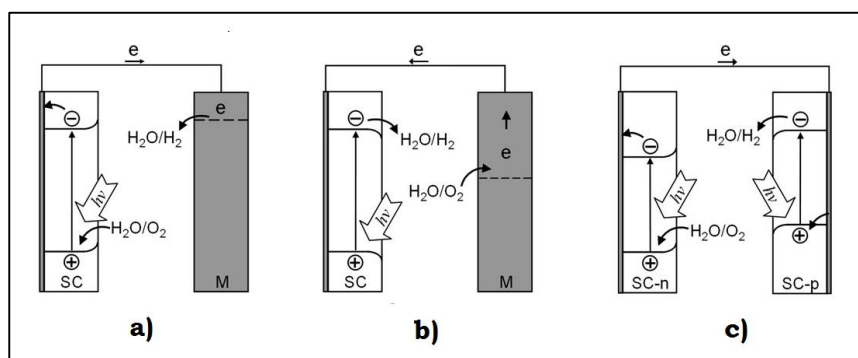


Fig. 2.5. Tipos de fotoelectrodos para la disociación fotoelectroquímica de agua. a) tipo-n b) tipo-p c) tipo n&p. SC-semiconductor, M-metal. Adaptado de (Minggu, Wan Daud et al. 2010).

El suministro de voltaje adicional o *bias* es utilizado no sólo para incrementar la velocidad mediante la disminución de la recombinación electrón/hueco sino para alcanzar a superar las necesidades energéticas de potencial de la CB y la VB. El *bias* puede ser externo o interno, pero en el segundo caso, con un apropiado ajuste del suministro de corriente y potencial se pueden obtener una eficiente conversión de la energía solar. La Fig. 2.6 muestra los principales esquemas de suministro de voltaje adicional para la generación fotoelectroquímica de hidrógeno. En ella se muestra la polarización asistida por suministro eléctrico, pH, celda fotovoltaica o sensibilizada por tintas y asistencia interna.

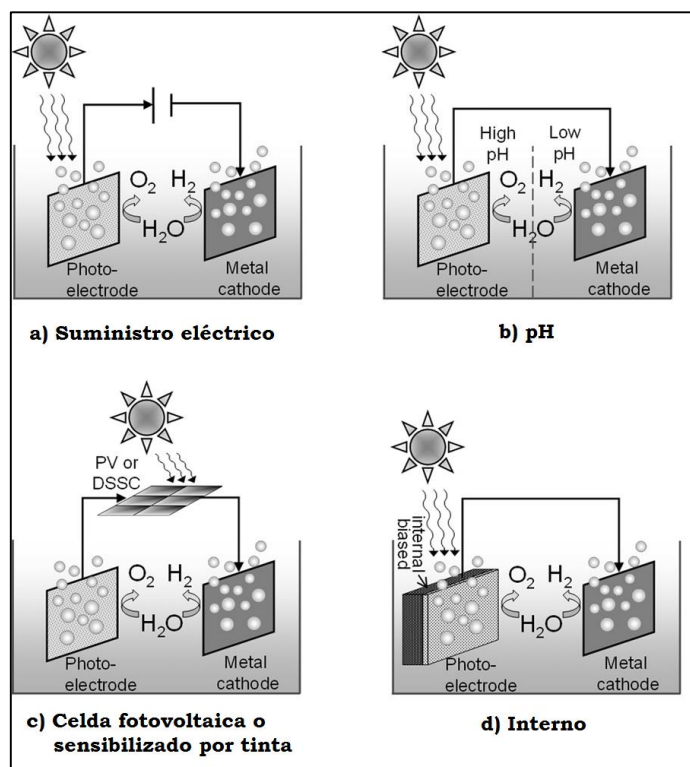


Fig. 2.6. Métodos de polarización asistida (bias) para la disociación fotoelectrolítica de agua. Adaptado de (Minggu, Wan Daud et al. 2010)

Para llevar a cabo estos procesos, los fotorreactores empleados en la disociación fotoelectrolítica de agua tienen varias formas y configuraciones y van desde un simple vaso de precipitados hasta los más complejos montajes experimentales. Existen numerosos reportes en la literatura pero en la mayoría de casos sólo se muestran los esquemas de reacción y no se enseña el sistema de separación de gases producidos en el electrolito. La fotocelda más simple es un vaso transparente abierto cuya pared permite que la radiación incidente atraviese su superficie para alcanzar el fotoelectrodo y de tamaño adecuado para sumergir los electrodos. Normalmente se sumerge el electrodo de trabajo (WE), el electrodo de referencia (RE) y el cátodo (CE). La Fig. 2.7 muestra la configuración de los sistemas fotoelectroquímicos. Algunos montajes suelen ser sellados y poseen puertos que permiten drenar los gases generados. En ese orden de ideas, en este tipo de sistemas es importante separar tanto el H_2 como el O_2 puesto que la mezcla es potencialmente explosiva. A pequeña escala no tiene mayores inconvenientes, pero a nivel productivo esta actividad es fundamental.

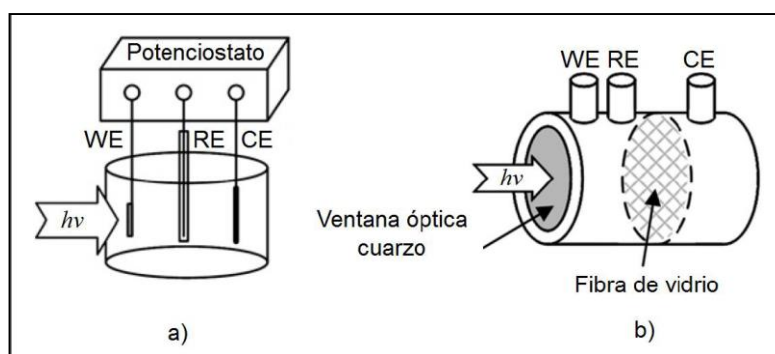


Fig. 2.7. Configuración de un sistema fotoelectroquímico para la disociación de agua. a) Sin separación de gases. b) Con separación de gases. Adaptado de (Minggu, Wan Daud et al. 2010).

Generalmente la forma y volumen de la fotocelda y el fotorreactor para la generación fotoelectrolítica de hidrógeno mediante disociación de agua depende en gran medida del ensamble del fotoelectrodo. El desarrollo de nuevos materiales podría potencializar la producción de hidrógeno en la búsqueda de aumentar los niveles de rendimiento actuales.

2.2 Mineral arena negra

Las arenas negras están constituidas por una serie de minerales compuestos principalmente por Fe, Ti y O (Belardi, Piga et al. 1998). El titanio presente, normalmente reemplaza a hierro trivalente por lo que pueden considerarse como una mezcla de titanomagnetitas con sustituciones menores de Mg, Mn, Al, Zr y Zn. Sí bien no son tan frecuente encontrarlas en concentraciones que hagan económicamente viable su extracción, está presente en zonas

costeras y en áreas aledañas a cauces naturales. La Fig. 2.8 muestra el sistema FeO-Fe₂O₃-TiO₂ presente en sedimentos de arenas negras como sedimentos.

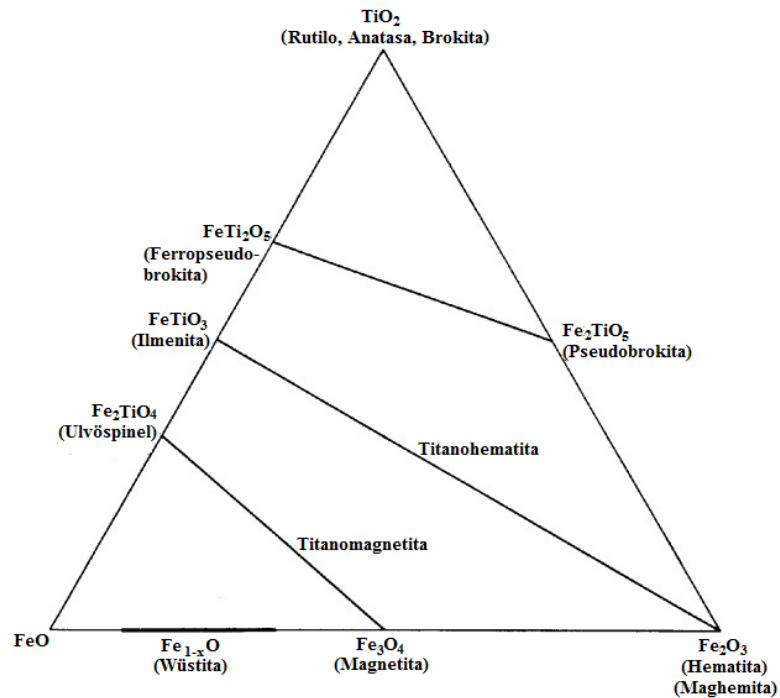


Fig. 2.8. Representación del sistema FeO- Fe₂O₃- TiO₂ en un diagrama ternario. Adaptado de (Buddington, Lindsey 1964).

Mineralógicamente, los principales componentes de la arena negra son la wüstita (Fe_{1-x}O), magnetita (Fe₃O₄), hematita (α -Fe₂O₃), maghemita (γ -Fe₂O₃), pseudobrookita (Fe₂TiO₅), ferropseudobrookita (FeTi₂O₅), ilmenita (FeTiO₃) y ulvöspinel (Fe₂TiO₄) y además existen una serie de combinaciones de componentes tales como magnetita-ulvöspinel (titanomagnetitas), hematita-ilmenita (titanohematitas) y pseudobrookita-ferropseudobrookita. De estas, las titanomagnetitas son frecuentes en las rocas ígneas responsables de la formación de sedimentos marítimos (arenas negras) y debido a la presencia de óxidos de hierro (Fe⁺² y Fe⁺³) en su estructura, hacen que presenten carácter magnético. Las titanomagnetitas pueden ser oxidadas y reducidas mediante una variedad de procesos geológicos naturales tales como maghemitización, inversión, exsolución, oxidación de silicatos, etc. dentro de éstos, el que se presenta con mayor naturalidad es la ligera oxidación de titanomagnetitas alrededor de la línea de ocurrencia de la titanohematita (Nagata 1961).

Colombia posee varios yacimientos primarios y secundarios de minerales hierro y titanio cuyo potencial está aún por explorar (Navarro, Alvarez-Galvan et al. 2010). Entre las principales regiones donde se han encontrado depósitos se encuentran Acandí (Caribe chocoano), un largo estrecho entre Cartagena y Barranquilla, Magdalena, Guajira, Nariño, Bajo Cauca, Meta, la línea costera de Chocó y en la Orinoquía, y con base en su composición, podrían ser aprovechados no

solo en la manufactura de hierro sino como se mencionó anteriormente, como materia prima para la obtención de titanio.

En la presente investigación se desarrolló fotocatalizador basado en el mineral arena negra para la generación fotocatalítica de hidrógeno basado en las características descritas anteriormente: alto contenido de hierro y la presencia de titanio en su estructura que además cuenta con elementos tales como Mg, Mn, Al, Zr y Zn de tradicional participación en sistemas catalíticos. Con las modificaciones que fueron desarrolladas, se buscó obtener un mejor desempeño fotocatalítico mediante modificaciones estructurales y activaciones de fases de los diferentes compuestos presentes allí.

3. SEPARACIÓN, CARACTERIZACIÓN Y ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DEL MINERAL ARENA NEGRA PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO BAJO IRRADIACION UV

Resumen

En este estudio, arena negra de playa utilizada como materia prima, fue separada magnéticamente en las fracciones Magnética 1 (M1), Magnética 2 (M2) y no magnética (NM) mediante aplicaciones de intensidades de campos magnéticos 0.031 y 0.1645 Teslas, respectivamente. Las propiedades químicas, estructurales y ópticas de las muestras de mineral fueron caracterizadas mediante técnicas tales como potencial Zeta (ζ), fluorescencia de rayos-X (XRF), análisis de rayos-X de energía dispersiva (EDX), microscopía electrónica de barrido (SEM), patrones de difracción de rayos-X (XRD), análisis térmico gravimétrico (TGA), espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) y espectroscopía UV-Vis. Las fracciones de mineral obtenidas fueron probadas a través de una serie de experimentos tipo batch utilizando soluciones de EDTA como agente de sacrificio bajo las mismas condiciones y se determinó que fueron efectivas para la producción de hidrógeno fotocatalítico bajo irradiación UV artificial ($\lambda_{\max}$ 310nm). Los resultados mostraron que la reactividad del sistema es diferente para tanto para las fracciones magnéticas como para la no magnética después de 2.0 horas de tratamiento sin embargo, la fracción M1 mostró la mayor actividad, mientras que la fracción no magnética fue la de más baja producción de hidrógeno. Los resultados sugieren que el mineral natural o alguna de sus fracciones magnéticas pueden ser consideradas como un potencial geocatalizador en procesos fotocatalíticos.

Palabras clave: Arena negra, EDTA, Fotocatalizador basado en mineral, Geocatálisis, Producción de hidrógeno.

3.1 Introducción

En la actualidad, el incremento en la demanda global de energía ha promovido el interés por encontrar alternativas a los combustibles fósiles, los cuales son cuestionados por el impacto ambiental que provocan y a que no son fuentes renovables de energía (Valdes, Brillet et al. 2012). Dentro de esta búsqueda, ha tomado especial interés el hidrógeno, cuya eficiencia energética y poder calorífico es mayor al de los combustibles tradicionales (Lewis 2007). Convencionalmente, el hidrógeno es obtenido mediante reformado de metano, gasificación de

carbón y catálisis térmica (Mangrulkar, Joshi et al. 2010). En estos procesos, el dióxido de carbono (CO_2) es generado como subproducto y su presencia en la atmósfera como gas de efecto invernadero está relacionada con el calentamiento global (Tsang, Claridge et al. 1995). Otro método de obtención es mediante disociación electrolítica de agua. Esta es una técnica libre de emisiones de CO_2 debido a que no se utiliza carbón en la generación de hidrógeno (Ni, Leung et al. 2007). Aunque este proceso se encuentra dentro del 5% de las técnicas que no utilizan combustibles fósiles, los altos costos de implementación la hacen una técnica poco atractiva económicamente (Ashokkumar 1998, Park, Holt 2010).

Un marcado interés científico se ha desarrollado en torno al uso de energías renovables como promisorias fuentes de energía. Los principales esfuerzos han sido encaminados a la transformación de energía solar a energía química a través de la generación de hidrógeno como combustible limpio (Cook, Dogutan et al. 2010). La generación fotocatalítica de hidrógeno puede ser una alternativa de producción limpia que convierte la energía solar, fuente abundante y sostenible, en energía química que puede ser utilizada en los procesos tradicionales de combustión (Sreethawong, Suzuki et al. 2005) sin embargo, la baja aplicabilidad se debe a que las eficiencias obtenidas en dichos procesos aún no son satisfactorias (Anpo, Takeuchi 2003, Martyanov, Uma et al. 2004). Este hecho ha motivado el desarrollo de técnicas que involucran la configuración de la celda electroquímica (fotoánodo) (Navarro, Alvarez-Galvan et al. 2010, Minggu, Wan Daud et al. 2010) y el desarrollo de semiconductores para ser utilizados en suspensión con estrecho ancho de banda los cuales puedan utilizar más del 4% del espectro solar correspondiente a la región UV (Nada, Barakat et al. 2005). Modificaciones estructurales como la generación de sistemas coloidales, el uso de biomasa o residuos generados en las actividades humanas como agentes de sacrificio, también han sido estrategias para mejorar la respuesta fotocatalítica (activación bajo el rango de radiación visible) para incrementar el rendimiento en la generación de hidrógeno, bien sea mediante proceso electrolíticos o mediados por semiconductores (Ilie, Cojocaru et al. 2011). Un ejemplo han sido las diferentes modificaciones realizadas al TiO_2 para tales aplicaciones, debido a la alta estabilidad frente a la fotocorrosión y a la estructura electrónica de las bandas de energía (Wu, Lee 2004).

La catálisis heterogénea sobre superficies de minerales, o geocatálisis, juega un rol importante en sistemas naturales (Schoonen, Xu et al. 1998). Minerales tales como esfalerita e ilmenita son capaces de degradar compuestos clorados de carbono mediante mecanismos fotocatalíticos. Los titanatos de hierro son minerales compuestos principalmente por óxidos de hierro y titanio, que tradicionalmente han mostrado actividad fotocatalítica en suspensiones acuosas. Aunque no son frecuentes encontrarlos en concentraciones que hagan económicamente factible su extracción, están presentes en acumulaciones de depósitos de minerales comúnmente conocidas como

arenas negras, las cuales se encuentran en áreas costeras y adjuntas a los cauces naturales de ríos.

El uso de arena negra como semiconductor es escaso y pocas referencias están disponibles en la literatura. Esto se debe a que el mineral ha sido estudiado para aplicaciones metalúrgicas (Liu, Qi et al. 2006, Chen, Chen et al. 2012, Nayl, Awwad et al. 2009, Li, Liang 2008, Nayl, Aly 2009, Sarker, Rashid et al. 2006, TAN, HU et al. 2011) y como precursor en la manufactura de TiO_2 . Este es un mineral con características particulares y en su composición química se pueden encontrar óxidos de calcio, magnesio y silicio. Estos agregados podrían mejorar sus propiedades fotocatalíticas no solo por su estructura, sino por los diferentes niveles de energía presentes debido a los diferentes anchos de banda de los óxidos presentes en él. Por lo tanto, las arenas negras poseen un gran potencial para ser utilizado como semiconductor en procesos fotocatalíticos de descontaminación de aire y agua y en la generación de hidrógeno. Considerando los efectos de la composición química, modificaciones estructurales, respuesta óptica, etc., los cuales tienen implicaciones directas sobre modificaciones del ancho de banda, eficiencia cuántica, estabilidad y bajo costo de preparación, la presente investigación se enfocó en el uso del mineral arena negra en un sistema heterogéneo para la producción fotocatalítica de hidrógeno mediante el uso de soluciones de EDTA como agente de sacrificio bajo irradiación UV artificial.

3.2 Sección experimental

3.2.1 Materiales

Las muestras de arena negra fueron recolectadas de las costas del Caribe Colombiano (Santa Marta, Magdalena). Submuestras representativas fueron tomadas en diferentes puntos y la mezcla compuesta fue preparada mediante el método del cuarteo. Esta muestra compuesta fue lavada y deslamada y debido a su contenido de hierro, fue sometida a separación magnética mediante aplicación de diferentes campos magnéticos (0.0311 y 0.1645 T). El esquema con el que se obtuvieron diferentes fracciones a partir del mineral arena negra para ser utilizados como catalizadores en la producción fotocatalítica de hidrógeno se muestra en la Fig. 3.1.

Para los ensayos de producción fotocatalítica de hidrógeno, se preparó una solución de sal disódica del ácido etilendiaminotetraacético (99%, MERCK) utilizando agua ultrapura obtenida de un aparato ELGA PURELAB Option-R (resistividad = $0.067 \mu\text{S cm}^{-1}$). El pH de la solución no fue ajustado (pH natural ~ 4.6)

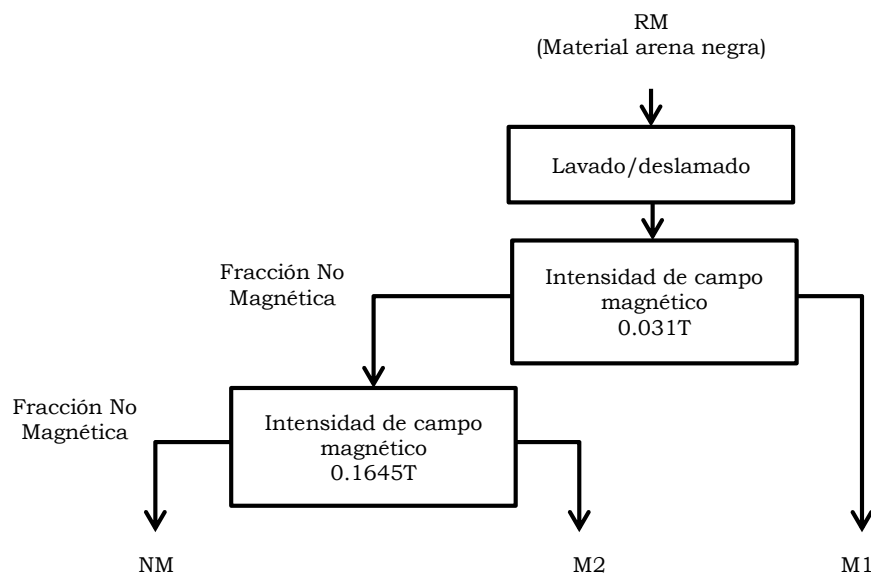


Fig. 3.1. Representación esquemática del procesamiento secuencial del material para la obtención de fotocatalizadores basados en el mineral arena negra.

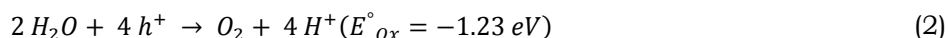
3.2.2 Técnicas de caracterización

Para las fracciones obtenidas mediante separación magnética, el potencial Zeta de las suspensiones fue determinado utilizando un Zetasizer-Nano (MALVERN). El análisis cuantitativo fue desarrollado mediante espectroscopia de fluorescencia de rayos-X (MagixPro PW-2440 Philips). La morfología superficial fue examinada a través de microscopía electrónica de barrido con un sistema EDX para la determinación de análisis espectroscópico de energía dispersiva (VEGA3 TESCAN). El análisis termogravimétrico (TGA) y el comportamiento térmico fue realizado en un analizador TGA/DSC Star System Mettler Toledo. Las fases cristalinas presentes en las fracciones fueron identificadas mediante patrones de difracción de rayos-X (PANalytical X'Pert Pro PW 3064/60) con radiación Cu K α , el espectro de infrarrojo con transformada de Fourier para la identificación de grupos funcionales superficiales fue determinado a temperatura ambiente en un espectrofotómetro FT-IR 8400S (Shimadzu) en el rango de 400-4000 cm⁻¹ y las propiedades ópticas fueron examinadas por medio de un espectrofotómetro UV/Vis (Shimadzu UV-2600) con esfera de integración para la determinación del espectro de reflectancia difusa (BaSO₄ fue utilizado como referencia).

3.2.3 Experimentos de producción fotocatalítica de hidrógeno

Basado en el mecanismo de los quasi-niveles de Fermi para electrones y huecos, la generación

fotocatalítica de hidrógeno puede ser obtenida de acuerdo a las reacciones 1 y 2 (Tomkiewicz, Fay 1979):



Para este propósito, la reacción se llevó a cabo en un reactor fotoquímico compuesto por una fuente de radiación (lámpara de presión media de mercurio de 70 W que emite principalmente luz UV, λ_{max} 310 nm) localizada dentro de un vaso cilíndrico de cuarzo enchaquetado que permite el enfriamiento del sistema de reacción debido al calentamiento de la lámpara, acoplado a un vaso de vidrio Pyrex que fue utilizado como fotorreactor. Se dispersaron 0.0625 g de fotocatalizador (basado en el mineral) en 250 mL de solución de EDTA (1.0 mM) y la suspensión transferida dentro del vaso de reacción de vidrio fue deaireada mediante purga con nitrógeno gaseoso durante 30 min antes de la iluminación. Después de esto, el mineral utilizado como fotocatalizador (RM, M1, M2 o NM) se mantuvo en suspensión dentro del reactor durante el experimento mediante agitación magnética, y el sistema fotocatalítico fue expuesto a irradiación UV durante 2.0 horas. La temperatura de la suspensión se mantuvo en 25°C mediante un baño termostático. El hidrógeno desprendido durante el proceso acumulado en la cabeza del reactor, fue medido en línea durante el proceso con un detector de gases CROWCON TETRA provisto de un sensor electroquímico (0-2000 $\pm$ 0.2 ppm).

3.3 Resultados y discusión

3.3.1 Caracterización de las fracciones de mineral utilizadas como fotocatalizador

Después de la aplicación de diferentes intensidades de campo magnético, el porcentaje en peso de las fracciones obtenidas se muestra en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Composición másica de las fracciones de mineral obtenidas mediante separación magnética

Fracción magnética	Intensidad de campo magnético (T)	Fracción másica (%)
M1	0.031	62.24
M2	0.1645	18.48
NM	-	19.28
Total: RM		100

De acuerdo a los resultados, la arena negra está conformada principalmente por M1. Similar participación porcentual en peso existe para M2 y la fracción NM.

Análisis químico. Este se realizó mediante difracción de fluorescencia de rayos X (XRF). La composición de las diferentes fracciones obtenidas a partir del mineral arena negra se muestra en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2. Composición química (% peso) de las fracciones utilizadas como catalizador basadas en el mineral para la producción fotocatalítica de hidrógeno.

Compuesto y/o elemento		Arena negra (RM)	M1	M2	NM
Principales compuestos	Fe ₂ O ₃	75.240	86.819	50.313	13.145
	TiO ₂	14.404	4.548	37.027	10.915
	SiO ₂	4.481	2.608	4.731	45.328
	ZrO ₂	1.245	0.211	0.561	5.335
	MnO	1.010	0.418	2.531	0.741
	Al ₂ O ₃	0.941	1.041	1.399	7.566
Elementos traza*	CaO	0.829	0.742	1.015	8.203
	Na ₂ O	0.462	1.162	0.491	4.069
	MgO	0.411	0.470	0.704	1.708
	Cl	0.304	1.139	0.548	0.779
	P ₂ O ₅	0.227	0.430	0.165	0.398
	V	0.175	0.188	0.281	0.094
	Cr	0.121	0.059	N.D	0.079
	K ₂ O	0.067	0.086	0.094	0.953
	Nb ₂ O ₅	0.032	N.D	0.073	N.D
	S	0.028	0.064	0.031	0.046
	Zn	0.024	0.016	0.037	N.D
	HfO ₂				0.643
	Ce				0.211
	La				0.093
	ThO ₂	N.D	N.D	N.D	0.037
	Y				0.033
	Sr				0.042

*Elementos traza < 2.0 % w.t., N.D: No detectable

La arena negra (RM) es un mineral compuesto por diferentes estructuras cristalinas compuestas por átomos combinados de hierro y oxígeno. Basado en el porcentaje y composición química, M1 está conformada principalmente por cristales de óxidos de Fe⁺³ y Fe⁺² (magnetita, hematita) los cuales fueron confirmados mediante análisis XRD, y su presencia en la estructura cristalina es la razón por la cual esta fracción es fuertemente magnética (los iones trivalentes y divalentes de hierro tienen momentos magnéticos desiguales). Debido a la presencia de titanio (~4.0%) el cual reemplazó algún hierro trivalente, esta fracción puede ser considerada como cristales de titanomagnetita con pequeñas cantidades de Mg, Mn, Al, Zr y Zn. M2 fue la fracción débil magnéticamente y referidos al reporte de la literatura, su composición (50% Fe₂O₃ y 37% TiO₂) es comparable con el mineral ilmenita (óxido de hierro-titanio). La fracción NM estuvo

compuesta por granos amarillos asociados a silicatos (granate). La Figura 3.2 muestra un aspecto general de las fracciones de mineral obtenidas mediante separación magnética.

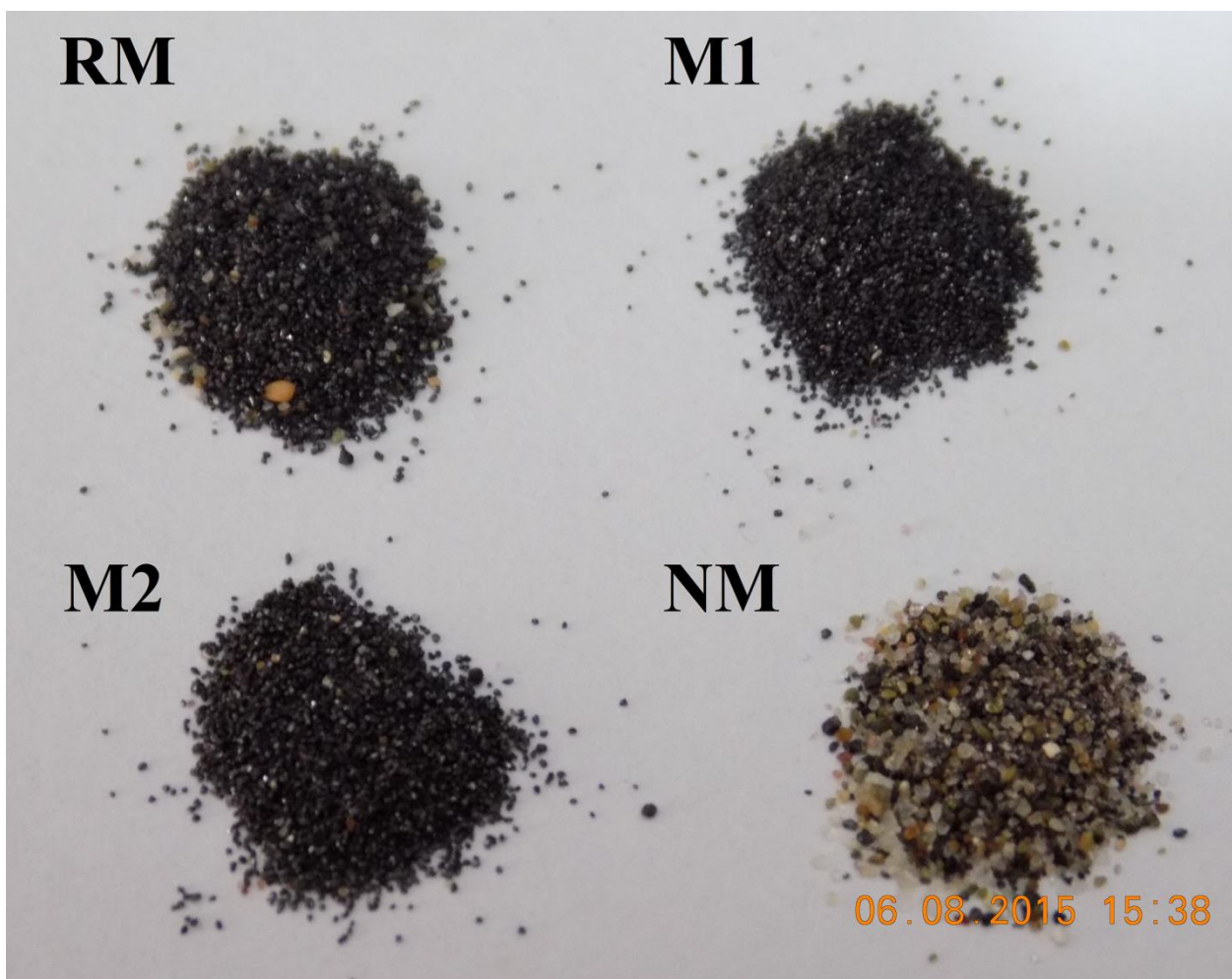


Fig. 3.2. Aspecto general de las fracciones de mineral arena negra obtenidas mediante separación magnética

La Fig. 3.3 muestra la distribución elemental de los materiales obtenidos. Conforme a los resultados, todas las muestras tienen diferentes características que les otorgan propiedades especiales que podrían aprovecharse en diferentes procesos catalíticos por ejemplo, RM y M1 tienen importantes niveles de hierro mientras que M2 posee mayor proporción de TiO_2 que las anteriores. NM podría presentarse como un catalizador acoplado soportado en sílice de la forma $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$.

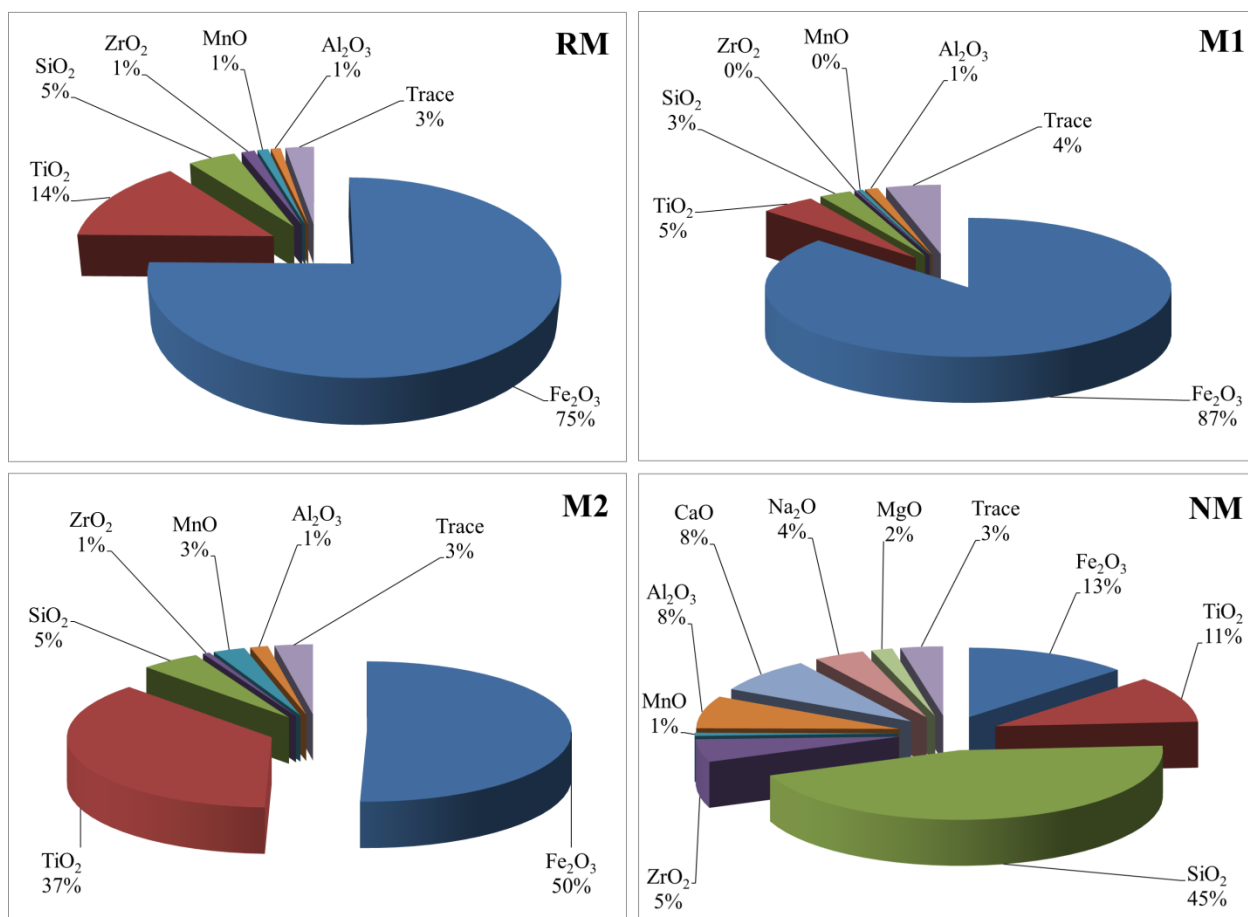


Fig. 3.3 Distribución porcentual de los principales componentes en las muestras de mineral (fracciones RM, M1, M2 y NM)

Potencial Zeta (ζ). El potencial Zeta de las muestras de mineral determinado como función del pH se muestra en la Tabla 3.3. Para este propósito, la suspensión fue preparada mediante la adición de 50 mg de una muestra de material ($< 53 \mu\text{m}$) a 100 mL de agua destilada y deionizada. Para la titulación, el pH de la suspensión fue ajustado mediante adiciones de soluciones de NaOH o HCl 1M en el rango de pH 1.5 – 11.0.

Tabla 3.3. Punto isoelectrico de las muestras de mineral arena negra en función del pH.

Muestra	Punto isoelectrico (IEP), pH
RM	2.78
M1	2.47
M2	2.1
NM	2.39

El punto isoelectrico fue obtenido mediante el intercepto de la línea de tendencia con respecto a la horizontal en cero mV. Este resultado depende del pH de la solución, la fuerza iónica de la suspensión (función de las fases presentes en cada mineral, las imperfecciones cristalinas, la

composición química, las formas del cristal y de la superficie cristalina) y de las propiedades superficiales de las partículas del mineral (Mehdilo, Irannajad et al. 2013).

Caracterización superficial y morfológica. Las micrografías de las estructuras del mineral arena negra y sus fracciones se muestran en la Fig. 3.4.

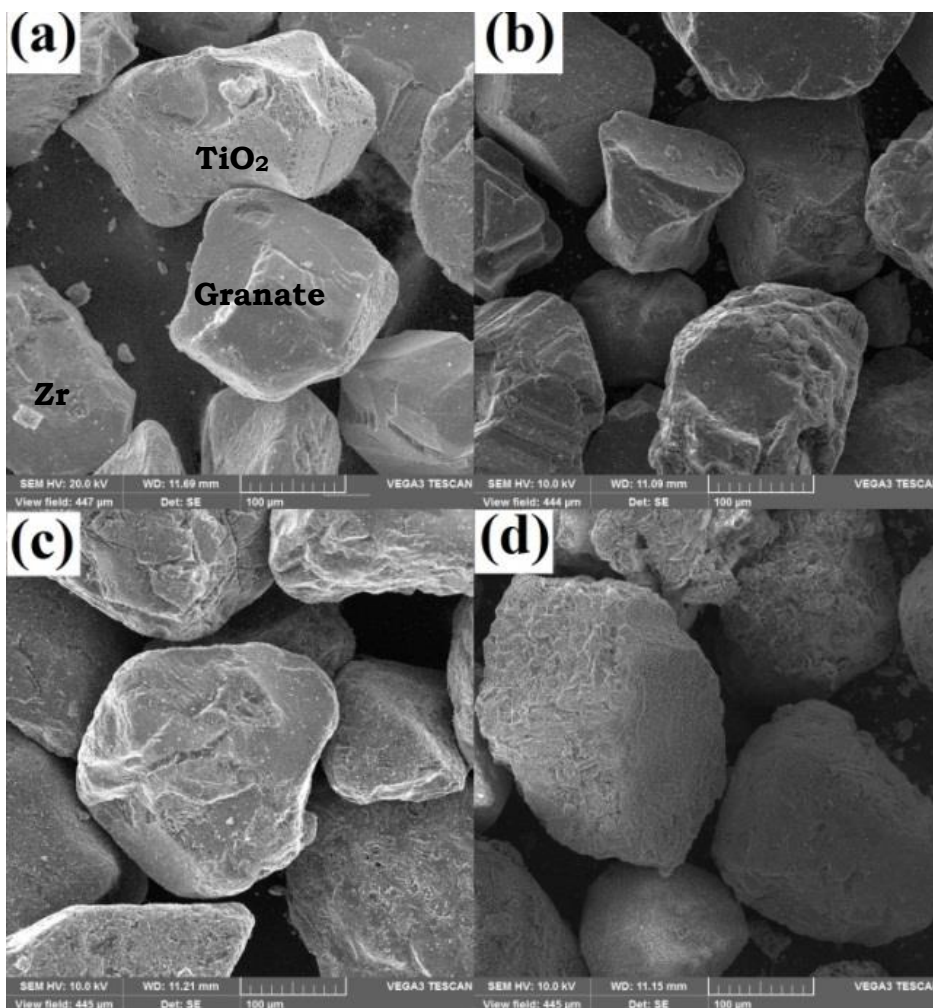


Fig. 3.4. Micrografías SEM del mineral y sus fracciones obtenidas mediante separación magnética: (a) Arena negra (RM), (b) M1, (c) M2 y (d) NM

En general, las fracciones están conformadas por tamaños de granos entre 50 y 200 µm de tamaño. Las morfologías de las fracciones están marcadas por numerosos granos irregulares con bordes filosos creados probablemente por abrasión mecánica que fueron arrastrados a la playa como sedimentos. La fracción M1 está compuesta por una irregular distribución de granos con diferentes formas y tamaños de cristal (Fig. 3.4(b)) mientras que la M2 (Fig. 3.4(c)) está formada principalmente por granos redondeados y semi-redondeados. En NM (Fig. 3.4(d)) están presentes estructuras rugosas típicas de los silicatos y rutilo por lo tanto, RM (arena negra) es una mezcla

heterogénea de las fracciones anteriores (Fig. 3.4(a)) en la cual se puede ver un pequeño cristal de circón, así como una estructura morfológica típica de granate (Garnet) y rutilo (TiO_2) (Filippidis, Misaelides et al. 1997). El análisis EDX a través de las imágenes SEM dio la composición elemental de los materiales, confirmando la distribución de los principales elementos determinada en el análisis de XRF.

La Tabla 3.4 lista la composición elemental por porcentaje en peso y atómico. Principalmente, la arena negra está compuesta hierro, titanio, aluminio, sílice y oxígeno. La relación entre estos elementos es diferente para todas las fracciones: M1 está compuesta principalmente por hierro (60.33%), M2 por hierro (31.32%) y titanio (25.46%) mientras que NM tiene una importante presencia de silicio (11.13%) y circón (15.08%).

Tabla 3.4. Composición fraccional másica y atómica para las muestras de mineral arena negra y sus fracciones mediante análisis EDX.

Elemento	Arena negra (RM)		M1		M2		NM	
	% Peso	% At.	% Peso	% At.	% Peso	% At.	% Peso	% At.
Fe	46.14	23.53	60.33	32.32	31.32	15.44	3.9	1.61
O	34.03	60.56	31.27	58.47	37.77	65.01	48.4	69.88
Ti	10.85	6.45	1.07	0.67	25.46	14.64	5.29	2.55
Na	4.25	5.26	2.10	2.73	1.06	1.27	6.08	6.12
Cl	1.25	1.01	-	-	-	-	0.67	0.44
Al	1.06	1.12	1.33	1.47	1.12	1.15	2.57	2.20
Mn	0.98	0.51	-	-	1.73	0.87	-	-
Si	0.75	0.76	2.82	3.00	0.75	0.74	11.13	9.15
Mg	0.69	0.81	1.09	1.34	0.79	0.89	0.72	0.68
Zr	-	-	-	-	-	-	15.08	3.82
Ca	-	-	-	-	-	-	6.15	3.54

Fases cristalinas. Los patrones XRD de la arena negra y las fracciones obtenidas mediante separación magnética se muestran en la Fig. 3.5. En general, las muestras estuvieron compuestas por óxidos de hierro (magnetita e ilmenita) y silicio pero en los patrones XRD de los concentrados magnéticos M1 y M2 emergió la hematita (Fe_2O_3) mientras que la fracción NM, reveló la presencia de cristobalita (SiO_2) y las fases anatasa y rutilo del TiO_2 . Para RM, los picos de difracción de la magnetita fueron observadas en 2θ en 10.51° , 18.34° , 27.00° , 28.55° , 30.12° , 35.48° , 37.08° y 43.09° , para la ilmenita en 23.82° , 31.76° , 32.54° , 35.48° y 40.29° y para el cuarzo en 20.89° , 26.64° , 43.75° and 45.84° . Para M1, los picos de difracción para la magnetita estuvieron presentes en 18.34° , 30.12° , 35.48° , 37.11° and 43.09° , para la ilmenita en 32.53° and 43.09° , para la hematita en 33.19° y para el cuarzo en 27.02° , 37.11° y 43.09° . Para M2, los picos de difracción para la ilmenita estuvieron presentes en 23.82° , 31.74° , 32.55° , 34.46° , 35.25° , 38.35° y 40.32° , para la hematita en 33.11° y para el cuarzo en 26.71° finalmente, para

NM también fueron detectados picos débiles para la magnetita en 29.83° , pero los principales picos de difracción detectados fueron para las fases del SiO_2 en 20.85° y 26.64° (cuarzo) y 28.47° (cristobalita) mientras que para el TiO_2 , fue identificada la fase rutilo en 26.98° y 27.5° . Los picos de difracción del TiO_2 no fueron observados en las fracciones RM, M1 y M2, indicando que este óxido se encuentra bien encapsulado por los componentes presentes en el mineral.

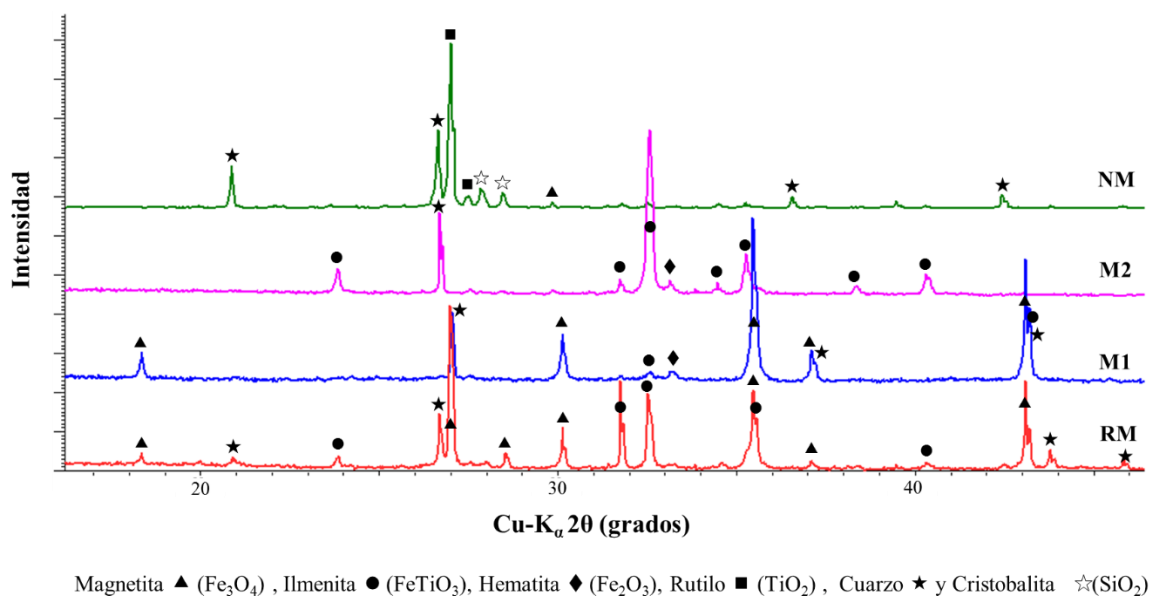


Fig. 3.5. Patrones XRD de las muestras de mineral arena negra. Arena negra (RM), concentrados magnéticos (M1 y M2) y fracción no-magnética (NM).

Análisis termogravimétrico. Previamente a los barridos TGA/DSC, las muestras fueron degasificadas a 100°C durante 60 min con una corriente de purga de nitrógeno a 20 mL/min. Posteriormente, los análisis fueron desarrollados desde 25°C a 1000°C a una velocidad de calentamiento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ con un flujo de aire de 100 mL/min (las curvas TGA/DSC fueron normalizadas con base en el peso de la muestra). El comportamiento térmico de las muestras se presenta en la Fig. 3.6.

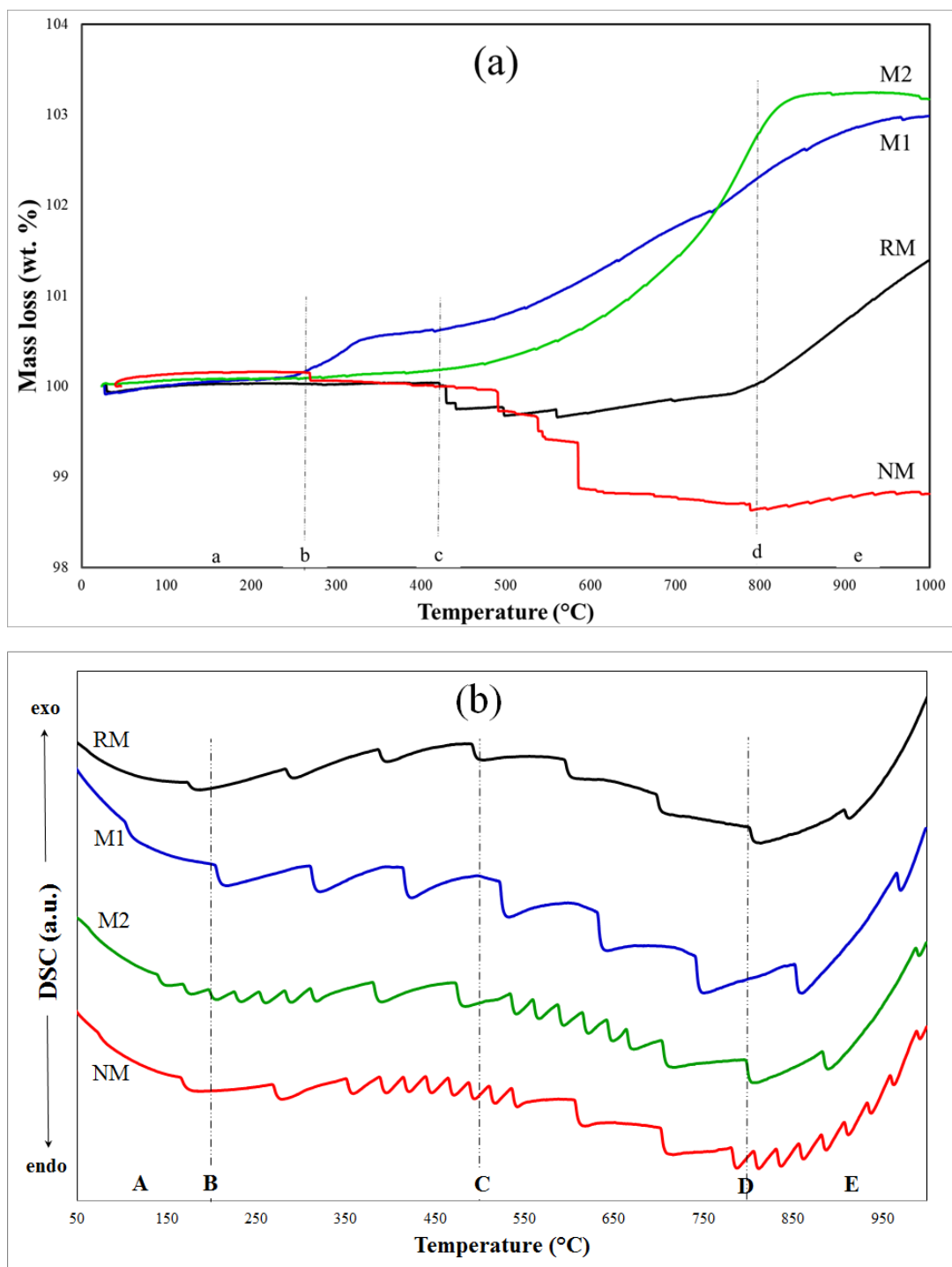


Fig. 3.6. Curvas (a) TGA y (b) DSC del mineral arena negra y sus fracciones.

En general, las muestras de mineral mostraron alta estabilidad térmica representada en los bajos niveles de pérdida o ganancia de peso (+/- 3.0%) debidos a la ignición. Para las muestras RM, M1 y M2 hubo ganancia de peso (1.40, 2.98 and 3.17%, respectivamente), mientras que la fracción NM perdió (1.19%). Las ganancias de peso pueden ser atribuidas a la oxidación de óxidos

de hierro en presencia de atmósfera oxidante (Fe^{2+} a Fe^{3+}) (Tathavadkar, Kari et al. 2006) y pudo presentarse por la transformación de fases del mineral debido a alguna cristalización de magnetita (Fe_3O_4) a γ -hematita y posteriormente a la transformación de γ a α -hematita. En la Fig. 3.6(a), no se observaron picos en el rango de temperaturas 25°C - 270°C (a-b). Tanto para M1 como para M2, la ganancia de peso se presentó después de 270°C (b-e). En esta región, M1 tuvo una zona de estabilidad entre 330°C - 400°C , mientras que para M2 estuvo presente a temperaturas superiores a 850°C . Este comportamiento supone la existencia de fases cristalinas estables de algunos compuestos productos de la oxidación de la ilmenita y el pseudorutilo, como el Fe_2TiO_5 y TiO_2 . RM y NM presentaron una ligera pérdida de peso entre la región (c-d), seguido de una ganancia por encima de 800°C . Para todas las muestras, se presentó estabilidad endotérmica entre las regiones A-B (25°C - 200°C) y C-D (500°C - 800°C) y seguidos de pasos exotérmicos (B-C y D-E) entre los rangos de temperatura de 200 - 500°C (Fe_3O_4 a $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) y 800 - 1000°C ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (Fig. 3.6(b)).

En las curvas DTA (Fig. 3.7) aparecen notorios picos exotérmicos (308 y 760°C para la fracción M1 y 779°C para M2) los cuales podrían ser puntos de descomposición de compuestos inorgánicos formados por la interacción de los metales presentes en el material durante la oxidación. Los picos endotérmicos estuvieron presentes en 427 , 498 y 565°C (RM) y 268 , 496 , 545 , 584 y 789°C (NM). Esto implica la formación de algunas especies. En general, las muestras presentaron hasta 240°C .

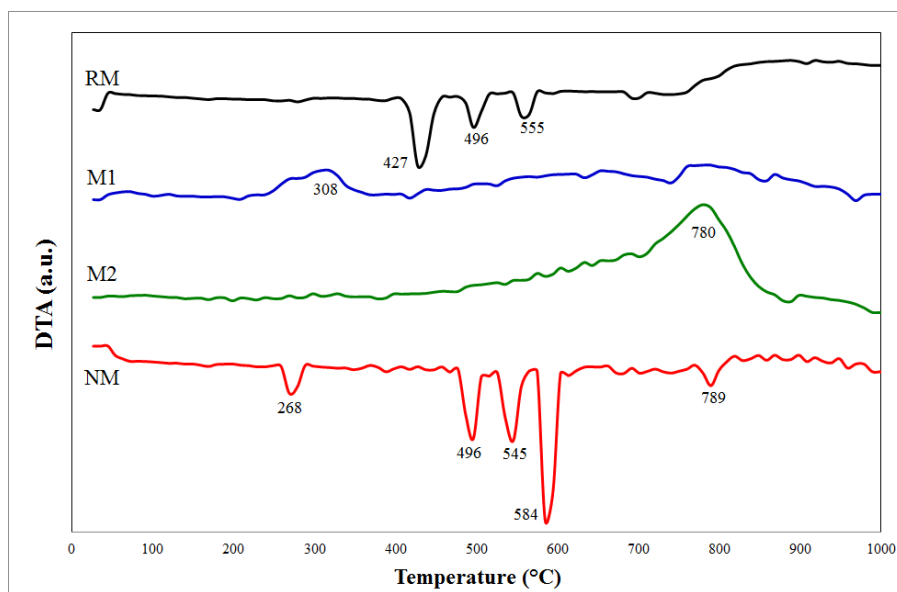


Fig. 3.7. Curvas DTA para las fracciones de mineral.

Análisis de grupos funcionales. Algunos grupos funcionales presentes en las diferentes fracciones magnéticas (RM, M1, M2) y no-magnética (NM) fueron confirmados mediante espectroscopía de

infrarrojo con transformada de Fourier. Las vibraciones mostradas en el espectro indica la formación de aleaciones entre los principales componentes de las fracciones (Fig. 3.8).

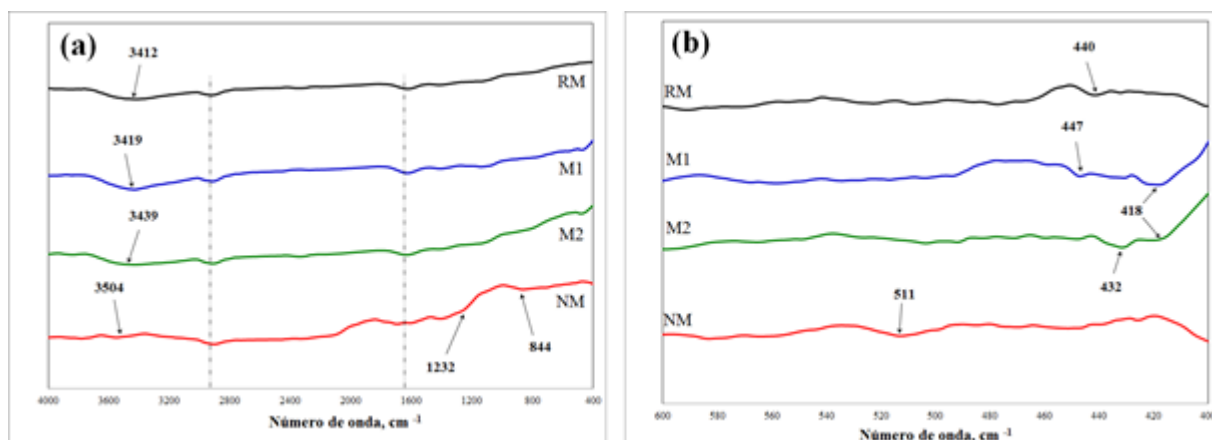


Fig. 3.8. Espectros FTIR de las fracciones obtenidas mediante separación magnética del mineral arena negra

Para todas las fracciones en general, las principales vibraciones fueron atribuidas a los óxidos de hierro presentes en el mineral con una pequeña participación de las fases del TiO_2 . Este comportamiento vibracional refleja la presencia de un amplio rango de compuestos metal-oxígeno (Khaleel 2009) y a la formación de enlaces de tipo Fe-O-Ti. En la Fig. 3.8(a) existe una importante región de transmisión (banda muy ancha) localizada entre 3200-3700 cm^{-1} asignada al modo Si-OH (Roushdey Salh, book - Crystalline Silicon - Properties and Uses 2011-07-27, Wang, Ma et al. 2007, Ding, Kim et al. 2003). Las líneas punteadas corresponden a una flexión correspondiente al enlace O-H en 1632 cm^{-1} y 2830 cm^{-1} (Singh, Nayak et al. 2012). En NM, aparece una importante región de vibración entre 750-1250 cm^{-1} . Esta es normalmente asignada a la flexión simétrica y antisimétrica de los enlaces O-Si-O y/o Si-O-Ti los cuales se presentan a bajas frecuencias (Xu, Ji et al. 2011, Jiwei, Tao et al. 1999) sin embargo, la intensidad disminuyó en las muestras magnéticas indicando que cierta cantidad de Si reemplazó al titanio presente en la estructura cristalina (Ti-O-Si). Esta modificación estructural afecta la transferencia de cargas, puesto que un exceso de Ti-O-Si promoverá la conducción electrónica fomentando la recombinación del par electrón-hueco (Hong-Lai, WANG Jian-Jun et al. 2006).

Las bandas características para $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematita) se encuentran en 420, 466 y 536 cm^{-1} , para TiO_2 aparecen en 406, 507 y 708 cm^{-1} , para ilmenita en 444 cm^{-1} y para magnetita en 532 cm^{-1} (Liese 1967, Naresh, Bhowmik 2012). En la Fig. 3.8(b), tanto para M1 como para M2, la banda característica de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ estuvo presente en 418 cm^{-1} , mientras que las de la ilmenita estuvieron en 440, 447 y 432 cm^{-1} , para RM, M1 y M2, respectivamente. La banda en 511 cm^{-1} de la fracción NM reveló el contenido de TiO_2 en la muestra. Los resultados obtenidos confirmaron la presencia de los compuestos y/o elementos determinados en los análisis EDX y XRF (óxidos de hierro,

titanio, magnesio, manganeso, aluminio, etc) para las muestras de mineral (fracciones magnéticas y no magnética).

Caracterización UV/Vis. La Fig. 3.9 muestra el espectro UV-Vis/DR para las fracciones obtenidas a partir del mineral arena negra (KUBELKA 1948). En general, las muestras presentaron una fuerte absorción excepto la fracción no-magnética, que mostró reflexión dentro de la región UV. Este comportamiento puede ser atribuido a alguna clase de interacción entre Fe_2O_3 y óxidos tales como TiO_2 , SiO_2 , MnO_2 , etc., que podría estar relacionada con la respuesta fotónica del material.

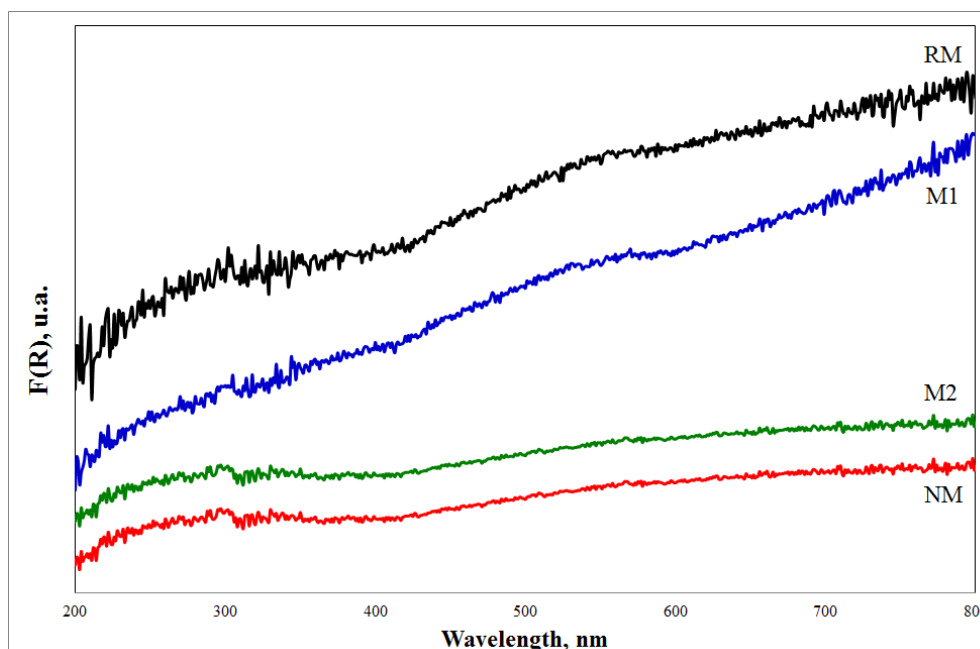


Fig. 3.9. Reflectancia difusa experimental Kubelka-Munk para las fracciones de mineral arena negra.

La Fig. 3.10 muestra el gráfico de Tauc para las muestras. Estos fueron utilizados para estimar la energía del band gap (E_g) mediante extrapolación de la línea recta de absorción hasta la abscisa. De acuerdo a los resultados, se pudo determinar los valores de las transiciones ópticas directa ($n=1/2$) e indirecta ($n=2$) para las muestras, los cuales correspondieron a anchos de banda entre 2.95 – 3.0 eV (Tabla 3.5).

Tabla 3.5. Valores calculados del ancho de banda para las muestras de mineral.

Band gap, eV	RM	M1	M2	NM
Directo	2.95	2.99	3.00	3.00
Indirecto	2.95	2.99	2.98	2.98

Estos valores estuvieron cercanos al ancho de banda reportado para la ilmenita (2.90 eV) y se encuentran alejados de los reportados para óxidos tales como $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (2.2 eV), wüstita (1.0 eV) (Schrettle, Kant et al. 2012) y Fe_3O_4 (0.1 eV) (Ruales-Lonfat, Barona et al. 2015).

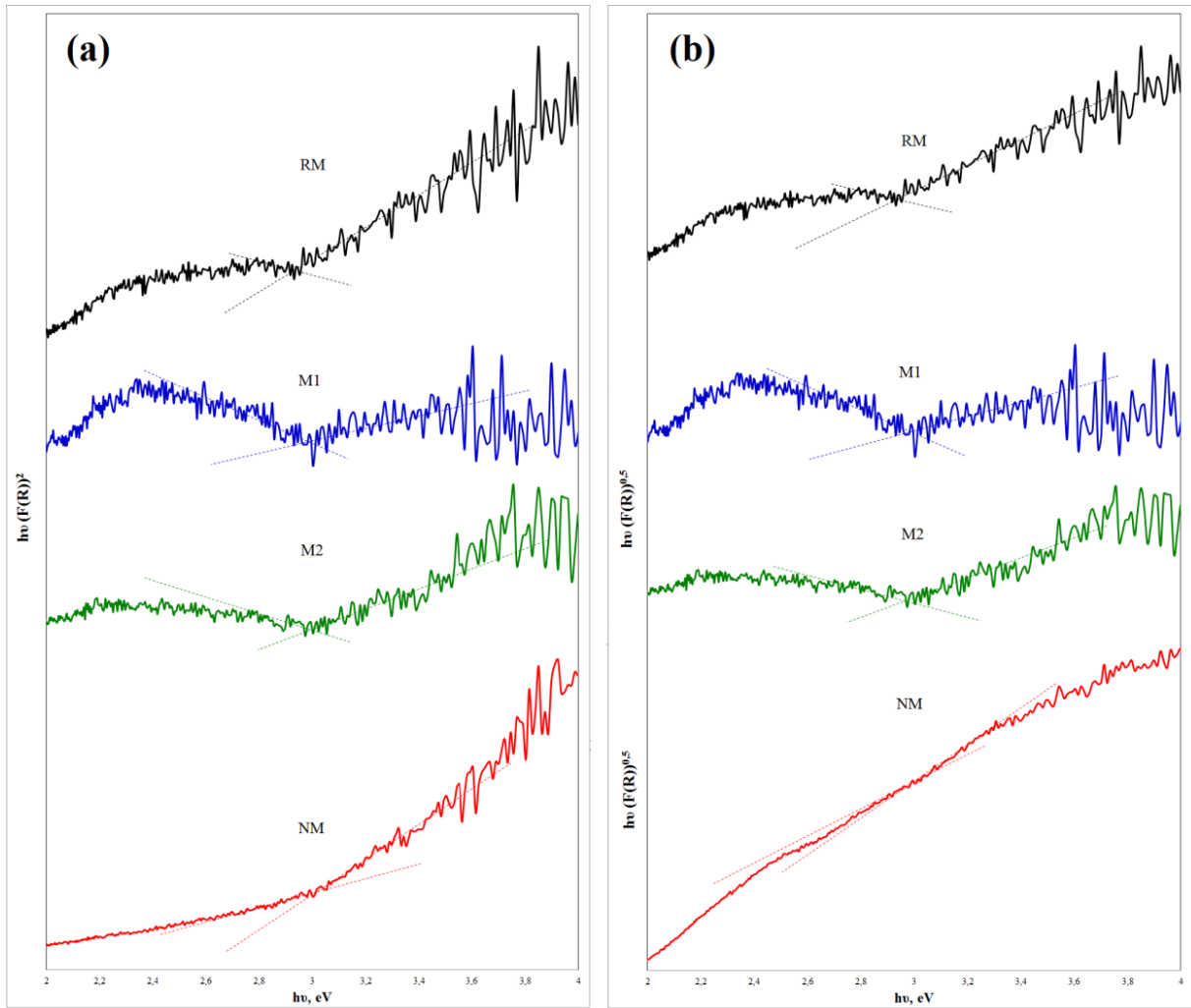


Fig. 3.10. Valores experimentales para E_g obtenidos a partir del gráfico de Tauc para las fracciones de mineral arena negra: (a) Transición directa, (b) Transición indirecta

Basado en los espectros, las muestras revelaron absorción de radiación en el límite de la región UV y visible, la cual estuvo entre 413 y 420 nm.

3.3.2 Experimentos de producción fotocatalítica de hidrógeno

Para la producción fotocatalítica de hidrógeno a partir de una solución acuosa de EDTA (donador de electrones), la reducción de H_2O y la remoción de huecos (h^+) deben efectuarse simultáneamente. De esta manera, con el mineral arena negra (mezcla de óxidos de hierro y titanio) se promovió la formación de pares electrón/hueco, y con el agente de sacrificio se evitó la recombinación de los mismos. En este sentido, se evaluó el efecto del mineral arena negra y las fracciones obtenidas sobre la producción fotocatalítica de hidrógeno. La cantidad de hidrógeno fue determinada después de 2.0 horas de reacción fotocatalítica bajo irradiación UV artificial (λ_{max}

310 nm) a pH 4.6 (natural) mediante fotorreducción in situ, en la cual la carga de catalizador fue de 0.25% p/v.

Como se muestra en la Fig. 3.11, los niveles de producción de hidrógeno para las fracciones de mineral fueron $M1 > M2 > RM > NM$, respectivamente.

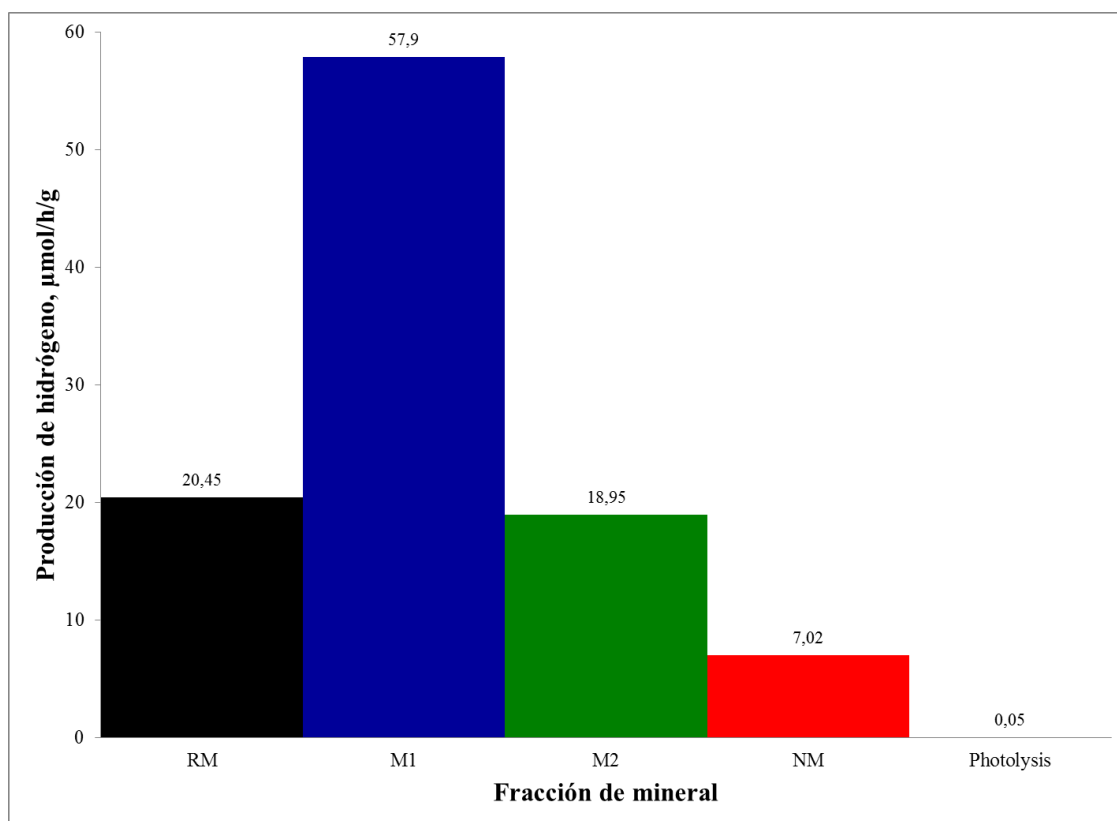


Fig. 3.11. Comparación de la producción de hidrógeno a partir de una solución 1.0 mM EDTA en presencia del mineral arena negra como fotocatalizador después de 2.0 horas de tratamiento bajo irradiación UV artificial.

Para verificar si la producción de hidrógeno se debió a la disociación de agua en presencia del agente de sacrificio, se realizaron experimentos control (fotólisis) en ausencia de mineral. En presencia de fotocatalizador, los niveles de hidrógeno detectados fueron muy superiores para los ensayos con diferentes tipos de mineral comparados con la referencia. La Fig. 3.12 muestra la evolución de hidrógeno mediante la utilización de los diferentes tipos de mineral como fotocatalizador. Para todas las muestras, la cantidad de hidrógeno aumenta con el tiempo de irradiación.

La mayor producción de hidrógeno se presentó en el tratamiento donde se utilizó la fracción M1 ($57.9 \mu\text{mol H}_2/\text{h/g}$ de material). Las curvas de producción de H_2 para RM y M2 tuvieron comportamiento similar, mientras que el material NM produjo el más bajo nivel ($7.02 \mu\text{mol H}_2/\text{h/g}$ de material). Para las fracciones M1 y NM, después de 1.0 hora de tratamiento la

producción de hidrógeno se mantuvo constante mientras que las otras fracciones de mineral continuaron produciéndolo.

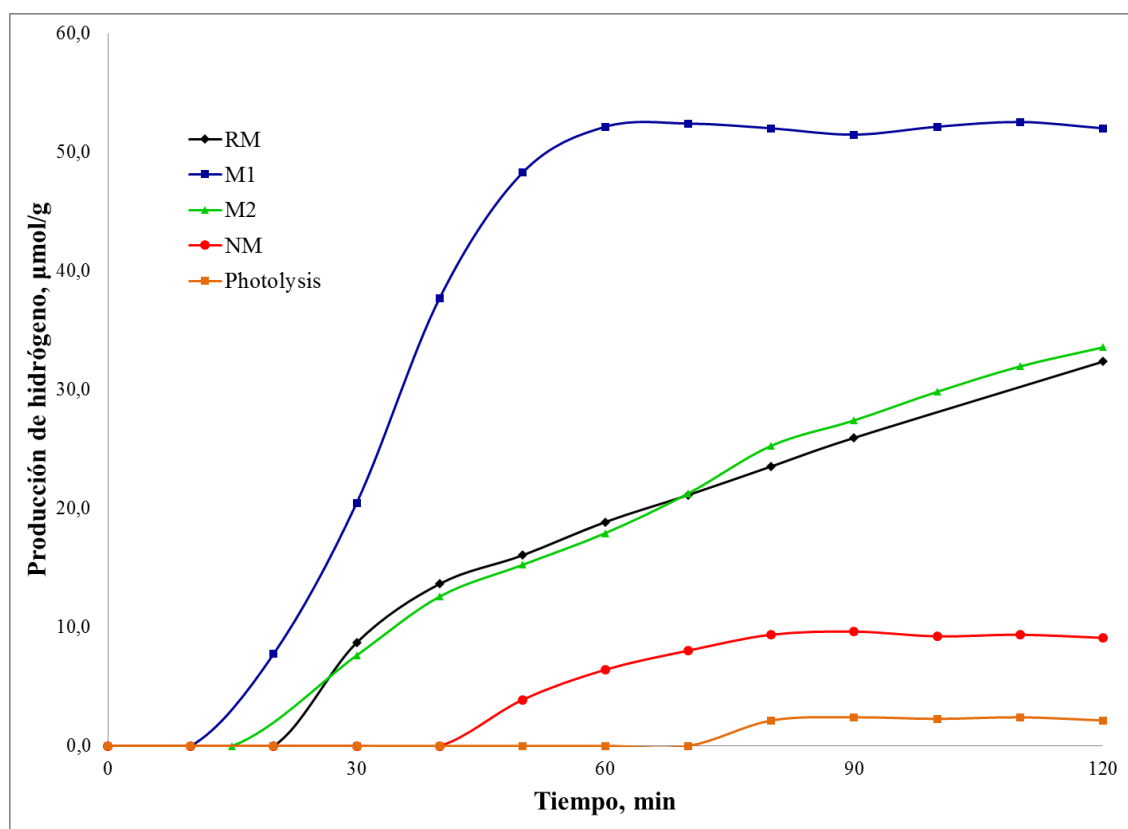


Fig. 3.12. Evolución de hidrógeno en función del tiempo de irradiación: (a) Arena negra (RM), (b) M, (c) M2, (d) NM y (e) Fotólisis

3.4 Conclusiones

El mineral arena negra (RM) que fue utilizado como base para el desarrollo de fotocatalizadores fue recolectado en las playas del Caribe Colombiano. De acuerdo a su contenido de hierro, una serie de fracciones a partir de esta fueron obtenidas mediante la aplicación de diferentes campos de intensidad magnética. La composición fraccional de la arena negra fue 62.24% (0.031 T), 18.48% (0.1645T) y 19.28% (no-magnética), y fueron llamadas M1, M2 y NM, respectivamente.

Los resultados de XRF mostraron que los principales componentes de las fracciones RM, M1 y M2 fueron en su orden óxidos de hierro (75.24%, 86.82% y 50.31%), titanio (14.40%, 4.55% y 37.03%) y silicio (4.48%, 2.61% y 4.73%), respectivamente, mientras que la fracción NM estuvo compuesta en su orden por óxidos de silicio (45.33%), hierro (13.15%), titanio (10.92%) y circón (5.34%), principalmente. El mayor contenido de Al_2O_3 en su orden, estuvo en las fracciones NM (7.57%), M2 (1.40%), M1 (1.04%) y RM (0.94) y la relación $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ en la fracción M1 fue la mayor (60.43).

El punto isoeléctrico de las diferentes fracciones de mineral se presentó a condiciones ácidas (RM: 2.78, M1: 2.47, M2: 2.1 y NM: 2.39) y fue próximo al reportado en la literatura para este tipo de material.

En general, la morfología de las fracciones mostró que están compuestas por una mezcla de granos con bordes irregulares, mientras que la fracción NM estuvo compuesta por granos redondeados y semi-redondeados típicos de la sílice. El análisis semicuantitativo EDX confirmó la distribución de los principales elementos presentes en este tipo de mineral (titanomagnetita): hierro, titanio, sodio, aluminio, silicio y sus óxidos.

De acuerdo a los patrones XRD, las muestras estuvieron compuestas por las fases de óxidos de hierro (magnetita y hematita), titanomagnetitas y sílice, pero en los concentrados magnéticos M1 y M2 emergieron las fases de Fe_2O_3 y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, respectivamente, mientras que la fracción NM reveló la presencia de las fases cristobalita (SiO_2) y rutilo (TiO_2).

Las muestras de mineral mostraron gran estabilidad térmica reflejada en los bajos niveles de pérdida o ganancia de peso ($\pm 3.0\%$). Para las muestras RM, M1 y M2 hubo ganancia de peso, mientras que la fracción NM perdió. Las ganancias de peso pudieron ser atribuidas a la oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+} ($\text{FeTiO}_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{TiO}_5 + \text{TiO}_2$).

Todas las muestras presentaron vibraciones características correspondientes a enlaces Si-O-Si y Ti-O-Si y para NM, se determinó una importante flexión asimétrica alrededor de 1020 cm^{-1} (Si-O-Si) (Xu, Ji et al. 2011). Las bandas de absorción alrededor de 1630 cm^{-1} corresponden a vibraciones deformadas de H-O quimisorbido posiblemente debido a la interacción entre los óxidos y los grupos funcionales O-H (Keresszegi, Ferri et al. 2005). Para todas las muestras se identificó el pico Ti-O-Si alrededor de 950.0 cm^{-1} , indicando que el silicio reemplaza de manera natural al titanio en la estructura cristalina de la ilmenita.

La fracción M1 mostró la mejor actividad fotocatalítica para la producción de hidrógeno bajo irradiación UV, de acuerdo con el ancho de banda (E_g) determinado por el gráfico de Tauc. Los niveles de producción de las fracciones fue $\text{M1} > \text{M2} > \text{RM}$, mientras que la fracción NM produjo la menor cantidad de hidrógeno. En resumen, se encontró que con el mineral arena negra como semiconductor bajo irradiación UV artificial ($\lambda_{\text{max}} 310\text{ nm}$) se produjo hidrógeno utilizando EDTA como agente de sacrificio.

4. FOTOCATALIZADOR BASADO EN ARENA NEGRA PARA LA GENERACIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE SOLUCIONES DE EDTA BAJO IRRADIACIÓN UV ARTIFICIAL

Resumen

El mineral arena negra realmente es una mezcla de minerales compuesto por diferentes óxidos (Fe_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , ZrO_2 , MnO , Al_2O_3 , etc) y metales (V, Cr, Ni, Sr, Ce, etc.) acomodados en una compleja estructura de granos heterogéneos de formas irregulares, que normalmente se encuentran dispuestos de manera natural en depósitos costeros. Este mineral ha sido utilizado como un fotocatalizador bajo irradiación UV para la producción de hidrógeno a partir de soluciones de EDTA (agente donador de electrones). El material fue caracterizado superficial, estructural y ópticamente mediante técnicas de potencial Zeta, XRF, SEM/EDX, TGA, XRD, FTIR y UV-Vis, y se evaluó el efecto de variables tales como composición química, cantidad de catalizador, pH y concentración de agente de sacrificio sobre la generación fotocatalítica de hidrógeno. La fracción mineral obtenida mediante aplicación de una intensidad de campo magnético de 0.031 Teslas mostró la más alta actividad fotocatalítica para la producción de hidrógeno. El rendimiento en la producción de hidrógeno para esta fracción fue $25.022 \mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$ mientras que para el mineral natural (arena negra) fue de $20.45 \mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$.

Palabras clave: Arena negra, EDTA, Fotocatalizador basado en mineral, Producción de hidrógeno.

4.1 Introducción

Actualmente los problemas ambientales derivados del consumo de combustibles fósiles y de la amplia demanda por éstos, ha forzado a la comunidad científica a direccionar esfuerzos para desarrollar nuevas técnicas amigables con el ambiente, económicamente viables (Valdes, Brillet et al. 2012) y que permitan reunir las demandas del mercado energético global. Una propuesta ha sido la implementación de energías alternativas que utilizan fuentes renovables de energía para la generación de potencia como por ejemplo, la energía solar. Es común encontrar su aplicación en celdas fotovoltaicas (Makki, Omer et al. 2015, Goss, Cole et al. 2014, Ziapour, Palideh et al. 2014, Bayrakci, Choi et al. 2014), cogeneración energética (Morin, Marcos et al. 2010, Grima-Olmedo, Ramírez-Gómez et al. 2014, Buoro, Pinamonti et al. 2014, Safaei, Freire et al. 2013, Mokheimer, Dabwan et al. 2015), hornos solares

(Calise, d'Accadia et al. 2014, Perez-Enciso, Riveros-Rosas et al. 2014, Rodríguez, Cañadas et al. 2014) así como su aprovechamiento en diferentes industrias y procesos energéticos (Kasaeian, Eshghi et al. 2015, Zhang, Zheng et al. 2003, Tian, Zhao 2013, Zhang, Zhou et al. 2014). Al mismo tiempo, se han desarrollado importantes avances a partir de la generación electroquímica de hidrógeno desarrollada por Fujishima & Honda (Fujishima, Honda 1972). Esta trajo beneficios ambientales y elevó la posibilidad de utilizar radiación solar para la activación del TiO_2 como semiconductor. Este óxido ha sido ampliamente utilizado puesto que no es tóxico, es relativamente estable y barato sin embargo, los bajos niveles de rendimientos alcanzados en procesos fotocatalíticos debido a la recombinación, rápido desarrollo de la reacción inversa y el hecho de que sólo es activado en el espectro UV, han forzado el mejoramiento del sistema a través de la búsqueda de materiales que mejoren tales niveles de eficiencia (Anpo, Takeuchi 2003, Martyanov, Uma et al. 2004).

Entre las estrategias desarrolladas para este propósito, se encuentran las modificaciones estructurales al semiconductor mediante el desarrollo de nuevos materiales que puedan ser activados con radiación visible (estrecho ancho de banda) o que tengan altos rendimientos cuánticos que les permitan el mejor uso de los radicales libres responsables de la reducción de la molécula de agua (Ni, Leung et al. 2007, Kudo 2007). Algunas de las estrategias de modificación al semiconductor son la adición de donadores de electrones, el dopaje con metales nobles, la sensibilización con tintas y el acople con otros semiconductores (Ni, Leung et al. 2007, Patsoura, Kondarides et al. 2007) sin embargo, involucran desarrollo tecnológico o condiciones de procesamiento específico las cuales, cuando son comparadas en la relación costo beneficio, no justifican la inversión en el momento de ser implementados a nivel industrial.

Un reciente desarrollo consideró la utilización de un residuo de la industria de aluminio (bauxita) como un novedoso y económico fotocatalizador el cual puede ser activado bajo radiación visible para la generación de hidrógeno a partir de agua. La principal característica de esta fina mezcla de granos fue la presencia en su composición de óxidos e hidróxidos (TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 y $\text{Al}(\text{OH})_3$) y la distribución uniforme de TiO_2 , el cual actúa sinérgicamente con estos últimos para incrementar la respuesta visible del residuo (Mangrulkar, Joshi et al. 2010). La principal conclusión fue que el uso de esa compleja matriz funcionó como un catalizador dopado naturalmente, el cual favoreció la actividad fotocatalítica debido a la interacción entre sus componentes. La utilización de este tipo de materiales abre la posibilidad de utilizar residuos o materiales naturales cuya compleja composición puede ser utilizada en este tipo de procesos. En este sentido, se han reportado estudios que utilizan minerales tales como la esfalerita y la ilmenita en la degradación de compuestos organoclorados a través de la catálisis heterogénea en las superficies del mineral (geocatálisis) (Schoonen, Xu et al. 1998).

Particularmente, la arena negra es un mineral compuesto por óxidos de hierro, titanio, silicio, etc., el cual se encuentra dispuesto normalmente en pequeños depósitos o sedimentos en las

riberas de los ríos o en las zonas costeras. Debido a que el interés comercial se centra en operaciones metalúrgicas y como materia prima para la producción de TiO_2 (Liu, Qi et al. 2006, Chen, Chen et al. 2012, Nayl, Awwad et al. 2009, Li, Liang 2008, Nayl, Aly 2009, Sarker, Rashid et al. 2006, TAN, HU et al. 2011), el uso como fotocatalizador es escaso. Consecuentemente, y a pesar de que estudios preliminares que han revelado su actividad fotocatalítica en suspensiones acuosas, los reportes sobre las misma no son corrientes (Schoonen, Xu et al. 1998). Su composición (hierro, titanio y silicio) hace de este un material atractivo para ser utilizado en procesos fotocatalíticos ya que la mezcla de óxidos y metales en su estructura, interactúan sinérgicamente para modificar el mecanismo fotocatalítico de transferencia de electrones. Basado en lo anterior, se presenta un completo estudio del mineral considerando la composición química, estructura, respuesta óptica, etc., características que están relacionadas directamente con la actividad catalítica del material. El uso de arena negra en los procesos fotocatalíticos heterogéneos, podría constituirse como una opción ambiental y sostenible que utiliza un mineral natural y el recurso solar para promover procesos de descontaminación de aire, agua incluso la generación de hidrógeno por lo tanto, este estudio se centró en el uso de mineral de arena negro como fotocatalizador para la producción de hidrógeno bajo irradiación UV a partir de soluciones acuosas de EDTA utilizados como agente donador de electrones.

4.2 Metodología

4.2.1 Materiales

20 kg de una mezcla compuesta (preparada por el método de cuarteo) por submuestras representativas de arena negra, fueron recolectados en diferentes puntos de las playas de Santa Martha (Colombia). Esta muestra se llamó RM. Debido a su carácter magnético debido a la presencia de hierro (magnetita, hematita, etc) en su estructura, la muestra lavada y deslamada fue sometida a separación mediante aplicación de una intensidad de campo magnético (0.0311 T) para obtener una fracción mineral (M1), la cual fue utilizada para los experimentos fotocatalíticos. Las muestras de mineral (RM and M1) fueron caracterizadas estructural, morfológica y ópticamente mediante técnicas de XRF, SEM/EDX, FT-IR, XRD, TGA/DSC y UV-Vis. Para la preparación de las soluciones acuosas utilizadas en los experimentos fotocatalíticos, la sal disódica del ácido etilendiamino tetracético (99%, MERCK) fue disuelta en agua ultrapura, obtenida de un aparato ELGA PURELAB Option-R (resistividad = $0.067 \mu\text{S cm}^{-1}$). El pH de las soluciones fue ajustado mediante la adición de soluciones de HCl (Sigma Aldrich) y KOH (Merck).

4.2.2 Experimentos de producción fotocatalítica de hidrógeno

La actividad fotocatalítica del mineral obtenido a partir de arena negra como fotocatalizador

bajo irradiación UV, fue determinado a través de la producción de hidrógeno. La reacción fue llevada a cabo en un reactor fotoquímico de cuarzo (ACE-Glass) equipado con una lámpara de Hg (presión media) la cual emite principalmente luz UV (70 W GE , $\lambda_{\text{max}} = 310\text{ nm}$). Al principio del experimento, una cantidad conocida de material (RM o M1) fue adicionada a 250 mL de solución de EDTA (agente de sacrificio). La suspensión fue transferida dentro del vaso de reacción y fue sometida a burbujeo con N_2 gaseoso durante 30 min para asegurar que el oxígeno disuelto fuera eliminado. Transcurrido el tiempo de burbujeo, el flujo de N_2 se detuvo y la lámpara UV localizada dentro del vaso de inmersión se encendió, para dar inicio al proceso fotocatalítico durante 2.0 h . La mezcla reaccionante se sostuvo en suspensión durante todo el experimento por medio de un agitador magnético y la temperatura de la suspensión se mantuvo en $25\text{ }^\circ\text{C}$ mediante un baño termostático. El hidrógeno desprendido durante el proceso fue medido en línea durante el proceso con un detector de gases CROWCON TETRA provisto de un sensor electroquímico ($0\text{--}2000 \pm 0.2\text{ ppm}$).

4.3 Resultados y discusión

4.3.1 Caracterización del mineral

Análisis químico. El análisis cuantitativo de las muestras de mineral se desarrolló mediante espectroscopía de fluorescencia de rayos-X (MagixPro PW-2440 Philips). Los resultados se muestran en la Tabla 4.1

Tabla 4.1. Composición química de las muestras (% peso): RM (arena negra), M1 (concentrado magnético)

Compuesto y/o elemento	RM	M1
Fe_2O_3	75.240	86.819
TiO_2	14.404	4.548
SiO_2	4.481	2.608
ZrO_2	1.245	0.211
MnO	1.010	0.418
Al_2O_3	0.941	1.041
CaO	0.829	0.742
Na_2O	0.462	1.162
MgO	0.411	0.470
Elementos y/o compuestos traza (V, Cr, Ni, Nb_2O_5 , Sr, Y, HfO_2 , Ce, ThO_2 , La, S, Nd, P_2O_5)	3.62	3.822

Tanto la arena negra (RM) como la fracción M1, son minerales compuestos por diferentes arreglos cristalinos de hierro y oxígeno sin embargo, tienen mayor presencia en esta última. Debido a que M1 es un material fuertemente magnético (los iones divalentes y trivalentes poseen

diferentes momentos magnéticos), la presencia de magnetita debe ser mayor. Con base en el contenido de titanio (~2.0%), el cual ha reemplazado a algún hierro trivalente de manera natural en su estructura, este mineral (M1) podría considerarse como cristales de titanomagnetita con una pequeña participación de elementos tales como Mg, Mn y Al.

Caracterización morfológica y de superficie. La morfología superficial de las muestras fue examinada utilizando microscopía electrónica de barrido con análisis espectroscópico de energía dispersiva EDX (VEGA3 TESCAN). La presencia de Fe, Ti y elementos menores tales como Mn, Mg, Si, Na y Al, fue confirmada por el análisis EDX. El análisis semicuantitativo de las muestras se lista en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2. Composición química elemental basada en el análisis EDX de las muestras de mineral.

Elemento	RM		M1	
	% Peso	% At.	% Peso	% At.
Fe	46.14	23.53	60.33	32.32
O	34.03	60.56	31.27	58.47
Ti	10.85	6.45	1.07	0.67
Na	4.25	5.26	2.10	2.73
Cl	1.25	1.01	-	-
Al	1.06	1.12	1.33	1.47
Mn	0.98	0.51	-	-
Si	0.75	0.76	2.82	3.00
Mg	0.69	0.81	1.09	1.34

El oxígeno atómico tiene gran valor debido a la asociación con los demás elementos presentes en la estructura del mineral para formar óxidos tales como Fe_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , MnO , MgO , ZrO , etc. La Fig. 4.1 muestra un aspecto general de las muestras de mineral. Basado en los análisis, RM y M1 son materiales compuestos por una mezcla heterogénea de granos irregulares de área superficial muy baja (Fig. 4.1(a)). Son notorias las marcas de borde y abrasión mecánica debido al proceso sedimentario de las rocas ígneas para formar este tipo de depósitos marítimos. En la Fig. 4.1(b) son visibles varias capas laminares (esquina inferior izquierda), marcas características del mineral titanomagnetita.

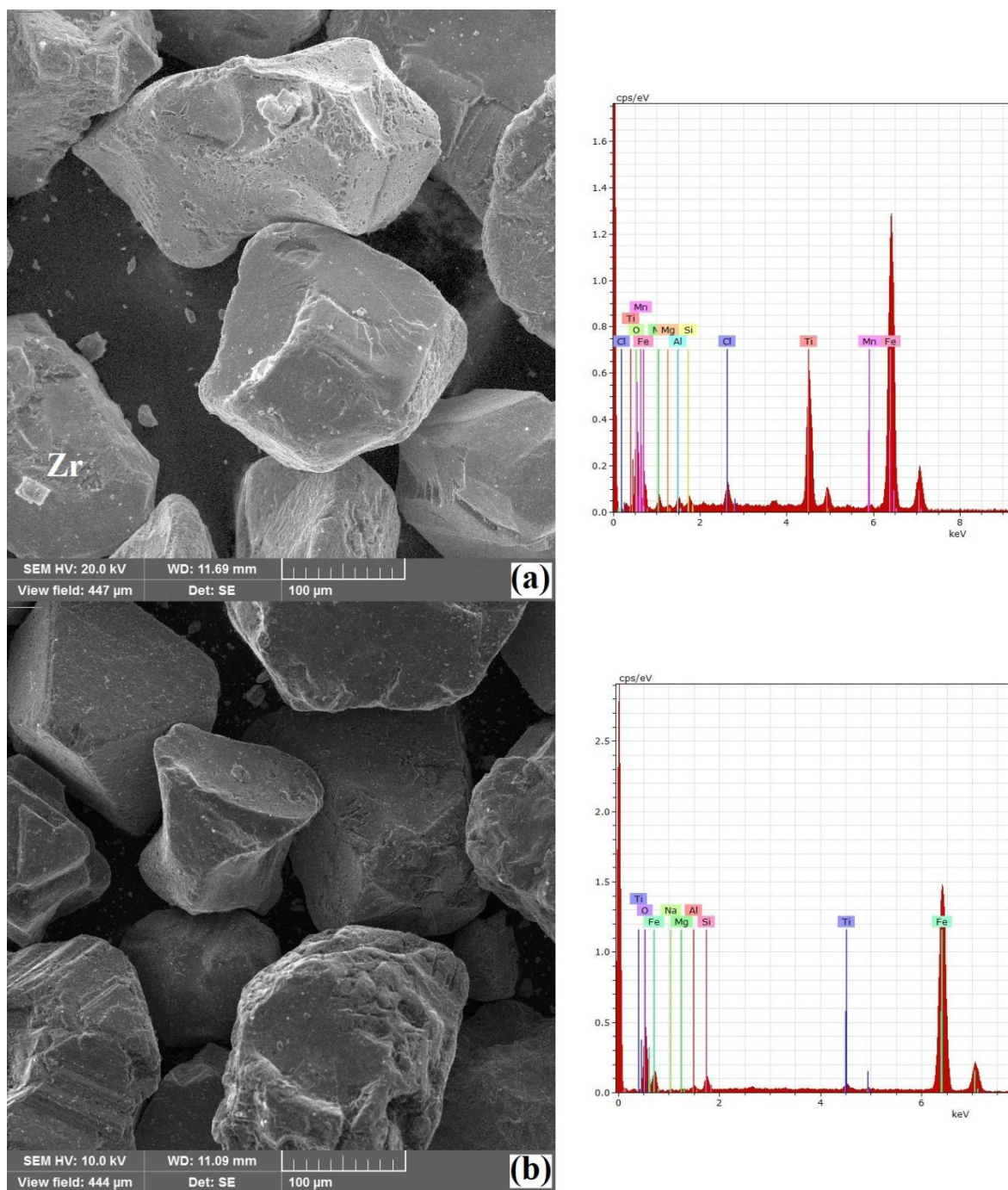


Fig. 4.1. Imágenes SEM (izquierda) y espectros EDX (derecha) de las muestras de mineral (a) Arena negra (RM) (b) concentrado magnético (M1).

Análisis de grupos funcionales. Los grupos funcionales fueron confirmados mediante espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier en el rango de $400\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ (Fig. 4.2).

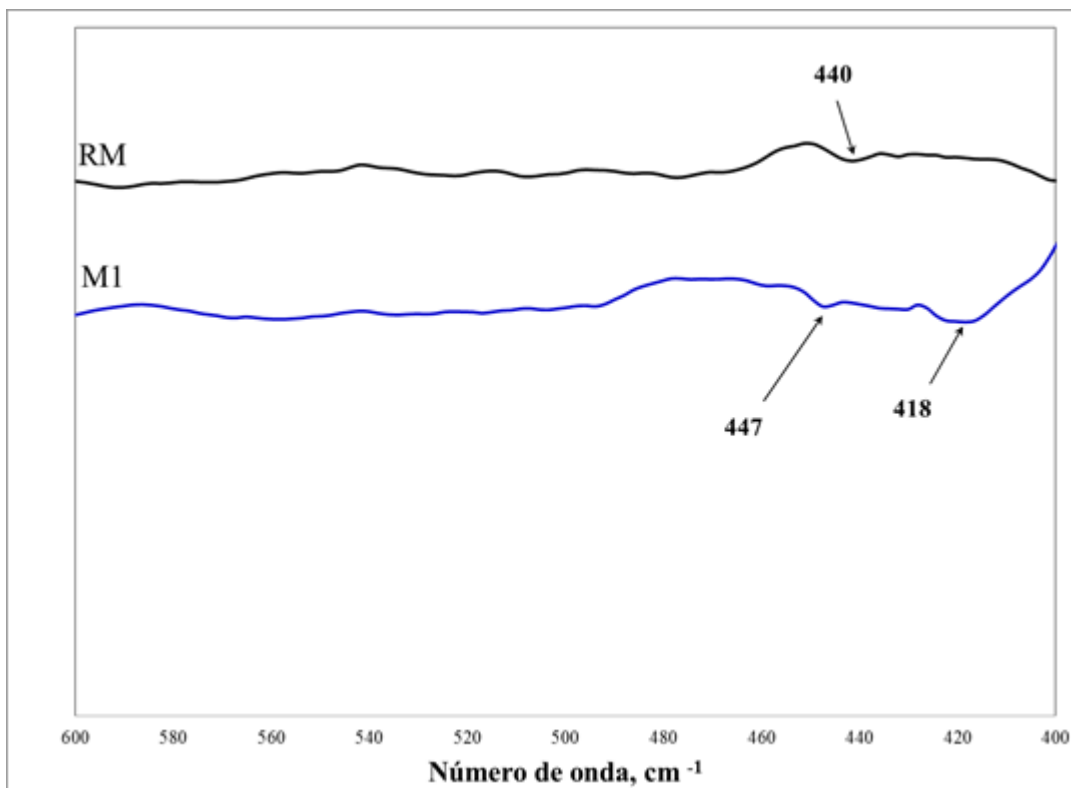


Fig. 4.2. Espectro FTIR (400-600 cm^{-1}) para las muestras de mineral arena negra.

Las bandas características para $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematita) se encuentran en 420, 466 y 536 cm^{-1} , para el TiO_2 en 406, 507 y 708 cm^{-1} , para la ilmenita en 444 cm^{-1} y para la magnetita en 573 cm^{-1} (Liese 1967, Naresh, Bhowmik 2012). Las bandas características de la ilmenita estuvieron presentes en ambas muestras, mientras que para la Fe_2O_3 solo apareció en la fracción M1. En ninguna de las muestras, se presentaron bandas características para TiO_2 ni para magnetita.

Fases cristalinas. Las fases cristalinas presentes en las muestras fueron identificadas mediante patrones utilizando un difractómetro de rayos-X (PANalytical X'Pert Pro PW 3064/60) con radiación Cu- K_α . La Fig. 4.3 muestra los patrones XRD del concentrado magnético obtenido (M1), comparado con el del mineral arena negra (RM). De acuerdo a los patrones XRD, las muestras estuvieron compuestas por fases de hierro y sílice, pero en el concentrado magnético (M1) emergió la hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Para RM, los picos de difracción de la magnetita se observaron con un ángulo de 2θ en 18.34° , 27.00° , 28.55° , 30.12° , 35.48° , 37.08° y 43.09° , para la ilmenita en 23.82° , 31.76° , 32.54° , 35.48° y 40.29° y para el cuarzo en 20.89° , 26.64° , 43.75° y 45.84° mientras que para M1, los picos de difracción para la magnetita estuvieron en 18.34° , 30.12° , 35.48° , 37.11° y 43.09° , para la ilmenita en 32.53° y 43.09° , para la hematita en 33.19° y para el cuarzo en 27.02° , 37.11° y 43.09° .

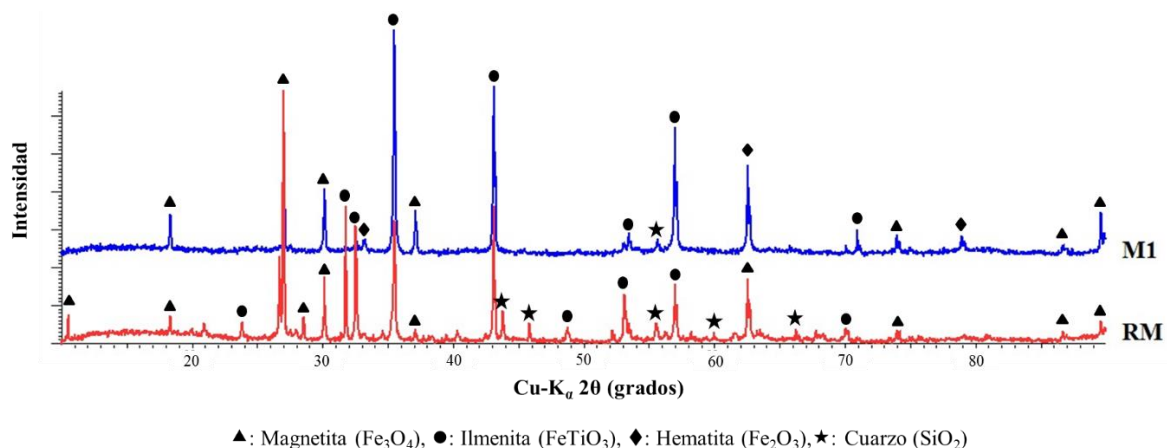


Fig. 4.3. Patrones XRD de las muestras de mineral arena negra (RM) y el concentrado magnético (M1).

Aunque el contenido de cuarzo fue similar para ambas muestras, la distribución de los compuestos de hierro fue diferente en las fracciones (presencia de hematita en M1). Esta diferencia podría incrementar la actividad fotocatalítica del concentrado. En general, los picos de difracción del TiO_2 no se observaron, lo que podría indicar que este elemento se podría encontrar encapsulado por otros componentes formando por ejemplo, titanatos de hierro ($\text{Fe}_x\text{Ti}_y\text{O}_3$).

Análisis termogravimétrico. Para los barridos TGA/DSC, las muestras fueron degasificadas a 100°C durante 60 min con una corriente de purga de nitrógeno a 20 mL/min después, el análisis térmico se desarrolló entre $25 - 1000^\circ\text{C}$ a una velocidad de calentamiento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ bajo un flujo de aire de 100 mL/min. Los resultados se presentan en la Fig. 4.4. (las curvas TGA/DSC fueron normalizadas con base en el peso de la muestra).

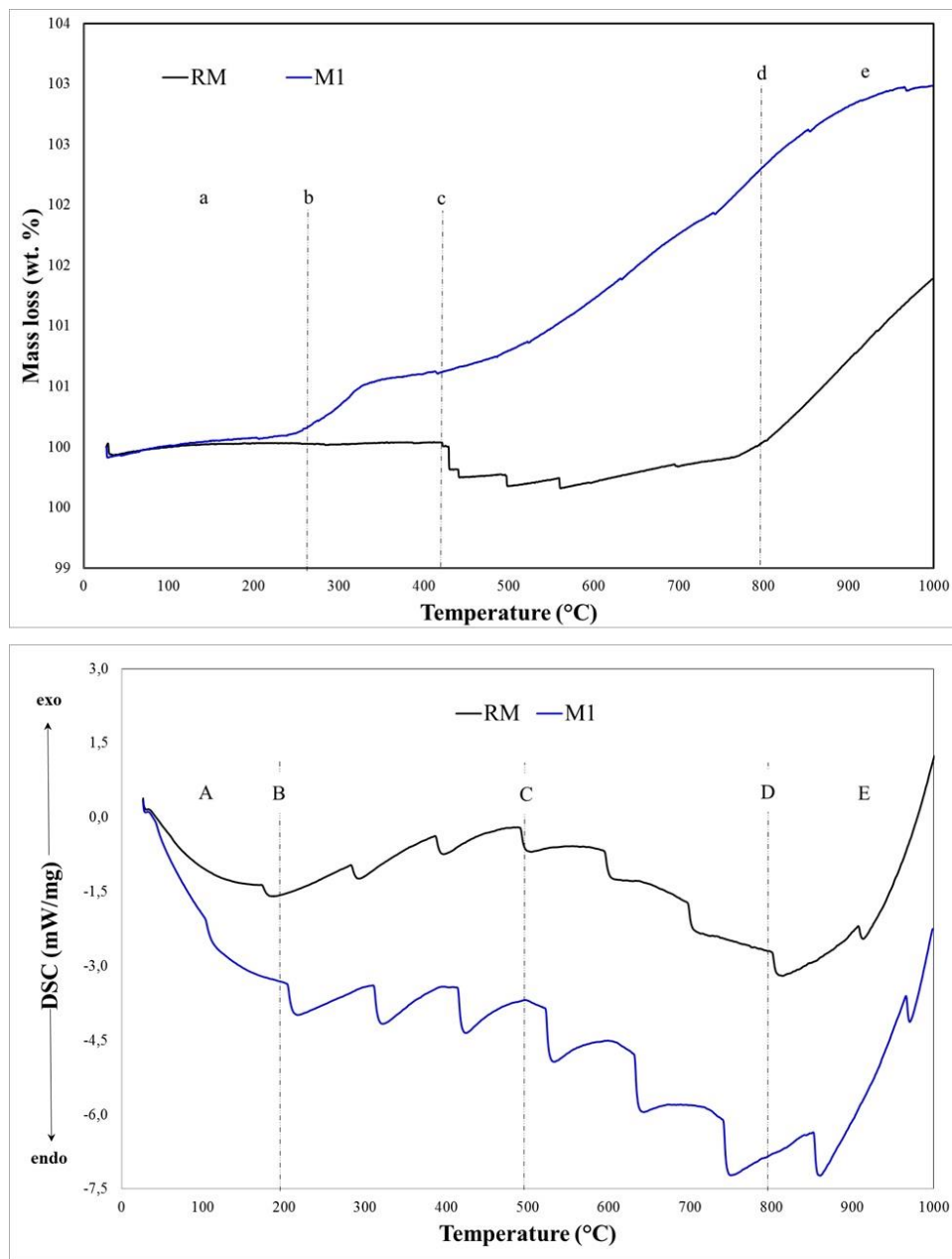


Fig. 4.4. Curvas (a) TGA y (b) DSC de las muestras de mineral arena negra.

En general, las muestras mostraron alta estabilidad térmica reflejada en bajos niveles de ganancia de peso ($\sim 3.0\%$) sobre la ignición y fueron 1.40 and 2.98 %, para RM y M1, respectivamente. Este fenómeno puede ser atribuido a la oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+} en atmósfera oxidante (Tathavadkar, Kari et al. 2006) y puede ser adscrito a la transformación de fases de las muestras por la cristalización de magnetita (Fe_3O_4) a γ y α -hematita y posteriormente a la transformación de γ a α -hematita.

En la Fig. 4.4 (a), no se observaron picos entre 25°C y 270°C (a-b). Para M1, la ganancia de peso se presentó después de este punto (b-e). En esta región, hubo una zona de estabilidad térmica entre 330°C-400° y supone la existencia de una fase característica de algún compuesto en ese rango de temperatura. RM presentó una ligera pérdida de peso entre la región (c-d), seguida por una ganancia por encima de 800°C. En la Fig. 4.4 (b), las muestras tuvieron una estabilidad térmica endotérmica entre las regiones A-B (25°C-200°C) y C-D (500°C-800°C) y después de estas, se presentaron pasos exotérmicos entre los rangos 200-500°C (B-C) y 800-1000°C (D-E).

Según las curvas DTA (Fig. 4.5), las muestras fueron estables alrededor de 200°C. Allí, se presentó un importante pico exotérmico a 308°C y unas ligeras formaciones a 769 and 968°C para M1, los cuales pueden ser puntos de sucesivas descomposiciones de compuestos inorgánicos. Para RM fueron comunes los picos endotérmicos presentes en 427, 496 y 555°C. Este comportamiento podría indicar la formación de compuestos que a su vez se degradan posteriormente.

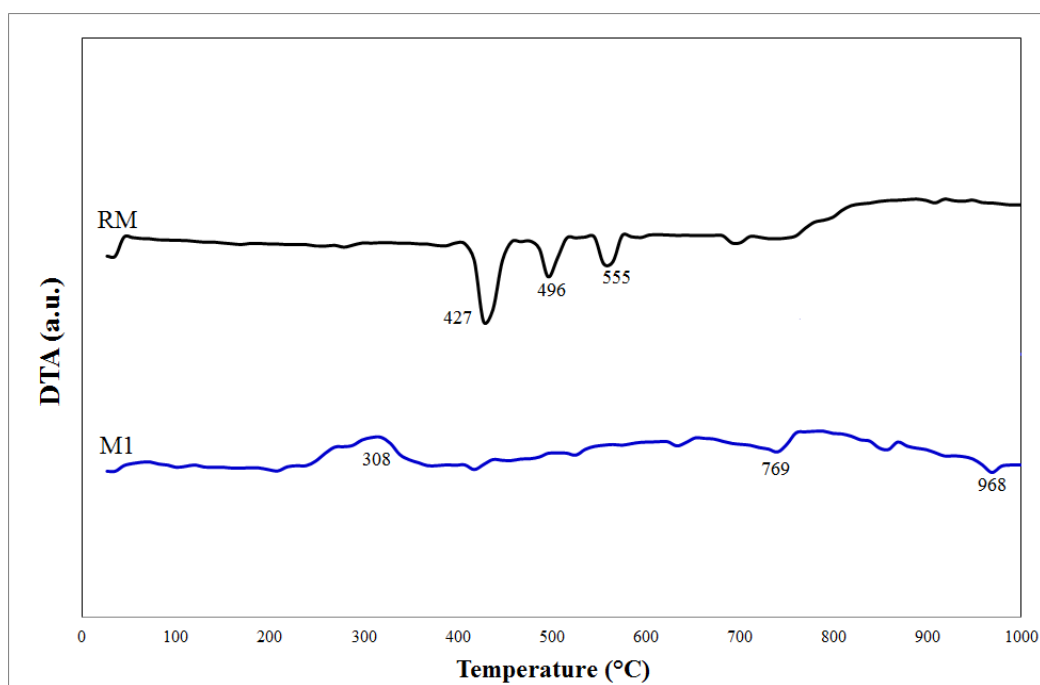


Fig. 4.5. Curvas DTA de las muestras de mineral arena negra.

Análisis UV/Vis. El espectro UV-Vis/DR fue dibujado utilizando el modelo de Kubelka–Munk (KUBELKA 1948) (Fig. 4.6).

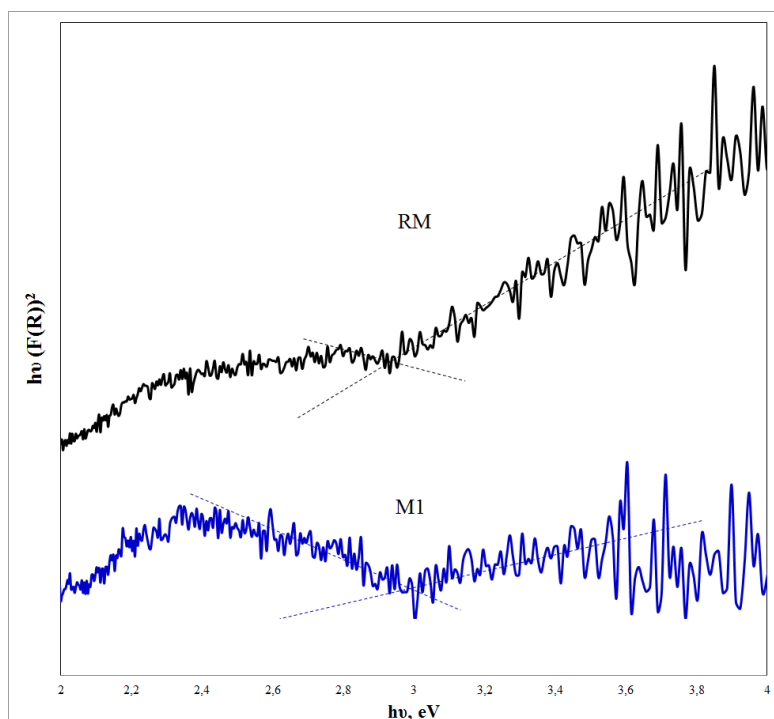


Fig. 4.6. Valores experimentales para E_g obtenidos del gráfico de Tauc para las muestras de mineral. Transición directa ($n=1/2$)

Los espectros revelan características de absorción en el límite de la región UV/Vis, indicando alguna interacción entre el Fe_2O_3 y los otros óxidos (TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3) presentes en la estructura del mineral. Estos fueron utilizados para estimar el ancho de banda de energía (E_g) mediante extrapolación de la línea recta de la curva de absorción hasta la abscisa (gráfico de Tauc). Los resultados del ancho de banda fueron 2.95 (420 nm) y 2.99 eV (415 nm) para RM y M1, respectivamente. De acuerdo a estos resultados, estos materiales utilizados como fotocatalizadores pueden exhibir respuesta en el límite de la región UV-Vis.

4.3.2 Factores que afectan la producción fotocatalítica de hidrógeno

Tipo de mineral. Para investigar el efecto de la variación en la composición química, tanto la arena negra (RM) como el concentrado magnético (M1) obtenido mediante aplicación de un campo de intensidad 0.031 T, se evaluó la actividad fotocatalítica para la generación de hidrógeno. La Fig. 4.7 muestra la evolución de H_2 para diferentes relaciones $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ presentes en las muestras de mineral utilizadas como fotocatalizador.

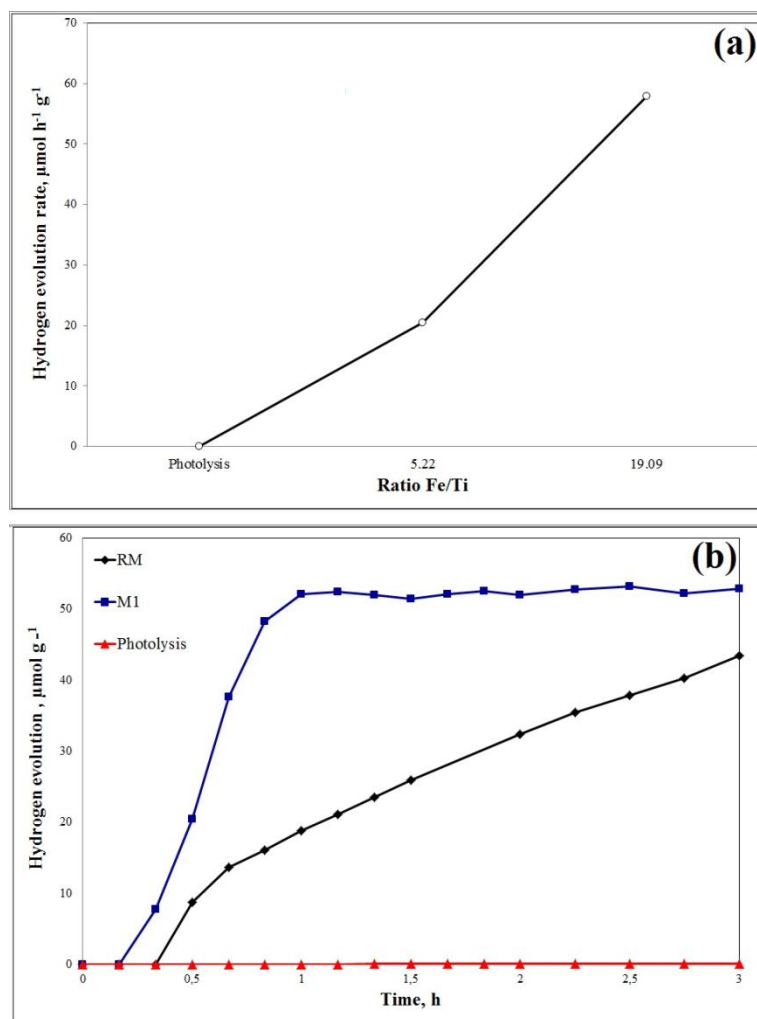


Fig. 4.7. Producción de H₂ a partir de soluciones de EDTA como función de la relación Fe₂O₃/TiO₂ (dosis de catalizador [0.25 g/l], 1.0 mM EDTA, pH natural 4.6).

La máxima producción de hidrógeno fue de 57.93 μmol h⁻¹ g⁻¹ para la mayor relación Fe₂O₃/TiO₂ (M1), mientras que fue 20.45 μmol h⁻¹ g⁻¹ para RM. La producción de hidrógeno después de 3.0 horas de tratamiento para la fotólisis (sin fotocatalizador) fue de 0.05 μmol h⁻¹ g⁻¹ (Fig. 7(a)). En la Fig. 7(b) se muestran las velocidades de producción para las respectivas fracciones. Estas fueron 41.7 μmol g⁻¹ (RM) y 52.2 μmol g⁻¹ (M1), respectivamente. Luego de 1.0 hora de tratamiento, la producción de H₂ se detuvo para M1, mientras que para RM se mantuvo constante. Basados en estos resultados, un mayor contenido de hierro podría mejorar la actividad fotocatalítica de generación de hidrógeno a partir de soluciones de EDTA bajo irradiación UV. Se pudo observar que la cantidad de hierro expresada como Fe₂O₃ es un importante factor que influencia la actividad fotocatalítica y al mismo tiempo, se podría pensar en que la presencia de elementos tales como Si y Mn (aislantes) presentes en mayor proporción en RM, pudieron afectar la actividad fotocatalítica para generación de hidrógeno. Basados en los niveles de producción de

hidrógeno por parte de éstos materiales, se seleccionó la fracción M1 para evaluar la actividad fotocatalítica como función de varios factores.

Efecto de la cantidad de catalizador. La cantidad de catalizador se varió desde 0.25 hasta 2.0 g de M1/L. La Fig. 4.8(a) muestra la actividad fotocatalítica para la producción de H₂ en función de la concentración de catalizador. Como se puede apreciar, la actividad del material disminuyó con el incremento de la cantidad de catalizador de 0.0 (fotólisis) hasta 2.0 g/L y alcanzó una máxima velocidad de evolución de hidrógeno (2.386 $\mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$) alrededor de 0.5 g/L.

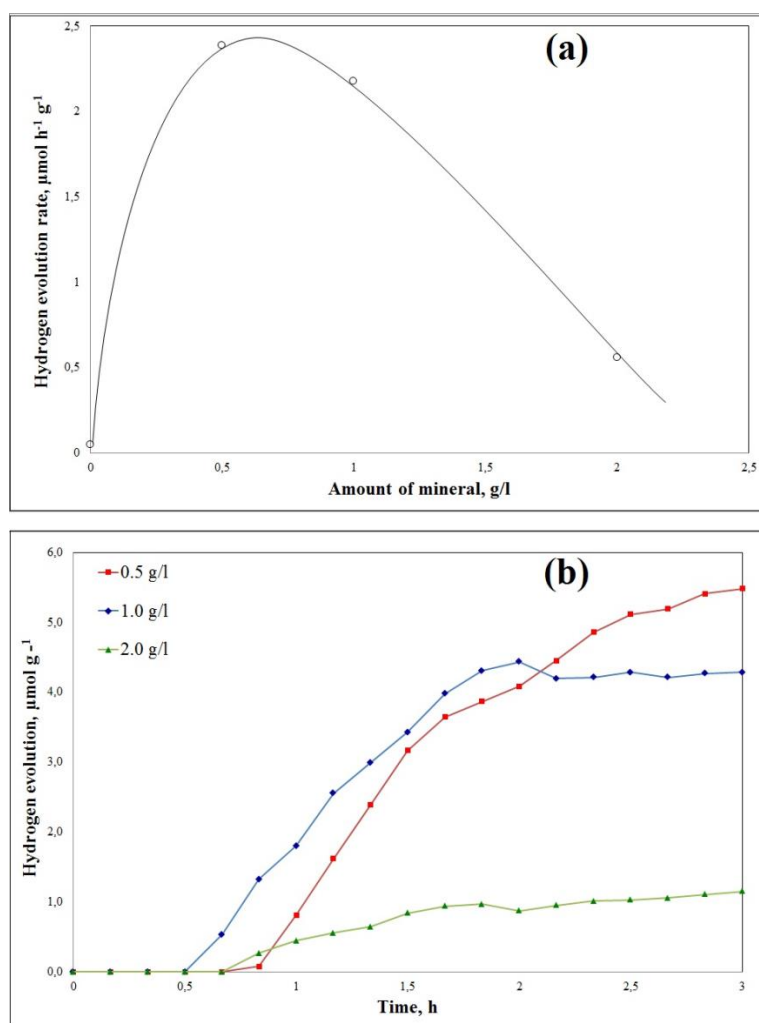


Fig. 4.8. Efecto de la concentración de catalizador sobre la producción fotocatalítica de H₂ sobre un fotocatalizador basado en mineral arena negra (material M1, 1.0 mM EDTA, pH 4.6 (natural))

Las velocidades de producción de hidrógeno para las diferentes concentraciones de mineral se muestran en la Fig. 4.8(b). Se encontró que la cantidad óptima de catalizador fue 0.5 g/L de fotocatalizador, suspendido en una solución 1.0 mM EDTA. Para esta dosis, la producción de hidrógeno fue 5.48 $\mu\text{mol g}^{-1}$. Mayores cantidades de fotocatalizador promueven una disminución en la evolución de hidrógeno y podría explicarse debido a que un incremento en la cantidad de

catalizador favorece la formación de “clústers” magnéticos los cuales limitan la transferencia de masa dentro de la suspensión además, las altas concentraciones de fotocatalizador le dan un aspecto de turbidez en la solución y como consecuencia, la profundidad de la penetración de la luz es insuficiente para generar una mayor producción de radicales responsables de la reducción de las moléculas de EDTA (Schneider, Matsuoka et al. 2014).

Efecto del pH inicial de la suspensión. La Fig. 4.9(a) muestra la dependencia de la actividad fotocatalítica sobre el pH inicial de la suspensión.

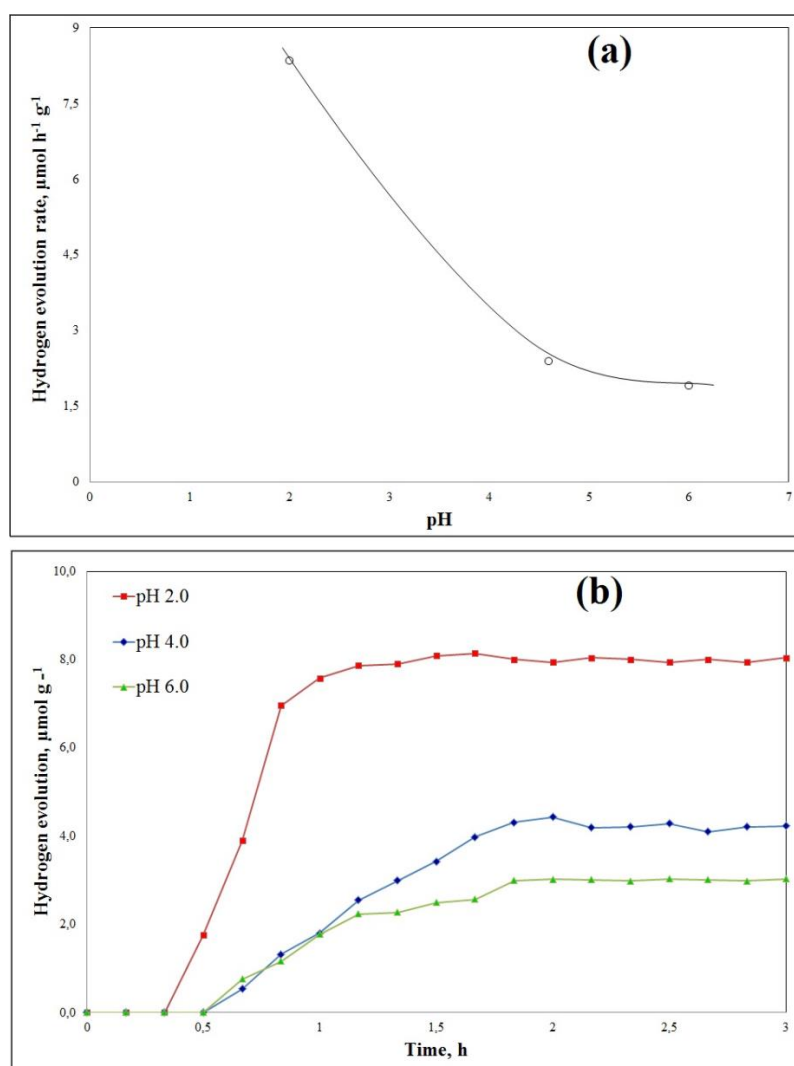


Fig. 4.9. Efecto del pH inicial de la suspensión sobre la producción fotocatalítica de hidrógeno mediante un fotocatalizador basado en arena (0.1 g M1/1 y 1.0 mM EDTA).

Como se puede ver, la velocidad de evolución de H_2 disminuyó significativamente con el incremento del pH de 2.0 a 6.0. La máxima velocidad de evolución ($8.35 \mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$) se presentó a pH 2.0.

Las velocidades de producción de hidrógeno función del pH inicial de la suspensión sobre la producción fotocatalítica de hidrógeno por el concentrado magnético (M1) se presentan en la Fig. 4.9(b). Se pudo ver una disminución en la producción de H_2 con el incremento del pH de 2 a 6. Un incremento en el valor de pH por encima de un valor de 6.0 promueve una disminución en la evolución de H_2 . Un incremento del pH de la solución por encima del punto isoeléctrico (IEP) del mineral ($pH_{ZPC}=2.7$ determinado experimentalmente), conlleva a que la superficie del material se cargue negativamente resultando en una repulsión electrostática entre el mineral y las moléculas de EDTA disociadas (disminuyendo la producción fotocatalítica de hidrógeno). Por el contrario, a $pH < 2.7$, el EDTA es parcialmente ionizado y se carga negativamente, mientras que la superficie de mineral se carga positivamente promoviendo el contacto entre las especies. La producción de hidrógeno fue 8.35, 2.39 y 1.91 $\mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$, para pH 2.0, 4.6 (natural) y 6.0, respectivamente.

Efecto de la concentración del agente donador de electrones. La Fig. 4.10 muestra la actividad fotocatalítica para la generación de hidrógeno a partir de arena negra como fotocatalizador sobre la cantidad adicionada de EDTA. La velocidad de evolución de hidrógeno incrementa con el aumento de la cantidad de agente de sacrificio particularmente, la velocidad de evolución para una solución 4.0 mM EDTA es casi 3 veces mayor que para una solución 1.0 mM EDTA (Fig. 4.10(a))

Con el incremento en la concentración de EDTA, la actividad fotocatalítica aumentó y alcanzó una máxima velocidad de 25.02 $\mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$ para una concentración de solución 4.0 mM al mismo tiempo, después de 2.0 horas de tratamiento la producción fue 50.45 $\mu\text{mol g}^{-1}$ (Fig. 4.10(b)). Se espera que a altas concentraciones de EDTA, la producción de hidrógeno alcance su máximo rendimiento puesto que los sitios activos se supone permanecen constantes a una carga de catalizador constantes y una intensidad lumínica fija. La disminución observada en la productividad para las demás concentraciones se puede explicar por el bloqueo de la adsorción de iones hidronio en los sitios activos superficiales (Alkaim, Kandiel et al. 2013).

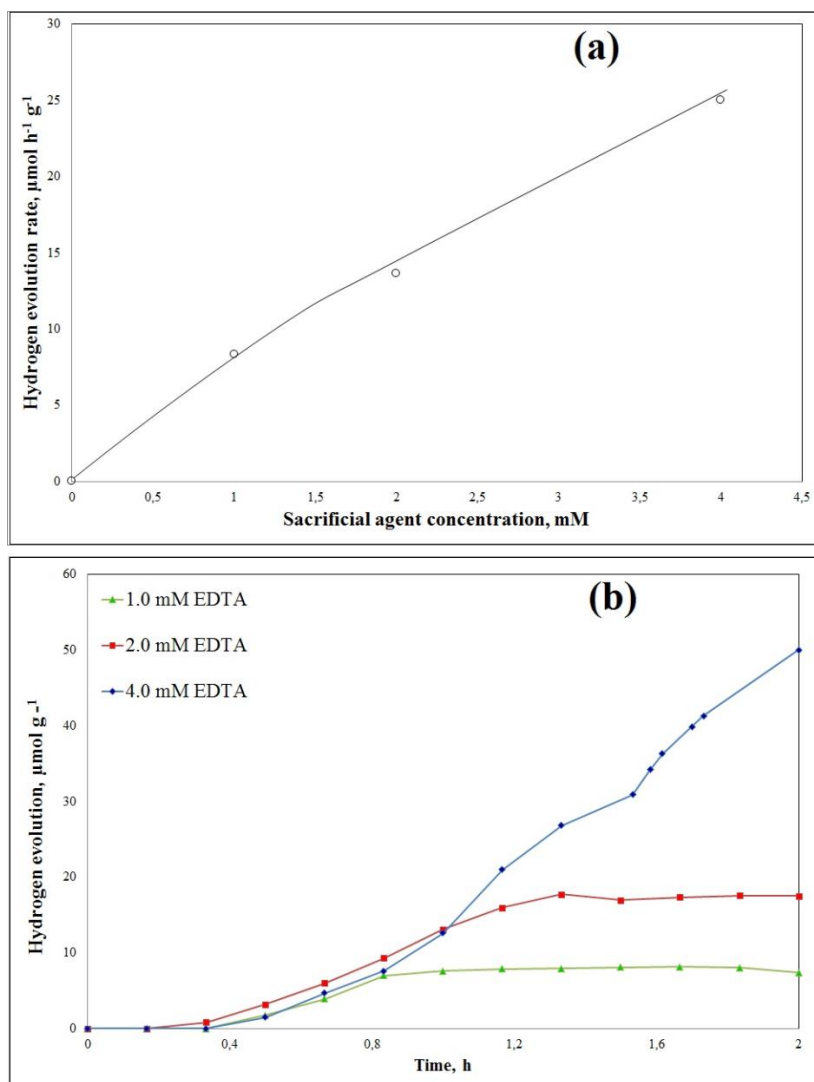


Fig. 4.10. Efecto de la concentración de agente de sacrificio (EDTA) sobre la producción fotocatalítica de hidrógeno a partir de un fotocatalizador basado en arena negra (pH 2.0, 1.0 g M1/l)

4.4 Conclusiones

Se comprobó que la arena negra obtenida de depósitos costeros tiene propiedades de semiconductor. Su actividad fotocatalítica fue evaluada mediante la producción fotocatalítica de hidrógeno bajo irradiación UV a partir de soluciones de EDTA. Se desarrollaron estudios sobre diferentes parámetros de proceso y se determinó que las condiciones óptimas fueron una dosis de catalizador de 0.5 g M1/L, a pH 2.0 y una solución 4.0 mM EDTA. Basado en los resultados anteriores, el fotocatalizador basado en arena negra tiene un potencial de aplicación para la generación de hidrógeno.

5. EFECTO DE LA TEMPERATURA DE CALCINACIÓN SOBRE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE MATERIAL NANOESTRUCTURADO PREPARADO MEDIANTE MÉTODO HIDROTÉRMICO A PARTIR DEL MINERAL ARENA NEGRA

Resumen

El mineral nanoestructurado fue preparado vía tratamiento hidrotérmico del mineral arena negra (120 °C por 72 h) y posteriormente fue calcinado a diferentes temperaturas. El mineral de partida fue caracterizado mediante espectroscopía XRF y análisis termogravimétrico, mientras que las nanoestructuras preparadas fueron analizadas mediante microscopía electrónica de barrido/EDX, difracción de rayos-X y espectroscopía FT-IR y UV-Vis. La actividad fotocatalítica de las muestras fue evaluada mediante generación fotocatalítica de hidrógeno bajo irradiación UV a partir de soluciones de EDTA. La velocidad de producción de hidrógeno se incrementó con el aumento de la temperatura de calcinación y los resultados indicaron que las muestras sintetizadas calcinadas 1000°C mostraron la mayor actividad fotocatalítica para producción de hidrógeno posiblemente debido a la transformación de los componentes presentes en las nanoestructuras en fases fotocatalíticamente activas de éstos.

Palabras clave: Arena negra, EDTA, Fotocatalizador basado en mineral, Nanoestructuras, Producción de hidrógeno.

5.1 Introducción

Desde el momento en que se produjo la disociación del agua a partir de electrodos de TiO₂ por Fujishima & Honda (Fujishima, Honda 1972), se han llevado a cabo muchos esfuerzos encaminados a estudiar los factores que influyen la actividad fotocatalítica, particularmente en modificaciones de tipo estructural del semiconductor (Jiang, Zheng et al. 2012). Esto debido a la rápida recombinación del par electrón/hueco fotogenerado y a la reacción inversa provocada durante el desarrollo del mecanismo fotocatalítico.

Diferentes estrategias han sido diseñadas para darle a los semiconductores tradicionales propiedades que permitan prevenir las dificultades asociadas con las limitaciones de transferencia de carga y poder ampliar el espectro de absorción hacia el rango visible. La adición de agentes de sacrificio los cuales reaccionan irreversiblemente con los huecos fotogenerados en la banda de valencia podrían incrementar la eficiencia cuántica mediante separación del par electrón/hueco (Mizukoshi, Makise et al. 2007, Lee, Lee et al. 2001, Li, Lu et al. 2003), la supresión de la reacción

mediante el uso de los huecos por un agente que promueve la separación del par (Sayama, Arakawa 1994, Arakawa, Sayama 2000), el dopaje con metales para promover la transferencia de electrones de la banda de conducción del semiconductor (Sreethawong, Suzuki et al. 2005, Miwa, Kaneco et al. 2010, Fu, Wang et al. 2010, Peng, Li et al. 2004, Asahi, Morikawa et al. 2001, Takeuchi, Shimizu et al. 2011) debido a que estos migran de esas partículas mientras los huecos permanecen sobre la superficie del catalizador y la sensibilización con tintas en la cual la absorción de luz visible por la tinta suministra electrones a la banda de conducción del semiconductor, son algunas de las estrategias utilizadas para mejorar la actividad fotocatalítica de este tipo de procesos de oxidación avanzada.

También es conocido que las propiedades físicas y químicas de los nanomateriales son significativamente diferentes de sus correspondientes materiales de los cuales son obtenidos y en este sentido, el tratamiento hidrotérmico ha sido una alternativa fácil y económica para preparar materiales nanoestructurados (Simpraditpan, Wirunmongkol et al. 2013). Recientemente, se han preparado micro y nanoestructuras de titanio a partir de materiales de bajo costo tales como ilmenita, y el rutilo sintético, el cual no sólo mejoró las calidades como pigmento, sino también las propiedades fotocatalíticas como semiconductor (Akhgar, Pazouki et al. 2013).

Un aspecto importante que ha tomado importancia para el mejoramiento de la actividad catalítica está basado en las características estructurales del semiconductor por causa de la cristalinidad. Esta podría mejorar la movilidad de los pares electrón/hueco fotogenerados por el fotocatalizador, facilitando la presencia de sitios reactantes de adsorción/desorción para la reacción catalítica sobre la superficie y proporcionando canales más eficientes para el transporte y movilidad de las moléculas reactantes (He, Ma et al. 2014). Por ejemplo, la alta reactividad del TiO_2 , compuesto referencia en procesos fotocatalíticos heterogéneos, es atribuida a la combinación del efecto sinérgico de las fases anatasa y rutilo (80% anatasa y 20% rutilo). Esto supone que el desempeño del semiconductor podría ser mejorado a través de modificaciones cristalinas de la estructura mediante variaciones en la composición de fases a través de la temperatura de calcinación (Xu, Ma et al. 2011).

Junto a estas estrategias para mejorar la actividad catalítica se ha unido al diseño y / o el uso de compuestos de bajo costo para hacer de esta una técnica económicamente factible. Un ejemplo es el uso de residuos industriales (Mangrulkar, Joshi et al. 2010) o el uso de minerales bajo el concepto de geocatálisis (catálisis heterogénea en las superficies minerales). Esta opción podría ser útil en el diseño de nuevas tecnologías de remediación ambiental ya que se ha demostrado que la esfalerita e ilmenita son capaces de degradar compuestos de carbono clorados través de un mecanismo fotocatalítico (Schoonen, Xu et al. 1998).

Este estudio se centró en la evaluación del efecto de la temperatura de calcinación de las nanoestructuras sintetizadas a partir del mineral arena negra sobre la actividad fotocatalítica

para producción de hidrógeno bajo irradiación UV de soluciones acuosas de EDTA utilizado como agente donador de electrones.

5.2 Metodología

5.2.1 Síntesis de material nanoestructurado

Como materia prima, se recolectó una mezcla compuesta del mineral arena negra (RM) de las costas del Caribe Colombiano (Santa Marta, Magdalena) mediante el método de cuarteo. Debido a la presencia de magnetita y hematita en su estructura, una muestra representativa se sometió a separación magnética mediante la aplicación de una intensidad de campo de 0.0311 Teslas y el concentrado magnético (M1) fue empleado para la preparación del material nanoestructurado. Este fue preparado mediante un método hidrotérmico en el cual 5.0 g de M1 y una solución acuosa 10 M de NaOH (200 mL) fueron ubicados dentro de un reactor de acero inoxidable. Este método fue seleccionado debido a que es simple, de bajo costo y amigable con el ambiente (Aphairaj, Wirunmongkol et al. 2011). El reactor fue calentado y agitado a 120°C durante 72 h. Después de ello, la mezcla fue enfriada a temperatura ambiente y lavada repetidas veces con agua destilada hasta que el pH de la solución de lavado fuera aproximadamente de 7.0 (aproximadamente el valor de pH del agua destilada) (Simpraditpan, Wirunmongkol et al. 2013). Posteriormente, el material lavado (nanoestructuras sintetizadas) fueron secadas a 70°C por 20 h. El precipitado lavado (nanoestructuras) se secó a 70 °C durante 20 h y luego se calcinó durante 2 h a las temperaturas de 400, 700 y 1000°C. Estos materiales etiquetados como NS-X (X es la temperatura de calcinación) fueron utilizados como fotocatalizadores.

Para la preparación de las soluciones acuosas utilizadas en los experimentos fotocatalíticos, la sal disódica del ácido etilendiaminotetracético (99%, MERCK) fue disuelta en agua ultrapura, obtenida de un aparato ELGA PURELAB Option-R (resistividad = 0.067 $\mu\text{S cm}^{-1}$). El pH de las soluciones fue ajustado mediante la adición de soluciones de HCl (Sigma Aldrich) y KOH (Merck).

5.2.2 Caracterización del material nanoestructurado

La composición química y la estabilidad térmica de RM y M1 (materia prima) fue determinado mediante espectroscopía de fluorescencia de rayos X y análisis termogravimétrico (TGA/DSC/DTA). Para el material nanoestructurado calcinado, la morfología superficial fue examinada mediante microscopía electrónica de barrido equipada con un sistema de análisis espectroscópico de energía dispersiva EDX (VEGA3 TESCAN), las fases cristalinas fueron identificadas mediante patrones utilizando un difractómetro de rayos X (PANalytical X'Pert Pro PW 3064/60) con radiación Cu K α , la espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier fue evaluada a temperatura ambiente en el rango 400-4000 cm^{-1} (FT-IR 8400S, Shimadzu) y las

propiedades ópticas por medio de adquisición del espectro de reflectancia difusa utilizando un espectrofotómetro UV/Vis (Shimadzu UV-2600) equipado con el accesorio esfera de integración (BaSO₄ utilizado como referencia).

5.2.3 Experimentos de producción fotocatalítica de hidrógeno

La actividad fotocatalítica del material nanoestructurado fue medido a través de la producción de hidrógeno bajo irradiación UV. La reacción fue llevada a cabo en un reactor fotoquímico de cuarzo (ACE-Glass) en el cual, 0.25 g de muestra fueron adicionados al fotorreactor que contuvo 250 mL de solución 1.0 mM de EDTA a pH 2.0 (punto isoelectrico del mineral $\text{pH}_{\text{PZC}} = 2.3$). La suspensión fue desgasificada mediante purga con burbujeo de N₂ gaseoso durante 30 min para asegurar que el oxígeno disuelto fuera eliminado y entonces el flujo se detuvo y la lámpara UV localizada dentro del vaso de inmersión fue encendida para dar inicio a la fotorreacción (lámpara de presión media de Hg, 70 W GE, $\lambda_{\text{max}} = 310 \text{ nm}$). El proceso magnéticamente agitado fue conducido por 3.0 horas y la temperatura se mantuvo en 25°C mediante un baño termostático de agua. El hidrógeno desprendido durante el proceso fue medido en línea durante el proceso con un detector de gases CROWCON TETRA provisto de un sensor electroquímico (0-2000 ± 0.2 ppm).

5.3 Resultados y discusión

5.3.1 Caracterización del material nanoestructurado

La Fig. 5.1 muestra aspectos del mineral a través del procesamiento para la obtención de nanoestructuras sintetizadas mediante el método hidrotérmico. RM (Fig. 5.1(a)) es una heterogénea mezcla de granos con diferentes formas y tamaños, el material de inicio (M1) es un concentrado magnético más homogéneo en forma y composición (compuesto principalmente por granos negros) que RM (Fig. 5.1(b)), mientras que el material nanoestructurado fue café (Fig. 5.1(c)) lo que podría indicar que una gran porción de impurezas de hierro fueron removidas mediante el tratamiento hidrotérmico con NaOH (acuoso) y también durante el proceso de neutralización/lavado al que fue sometido (Suzuki, Pavasupree et al. 2005). Este material llamado NS fue calcinado a diferentes temperaturas para ser probado como fotocatalizador.



Fig. 5.1. Partículas finas de muestras de mineral. Arenas negras (RM), Concentrado magnético (M1) y material nanoestructurado sintetizado (NS).

Análisis químico. El análisis cuantitativo fue desarrollado utilizando un aparato de rayos-X MagixPro PW-244. Los resultados se listan en la Tabla 5.1.

Tabla 5.1. Composición química de las muestras (% peso): Arenas negras (RM), concentrado magnético (M1) y material nanoestructurado (NS).

Compuesto y/o elemento	RM	M1 (0.031 T)	NS
Fe ₂ O ₃	75.240	86.819	84,995
TiO ₂	14.404	4.548	4,018
SiO ₂	4.481	2.608	0,233
ZrO ₂	1.245	0.211	0,086
MnO	1.010	0.418	1,265
Al ₂ O ₃	0.941	1.041	0,031
CaO	0.829	0.742	0,960
MgO	0.411	0.470	0,226
Elementos y/o compuestos menores (V, Cr, Ni, Nb ₂ O ₅ , Sr, Y, HfO ₂ , Ce, ThO ₂ , La, S, Nd, P ₂ O ₅)	3.62	3.822	8.186

De acuerdo a los resultados, después de la separación magnética el contenido de TiO₂, SiO₂, ZrO₂ y MnO disminuyó, mientras que el Fe₂O₃ incrementó. Aparentemente, el contenido de Al₂O₃, CaO y MgO permaneció casi constante. Para el material nanoestructurado, el contenido de especies aislantes tales como Si, Al y Mg, disminuyó debido a la solubilidad de las impurezas en NaOH durante el tratamiento hidrotérmico. Estos compuestos con Fe en su estructura podrían ser un material alternativo con alto potencial para ser utilizado como fotocatalizador en la generación de hidrógeno, sensibilización con tintas de celdas solares (DSSC), y descomposición de compuestos orgánicos (Simpraditpan, Wirunmongkol et al. 2013).

Análisis termogravimétrico. Las curvas TGA/DSC fueron normalizadas con base en el peso de la muestra, Fig. 5.2.

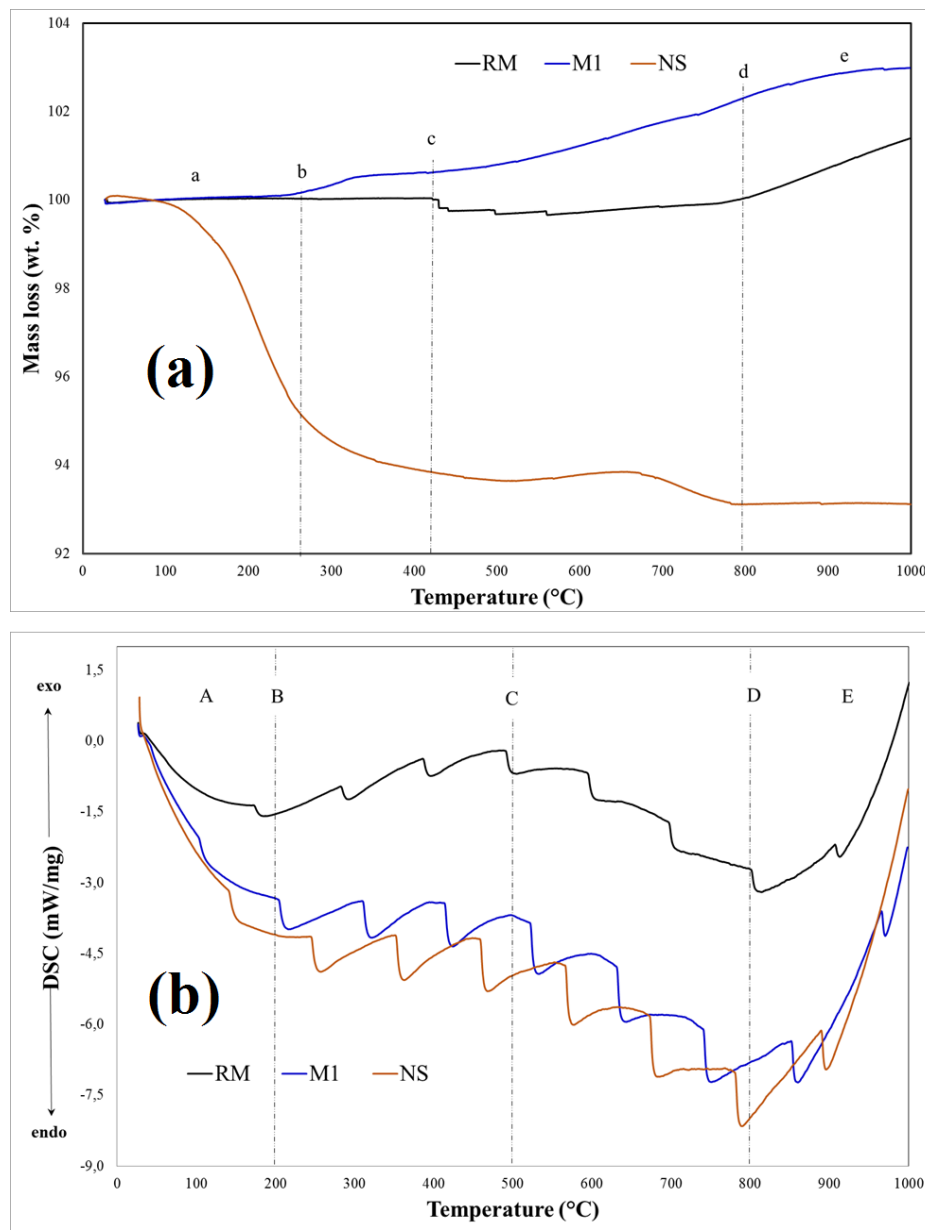


Fig. 5.2. Curvas (a) TGA y (b) DSC del mineral (a) RM, (b) M1

De acuerdo a la Fig. 5.2(a), las muestras de mineral RM y M1 mostraron alta estabilidad térmica representada por bajos niveles de ganancia de peso (1.3 y 2.97 %, respectivamente) sobre la ignición además, no se observaron picos entre las temperaturas 25°C - 270°C (a-b). Particularmente, la ligera pérdida de peso hasta 800°C (región (a-d)), fue seguida por una ganancia mientras que para M1, la ganancia de peso comenzó en 210°C a lo largo de la región (b-e). Para este último, la zona de estabilidad térmica entre 330°C-400°C, implica la existencia de fases características presentes en este rango de temperatura. En general, las ganancias de peso pueden ser atribuidas a la oxidación del hierro (Fe^{2+} a Fe^{3+}) (Tathavadkar, Kari et al. 2006).

En la pérdida de peso presentada por NS en el 50-1000°C (6.68%), se observaron dos regiones de estabilidad térmica localizadas en (c-d) y (d-e) las cuales pueden ser adscritas a alguna cristalización de magnetita (Fe_3O_4) a γ y α -hematita y posteriormente la transformación de γ a la fase α -hematita. En general, para todas muestras en las curvas DSC (Fig. 5.2(b)) se presentó un pico exotérmico en 770°C debido al proceso de transformación de fases de cristales de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (tipo de baja temperatura) a $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (tipo alta temperatura) (Zhao, Wang et al. 2007).

Para las muestras M1 y NS, hubo una región de estabilidad térmica endotérmica entre las región (A-D) y después de ello se presentaron pasos exotérmicos por encima de 800°C (D-E). Para RM, la región exotérmica fue localizada en la zona (B-C).

En el análisis térmico diferencial (Fig. 5.3) aparecen importantes picos exotérmicos a 308°C el cual puede ser un punto de descomposición de algún compuesto inorgánico. Los picos endotérmicos que indican formación de compuestos, estuvieron presentes en 427, 496 y 555°C para RM, y a 208 °C para NS. Para este último, el amplio pico endotérmico presentado en 208°C, puede ser asignado a la evolución de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Deb, Basumallick 2004).

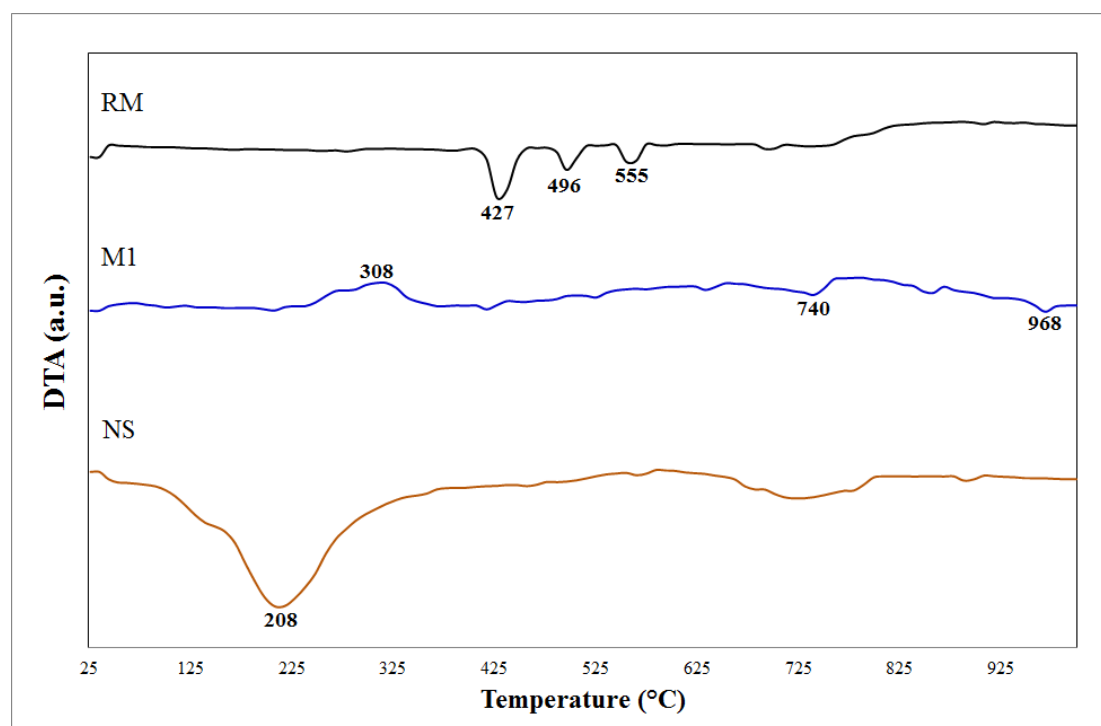


Fig. 5.3 Curvas DTA para las muestras de mineral RM, M1 y el material nanoestructurado sintetizado (NS)

Caracterización morfológica y superficial. La Fig. 5.4 muestra las imágenes de microscopía electrónica de las muestras. Esta técnica fue empleada para investigar el efecto de la temperatura sobre la morfología del material nanoestructurado sintetizado a partir del mineral arena negra antes y después de la calcinación. La arena negra (RM) y el concentrado magnético (M1) están

compuestos por una mezcla heterogénea de granos asimétricos de 150-200 μm de diámetro (Fig. 5.4(a) y Fig. 5.4(b)).

El material nanoestructurado posee una morfología esférica con diámetros of 50-200 nm (Fig. 5.4(c)) y la superficie rugosa evidencia la conformación del material preparado por pequeños cristalitas que tienden a aglomerarse formando microesferas más grandes que otras.

La sinterización fue evidente en el material nanoestructurado después de la calcinación (Fig. 5.4(d)-Fig. 5.4(f)) y los tamaños de las nanopartículas incrementa drásticamente alcanzando tamaños de 80-100 μm . Como consecuencia de lo anterior, se forman estructuras porosas debido a la agregación formando grandes cristales. Este efecto es más notorio en NS-1000 cuya área disminuyó dramáticamente debido a la formación de agregados y crecimiento de cristales.

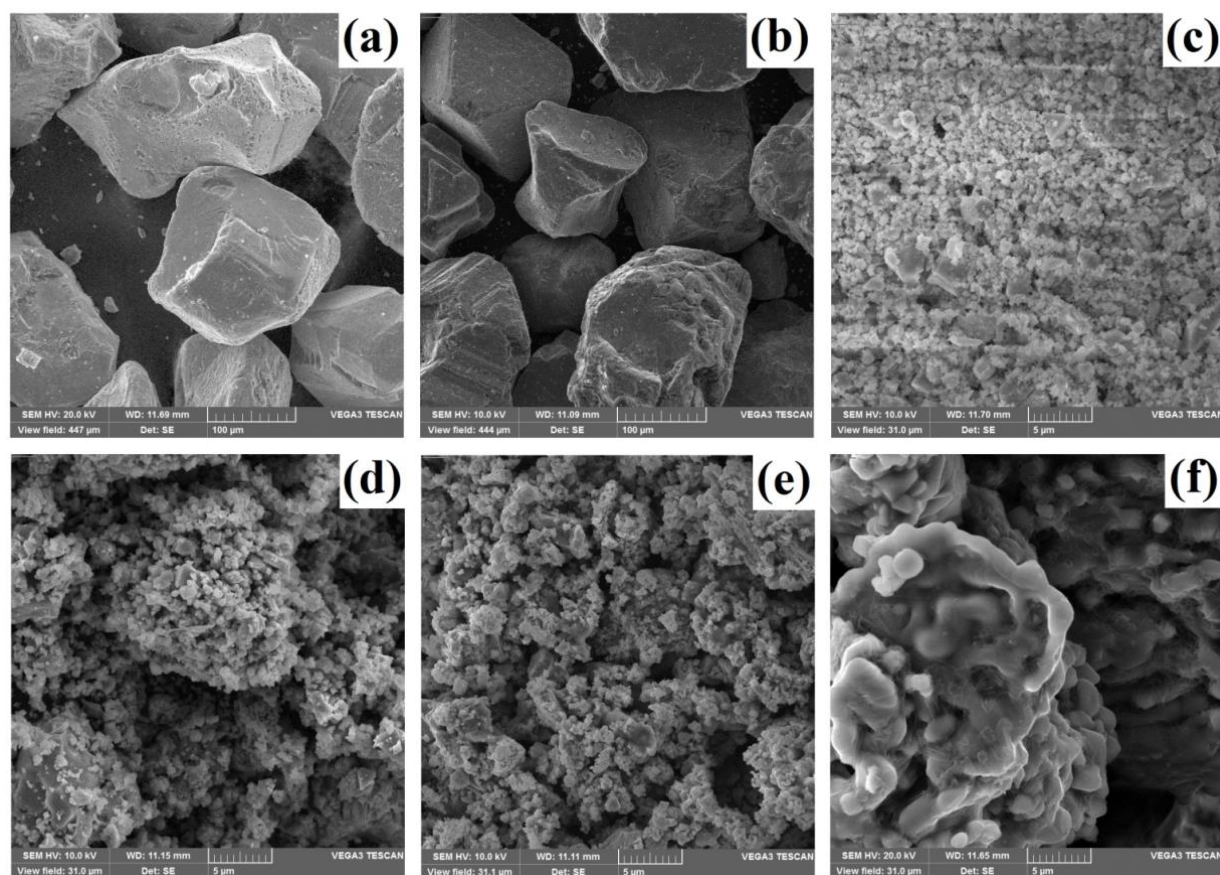


Fig. 5.4. Imágenes SEM de las diferentes muestras de material (a) arena negra (RM), (b) concentrado magnético (M1), (c) material nanoestructurado sintetizado (NS), (d) NS-400, (e) NS-700 (f) NS-1000

La presencia de hierro, titanio y elementos menores tales como Mn, Mg, Si, Na y Al fueron confirmados en el espectro EDX. El análisis semicuantitativo de las muestras se presenta en la Tabla 5.2.

Tabla 5.2. Composición elemental (porcentaje atómico) del fotocatalizador nanoestructurado partir del mineral arena negra,

Elemento	RM	M1	NS	NS-400	NS-700	NS-1000
Fe	23.53	36.28	26.22	25.20	26.17	25.58
O	60.56	56.75	62.79	60.88	59.25	60.79
Ti	6.45	2.34	0.92	1.17	1.38	1.20
Na	5.26	2.31	6.16	8.52	8.03	9.00
Cl	1.01	–	–	–	–	–
Al	1.12	1.34	–	0.69	0.61	0.65
Mn	0.51	–	0.64	0.63	0.75	–
Si	0.76	0.99	–	–	–	–
Mg	0.81	–	–	–	–	–
Ca	–	–	0.45	0.42	0.54	0.41
Cr	–	–	1.95	2.48	2.94	2.37
Ni	–	–	0.87	–	0.33	–

El oxígeno atómico tiene gran valor puesto que se encuentra asociado con los elementos anteriormente mencionados formando óxidos tales como Fe_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , MnO , MgO , ZrO , etc. En M1, el contenido de hierro es mayor que RM mientras que el Ti y el Na disminuyeron. Los niveles de Mg y Mn no fueron detectados. Un hecho significativo fue la presencia de Si y Al en este concentrado, puesto que son considerados aislantes electrónicos y podrían jugar un papel importante durante el desarrollo del mecanismo fotocatalítico.

Después del tratamiento hidrotérmico, elementos tales como Ti, Mg, Al, Mn, etc. disminuyeron y se pudo confirmar la solubilidad de las impurezas en NaOH durante la preparación del material nanoestructurado y la remoción del Si (aislante) del mineral. La distribución atómica después del proceso de calcinación, permaneció relativamente constante para todos los elementos excepto para el oxígeno debido al proceso de calcinación.

Fases cristalinas. La Fig. 5.5. muestra los patrones XRD de las muestras preparadas comparadas con la arena negra (RM). En los patrones XRD de RM, emergieron óxidos tales como ilmenita (titanato de hierro), magnetita y sílica, mientras que en M1 fue notoria la presencia de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). El contenido de ésta última incrementó en NS y para las nanoestructuras calcinadas fue evidente la transformación de óxidos de hierro a la fase α -hematita.

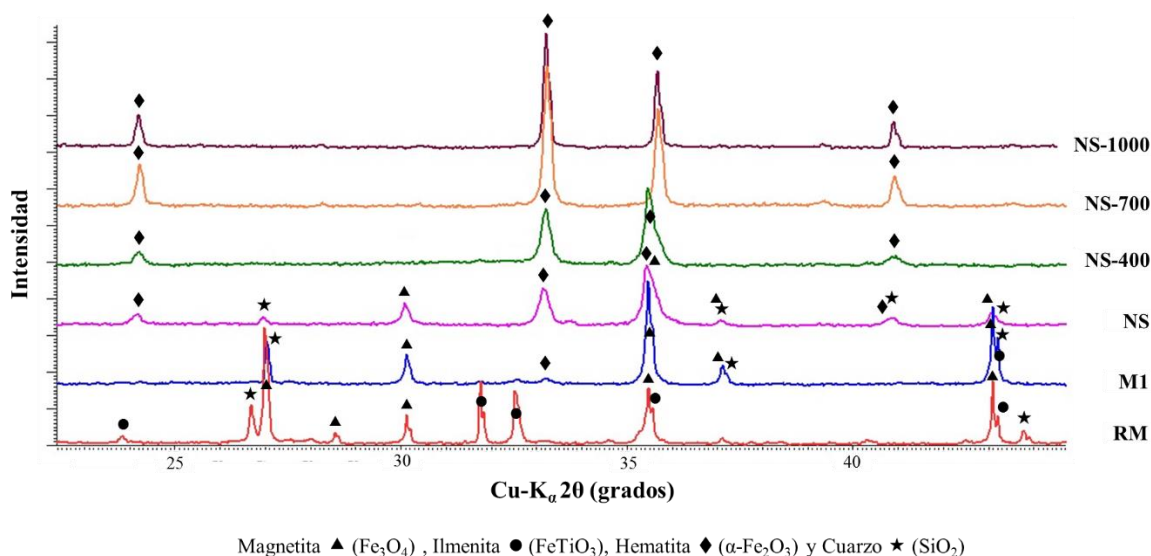


Fig. 5.5. Patrones XRD del precursor arena negra (RM), concentrado magnético (M1), las nanoestructuras preparadas (NS), y las nanoestructuras calcinadas durante 2 horas a 400, 700 and 1000°C (NS-400, NS-700 y NS-1000).

Para RM, los picos de difracción típicos de la magnetita fueron observados con 2θ a 27.00° , 28.55° , 30.12° , 35.48° y 43.09° , para la ilmenita en 23.82° , 31.76° , 32.54° , 35.48° y 43.09° y para el cuarzo en 26.64° y 43.75° .

Para M1, los picos de difracción para la magnetita estuvieron presentes en 30.12° , 35.48° , 37.11° y 43.09° , para la ilmenita en 43.09° , para la hematita en 33.19° y para el cuarzo en 27.02° , 37.11° y 43.09° .

Para NS, los picos de difracción de la magnetita estuvieron presentes en 30.08° , 35.42° , 37.05° y 43.07° , para la hematita en 24.14° , 33.15° , 35.42° y 40.81° , y para el cuarzo en 26.94° , 37.05° , 40.81° y 43.07° . Para las nanoestructuras calcinadas fueron detectados solo los picos de difracción para la $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematita) en 24.17° , 33.19° , 35.65° y 40.88° para NS-400, 24.21° , 33.22° , 35.68° y 40.91° para NS-700, y 24.18° , 33.20° , 35.66° y 40.99° para NS-1000.

Análisis de grupos funcionales. El espectro FTIR para las muestras RM, M1 y NS son presentadas en la Fig. 5.6. Las bandas características típicas para $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematita) se presentan en 420 , 466 y 536 cm^{-1} , para TiO_2 en 406 y 507 cm^{-1} mientras que para la ilmenita están en 444 y 532 cm^{-1} (Naresh, Bhowmik 2012, Liese 1967). La arena negra (RM) es una mezcla compleja de compuestos de acuerdo a los resultados del análisis XRF sin embargo, las bandas más representativas fueron las de la ilmenita en 449 cm^{-1} , TiO_2 en 513 cm^{-1} y magnetita en 541 cm^{-1} . Para M1, las bandas vibracionales para la hematita estuvieron presentes en 428 y 464 cm^{-1} , mientras que para la magnetita en 540 y 586 cm^{-1} . Los principales enlaces para NS corresponden a hematita (418 cm^{-1}), ilmenita (437 cm^{-1}) y TiO_2 (507 cm^{-1}) sin embargo, la respuesta magnética of material fue débil debido a la composición de los compuestos de Fe^{+3} .

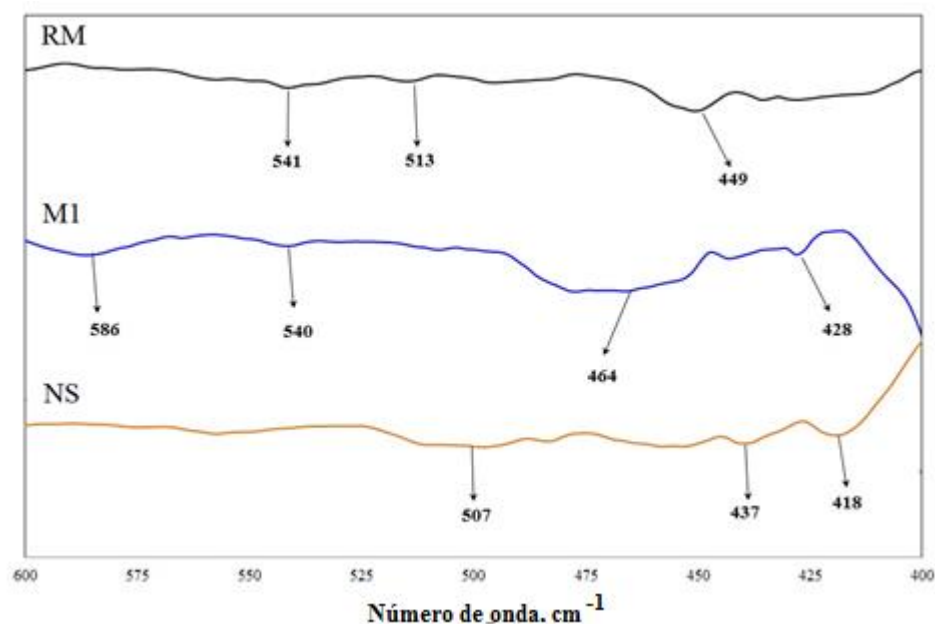


Fig. 5.6. Espectro FTIR (600-400 cm^{-1}) para el mineral arena negra (RM), material de arranque (M1) y el material nanoestructurado sintetizado (NS).

En la Fig. 5.7, el espectro FTIR de las muestras calcinadas confirmaron la presencia de compuestos, los cuales no desaparecieron durante el proceso de calcinación. Para las muestras calcinadas, los principales picos son atribuidos a compuestos de hierro con una pequeña contribución de la fase de TiO_2 . Un importante grupo se determinó mediante la vibración asimétrica de Si-O con una frecuencia de pico alrededor de 900 cm^{-1} (Xu, Ji et al. 2011) y el desplazamiento de las bandas indica que cierta cantidad de Si ha reemplazado al Ti en las capas del TiO_2 (Ti-O-Si).

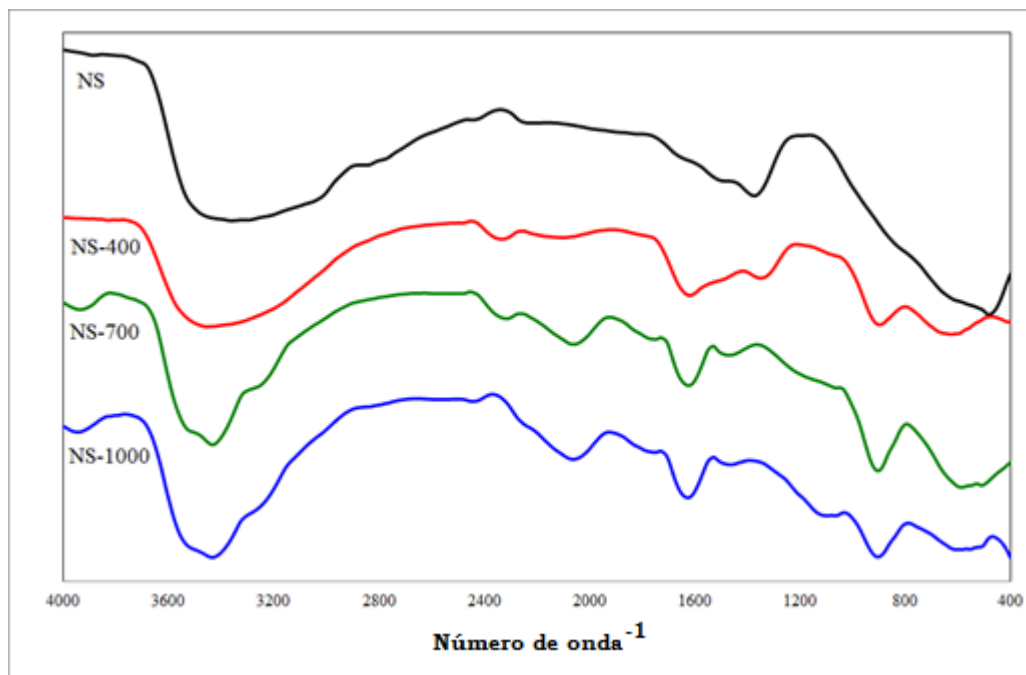


Fig. 5.7. Espectro FTIR función de la temperaturas de calcinación del material nanoestructurado

Debido al rol de captura de electrones del material, una menor cantidad de Ti–O–Si evitaría la recombinación del par electrón-hueco incrementando la actividad. La banda de absorción alrededor de 3400 cm^{-1} (banda amplia) está probablemente asignada al modo Si y Fe asociado con H_2O (Roushdey Salh, book - Crystalline Silicon - Properties and Uses 2011-07-27). El comportamiento vibracional de todas las muestras refleja la presencia de un amplio rango de enlaces metal-oxígeno (Khaleel 2009). Principalmente, los nuevos picos de absorción formados en el material calcinado pueden estar referidos a la formación de enlaces Fe–O–Ti.

Análisis UV/Vis. El espectro UV-Vis/DR fue dibujado utilizando el modelo Kubelka–Munk (KUBELKA 1948) (Fig. 5.8). En general, se presentó una fuerte absorción por las muestras no calcinadas. Para el material calcinado (NS-400, NS-700 y NS-1000) su comportamiento muestra alguna reflexión específicamente dentro de la región UV, el cual puede deberse a alguna clase de interacción entre Fe_2O_3 y elementos tales como Ti, Si, Mn, etc., promoviendo una aceptable actividad fotocatalítica.

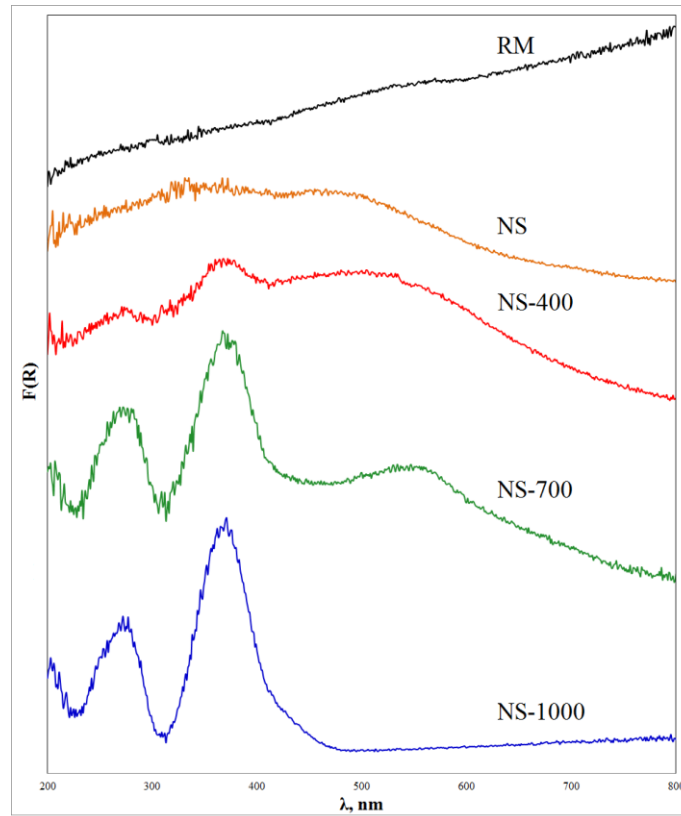


Fig. 5.8. Reflectancia difusa experimental para diferentes materiales obtenidos a partir del mineral arena negra.

La Fig. 5.9 muestra los gráficos de Tauc para las muestras.

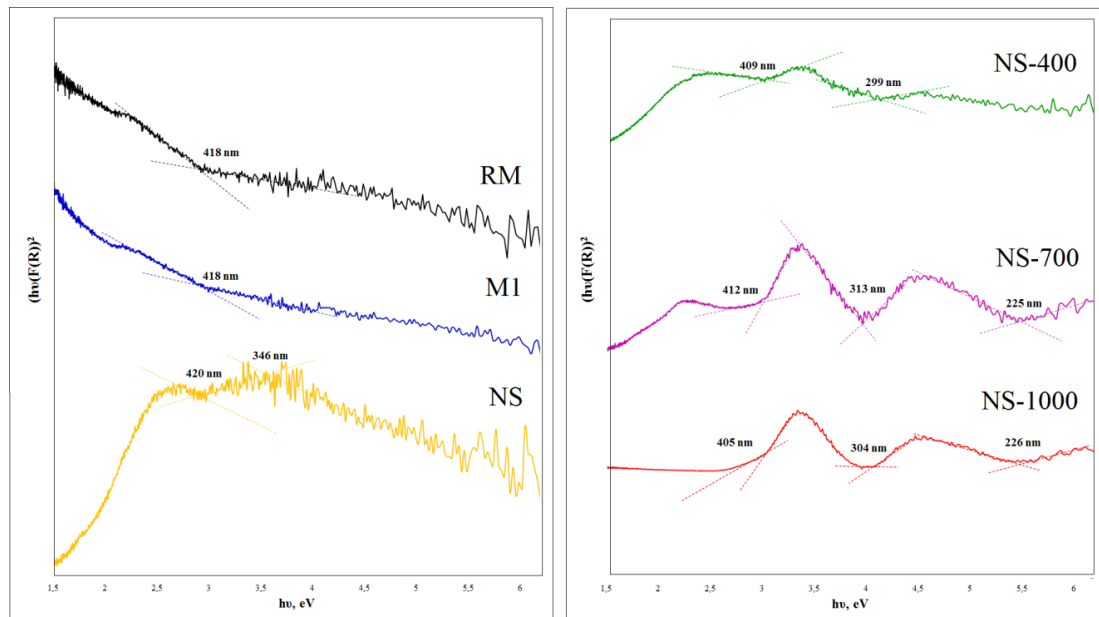


Fig. 5.9. Gráficos de Tauc para la arena negra, el concentrado magnético y el material nanoestructurado sintetizado.

Estos datos fueron utilizados para estimar el ancho de banda energético (E_g) mediante extrapolación de una línea recta de la curva de absorción hasta abscisa. Los valores determinados para el ancho de banda se listan en la Tabla 5.3. De acuerdo a los resultados, las muestras exhiben respuesta desde la región UV hasta la interface con la región Visible (<415 nm aprox.).

Tabla 5.3. Valores experimentales E_g (transición directa $n=1/2$) obtenidos del gráfico de Tauc para la arena negra, el concentrado magnético y el material nanoestructurado sintetizado.

Muestra	Band gap, eV	λ, nm
RM	2.96	418
M1	2.96	418
NS	2.95 – 3.58	420 – 346
NS-400	4.14 – 3.03	299 – 409
NS-700	5.51 – 3.96 – 3.01	225 – 313 – 411
NS-1000	5.48 – 4.07 – 3.06	226 – 304 – 405

5.3.2 Actividad fotocatalítica para la producción de hidrógeno

La microestructura del fotocatalizador es afectada considerablemente por las condiciones de la calcinación, conllevando a diferente cristalinidad, tamaño y área superficial, influenciando su actividad fotocatalítica. En este sentido, se investigó la evolución fotocatalítica de hidrógeno a partir de la disociación de agua utilizando EDTA como agente donador de electrones sobre el material nanoestructurado, recocido a diferentes temperaturas de calcinación. La Fig. 5.10 muestra la actividad fotocatalítica para la producción de hidrógeno bajo irradiación UV artificial de la arena negra, el concentrado magnético y el material nanoestructurado sintetizado, recocidos durante 2.0 horas a diferentes temperaturas de calcinación.

Después de la irradiación UV por 3.0 h. el material nanoestructurado calcinado a 1000 °C, mostró la mayor actividad fotocatalítica de generación de hidrógeno a partir de soluciones de EDTA y cuya producción de H_2 fue aproximadamente 31.7 $\mu\text{mol/h/g}$. Este resultado fue similar para el concentrado magnético (M1), mientras que el material nanoestructurado calcinado a 700°C mostró la más baja productividad (1.7 $\mu\text{mol/h/g}$).

El efecto de la temperatura de calcinación tuvo una contribución significativa en la actividad fotocatalítica en el siguiente orden 1000°C>400°C>700°C.

Para RM (utilizado como referencia) este efecto fue diferente (700°C>400°C>1000°C). La relativa baja actividad a bajos valores de temperatura de recocido puede ser debido a la baja cristalización ($L\text{\AA}^{1/4}$, Ding et al. 2011). La actividad fotocatalítica puede ser mejorada mediante la reducción de los defectos en el material nanoestructurado (Fig. 5.4), lo cual es útil para que los portadores de carga fotogenerados migren a la superficie de las partículas y compensen las deficiencias presentadas por la disminución del área superficial (Zhang, Chen et al. 2014).

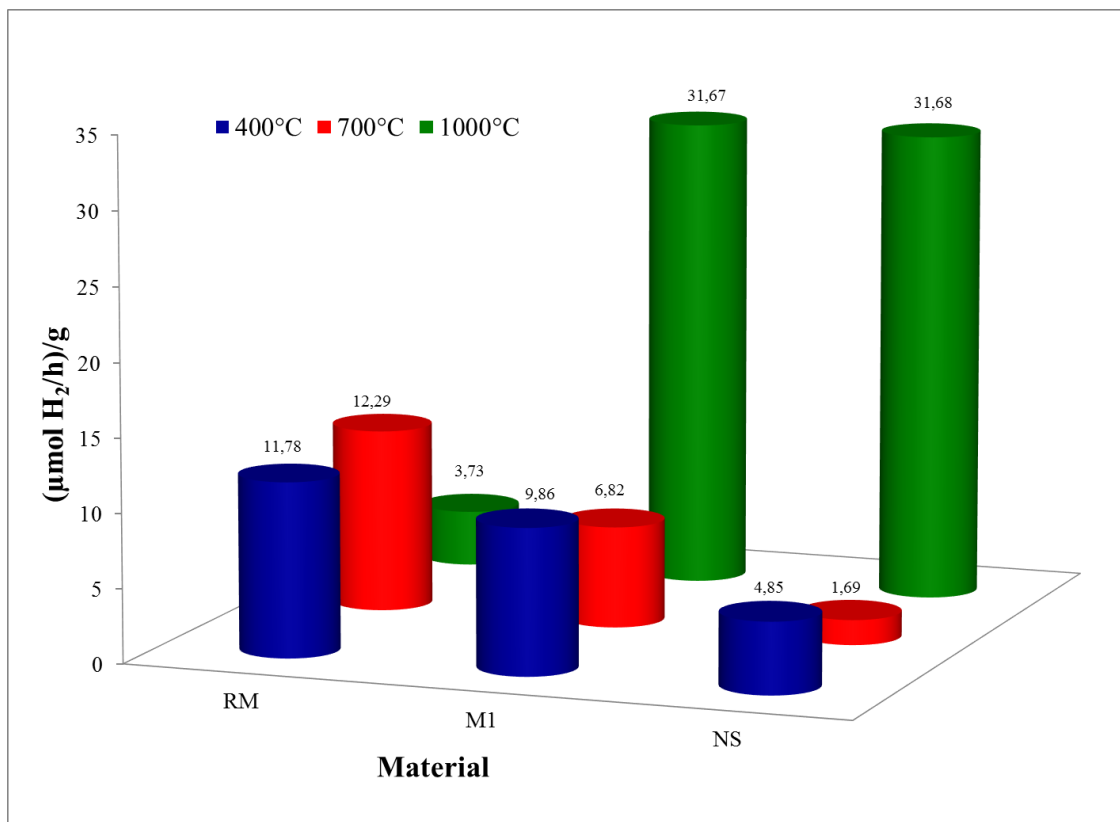


Fig. 5.10. Actividad fotocatalítica para la producción de hidrógeno de las muestras de mineral recocidas a diferentes temperaturas de calcinación.

Basados en el análisis TGA/DTA (Fig. 5.2 y Fig. 5.3), en el rango 400-700°C, fue detectada una región inestable debido a la formación de diferentes fases del material, después de ésta y por encima de 800°C, fue estable. Esto implica la existencia de una combinación de fases cristalinas que mejoran la actividad fotocatalítica para la producción de hidrógeno.

La velocidad de producción de hidrógeno del material nanoestructurado preparado fue mejorada notablemente con la temperatura de calcinación como se muestra en la Fig. 5.11 sin embargo, este comportamiento fue diferente para las demás muestras. Un incremento en la temperatura de calcinación del material utilizado como fotocatalizador produce una reducción en la producción de hidrógeno de 35.31 a 8.43 $\mu\text{mol g}^{-1}$, mientras el efecto contrario ocurrió con NS puesto que un incremento en la temperatura de calcinación promueve un mejoramiento en la producción.

Los resultados fueron inconsistentes para M1, puesto que la producción de hidrógeno disminuyó de 23.48 $\mu\text{mol g}^{-1}$ a 9.93 $\mu\text{mol g}^{-1}$ cuando el material calcinado a 700°C fue utilizado en lugar del calcinado a 400°C, pero mejoró significativamente cuando el material utilizado como fotocatalizador fue calcinado 1000°C (88.48 $\mu\text{mol g}^{-1}$).

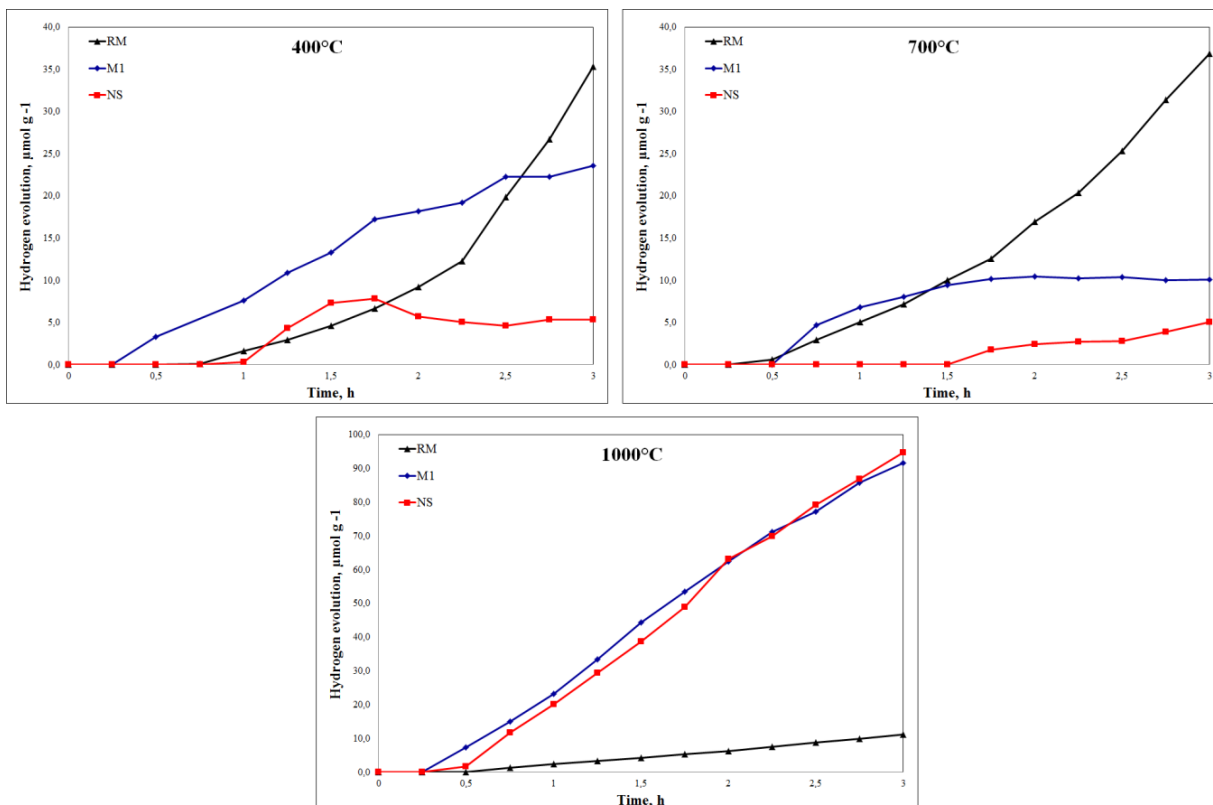


Fig. 5.11. Evolución fotocatalítica de hidrógeno de los diferentes materiales como función de la temperatura de calcinación.

Este comportamiento puede ser atribuido a las diferencias morfológicas y estructurales las cuales se observaron en las imágenes SEM y a la modificación de fases confirmadas por los análisis XRD y DTA del material nanoestructurado preparado, comparado con el material de partida (M1).

5.4 Conclusiones

Arena negra de playa fue utilizada como materia prima para preparar un material nanoestructurado sintetizado (con forma de esferas con diámetros entre 50-200 nm) mediante un tratamiento hidrotérmico simple. Después del tratamiento, el contenido de Fe_2O_3 en el polvo de material nanoestructurado (color café) incrementó.

La temperatura de calcinación influyó la nanoestructura y la actividad fotocatalítica para la producción de hidrógeno del material sintetizado debido a la formación de fases más activas de algunos de los compuestos presentes tales como la $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

En los patrones XRD de RM, emergieron óxidos tales como ilmenita (titanato de hierro), magnetita y sílice, mientras que en M1 fue notoria la presencia de hematita. El contenido de ésta última incrementó en NS y para las nanoestructuras calcinadas fue evidente la transformación de óxidos de hierro a la fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

RM mostró bandas características de la ilmenita (451 cm^{-1} y 541 cm^{-1}) y TiO_2 (513 cm^{-1}). Para M1, éstas estuvieron desplazadas ligeramente para la hematita (420 cm^{-1}), ilmenita (441 cm^{-1} y 540 cm^{-1}) y magnetita (584 cm^{-1}), mientras que para TiO_2 , fueron muy débiles. Las principales vibraciones de enlace para NS estuvieron en 420 cm^{-1} (hematita), 439 cm^{-1} (ilmenita) y 507 cm^{-1} (TiO_2). Con respecto a la magnetita, sólo apareció en M1 (concentrado magnético) en 584 cm^{-1} .

El espectro de absorción del material nanoestructurado sintetizado se desplazó hacia la región UV ($2.95 - 3.58\text{ eV}$) correspondiente a longitudes de onda menores de 420 nm y un incremento de la temperatura de calcinación del material disminuyó el ancho de banda hasta $4.09 \pm 0.03\text{ eV}$ ($302.7 \pm 2.5\text{ nm}$).

El material NS-1000 mostró la mayor actividad fotocatalítica, la cual fue mayor que NS-400 y NS-700, respectivamente.

6. MICROESFERAS BASADAS EN EL MINERAL ARENA NEGRA PARA LA PRODUCCIÓN FOTOCATALÍTICA DE HIDRÓGENO BAJO IRRADIACIÓN UV

Resumen

Las microesferas a partir de arena negra como materia prima se prepararon mediante un método de asociación con alginato de sodio y posteriormente calcinadas a 1100°C. Estas fueron caracterizadas mediante espectroscopía XRF, SEM/EDX, difracción de rayos-X (XRD), espectroscopía FT-IR, análisis termogravimétrico y espectrofotometría UV-Vis. Su actividad fotocatalítica fue evaluada en la producción de hidrógeno a partir de soluciones de EDTA bajo irradiación UV, y el efecto de variables tales como concentración de microesferas en la suspensión y el pH se determinó mediante la metodología de superficie de respuesta (MSR). Se encontró que para las microesferas, la temperatura de calcinación produjo una disminución en su tamaño y por el contrario, la rugosidad se incrementó significativamente. Los resultados indicaron que las microesferas exhibieron una mayor actividad fotocatalítica que el material de inicio debido a una adecuada relación de las fases cristalinas promovidas por el proceso de calcinación. Como resultado de la disminución de las limitaciones de transferencia de masa por la suspensión de las microesferas, el camino óptico de los fotones que entran a la solución favoreciendo la producción de hidrógeno. Finalmente, la MSR puede ser utilizada para determinar las condiciones óptimas para la producción fotocatalítica de hidrogeno a partir de microesferas basadas en el mineral arena negra utilizada como fotocatalizador bajo irradiación UV.

Palabras clave: Arena negra, Fotocatalizador basado en mineral, Metodología de superficie de respuesta, Microesferas, Producción de hidrógeno.

6.1 Introducción

La producción fotocatalítica de hidrógeno basada en semiconductores ha sido un importante campo de investigación desde los desarrollos presentados por Fujishima et al. Sobre la disociación electrolítica de agua (Fujishima, Honda 1972). Esta tecnología es una de las técnicas más promisorias para obtener hidrógeno (Yang, Guo et al. 2006) y por lo tanto, los estudios se han enfocado sobre el desarrollo de nuevos mecanismos fotoquímicos que conlleven al mejoramiento de su rendimiento (Esswein, Nocera 2007) sin embargo, existen algunas imitaciones con respecto a la recombinación del par electrón/hueco, el desarrollo de la reacción

inversa y el uso de una longitud de onda específica (generalmente en el rango UV) para activar el semiconductor (Anpo, Takeuchi 2003, Martyanov, Uma et al. 2004). Para sobrepasar esas barreras, se han desarrollado estrategias que consisten en la adición de donadores de electrones, dopaje con metales nobles, acople de semiconductores, sensibilización con tintas, inhibición de la reacción inversa, entre otras (Ni, Leung et al. 2007, Patsoura, Kondarides et al. 2007).

Con respecto a modificaciones superficiales para mejorar la transferencia de masa en el seno de la reacción, se ha demostrado que la maximización del área de la estructura incrementa el número de fotones que son absorbidos por el semiconductor resultando en una alta eficiencia fotocatalítica (Jiang, Zheng et al. 2012).

Otro aspecto importante para el desempeño del semiconductor es la cristalinidad por ejemplo, el valor del ancho de banda óptico (E_g) para TiO_2 es ~ 3.5 eV (Fuyuki, Matsunami 1986) mientras que los valores para sus fases cristalinas anatasa y rutilo son 3.2 eV y 3.0 eV, respectivamente (Deng, Xia et al. 2011). Aunque la anatasa absorbe luz en longitudes de onda cortas, suministra una alta actividad fotocatalítica propia de la alta densidad de estados localizados, resultando en la adsorción de radicales hidroxilo sobre la superficie y una lenta velocidad de recombinación electrón/hueco comparada con la fase rutilo (Tayade, Suroliya et al. 2007, Hanaor, Sorrell 2011, Simpraditpan, Wirunmongkol et al. 2013). Esto significa claramente que el desempeño del fotocatalizador depende de su morfología, estructura cristalina y tamaño del cristal.

Mientras el uso de minerales en catálisis heterogénea sobre sus superficies se ha mostrado como una opción en el desarrollo de procesos de oxidación/reducción tales como celdas fotovoltaicas, sistemas de purificación de aguas o producción de hidrógeno (Schoonen, Xu et al. 1998, Fujii, Kayano et al. 2004, Zhou, Kotru et al. 2003, Chen, Chen et al. 2012), la aplicación de estos potenciales semiconductores son escasas y pocas referencias están disponibles en la literatura.

Dentro de estos, se encuentra la arena negra la cual es un mineral compuesto por una rica mezcla de óxidos de interés fotocatalítico (Fe_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , etc) cuya composición varía geográficamente (Wilson, Muscat et al. 2005, Laxmi, Srikant et al. 2013, Klepka, Lawniczak-Jablonska et al. 2010, Mehdilo, Irannajad et al. 2013) y se encuentra presente como sedimentos de rocas ígneas en depósitos presentes en las riberas de los ríos y en áreas costeras. La morfología de sus bloques irregulares está marcada por numerosas marcas de borde formadas probablemente por abrasión mecánica y pudieron haber sido llevadas a los lechos de los ríos debido a la actividad sedimentaria. Esta condición geológica genera un material con baja área superficial y porosidad cuyo mecanismo fotocatalítico no es favorecido por las limitaciones de transferencia de masa afectando el fenómeno de adsorción (interacción radical-sustrato).

Una estrategia para incrementar el área superficial es la reducción de tamaño mediante procesos de molienda mecánica puesto que con partículas con diámetros menores a la longitud de onda de la luz incidente, sus dispersiones son lo suficientemente transparentes como para

despreciar el efecto de dispersión (Beydoun, Amal et al. 1999) sin embargo, dificultades para mantener el material en suspensión debido a la alta densidad y disminución del camino óptico por causa de la turbidez y oscurecimiento de la suspensión, lo que reduce la generación del par electrón/hueco (Chong, Jin et al. 2010).

Como se mencionó anteriormente, la cristalinidad y la estructura del sistema catalítico pueden afectar la actividad y la selectividad. En este sentido, una amplia variedad de materiales nanoestructurados con diferentes morfologías, incluyendo las microesferas (Nakashima, Kimizuka 2003, Keshmiri, Troczynski 2002, Shiba, Tagaya et al. 2013), se han desarrollado para producir fotocatalizadores más activos. Este tipo de modificación podría mejorar el fenómeno de transferencia de masa y se reduciría la dispersión de la luz en el seno de reacción. Podría esperarse que el catalizador dispuesto en las microesferas con características tales como baja densidad, alta área superficial y porosidad, debe tener alta actividad y mayores eficiencias de adsorción durante el desarrollo del proceso fotocatalítico (Yu, Qi et al. 2008).

El alginato de sodio es uno de los polímeros más utilizado en inmovilización y tecnologías de microencapsulación. Este es soluble en agua y puede polimerizarse dentro de una matriz sólida. Las microesferas formadas con alginato son estables a bajo pH y se pueden preparar en una amplia variedad de tamaños y debido al simple y versátil método de formación de gel acuoso en presencia de cationes tales como el calcio, también ha sido utilizado para inmovilizar especies sólidas o líquidas utilizadas como fotocatalizadores (Song, Zhao et al. 2009, Lu, Gao et al. 2008, Dwivedi, Raje et al. 2012, Li, Liu et al. 2010, Li, Wu et al. 2014). Un paso importante en el proceso de formación, es la temperatura de calcinación a la cual son preparadas las microesferas puesto que es un factor determinante en la modificación cristalina de las fases activas del material inmovilizado.

En este trabajo las microesferas preparadas a partir del mineral arena negra con alginato de sodio fueron calcinadas a 1100°C. Las propiedades texturales (cristalinidad, composición de las fases cristalinas, porosidad, etc.) y ópticas, así como la actividad fotocatalítica para la producción de hidrógeno bajo irradiación UV fueron investigadas.

6.2 Sección experimental

6.2.1 Preparación de microesferas basadas en mineral arena negra

Las muestras de arena negra fueron recolectadas directamente de depósitos costeros ubicados en las playas de Santa Marta (Magdalena, Colombia). Se tomaron submuestras representativas de diferentes puntos y se preparó una mezcla compuesta mediante el método de cuarteo. Esta muestra se lavó y deslamó y debido a su contenido de hierro fue sujeta a separación mediante la aplicación de un campo de intensidad de 0.0311 T para obtener un concentrado magnético (M1)

que se utilizó para la preparación de las microesferas de acuerdo con la metodología propuesta por (Mateus, Barrias et al. 2008).

Típicamente, para preparar una solución de alginato de sodio al 2.0% (Manucol® DH MCLDHP, FMC Biopolymer), el polímero sin purificación adicional, se disolvió en 50 mL de agua deionizada hasta su total homogeneización después de esto, se adicionó M1 (<53 µm) a la solución de alginato en una relación 7:3 peso/peso y la pasta homogénea obtenida fue extruida gota a gota dentro de una solución 0.1M CaCl₂ en donde las partículas de forma esférica se formaron instantáneamente y se les permitió endurecerse por 30 min.

El tamaño de las microesferas se controló mediante regulación de la velocidad de flujo de extrusión (Encapsulation Unit Var 1-J1, Nisco) utilizando una jeringa con bomba de infusión a la que se le aplicó un flujo coaxial de aire a 30 L/h. Después de finalizado el proceso de gelificación, las microesferas se recuperaron y se lavaron con agua para remover el exceso de CaCl₂. Finalmente fueron secadas a 30°C y se calcinaron a 1100°C durante 2.0 horas.

6.2.2 Métodos de caracterización

El análisis cuantitativo para las microesferas fue desarrollado utilizando espectroscopía de fluorescencia de rayos-X (MagixPro PW-2440 Philips). La morfología superficial fue examinada mediante microscopía electrónica de barrido con un sistema EDX para determinar el análisis de energía dispersiva (VEGA3 TESCAN). Las fases cristalinas presentes fueron identificadas mediante patrones XRD determinados en un difractómetro de rayos – X (PANalytical X'Pert Pro PW 3064/60) con radiación Cu K_α. La espectroscopía infrarroja (transformada de Fourier) para la identificación de las vibraciones de enlace fue medida a temperatura ambiente en un espectrofotómetro FT-IR 8400S (Shimadzu) en el rango 400-4000 cm⁻¹. El análisis termogravimétrico (TGA) y el comportamiento térmico fue llevado a cabo utilizando un analizador TGA/DSC Star System Mettler Toledo y las propiedades ópticas se examinaron por medio de un espectrofotómetro UV/Vis (Shimadzu UV-2600) equipado con el accesorio esfera de integración para la adquisición del espectro de reflectancia difusa (BaSO₄ fue utilizado como referencia).

6.2.3 Producción fotocatalítica de hidrógeno

Para evaluar la actividad fotocatalítica de las microesferas sobre la producción de hidrógeno a partir de soluciones de EDTA bajo irradiación UV artificial, se llevaron a cabo una serie de experimentos en un reactor fotoquímico (ACE Glass) en modo discontinuo, el cual tiene una fuente de radiación (lámpara de Hg 70 W presión media que emite principalmente luz UV) localizada dentro de un vaso cilíndrico de cuarzo enchaquetado acoplado a un vaso de vidrio Pyrex en cual fue utilizado como fotorreactor (incluidas las microesferas). Para la preparación de las soluciones acuosas, se disolvió sal dihidratada del ácido etilendiaminotetracético (MERCK,

99%) en agua ultrapura obtenida de un aparato ELGA PURELAB Option-R (resistividad = $0.067 \mu\text{S cm}^{-1}$). Para las pruebas fotocatalíticas, se depositaron en el vaso de reacción una cantidad conocida de microesferas junto con 200 mL de solución de EDTA (1.0 mM). La suspensión magnéticamente agitada fue deaireada mediante burbujeo de N_2 gaseoso durante 30 min para remover oxígeno de la solución y entonces se expuso a irradiación UV durante 3.0 horas. La temperatura de la suspensión se mantuvo en 25°C mediante el baño termostatado acoplado al vaso de cuarzo.

Para estudiar el efecto de diferentes factores tales como cantidad de microesferas y pH a diferentes niveles y su influencia sobre la producción fotocatalítica de hidrógeno, se aplicó la metodología de superficie de respuesta (MSR) a través de un diseño factorial de 3 niveles (3^2). De acuerdo al diseño experimental, tanto el pH (soluciones de HCl y NaOH) como la cantidad de microesferas se ajustaron las condiciones de cada corrida. El hidrógeno desprendido durante el proceso fue medido en línea con un detector de gases CROWCON TETRA provisto de un sensor electroquímico ($0\text{-}2000 \pm 0.2 \text{ ppm}$).

6.3 Resultados y discusión

6.3.1 Caracterización de las microesferas como fotocatalizador

Análisis químico. Los resultados del análisis cuantitativo por fluorescencia se listan en la Tabla 6.1. A pesar del proceso de calcinación al que fueron sometidas las microesferas, la composición permaneció relativamente constante ($\pm 2.0\%$) indicando que no hubo cambios de fase significantes. Considerando que el contenido de Na_2O disminuyó y los niveles de carbono no fueron detectables, las microesferas no retuvieron contenido de alginato de sodio en su estructura debido a que se degradó durante el tratamiento de calcinación a 1100°C .

Tabla 6.1. Composición química (% peso) de las muestras obtenidas a partir del mineral arena negra.

Compuesto y/o elemento	M1 (0.0331 T)	Microesferas
Fe ₂ O ₃	86.819	84.975
TiO ₂	4.548	4.427
SiO ₂	2.608	6.815
Al ₂ O ₃	1.041	1.168
MnO	0.418	0.393
ZrO ₂	0.211	0.172
CaO	0.742	0.991
Na ₂ O	1.162	0.160
MgO	0.470	0.172
P ₂ O ₅	0.430	0.342
V	0.188	0.171
K ₂ O	0.086	0.126
Cr	0.059	0.087
Elementos traza (S, Zn and Sr)	1.218	N.D

ND: No detectable

Caracterización morfológica y superficial. Las micrografías de la estructura de las microesferas preparadas después del proceso de calcinación se muestran en la Fig. 6.1.

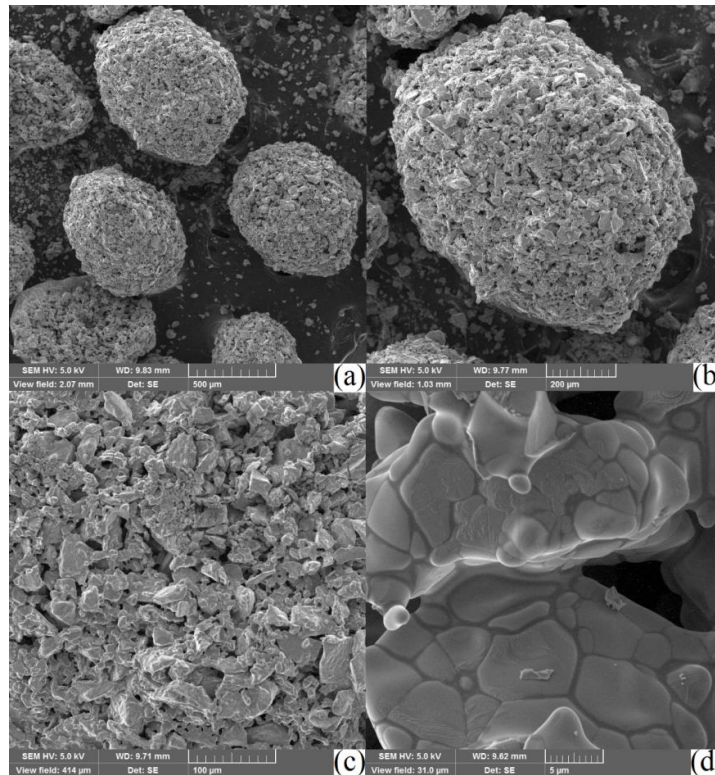


Fig. 6.1. Micrografías SEM de las microesferas preparadas a partir del mineral arena negra: (a) 100X (b) 200X (c) 500X (d) 6700X.

Basados en el procesamiento de imágenes, se pudo determinar que el diámetro promedio de las microesferas fue de $336.61 \mu\text{m} \pm 35.8$ ($n=15$) (Fig. 6.1(a) y Fig 6.1(b)), y los espacios vacíos sobre la superficie del material asociados a porosidad corresponden al 16.0% (Fig. 6.1(c)). Mediante la observación SEM fue posible identificar una estructura sinterizada en forma de agregados cristalinos después del proceso de recocido (Fig. 6.1(d)) además, las partículas de mineral se asociaron manteniendo la forma esférica original. El espectro EDX (Fig. 6.2) confirmó la composición elemental. Los resultados fueron similares obtenidos mediante análisis XRF en el cual los principales elementos fueron Fe, Ti, Si y Al.

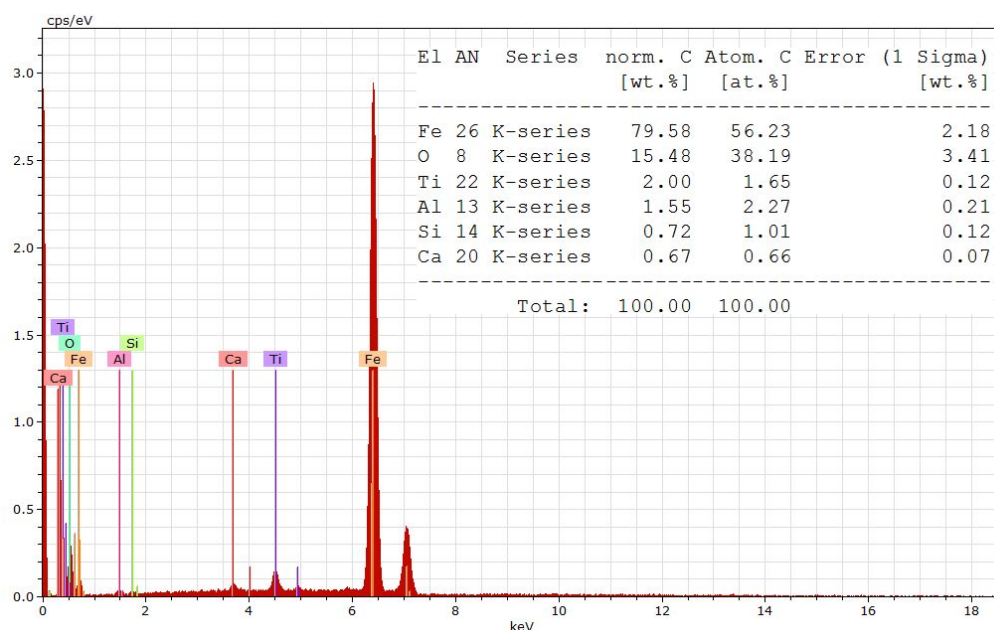
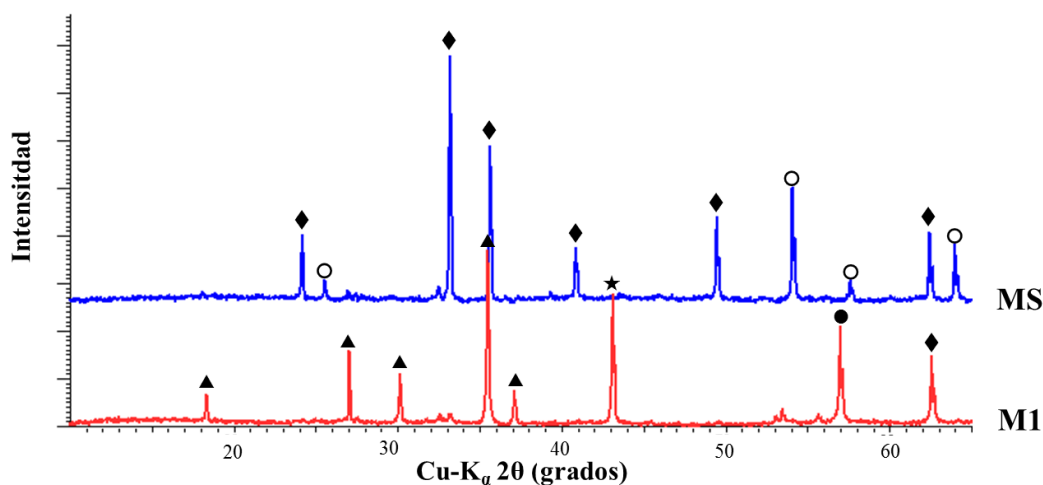


Fig. 6.2. Espectro EDX de las microesferas basadas en el mineral para la producción fotocatalítica de hidrógeno.

Fases cristalinas. La Fig. 6.3 muestra los patrones XRD de las microesferas preparadas comparadas con el concentrado magnético (material de arranque). En el patrón XRD de M1 emergen la magnetita, ilmenita, hematita y cuarzo, mientras que la estructura de las microesferas preparadas revela la formación de óxido de titanio (Ti_3O_5) debido a las transformaciones de fase del mineral. Los picos de difracción de impurezas tales como Na y C correspondientes al alginato no fueron observadas. Esto se debe al hecho de que el contenido de sodio en las microesferas disminuyó debido al proceso de calcinación al que fueron sometidas.

Los resultados muestran que la magnetita en M1 se oxidó y que el principal componente en las MS fue la hematita $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Para M1, los picos de difracción típicos de la magnetita fueron observados con 2θ en 18.34° , 30.12° , 35.47° , 37.11° , 43.09° , 56.98° y 62.56° , para la ilmenita en 43.09° , 56.98° y 62.56° , para la hematita en 62.56° y para el cuarzo en 27.02° , 37.11° y 43.09° . Para MS, los picos de difracción de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) estuvieron en 24.16° , 32.56° , 35.62° ,

40.87°, 54.08°, 57.59°, 62.43° y 63.98° y para el óxido de titanio (Ti_3O_5) en 25.55°, 54.08°, 57.59°, 62.43° y 63.98°



Magnetita (Fe_3O_4) ▲, Ilmenita (FeTiO_3) ●, Hematita (Fe_2O_3) ◆, Óxido de titanio (Ti_3O_5) ○, Cuarzo ★

Fig. 6.3. Patrones XRD del concentrado magnético (M1) y las microesferas calcinadas a 1100°C (MS).

Identificación de grupos funcionales. Los grupos funcionales se confirmaron mediante espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier. La Fig. 6.4 muestra las variaciones en el espectro indicando la formación de aleaciones entre sus principales componentes debido a la presencia de óxidos de hierro.

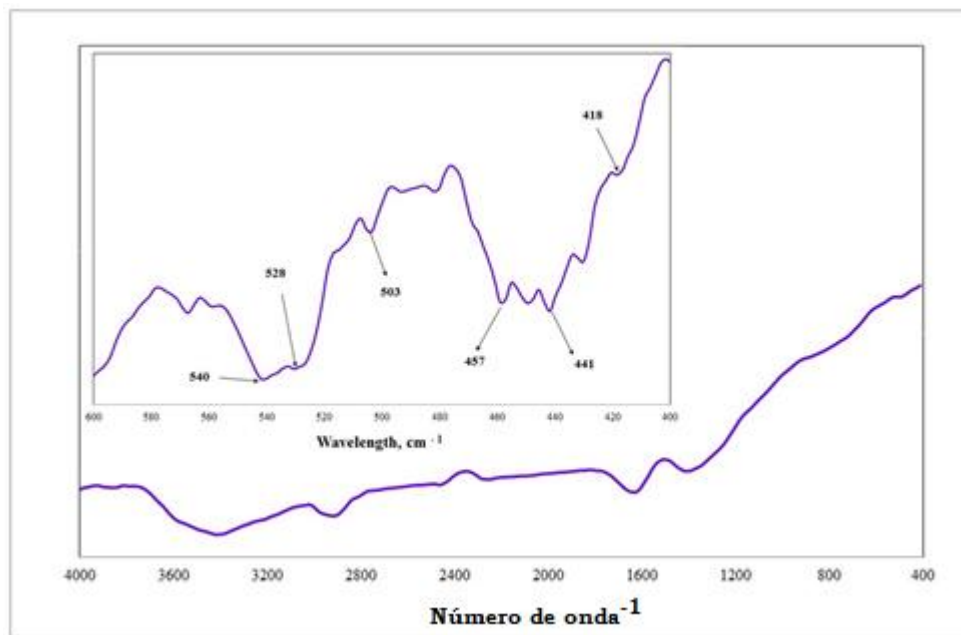


Fig. 6.4. Espectro FTIR para las microesferas preparadas a partir del mineral arena negra

Las bandas presentes en 2879 cm^{-1} y 1602 cm^{-1} fueron asignadas al OH, mientras que la vibración en 3388 cm^{-1} se relacionó con la asociación de Si-OH con H_2O (Wang, Ma et al. 2007, Ding, Kim et al. 2003). La vibración de enlace localizada en 1386 cm^{-1} , es asignada normalmente a la vibración simétrica y antisimétrica de los enlaces O-Si-O y/o Si-O-Ti presentes a bajas frecuencias (Xu, Ji et al. 2011, Jiwei, Tao et al. 1999). En el inserto, se observan las bandas características para $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematita) en 466 cm^{-1} , TiO_2 en 507 cm^{-1} , ilmenita en 532 cm^{-1} y para magnetita en 573 cm^{-1} . Las bandas características de la hematita (474 cm^{-1}) y la magnetita (576 cm^{-1}) están desplazadas ligeramente, mientras que la banda característica del TiO_2 se presentó en 507 cm^{-1} .

Análisis termogravimétrico. Para el análisis TGA/DSC (analizador Star System Mettler Toledo), la muestra fue desgasificada durante 60 min a 20 mL/min con una corriente de purga con nitrógeno a 100°C . Después de esto, el análisis fue desarrollado entre 25°C - 1100°C a una velocidad de calentamiento de 5°C/min con un flujo de aire de 100 mL/min in (las curvas TGA/DSC fueron normalizadas con base en el peso). La Fig. 6.5 da una idea de la estabilidad térmica del concentrado magnético empleado para la formación de microesferas.

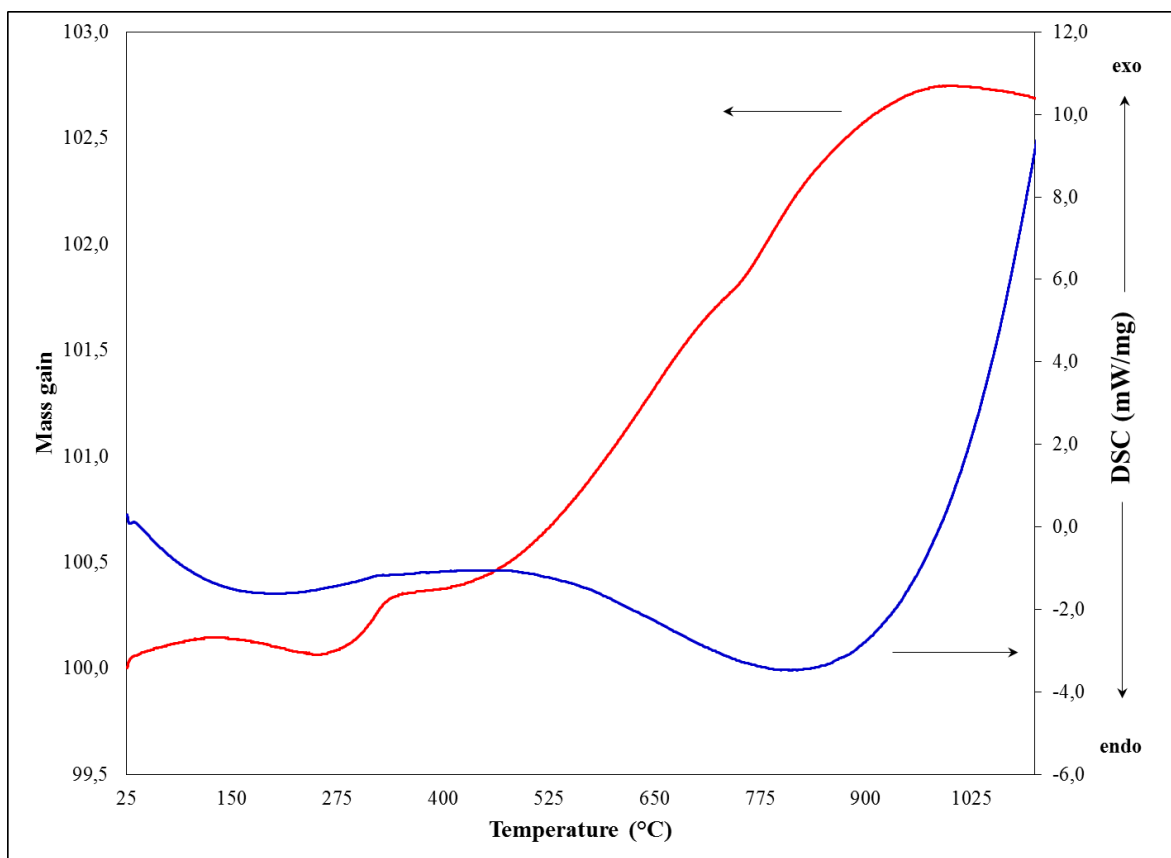


Fig. 6.5. Curvas TG-DSC del concentrado magnético utilizado para formar las microesferas.

De acuerdo a los resultados, las microesferas poseen alta estabilidad térmica reflejada en baja ganancia de peso (3.1 %) sobre la ignición. Este comportamiento puede ser atribuido a la oxidación de los compuestos de hierro (Fe^{2+} to Fe^{3+}) en atmósfera oxidante (Tathavadkar, Kari et al. 2006) y a la transformación de fases de los compuestos presentes en el mineral. La curva TG se puede dividir en tres etapas. Se observó una ligera ganancia de peso (<1.0%) desde 25°C hasta 250°C y pudo ser atribuida a alguna cristalización de la magnetita (Fe_3O_4) a γ y α -hematita.

La segunda etapa (250-1000°C) fue asignada a la transformación de la fase γ a α -hematita (~3.0%). A partir de 1000, el material mostró estabilidad térmica. La curva DSC muestra un pico exotérmico alrededor de 770°C (zona punteada) y confirma el proceso de transformación de la fase cristalina de la $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (baja temperatura) a $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (alta temperatura) (Zhao, Wang et al. 2007).

Análisis UV/Vis. El espectro UV-Vis/DR (KUBELKA 1948) para las microesferas preparadas (Fig. 6.6) muestra un fuerte pico de absorción en 370 nm (rango UV).

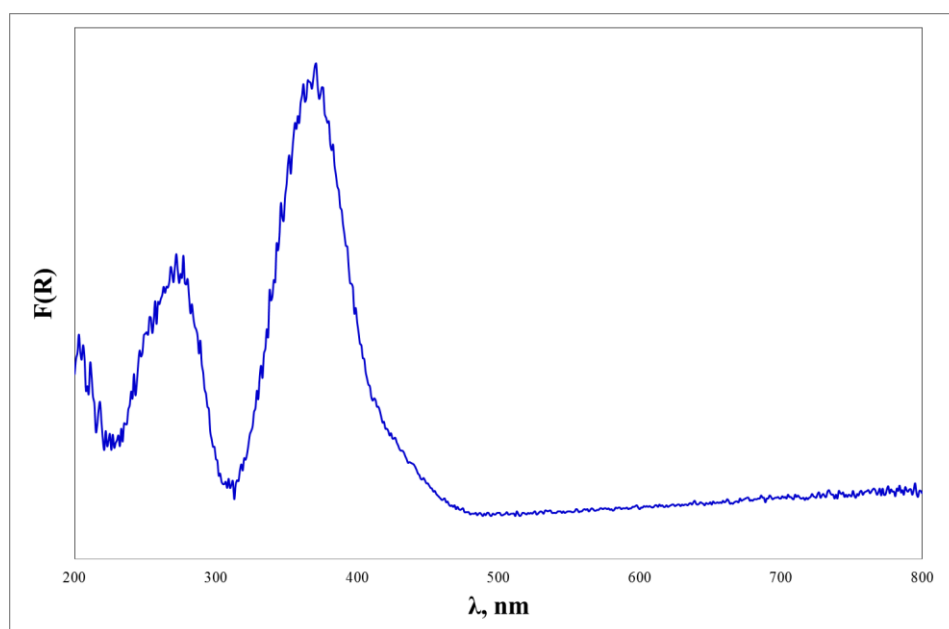


Fig. 6.6. Reflectancia difusa (Kubelka-Munk) para las microesferas basadas en el mineral.

Para estimar el ancho de banda energético (E_g), se utilizó el gráfico de Tauc mediante extrapolación de la línea recta tangente a la curva de absorción hasta la abscisa (Fig. 6.7). De acuerdo a los resultados, las microesferas preparadas tienen una transición óptica indirecta correspondiente a un ancho de banda de 2.92 eV. Esto significa que las microesferas utilizadas como fotocatalizador pueden ser excitadas bajo irradiación UV con una ligera respuesta en el rango visible (alrededor de 425nm) como consecuencia de la interacción de los óxidos de hierro con los otros compuestos del mineral (SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3) presentes en su estructura.

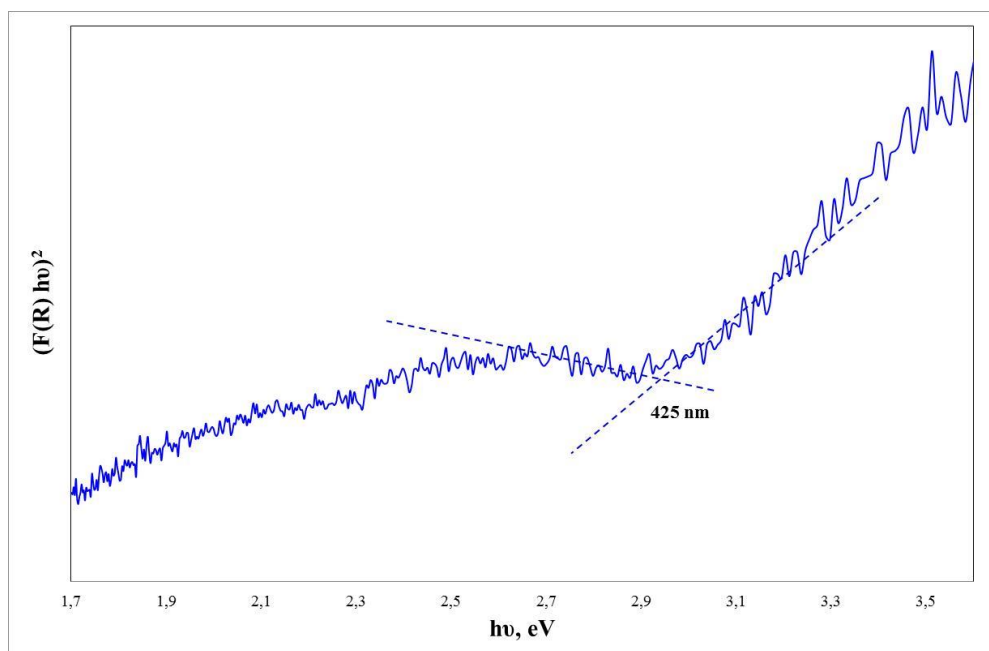


Fig. 6.7. Valor experimental E_g obtenido del gráfico de Tauc para las microesferas.

6.3.2 Producción fotocatalítica de hidrógeno

Para evaluar la actividad fotocatalítica de las microesferas preparadas para la producción fotocatalítica de hidrógeno a partir de soluciones de EDTA bajo irradiación UV, se variaron simultáneamente la cantidad de microesferas y el pH a través de un diseño factorial de 3 niveles (3^2). La planeación del diseño experimental y los valores del factor se dan en la Tabla 6.2.

Tabla 6.2. Diseño factorial multinivel para la producción fotocatalítica de hidrógeno a partir de microesferas basadas en el mineral arena negra.

Corrida	Factor		Producción de hidrógeno ($\mu\text{mol/h/g}$)	
	pH	Microesferas (g/L)	Experimental	Predicho
1	3.5	0.275	19.86	23.69
2	5.0	0.2	10.22	5.18
3	2.0	0.275	26.93	22.66
4	3.5	0.05	110.75	103.88
5	2.0	0.2	16.42	18.43
6	5.0	0.275	19.79	20.22
7	2.0	0.05	116.80	119.06
8	3.5	0.2	11.02	14.07
9	5.0	0.05	79.57	84.18
$R^2=99.06$				
$R^2 \text{ ajustado}=97.49$				

El análisis de varianza se muestra en la Tabla 6.3 (STATGRAPHICS ® Centurion XV Versión de prueba). En este caso, 3 efectos tienen un valor-P menor que 0.05, indicando que son significativamente diferentes de cero con un nivel de confianza del 95.0%.

El estadístico R2 indica que el modelo, así ajustado, explica 99.0582% de la variabilidad en la producción de hidrógeno. El estadístico R2-ajustado, que es más adecuado para comparar modelos con diferente número de variables independientes, es 97.4885%.

Tabla 6.3. Análisis de varianza para la producción fotocatalítica de hidrógeno a partir de microesferas preparadas con mineral arena negra.

Fuente	SC	gl	CM	Razón-F	Valor-P
A:pH	513.07	1	513.07	10.58	0.0474
B: Concentración de microesferas	9643.25	1	9643.25	198.89	0.0008
AA	10.17	1	10.17	0.21	0.6781
AB	272.84	1	272.84	5.63	0.0983
BB	2550.6	1	2550.6	52.61	0.0054
Total error	145.46	3	48.49		
Total (corr.)	15444.1	8			

En este caso, tanto la concentración de microesferas como el pH inicial tuvieron un efecto sobre la respuesta (negativo), mientras que BB (interacción cuadrática para microesferas) tuvo un efecto positivo. En el diagrama de Pareto se pudo confirmar la influencia de los factores y su respectivo orden (Fig. 6.8).

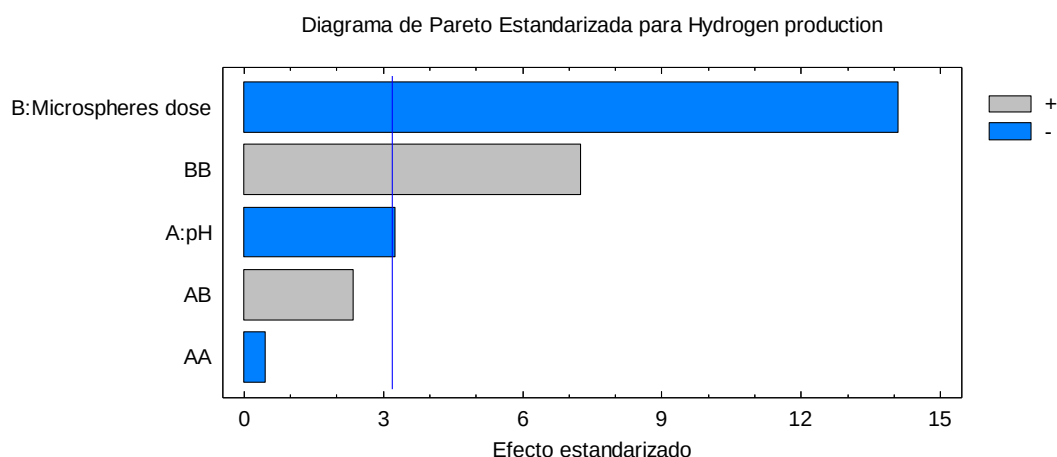


Fig. 6.8. Diagrama de Pareto para la producción de hidrógeno a partir de microesferas basadas en el mineral arena negra (95%).

La interacción cuadrática BB significa que grandes cantidades de microesferas podrían disminuir la producción de hidrógeno. Este resultado es consistente con el fenómeno fotocatalítico. A bajos niveles de concentración de catalizador, la reacción es principalmente gobernada por los sitios activos los cuales están disponibles para la adsorción de la luz y los

reactantes, pero cuando los sitios activos se incrementan con el aumento de la concentración de catalizador, la radiación UV es dispersada por el material en suspensión. En este momento, la transmisión de luz es fuertemente inhibida y esto resulta en una disminución de la producción fotocatalítica de hidrógeno.

El modelo cuadrático desarrollado que incorpora la interacción de todos los parámetros se muestra en la Ecuación 1.

Producción de hidrógeno

$$= 202,968 - 7,01389 \times pH - 663.244 \times \text{Concentración de microesferas} - 1.00222 \times (pH)^2 + 48.0603 \times pH \times \text{Concentración de microesferas} + 3232.59 \times (\text{Concentración de microesferas})^2 \quad (1)$$

Los coeficientes positivos indican que la respuesta se ve favorecida en altos valores de la variable respectiva entre el rango estudiado, mientras que los coeficientes negativos la favorecen a valores bajos. En este sentido, la producción fotocatalítica de hidrógeno podría mejorarse a bajos niveles tanto de pH como de cantidad de microesferas. La superficie de respuesta y las gráficas de contorno se muestran en la Fig. 6.9. Esta superficie en ascenso es un plano inclinado sin curvaturas como consecuencia de la no-interacción entre los factores. De acuerdo a la gráfica, la máxima producción fotocatalítica de hidrógeno fue de es 119.06 $\mu\text{mol H}_2/\text{h/g}$ obtenida a pH 2.0 y 0.05 g/l de microesferas.

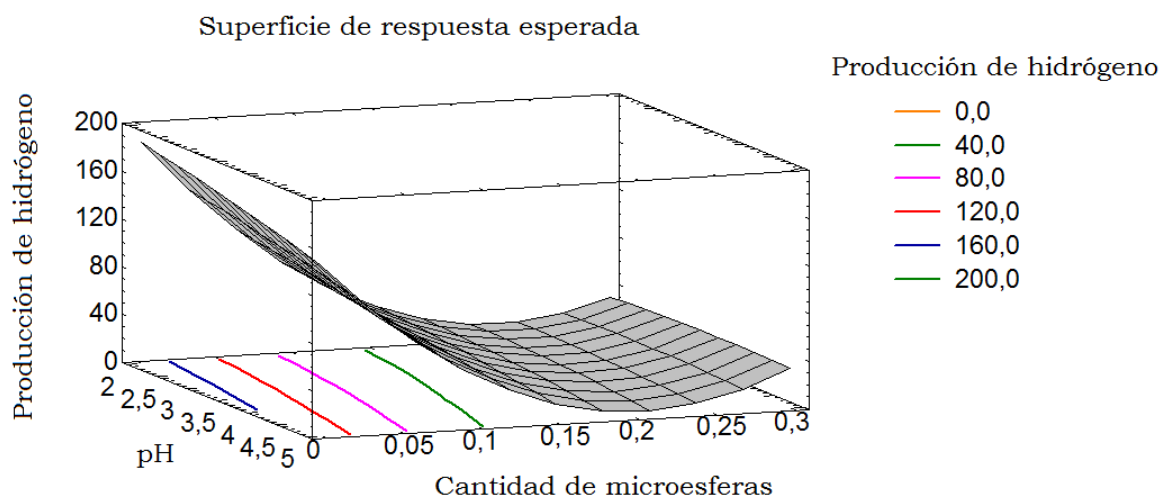


Fig. 6.9. Superficie de respuesta y líneas de contorno para la producción fotocatalítica de hidrógeno a partir de microesferas basadas en el mineral arena negra.

Como lo predicho el polinomio (Ec. 1), las condiciones óptimas para obtener altos niveles de producción de hidrógeno, corresponden a bajo pH inicial y baja cantidad de microesferas. Esto se podría explicar por el hecho de que la reacción fotocatalítica podría estar determinada por la transmisión de electrones desde sus sitios activos a través de la superficie sinterizada de la

microesfera. De otra parte, un incremento del pH por encima del punto de carga cero ($\text{pH}_{\text{ZPC}}=2.7$), conduce a que la superficie de las microesferas se cargue negativamente, resultando en una repulsión entre esta y las moléculas disociadas de EDTA, disminuyendo la producción fotocatalítica de hidrógeno. Para este caso, el EDTA se encuentra ionizado parcialmente (cargado negativamente) mientras que la superficie de las microesferas está cargada positivamente, promoviendo la atracción entre estos.

6.4 Conclusiones

Debido a que el concentrado magnético obtenido de RM tuvo gran estabilidad térmica, se prepararon microesferas mediante un método de microencapsulación utilizando alginato de sodio como matriz polimérica, las cuales tuvieron un área superficial mayor que la del material de partida.

Después del proceso de recocido (1100°C), las microesferas preparadas tuvieron un tamaño regular de $336,61\text{ nm} \pm 35,8$ y en su estructura sinterizada en forma de agregados cristalinos, se muestran espacios vacíos asociados a la porosidad (16%). Como consecuencia del proceso de calcinación la ganancia de peso observada ($<1.0\%$) hasta 250°C , pudo estar atribuida a alguna cristalización de la magnetita (Fe_3O_4) a γ y α -hematita, mientras que la transformación de γ a α -hematita pudo ocurrir por encima de esta temperatura.

Las microesferas preparadas mostraron un fuerte pico de absorción alrededor de 410 nm (rango visible) y tuvo una transición óptica directa correspondiente a un ancho de banda de 2.92 eV el cual, comparado con el del concentrado magnético (3.05 eV), disminuyó ligeramente con el proceso de calcinación.

Basados en el análisis estadístico, un satisfactorio modelo empírico se desarrolló utilizando metodología de superficie de respuesta (diseño factorial de 3 niveles), con el que fue posible establecer la optimización de los parámetros con la superficie de respuesta y las líneas de contorno. Con base en la superficie de respuesta obtenida (plano inclinado), la producción fotocatalítica de hidrógeno con microesferas basadas en el mineral arena negra a partir de soluciones de EDTA bajo irradiación UV puede ser incrementada principalmente a bajos niveles de pH y bajas cantidades de microesferas.

Aunque la fotocatálisis implica una compleja interacción de parámetros, los resultados analíticos se soportaron con la explicación fenomenológica del mecanismo través de la transmisión de la luz UV en la suspensión, la activación sitios activos y la repulsión electrostática entre la superficie de carga de las microesferas y las moléculas disociadas EDTA. El método de microencapsulación simple de los materiales fotocatalíticos y la fácil recuperación de microesferas a partir del sistema de reacción pueden tener un amplio potencial para ser aprovechado en este tipo de procesos.

CONCLUSIONES GENERALES

Capítulo 3.

Mineral arena negra (RM) que fue utilizado como base para el desarrollo de fotocatalizadores fue recolectado en las playas del Caribe Colombiano. De acuerdo a su contenido de hierro, se obtuvo una serie de fracciones a partir de esta mediante la aplicación de diferentes campos de intensidad magnética. La composición de la arena negra fue 62.24% (0.031 T), 18.48% (0.1645T) y 19.28% (no-magnética), y fueron llamadas M1, M2 y NM, respectivamente.

Los resultados de XRF mostraron que los principales componentes de las fracciones RM, M1 y M2 fueron $\text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{TiO}_2 > \text{SiO}_2 > \text{ZrO}_2 > \text{MnO}$, mientras que la fracción NM estuvo compuesta por $\text{SiO}_2 > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{TiO}_2 > \text{ZrO}_2 > \text{MnO}$. La mayor contenido de Al_2O_3 en las fracciones del mineral estuvo en $\text{NM} > \text{M2} > \text{M1} > \text{RM}$ y la relación $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ en M1 fue la mayor. Basado en lo anterior, esta compleja mezcla mineral tiene cierto interés fotocatalítico puesto que óxidos tales como Fe_2O_3 , TiO_2 o SiO_2 (como soporte), y la presencia de metales tales como Zr, Nb, Ni, etc., los cuales han sido utilizados tradicionalmente como agentes dopantes, están presentes de manera natural en la arena negra, y podría constituirse en un excelente complejo fotocatalítico dopado de manera natural.

El punto isoeléctrico de las muestras de mineral estuvo alrededor de un pH 2.5. La morfología de las fracciones mostró que están compuestas por una mezcla irregular de granos con bordes marcados y la fracción NM estuvo compuesta por granos redondeados y semi-redondeados.

El análisis elemental EDX confirmó la distribución de los principales elementos presentes en este tipo de mineral (titanomagnetita): hierro, titanio, sodio, aluminio, silicio y sus óxidos.

De acuerdo a los patrones XRD, las muestras estuvieron compuestas por las fases de óxidos de hierro (magnetita e ilmenita) y silica, pero en los concentrados magnéticos M1 y M2 emergieron las fases de Fe_2O_3 y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, respectivamente, mientras que la fracción NM reveló la presencia de las fases cristobalita (SiO_2) y rutilo (TiO_2).

Las muestras de mineral mostraron gran estabilidad térmica sobre la ignición reflejada en los bajos niveles de pérdida o ganancia de peso (+/- 3.0%). Para las muestras RM, M1 y M2 hubo ganancia de peso, mientras que la fracción NM perdió. Las ganancias de peso pueden ser atribuidas a la oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+} .

Todas las muestras presentaron vibraciones características correspondientes a enlaces Si-O-Si y Ti-O-Si, los cuales pueden definir la posición de la banda de conducción de las fracciones magnéticas. Se determinó una importante flexión asimétrica alrededor de 1020 cm^{-1} (Si-O-Si) (Xu, Ji et al. 2011) para NM, mientras que la region $590\text{-}660\text{ cm}^{-1}$ corresponde a vibraciones Fe-O y Fe-O-Fe. Las bandas de absorción alrededor de 1630 cm^{-1} corresponden a vibraciones deformadas de H-O quimisorbido posiblemente debido a la interacción entre los óxidos y los grupos funcionales O-H funcional (Keresszegi, Ferri et al. 2005). Para todas las muestras se identificó el pico Ti-O-Si alrededor de 950.0 cm^{-1} indicando que cierta cantidad de Si reemplazó a Ti en la estructura cristalina.

La fracción M1 mostró la mejor actividad fotocatalítica para la producción de hidrógeno bajo irradiación UV, de acuerdo con el ancho de banda (E_g) determinado por el gráfico de Tauc. Los niveles de producción de las fracciones fue $M1 > M2 > RM$, mientras que la fracción NM produjo la menor cantidad de hidrógeno fotocatalítico. En resumen, se encontró que el mineral arena negra incrementa la actividad fotocatalítica de producción de hidrógeno a partir de soluciones de EDTA (agente de sacrificio) bajo irradiación UV artificial.

Capítulo 4.

El concentrado magnético obtenido a partir de arena negra, fue caracterizado mediante pruebas de XRF, SEM/EDX, XRD, TGA, FTIR y UV-Vis. Su actividad fotocatalítica fue evaluada mediante la producción fotocatalítica de hidrógeno bajo irradiación UV a partir de soluciones de EDTA. Se desarrollaron estudios sobre diferentes parámetros de proceso y se determinó que las condiciones óptimas fueron una dosis de catalizador de 0.5 g M1/l , a pH 2.0 y una solución 4.0 mM EDTA. Basado en los resultados anteriores, el fotocatalizador basado en arena negra tiene un potencial de aplicación para diferentes procesos fotocatalíticos incluido la generación de hidrógeno.

Capítulo 5.

Con el concentrado magnético M1, se preparó un material nanoestructurado (con forma de esferas con diámetros entre $50\text{-}200\text{ nm}$) mediante un tratamiento hidrotérmico simple. Después del tratamiento, el contenido de Fe_2O_3 en el polvo de material nanoestructurado (color café) incrementó.

La temperatura de calcinación influyó la nanoestructura y la actividad fotocatalítica para la producción de hidrógeno del material sintetizado. En los patrones XRD de RM, emergieron óxidos tales como ilmenita (titanato de hierro), magnetita y sílice, mientras que en M1 fue notoria la presencia de hematita. El contenido de ésta última incrementó en NS y para las nanoestructuras calcinadas fue evidente la transformación de óxidos de hierro a la fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

RM mostró picos característicos para la ilmenita (451 cm^{-1} y 541 cm^{-1}) y TiO_2 (513 cm^{-1}). Para M1, los picos estuvieron desplazados ligeramente para la hematita (420 cm^{-1}), ilmenita (441 cm^{-1} y 540 cm^{-1}) y magnetita (584 cm^{-1}), mientras que para TiO_2 los picos característicos fueron muy débiles. Las principales vibraciones de enlace para NS estuvieron en 420 cm^{-1} (hematita), 439 cm^{-1} (ilmenita) y 507 cm^{-1} (TiO_2). Con respecto a la magnetita, sólo apareció en M1 (concentrado magnético) en 584 cm^{-1} . En las muestras calcinadas, el comportamiento de las bandas implicó la formación de aleaciones entre $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, TiO_2 , y los demás componentes.

El espectro de absorción del material nanoestructurado sintetizado se desplazó hacia la región UV ($2.95 - 3.58\text{ eV}$) correspondiente a longitudes de onda menores de 420 nm y un incremento de la temperatura de calcinación del material disminuyó el ancho de banda hasta $4.09 \pm 0.03\text{ eV}$ ($302.7 \pm 2.5\text{ nm}$).

El material NS-1000 mostró la mayor actividad fotocatalítica, la cual fue mayor que NS-400 y NS-700, respectivamente. Debido a la simple preparación, bajo costo, alta actividad fotocatalítica y bajas limitaciones de transferencia de masa en el seno de la reacción, el material nanoestructurado sintetizado a partir del concentrado magnético (M1) obtenido del mineral arena negro, podría ser un posible candidato para la producción de hidrógeno el cual puede tener una amplia aplicación y podría tener una amplia aplicación en diferentes procesos fotocatalíticos además, solucionar las dificultades presentadas durante la agitación de la suspensión de este tipo de materiales.

Capítulo 6.-

Debido a que el concentrado magnético tuvo gran estabilidad térmica, se prepararon las microesferas mediante un método de microencapsulación simple usando alginato de sodio como matriz polimérica, que tuvieron un área superficial mayor que la del material de partida.

Después del proceso de recocido ($1100\text{ }^\circ\text{C}$), las microesferas preparadas tuvieron un tamaño regular de $336,61\text{ m} \pm 35,8$ y en su estructura sinterizada en forma de agregados cristalinos, aparecieron espacios vacíos asociados a la porosidad (16%).

Como consecuencia del proceso de calcinación la ganancia de peso observada ($<1.0\%$) hasta 250°C , pudo estar atribuida a alguna cristalización de la magnetita (Fe_3O_4) a γ y α -hematita, mientras que la transformación de γ a α -hematita pudo ocurrir por encima de esta temperatura.

Las microesferas preparadas mostraron un fuerte pico de absorción alrededor de 410 nm (rango visible) y tuvo una transición óptica directa correspondiente a un ancho de banda de 2.92 eV el cual, comparado con el del concentrado magnético (3.05 eV), disminuyó ligeramente con el proceso de calcinación.

Las microesferas calcinadas exhibieron actividad fotocatalítica para la producción de hidrógeno a partir de soluciones de EDTA bajo irradiación artificial probablemente debido a la combinación

de fases cristalinas de su componente principal (óxido de hierro) con una ligera participación de elementos menores.

Basados en el análisis estadístico, un satisfactorio modelo empírico se desarrolló utilizando metodología de superficie de respuesta (diseño factorial de 3 niveles), con el que fue posible establecer la optimización de los parámetros con la superficie de respuesta y las líneas de contorno. La producción fotocatalítica de hidrógeno con microesferas basadas en el mineral arena negra a partir de soluciones de EDTA bajo irradiación UV puede ser incrementada principalmente a bajos niveles de pH y bajas cantidades de microesferas.

Aunque la fotocatálisis implica una compleja interacción de parámetros, los resultados analíticos se soportaron con la explicación fenomenológica del mecanismo través de la transmisión de la luz UV en la suspensión, la activación sitios activos y la repulsión electrostática entre la superficie de carga de las microesferas y las moléculas disociadas EDTA.

El método de microencapsulación simple de los materiales fotocatalíticos y la fácil recuperación de microesferas a partir del sistema de reacción pueden tener un amplio potencial para ser aprovechado en este tipo de procesos.

REFERENCIAS

- ALKAIM, A.F., KANDIEL, T.A., HUSSEIN, F.H., DILLERT, R. and BAHNEMANN, D.W., 2013. Solvent-free hydrothermal synthesis of anatase TiO₂ nanoparticles with enhanced photocatalytic hydrogen production activity. *Applied Catalysis A: General*, **466**(0), pp. 32.
- ANPO, M. and TAKEUCHI, M., 2003. The design and development of highly reactive titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation. *Journal of Catalysis*, **216**(1-2), pp. 505-516.
- ASHOKKUMAR, M., 1998. An overview on semiconductor particulate systems for photoproduction of hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, **23**(6), pp. 427-438.
- BAYRAKCI, M., CHOI, Y. and BROWNSON, J.R.S., 2014. Temperature Dependent Power Modeling of Photovoltaics. *Energy Procedia*, **57**(0), pp. 745.
- BELARDI, G., PIGA, L., QUARESIMA, S. and SHEHU, N., 1998. Application of physical separation methods for the upgrading of titanium dioxide contained in a fine waste. *International Journal of Mineral Processing*, **53**(3), pp. 145-156.
- BOUDJEMAA, A. and TRARI, M., 2010. Photo-catalytic hydrogen production over Fe₂O₃ based catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, **35**(15), pp. 7684-7689.
- BUDDINGTON, A.F. and LINDSEY, D.H., 1964. Iron-Titanium Oxide Minerals and Synthetic Equivalents. *Journal of Petrology*, **5**(2), pp. 310-357.
- BUORO, D., PINAMONTI, P. and REINI, M., 2014. Optimization of a Distributed Cogeneration System with solar district heating. *Applied Energy*, **124**(0), pp. 298.
- CALISE, F., D'ACCADIA, M.D. and PIACENTINO, A., 2014. A novel solar trigeneration system integrating \PVT\ (photovoltaic/thermal collectors) and \SW\ (seawater) desalination: Dynamic simulation and economic assessment. *Energy*, **67**(0), pp. 129.
- CHEN, G., CHEN, J., GUO, S., LI, J., SRINIVASAKANNAN, C. and PENG, J., 2012. Dissociation behavior and structural of ilmenite ore by microwave irradiation. *Applied Surface Science*, **258**(10), pp. 4826-4829.
- COOK, T.R., DOGUTAN, D.K., REECE, S.Y., SURENDRANATH, Y., TEETS, T.S. and NOCERA, D.G., 2010. Solar Energy Supply and Storage for the Legacy and Nonlegacy Worlds. *Chemical reviews*, **110**(11), pp. 6474-6502.
- DING, B., KIM, H., KIM, C., KHIL, M. and PARK, S., 2003. Morphology and crystalline phase study of electrospun TiO₂/SiO₂ nanofibres. *Nanotechnology*, **14**(5), pp. 532.

FILIPPIDIS, A., MISAELIDES, P., CLOUVAS, A., GODELITSAS, A., BARBAYIANNIS, N. and ANOUSIS, I., 1997. Mineral, chemical and radiological investigation of a black sand at Touzla Cape, near Thessaloniki, Greece. *Environmental Geochemistry and Health*, **19**(2), pp. 83-88.

FUJISHIMA, A. and HONDA, K., 1972. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*, **238**(5358), pp. 37-38.

GOSS, B., COLE, I., BETTS, T. and GOTTSCHALG, R., 2014. Irradiance modelling for individual cells of shaded solar photovoltaic arrays. *Solar Energy*, **110**(0), pp. 410.

GRIMA-OLMEDO, C., RAMÍREZ-GÓMEZ, A and ALCALDE-CARTAGENA, R., 2014. Energetic performance of landfill and digester biogas in a domestic cooker. *Applied Energy*, **134**(0), pp. 301.

HONG-LAI, H.J., WANG JIAN-JUN, ZHOU LI-HUI, XIE SONG-HAI and LIU, 2006. The Mechanism of Mesoporous Phase Transition of Titanic-Silica Mesoporous Materials. *Acta Physico-Chimica Sinica*, **22**(06), pp. 679.

ILIE, M., COJOCARU, B., PARVULESCU, V.I. and GARCIA, H., 2011. Improving TiO₂ activity in photo-production of hydrogen from sugar industry wastewaters. *International Journal of Hydrogen Energy*, **36**(24), pp. 15509-15518.

JIWEI, Z., TAO, Y., LIANGYING, Z. and XI, Y., 1999. The optical waveguiding properties of TiO₂/SiO₂ composite films prepared by the sol/gel process. *Ceramics International*, **25**(7), pp. 667.

KASAEIAN, A., ESHGHI, A.T. and SAMETI, M., 2015. A review on the applications of nanofluids in solar energy systems. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **43**(0), pp. 584.

KATAKIS, D.F., MITSOPOULOU, C., KONSTANTATOS, J., VRACHNOU, E. and FALARAS, P., 1992. Photocatalytic splitting of water. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **68**(3), pp. 375-388.

KERESSZEGI, C., FERRI, D., MALLAT, T. and BAIKER, A., 2005. On the role of CO formation during the aerobic oxidation of alcohols on Pd/Al₂O₃: an in situ attenuated total reflection infrared study. *Journal of Catalysis*, **234**(1), pp. 64.

KHALEEL, A., 2009. Sol/gel synthesis, characterization, and catalytic activity of Fe(III) titanates. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **346**(1-3), pp. 130.

KUBELKA, P., 1948. New Contributions to the Optics of Intensely Light-Scattering Materials. Part I. *J.Opt.Soc.Am.*, **38**(5), pp. 448-448.

KUDO, A., 2007. Photocatalysis and solar hydrogen production. *Pure Appl. Chem.*, **79**(11), pp. 1917-1927.

LEWIS, N.S., 2007. Toward Cost-Effective Solar Energy Use. *Science*, **315**(5813), pp. 798-801.

LI, C. and LIANG, B., 2008. Study on the mechanochemical oxidation of ilmenite. *Journal of Alloys and Compounds*, **459**(1-2), pp. 354-361.

LIESE, H.C., 1967. An infrared absorption analysis of magnetite. *Journal of Earth and Planetary Materials*, **52**(7-8), pp. 1198.

LIU, Y., QI, T., CHU, J., TONG, Q. and ZHANG, Y., 2006. Decomposition of ilmenite by concentrated KOH solution under atmospheric pressure. *International Journal of Mineral Processing*, **81**(2), pp. 79-84.

MAEDA, K., 2011. Photocatalytic water splitting using semiconductor particles: History and recent developments. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, **12**(4), pp. 237.

MAKKI, A., OMER, S. and SABIR, H., 2015. Advancements in hybrid photovoltaic systems for enhanced solar cells performance. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **41**(0), pp. 658.

MANGRULKAR, P.A., JOSHI, M.V., KAMBLE, S.P., LABHSETWAR, N.K. and RAYALU, S.S., 2010. Hydrogen evolution by a low cost photocatalyst: Bauxite residue. *International Journal of Hydrogen Energy*, **35**(20), pp. 10859-10866.

MARTYANOV, I.N., UMA, S., RODRIGUES, S. and KLABUNDE, K.J., 2004. Structural defects cause TiO₂-based photocatalysts to be active in visible light. *Chem. Commun.*, (21), pp. 2476-2477.

MEHDILO, A., IRANNAJAD, M. and REZAI, B., 2013. Effect of chemical composition and crystal chemistry on the zeta potential of ilmenite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **428**(0), pp. 111.

MINGGU, L.J., WAN DAUD, W.R. and KASSIM, M.B., 2010. An overview of photocells and photoreactors for photoelectrochemical water splitting. *International Journal of Hydrogen Energy*, **35**(11), pp. 5233-5244.

MOKHEIMER, E.M.A., DABWAN, Y.N., HABIB, M.A., SAID, S.A.M. and AL-SULAIMAN, F.A., 2015. Development and assessment of integrating parabolic trough collectors with steam generation side of gas turbine cogeneration systems in Saudi Arabia. *Applied Energy*, **141**(0), pp. 131.

MORIN, P., MARCOS, B., MORESOLI, C. and LAFLAMME, C.B., 2010. Economic and environmental assessment on the energetic valorization of organic material for a municipality in Quebec, Canada. *Applied Energy*, **87**(1), pp. 275.

NADA, A.A., BARAKAT, M.H., HAMED, H.A., MOHAMED, N.R. and VEZIROGLU, T.N., 2005. Studies on the photocatalytic hydrogen production using suspended modified photocatalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, **30**(7), pp. 687-691.

NAGATA, T., 1961. Introduction to magnetic properties of ferromagnetic minerals. *Rock Magnetism*. Tokyo: Maruzen Ltd, pp. 350.

NARESH, N. and BHOWMIK, R.N., 2012. Structural, magnetic and electrical study of nano-structured $\text{Fe}_{1.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3$. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **73**(2), pp. 330.

NAVARRO, R.M., ALVAREZ-GALVAN, M.C., VILLORIA DE LA MANO, JOSE A., AL-ZAHRANI, S.M. and FIERRO, J.L.G., 2010. A framework for visible-light water splitting. *Energy Environ. Sci.*, **3**(12), pp. 1865-1882.

NAYL, A.A. and ALY, H.F., 2009. Acid leaching of ilmenite decomposed by KOH. *Hydrometallurgy*, **97**(1-2), pp. 86-93.

NAYL, A.A., AWWAD, N.S. and ALY, H.F., 2009. Kinetics of acid leaching of ilmenite decomposed by KOH Part 2. Leaching by H₂SO₄ and C₂H₂O₄. *Journal of hazardous materials*, **168**(2-3), pp. 793-799.

NI, M., LEUNG, M.K.H., LEUNG, D.Y.C. and SUMATHY, K., 2007. A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using for hydrogen production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **11**(3), pp. 401-425.

PARK, H.G. and HOLT, J.K., 2010. Recent advances in nanoelectrode architecture for photochemical hydrogen production. *Energy Environ. Sci.*, **3**(8), pp. 1028-1036.

PATSOURA, A., KONDARIDES, D.I. and VERYKIOS, X.E., 2007. Photocatalytic degradation of organic pollutants with simultaneous production of hydrogen. *Catalysis Today*, **124**(3–4), pp. 94-102.

PEREZ-ENCISO, R., RIVEROS-ROSAS, D., SANCHEZ, M., PÉREZ-RABAGO, C.A., ARANCIBIA-BULNES, C.A., ROMERO-PAREDES, H. and ESTRADA, C.A., 2014. Three-dimensional Analysis of Solar Radiation Distribution at the Focal Zone of the Solar Furnace of IER_UNAM. *Energy Procedia*, **57**(0), pp. 3031.

RODRÍGUEZ, J., CAÑADAS, I. and ZARZA, E., 2014. \PSA\ Vertical Axis Solar Furnace \SF5\ . *Energy Procedia*, **49**(0), pp. 1511.

ROUSHDEY SALH, BOOK - CRYSTALLINE SILICON - PROPERTIES AND USES, 2011-07-27.

RUALES-LONFAT, C., BARONA, J.F., SIENKIEWICZ, A., BENSIMON, M., VÉLEZ-COLMENARES, J., BENÍTEZ, N. and PULGARÍN, C., 2015. Iron oxides semiconductors are efficient for solar water disinfection: A comparison with photo-Fenton processes at neutral pH. *Applied Catalysis B: Environmental*, **166-167**(0), pp. 497.

SAFAEI, A., FREIRE, F. and ANTUNES, C.H., 2013. A model for optimal energy planning of a commercial building integrating solar and cogeneration systems. *Energy*, **61**(0), pp. 211.

SARKER, M.K., RASHID, A.K.M.B. and KURNY, A.S.W., 2006. Kinetics of leaching of oxidized and reduced ilmenite in dilute hydrochloric acid solutions. *International Journal of Mineral Processing*, **80**(2–4), pp. 223-228.

SCHNEIDER, J., MATSUOKA, M., TAKEUCHI, M., ZHANG, J., HORIUCHI, Y., ANPO, M. and BAHNEMANN, D.W., 2014. Understanding TiO₂ Photocatalysis: Mechanisms and Materials. *Chemical reviews*, **114**(19), pp. 9919-9986.

SCHOONEN, M.A.A., XU, Y. and STRONGIN, D.R., 1998. An introduction to geocatalysis. *Journal of Geochemical Exploration*, **62**(1-3), pp. 201.

SCHRETTLE, F., KANT, C., LUNKENHEIMER, P., MAYR, F., DEISENHOFER, J. and LOIDL, A., 2012. Wüstite: electric, thermodynamic and optical properties of FeO. *The European Physical Journal B*, **85**(5),.

SINGH, B.P., NAYAK, S., SAMAL, S., BHATTACHARJEE, S. and BESRA, L., 2012. The role of poly(methacrylic acid) conformation on dispersion behavior of nano TiO₂ powder. *Applied Surface Science*, **258**(8), pp. 3524.

SREETHAWONG, T., SUZUKI, Y. and YOSHIKAWA, S., 2005. Photocatalytic evolution of hydrogen over mesoporous supported NiO photocatalyst prepared by single-step sol-gel process with surfactant template. *International Journal of Hydrogen Energy*, **30**(10), pp. 1053-1062.

TAN, P., HU, H. and ZHANG, L., 2011. Effects of mechanical activation and oxidation-reduction on hydrochloric acid leaching of Panxi ilmenite concentration. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, **21**(6), pp. 1414-1421.

TATHAVADKAR, V., KARI, C. and RAO, S.M., 2006. Oxidation of Indian Ilmenite: Thermodynamics and Kinetics Considerations. *Proceedings of the International Seminar on Mineral Processing Technology and Indo-Korean Workshop on Resource Recycling (MPT-2006)*, , pp. 553-558.

TIAN, Y. and ZHAO, C.Y., 2013. A review of solar collectors and thermal energy storage in solar thermal applications. *Applied Energy*, **104**(0), pp. 538.

TOMKIEWICZ, M. and FAY, H., 1979. Photoelectrolysis of water with semiconductors. *Applied physics*, **18**(1), pp. 1-28.

TSANG, S.C., CLARIDGE, J.B. and GREEN, M.L.H., 1995. Recent advances in the conversion of methane to synthesis gas. *Catalysis Today*, **23**(1), pp. 3-15.

VALDES, A., BRILLET, J., GRATZEL, M., GUDMUNDSDOTTIR, H., HANSEN, H.A., JONSSON, H., KLUPFEL, P., KROES, G., LE FORMAL, F., MAN, I.C., MARTINS, R.S., NORSKOV, J.K., ROSSMEISL, J., SIVULA, K., VOJVODIC, A. and ZACH, M., 2012. Solar hydrogen production with semiconductor metal oxides: new directions in experiment and theory. *Phys.Chem.Chem.Phys.*, **14**(1), pp. 49-70.

WANG, J., MA, T., ZHANG, Z., ZHANG, X., JIANG, Y., SUN, W., LI, R. and ZHANG, P., 2007. Investigation on the transition crystal of ordinary rutile TiO₂ powder by microwave irradiation in hydrogen peroxide solution and its sonocatalytic activity. *Ultrasonics sonochemistry*, **14**(5), pp. 575.

WU, N. and LEE, M., 2004. Enhanced TiO₂ photocatalysis by Cu in hydrogen production from aqueous methanol solution. *International Journal of Hydrogen Energy*, **29**(15), pp. 1601.

XU, X., JI, F., FAN, Z. and HE, L., 2011. Degradation of Glyphosate in Soil Photocatalyzed by Fe(3)O(4)/SiO(2)/TiO(2) under Solar Light. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, **8**(4), pp. 1258-1270.

YI, H., PENG, T., KE, D., KE, D., ZAN, L. and YAN, C., 2008. Photocatalytic H₂ production from methanol aqueous solution over titania nanoparticles with mesostructures. *International Journal of Hydrogen Energy*, **33**(2), pp. 672-678.

ZHANG, L., ZHENG, H. and WU, Y., 2003. Experimental study on a horizontal tube falling film evaporation and closed circulation solar desalination system. *Renewable Energy*, **28**(8), pp. 1187.

ZHANG, M., ZHOU, D. and ZHOU, P., 2014. A real option model for renewable energy policy evaluation with application to solar \PV\ power generation in China. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **40**(0), pp. 944.

ZIAPOUR, B.M., PALIDEH, V. and MOHAMMADNIA, A., 2014. Study of an improved integrated collector-storage solar water heater combined with the photovoltaic cells. *Energy Conversion and Management*, **86**(0), pp. 587.

