



**Caracterización
de arenas ilmeníticas de origen
colombiano con potencial aplicación en procesos
de remediación ambiental en Cr⁺⁶.**

Juan Camilo Clavijo Alarcón

Facultad de Ingeniería

Ingeniería mecánica

Universidad Ecci

Bogotá D.C

2023

Caracterización y reducción de tamaño de partícula de arenas ilmeníticas de origen colombiano con potencial aplicación en procesos de remediación ambiental en Cr⁺⁶.

Juan Camilo Clavijo Alarcón

Opción de grado como Ingeniero mecánico

Tesis de grado

DIRECTOR: PhD. D LUIS CARLOS ARDILA TELLEZ

CO-DIRECTOR: PhD. D NYDIA MARGARITA HABRÁN ESTEBAN

UNIVERSIDAD ECCI

FACULTAD INGENIERÍA

PROGRAMA INGENIERÍA MECÁNICA

BOGOTA, D.C.

2023

LISTA DE FIGURAS.....	6
ABREVIATURAS (TODAS LAS TÉCNICAS)	8
1 FORMULACIÓN DEL PROBLEMA	11
1.1 Descripción del problema	11
2 Objetivos de la investigación:	12
2.1 OBJETIVO GENERAL:	12
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	12
3 Justificación de la investigación:.....	13
3.1 JUSTIFICACIÓN.....	13
3.2 DELIMITACIÓN	16
4 Marco Teórico	18
4.1 Ilmenita.....	18
4.2 Historia de la Ilmenita	19
4.3 Aplicaciones de la Ilmenita	20
4.4 Mecanismos de Adsorción	21
4.4.1 Fisorción	22
4.4.2 Quimisorción	25
4.5 Ilmenita como adsorbente.....	29
4.5.1 Antecedentes de DRX(Difracción por rayos x) en arenas ilmeníticas	29
4.5.2 Antecedentes de FRX(Fluorescencia por rayos x) en arenas ilmeníticas	31
4.5.3 Antecedentes de MEB(Microscopia electrónica de barrido) en arenas ilmeníticas.....	33
4.5.4 Antecedentes de morfología	35
4.6 Principales ventajas de la ilmenita	42
• Mono Dispersión en la ilmenita	42
5 TIPO DE INVESTIGACIÓN.....	46

6	DISEÑO METODOLÓGICO	46
6.1	FUENTES PARA LA OBTENCIÓN DE INFORMACIÓN	47
6.2	FUENTES PRIMARIAS	47
6.3	Hipótesis.....	47
6.4	MATERIALES.....	48
6.5	Técnicas de caracterización	48
6.5.1	DRX(Difracción por rayos x).....	48
6.1	Cálculos de longitud onda en difracción por rayos X.....	52
6.3.2	FRX(Fluorescencia por rayos x).....	54
6.5.2	MOLIENDA Y DETERMINACION DE TAMAÑO DE PARTÍCULA ..	56
6.5.3	Absorción atómica	58
6.6	Procedimiento Metodológico.....	63
6.7	Preparación de soluciones.....	66
7	RESULTADOS.....	72
7.1	TRATAMIENTO DE MOLIENDA.....	72
7.2	Caracterización Microestructural y química	74
7.2.1	DRX(Difracción por rayos x).....	75
7.2.2	FRX(Fluorescencia por rayos x).....	77
7.2.3	MEB (Microscopía electrónica de barrido)	80
7.3	Absorción atómica	84
7.3.1	Cálculos adsorción atómica:.....	85
8	CONCLUSIONES.....	87
	Recomendaciones	87
8.1	Anexos:.....	89
9	REFERENCIAS.....	94

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Cálculos de tamaño y longitud de partícula cristalina ilmenita para DRX.	53
Tabla 2. Código y peso de muestras de arena de ilmenita(fuente propia).....	72
Tabla 3. Composición química en porcentajes(fuente UFRJ equipo para FRX tipo Rigaku NEX)	78
Tabla 4. Mosaico muestras MEB.....	81

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Potencial Hídrico de Colombia. (Como et al., 2008)	14
Figura 2. Adsorción a un estado precursor sobre sitios vacíos (intrínsecos) o llenos (extrínsecos). Adaptado de (Y. Chen et al., 1999).....	21
Figura 3. Diferencias entre absorción y adsorción. (Fuerzas-de-van-Der-Waals-150126050148-Conversion-Gate01-Thumbnail-4, 2017).	22
Figura 4. Enlaces de Van der Waals e imagen de J.D Van Der Waals. (Https://es.slideácido share.net/areaciencias?utm_campaign=profiletracking&utm_medium=ssssite&utm_source=ssslideview, 2015).	24
Figura 5. Quimisorción. (-Quimisorcion-Diagrama-de-Energia-Frente-a-Distancia-y-Comparacion-Con-La, n.d.).....	26
Figura 6. Muestra de arena natural, molida p180 y 180. (Lagos et al., 2020)	34
Figura 7. Microscopia electrónica de barrido extraída de la playa “El ostional” está imagen nos muestra (a) la morfología y tamaño, (b) los embebidos secundarios y (c) las 3 diferentes fases encontradas en el mineral de las arenas minerales negras. 36	
Figura 8. Microscopia electrónica de transmisión micrografía de nano partículas magnéticas. imagen (a) 154KX, (b) 410KX, (c) 1020KX y (D) 4100 KX. (Rajput et al., 2016).....	37
Figura 9. Microscopia electrónica de barrido a través de nanopartículas magnéticas (MEB) a (a) 10.25KX y 4 micrones, (b) 103.17KX a 200 nanómetros. (Rajput et al., 2016)	38
Figura 10. Microscopia electrónica de barrido Magnetita. (Rajput et al., 2016)	38
Figura 11. MEB (Microscopia electrónica de barrido) a 100 micrones de Magnetita. (Rajput et al., 2016).....	39
Figura 12. MEB (Microscopia electrónica de barrido) para Cromo iónico. (Rajput et al., 2016)	40
Figura 13. MEB (Microscopia electrónica de barrido) a 100 micrones de Magnetita. (Rajput et al., 2016).....	40
Figura 14. MEB (Microscopia electrónica de barrido) para carga de partículas de Magnetita con plomo iónico. (Rajput et al., 2016).....	41
Figura 15. MEB (Microscopia electrónica de barrido) a 100 micrones de Magnetita. (Rajput et al., 2016).....	42
Figura 16. Ilmenita Natural en estado puro. ((Phoohinkong et al., 2018)).....	43
Figura 17. Monodispersión de la ilmenita mostrada a través de MEB. (H. Liu et al., 2020).....	44
Figura 18. Esquema de la ilmenita trabajando en un área superficial específica. (H. Liu et al., 2020)	46
Figura 19. Imagen Explicativa Ley de Bragg (Elton & Jackson, 1966).....	50
Figura 20. Bruker advance D8 Endeavor. (Lagos et al., 2020). Equipo ubicado en el	

laboratorio de la universidad Federal de Rio de Janeiro(UFRJ).	53
Figura 21. Equipo Rigaku NEX. Equipo ubicado en el laboratorio de la universidad Federal de Rio de Janeiro(UFRJ).	55
Figura 22. Molino de bolas planetario marca Fritsch ubicado en el laboratorio en la sala de Vicerrectoría de investigación en las instalaciones de la universidad ECCI(U.ECCI).	57
Figura 23. Bolas de WC (Carburo de wolframio) ubicado en el laboratorio en la sala de Vicerrectoría de investigación en las instalaciones de la universidad ECCI(U.ECCI).	58
Figura 24. Agilent Technologies 240 AA (Atomic Absorption spectometer).(Fuente propia equipo ubicado en vicerrectoría de investigación U.ECCI)	62
Figura 25. Equipo de microscopia electrónica de barrido y espectroscopia de Marca.MEB-EDS: tensión de aceleración de 15 o 20 kV(Fuente propia UFRJ).	63
Figura 26. pH metro marca Hanna utilizado para medir y reajustar el pH de las muestras de Ilmenita de origen colombiano tomadas del yacimiento de Barbacoas Nariño. (Fotos tomadas en el laboratorio de la universidad ECCI 6 piso fuente propia).....	67
Figura 27. Medición del pH.(pH metro hanna ubicado en la universidad ECCI)....	68
Figura 28. Esquema de metodología de laboratorio realizado para la adsorción y determinación de la capacidad de remoción del pH en la ilmenita.	71
Figura 29. Distribución de tamaño de partícula para ilmenita pura, en acero y con Carburo de Wolframio WC. (Fuente propia UFRJ)	74
Figura 30. Difractograma arena de Ilmenita pura.(Fuente propia UFRJ)	76
Figura 31. Estructura Cristalina de tipo Romboédrica de la ilmenita.(Lagos et al., 2020).....	79
Figura 32.EDS MEB 10-12 Kev(fuente Rigaku NEX UFRJ)	82
Figura 33. Gráfica análisis de adsorción atómica. Fuente propia elaboradas en Origin lab pro-2023.	85
Figura 34.Coordenadas geográficas de la extracción de la Arena.(fuente propia e imagen tomada de Google maps).	90
Figura 35. Coordenadas geográficas de la extracción de la Arena en el punto 1 .(fuente propia e imagen tomada de Google maps).....	91
Figura 36. Coordenadas geográficas de la extracción de la Arena en el punto 2 .(fuente propia e imagen tomada de Google maps).....	92
Figura 37. Coordenadas geográficas de la extracción de la Arena en el punto 3 .(fuente propia e imagen tomada de Google maps).....	93
Figura 38.Coordenadas geográficas de la extracción de la Arena en el punto 4 .(fuente propia e imagen tomada de Google maps).....	94

Tabla de Ecuaciones

Ecuación 1. Ecuación de schrödinger.(Bruch, 1983)	23
Ecuación 2. Longitud de Onda.(fuente propia)	50
Ecuación 3. Cálculo de variación ángulo 2 Theta(fuente propia)	50

ABREVIATURAS (TODAS LAS TÉCNICAS)

DRX: Difracción por rayos x FRX: Fluorescencia por rayos x

MEB: Microscopia electrónica de Barrido

EDS: Espectroscopia de Energía dispersiva.

DLS: Distribución de tamaño de partícula

PL:fotoluminiscencia (PL).

(UV-VIS): espectroscopía de reflectancia difusa

(XPS): espectroscopia de fotoelectrones de rayos X

Nota de Aceptación

Presidente del Jurado

Jurado

Jurado

Bogotá D.C , marzo 28 de
2023.

AGRADECIMIENTOS,

Dedicamos esta Tesis de proyecto de Grado a la Universidad ECCI, a la UPTC junto con Natasha Sugishiro de la UFRJ , a mis directores de Proyecto de Grado por todo el conocimiento aportado y hacer de mí el futuro Ingeniero mecánico que espera dejar un gran legado para la humanidad no solo como ingeniero sino como persona.

1 FORMULACIÓN DEL PROBLEMA

1.1 *Descripción del problema*

El uso irracional de los recursos hídricos se ha visto gran parte afectado debido a la actividad humana en diferentes campos como lo son la industria metalúrgica, minera, química, curtiembre, farmacéutica, la agricultura, industria de alimentos, entre muchas otras, generando una preocupación mundial debido al deterioro de la calidad de este recurso natural por el incremento en el uso de metales pesados presentes en las aguas residuales como puede ser el Cr^{+6} , entre otros metales como el Pb^{+2} .

En este contexto, en el presente documento se plantea la pregunta de investigación:

¿Cómo actúan las arenas ilmeníticas de origen colombiano en la variación del pH y su capacidad de remoción por adsorción del metal pesado Cr^{+6} ?

2 Objetivos de la investigación:

2.1 OBJETIVO GENERAL:

Estudiar las arenas ilmeníticas de origen colombiano a través de su caracterización microestructural y elemental, y su evaluación en la adsorción de Cr⁺⁶.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar la microestructura, la composición química y la morfología de las arenas ilmeníticas de origen colombiano.
- Determinar el efecto del pH en la capacidad de remoción de Cr⁺⁶ de arena ilmenita

3 Justificación de la investigación:

3.1 JUSTIFICACIÓN

Colombia posee un potencial hídrico tres veces mayor que el promedio suramericano y seis veces mayor que la oferta hídrica específica promedio mundial; pero ha empezado a tener problemas de disponibilidad de agua en muchas de las regiones, especialmente en las más pobladas, debido a la contaminación, deforestación, la erosión, la pérdida de la capacidad de retención de aguas como en la región de la amazonia colombiana y la regulación de los recursos en los suelos de laderas y piedemonte hacia los llanos orientales, que han afectado la biodiversidad en los ecosistemas como por ejemplo los bosques y páramos, repercutiendo en un proceso lento de desestabilización hídrica en las grandes cuencas, tales como las de los ríos Magdalena y Cauca como o se puede observar en la Figura 1.

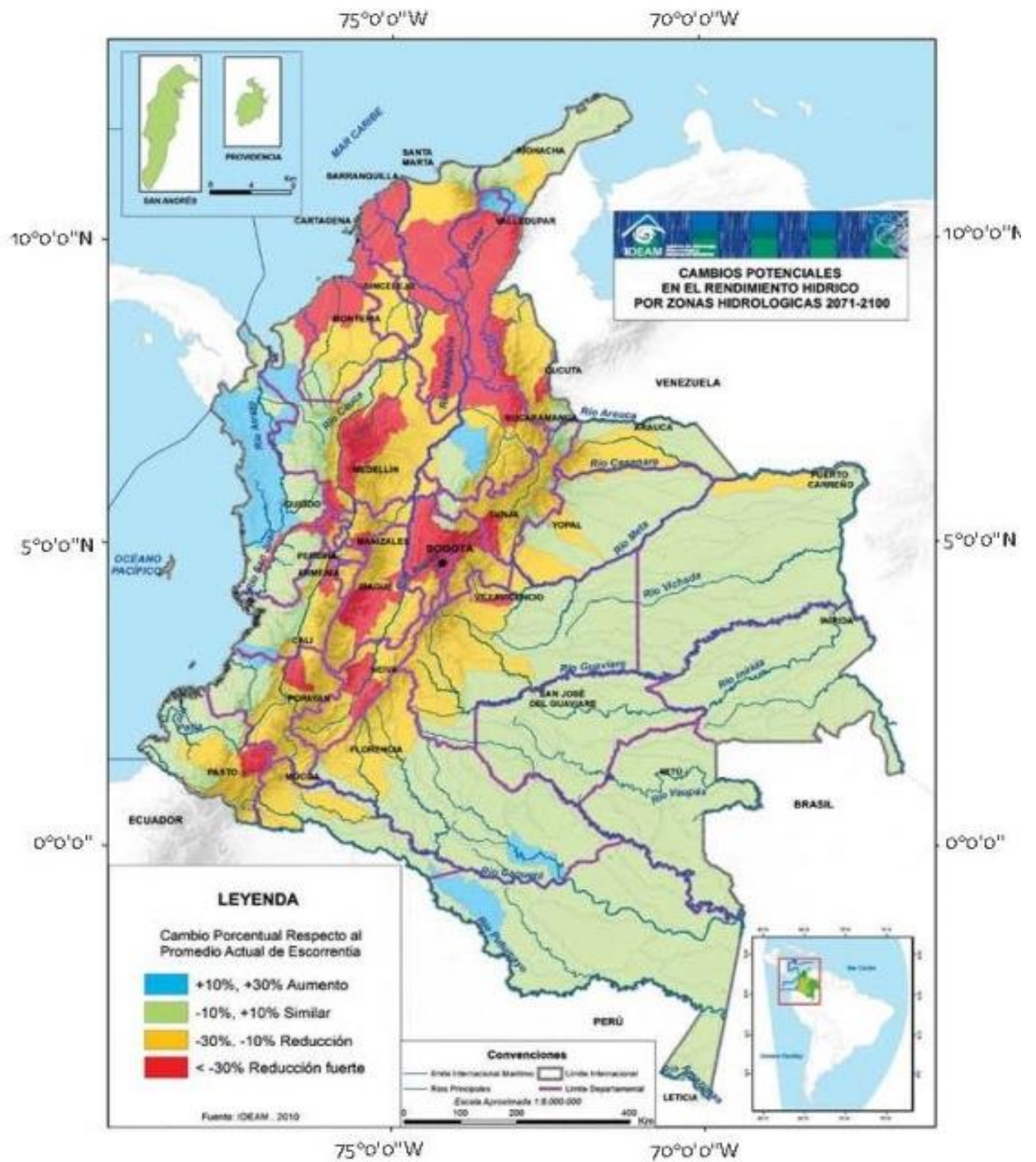


Figura 1. Potencial Hídrico de Colombia. (Como et al., 2008)

Actualmente el porcentaje de contaminación en Colombia es del 25% por acción humana; según un estudio realizado en el año 2010 por el instituto de Hidrología, minería y desarrollo ambiental (IDEAM). Cabe resaltar que el agua es un recurso fundamental para la vida, todos los seres humanos están compuestos morfológicamente en 70% compuestos en agua y un 30% músculo, tejidos y huesos (IDEAM, 2010) ;(Marín, 2003).(Samboni et al., 1969).

Los antecedentes encontrados en la revisión de la literatura realizada muestran que altos contenidos de Cr^{+6} ; son cáncer de pulmón, malformaciones del feto en mujeres embarazadas, en las poblaciones aledañas que se abastecen de agua contaminada usan este recurso hídrico fundamental para la vida.

Este proyecto busca la descontaminación de efluentes con Cr^{+6} con mineral de ilmenita de origen colombiano.(Hernández et al., 2022)

El mineral de ilmenita es de origen natural, se ha encontrado grandes depósitos de este mineral en diversas partes del mundo, en países como por ejemplo Australia, Noruega, India, Brasil, Ecuador. En el caso de Colombia, se ha encontrado en las costas del pacífico (Ismainar, 2015; (Hernández et al., 2022)).

Debido a su abundancia, se han identificado diversas aplicaciones en diferentes procesos. Uno que ha supuesto un gran potencial, es como material adsorbente, siendo un material de gran rendimiento y alta eficiencia en la capacidad de remoción de metales pesados. Es por esto, que se ha propuesto como un material que puede ser empleado para combatir la contaminación de los recursos (Hernández et al., 2022).

En el caso colombiano, sus fuentes hídricas presentan un problema importante debido a la baja calidad del agua, en muchos casos debido a la presencia de gran cantidad de metales pesados vertidos a los ríos. Algunos de los metales pesados que generan mayor contaminación a los ríos son el Cromo ,el Plomo por mencionar algunos. Ante esta situación inminente de contaminación, a lo largo de los años seha optado buscar diversas alternativas para solucionar este problema; entre ellas una de las más respresentativas es la adsorción por remoción de metales pesados. (Hernández et al., 2022)

Uno de los principales generadores de estos metales pesados en Colombia, es la industria manufacturera de cueros (curtiembres); la cual genera graves problemas en la salud de las poblaciones aledañas a los ríos contaminados (Guhl, 2006).(Samboni et al., 1969).

3.2 DELIMITACIÓN

Para su respectivo estudio estas arenas ilmeníticas de origen colombiano, serán analizadas mediante la caracterización microestructural por MEB y elemental a través de DRX, su composición química cuantitativa a través del FRX; así como determinar la capacidad de remoción del Cr^{+6} variando el pH de las soluciones preparadas a nivel de laboratorio. Uno de los principales yacimientos ; se encuentra en el Río Telpi ubicado en el municipio de Barbacoas en el departamento de Nariño.

4 Marco Teórico

4.1 Ilmenita

La ilmenita es un mineral abundante encontrado en la naturaleza; su composición está conformada principalmente por óxidos de hierro y titanio en distintas proporciones, dependiendo de su origen, forma compuestos estables ;así mismo su fórmula empírica es $FeTiO_3$, que se puede hallar a través de Análisis elemental, a partir de los pesos atómicos del hierro(55.8),titanio(47,9) y oxígeno(16).(Lagos et al., 2020)

La ilmenita se caracteriza por tener una estructura cristalina hexagonal derivada de la hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), con dos elementos de hierro y titanio (Fe y Ti) con una formación similar, alternada en pares en la forma de iones de titanio iónico Ti^{+4} y hierro iónico Fe^{2+} en capas alternadas y entre las galerías átomos de oxígenos, con coordinación octaédricas formando así una estructura más compleja.

Debido a su estructura química y a la abundancia en la corteza terrestre de la ilmenita, puede ser estudiada como material adsorbente. (Lagos et al., 2020).

4.2 Historia de la Ilmenita

En 1791, William Gregor, un químico aficionado de Cornwall usó un imán para extraer el mineral que ahora se conoce como Ilmenita de un río local ubicado en Cornwall, Inglaterra en el valle de Menaccan. Posteriormente extrajo el hierro y lo molió obteniendo polvo negro con ácido clorhídrico(HCl), obteniendo como resultado residuos de óxido de titanio impuro(Ratner, 2013)

Después de 1932, un proceso desarrollado por William Kroll permitió la extracción comercial de titanio a partir de minerales naturales(Ratner, 2013) .

Para el año 1940, ya se habían logrado resultados satisfactorios de fabricación con Titanio (Ti). Al final de la Segunda Guerra Mundial, la metalurgia aplicada al titanio junto con sus tratamientos y aleaciones mezcladas ayudaron a formar otros compuestos, este mineral se fue abriendo paso en la industria en diversos tipos de aplicaciones que van desde aplicaciones militares (aviones, cohetes, misiles y chalecos antibalas) hasta usos con fines químicos (Adsorción), farmacéuticos (pasta dental e implantes bucales con aleaciones y recubrimientos) e industriales en época de postguerra. (Ratner, 2013)

El mayor avance en el uso de titanio para implantes de tejido óseo fue el descubrimiento de Brånemark de la osteointegración, utilizado en implantes dentales (Ratner, 2013)

Los antecedentes presentados; respecto al uso de la ilmenita como material y sus diversas aplicaciones; fueron realizadas por diversos autores como se muestra a continuación.

4.3 Aplicaciones de la Ilmenita

Los procesos fotocatalíticos son técnicas eficientes para la mineralización de contaminantes orgánicos en efluentes acuosos.(De Araujo Scharnberg et al., 2020)En el área de fotocatalisis, las investigaciones se han enfocado en desarrollar y potencializar las aplicaciones de las arenas negras como en la degradación de colorantes o gases de tipo (óxidos nítricos) NO_x (Z. J. Chen et al., 2011).En otras investigaciones se direccionan a la síntesis y obtención de precursores nanoestructurados de óxidos de hierro, titanio, nitrógeno y azufre (Fe-Ti-N-S). Dichomaterial cuando sintetizado de forma nanométrica se presenta como un material prometedor multifuncional (Lagos et al., 2021)

Dentro de las aplicaciones industriales de dicho material se han centrado principalmente en la producción de dióxido de titanio y recuperación de hierro (Fe) y Titanio (Ti) (Lagos et al., 2021)

Por último, en cuanto a la remoción de metales pesados la ilmenita que es un mineral natural, a través de la adsorción actúa como un mecanismo eficiente para

purificar el agua. Este último se da cuando el adsorbente del material contaminante se acumula en la superficie del sólido que actúa como adsorbente formando una capa fina molecular o atómica que remueve de la solución los metales pesados en solución o adsorbatos (Fu & Wang, 2011).

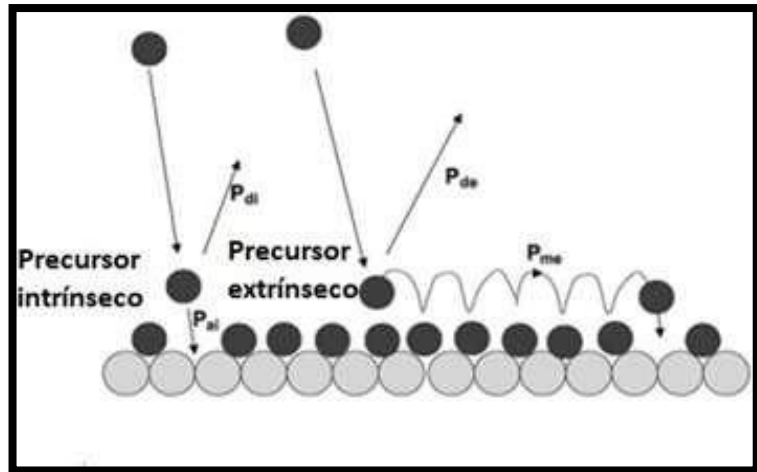


Figura 2. Adsorción a un estado precursor sobre sitios vacíos (intrínsecos) o llenos (extrínsecos). Adaptado de (Y. Chen et al., 1999)

El estado intrínseco absorbe (P_{ai}), desorbe (P_{di}) o difunde. El estado extrínseco desorbe (p_{de}) o difunde (P_{me}) a otro sitio antes de absorberse en un sitio vacío. Reimpreso con permiso de Iop Publishing (2010).

4.4 Mecanismos de Adsorción

Dentro de los principales mecanismos de adsorción encargada de la acumulación de una sustancia o un mineral en una interfase entre una superficie sólida en este caso el adsorbente que es la arena ilmenita de origen colombiana y una solución o

adsorbato de contacto que es el adsorbato el agua que se le realizó una remoción por adsorción; que más adelante en el diseño metodológico será estudiado en detalle a través del procedimiento realizado en el laboratorio. En la Figura 3, se explica las diferencias que abarcan los conceptos de absorción que es un mecanismo químico que se presenta dentro de un cuerpo en su capa superficial de forma que abarca de una capa a otra capa y adsorción que es la que solo es de manera superficial y no por capas.

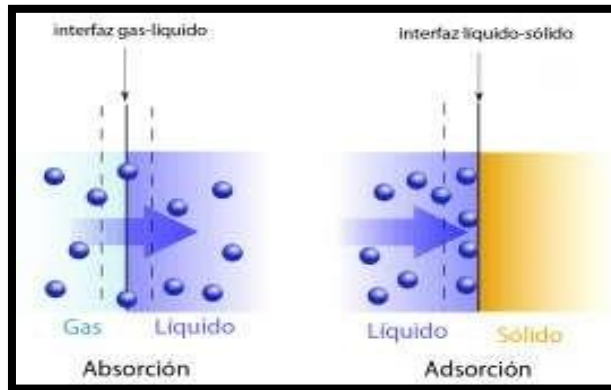


Figura 3. Diferencias entre absorción y adsorción. (Fuerzas-de-van-Der-Waals-150126050148-Conversion-Gate01-Thumbnail-4, 2017).

Existen dos tipos de adsorción, física (Fisisorción) y química (Quimisorción).

4.4.1 Fisisorción

Las interacciones discutidas en la teoría de la adsorción física, es un principio

tratado en la fisisorción; se define en el contexto de la aproximación de Born Oppenheimer como es el caso de las interacciones de los átomos de capa cerrada en tres dimensiones.

Ecuación 1. Ecuación de Schrödinger. (Bruch, 1983)

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v \right] \psi$$

i = número imaginario (no tienen unidades)

h = constante de Planck = 6.63×10^{-34} unidades en Jules

$\frac{\partial \psi}{\partial t}$ = *Derivada parcial de la función de onda respecto al tiempo.*

∇^2 = *Operador Laplaciano*

ψ = *letra Psi que representa la longitud de onda medida en Amstrongs.*

v = representa la energía potencial =

unidades en Jules o newton metro

En principio, las energías potenciales de interacción se obtendrán del estado fundamental solución de la ecuación de Schrödinger (onda y tamaño de partícula con respecto a los estados del electrón, para conocer su posición y velocidad inicial para un tiempo no establecido) apropiada para los movimientos electrónicos con respecto a la teoría de las interacciones de fisisorción en el campo de núcleos fijos.

El lenguaje convencional para las fuerzas intermoleculares entre átomos de capa

cerrada y para adsorción física se refiere a energías de dispersión y a las fuerzas de intercambio-superposición. Estos son los procesos dominantes en la teoría completa. (Bruch, 1983)

Para subsistemas bien separados y para subsistemas fuertemente superpuestos, respectivamente. Se dispone de resultados más detallados para estos dos casos límite que para las separaciones intermedias donde ocurre el mínimo del potencial del par. (Bruch, 1983) Para subsistemas bien separados, en ausencia de multipolo permanente momentos, la atracción de Van der Waals es la interacción de largo alcance dominante. (Bruch, 1983) Todo esto con el fin de establecer como se genera una respuesta cuando se realiza un proceso de fisorción por Adsorción del mineral de la ilmenita, como se ilustra en la Figura 4:

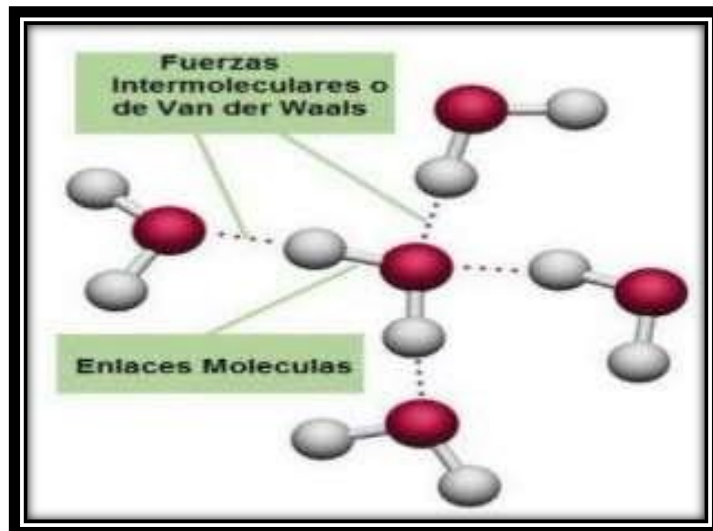


Figura 4. Enlaces de Van der Waals e imagen de J.D Van Der Waals. (https://es.slideácido share.net/areaciencias?utm_campaign=profiletracking&utm_medium=sss site&utm_source=ssslideview, 2015).

Los enlaces de Van der Waals son muy importantes; ya que permiten abarcar muchos conceptos de adsorción. Además como lo evidencia la imagen, son enlaces moleculares y a través de fuerzas intermoleculares en el Cromo y plomo iónico que permitirá hacer remoción por adsorción de estos metales pesados a través de interacciones dipolo-dipolo, es decir, entre moléculas polares y apolares junto con sus fuerzas intermoleculares fuertes.

4.4.2 Quimisorción

La Quimisorción es la unión de átomos o moléculas a una superficie sólida. La Quimisorción se refiere a enlaces 'de fuerza química' en oposición a la fisisorción, que se refiere a enlaces weaker que solo pueden estabilizarse en la superficie a bajas temperaturas generando enlaces aún más fuertes que los que se presentan en la fisisorción. (Norsko, 1990).

La descripción de estos fenómenos se basa en muchas subdisciplinas diferentes de la física y la química. Una descripción del enlace de Quimisorción, por ejemplo, requiere una comprensión detallada de la estructura electrónica de los átomos y las moléculas fuera de las superficies de tipo de tipo covalentes o iónicos. (Norsko, 1990)

Algunos factores pueden afectar la eficiencia del adsorbente en la remoción de metales pesados en medios acuosos, como, por ejemplo: la concentración inicial

del adsorbato, la temperatura, la dosificación del adsorbente, el pH, el tiempo de contacto y la velocidad de agitación. Generalmente las tasas de remoción de los metales pesados se ven favorecidas con el incremento de estas variables ya mencionadas (Burakov et al., 2018). En la Figura 5. Quimisorción. (-Quimisorcion-Diagrama-de-Energia-Frente-a- Distancia-y-Comparacion-Con-La, n.d.) se observan las variables de la energía producida como incide directamente en las capas de un cuerpo a través de la fisorción de forma muy superficial y la Quimisorción por enlaces de Van Der Waals donde se evidencia una potencial capacidad de remoción de metales pesados como el cromo a través de la adsorción a una distancia cercana.

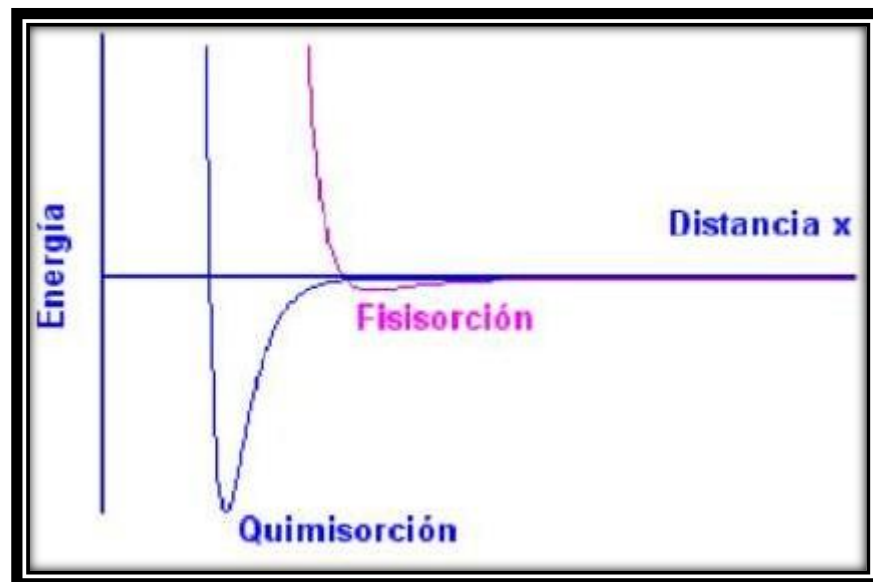


Figura 5. Quimisorción. (-Quimisorcion-Diagrama-de-Energia-Frente-a-Distancia-y-Comparacion-Con-La, n.d.)

Para determinar la composición en la caracterización se realiza a través de la campana de Gauss donde se revela que los picos más finos son estructuras nanométricas; hasta el orden de ser submicrométricas y los más gruesos son de gran tamaño, en este caso se aplican ondas de interferencia constructivas para su posterior análisis que más adelante serán explicados en la metodología gracias a la ley de Bragg y Hall Pench.

Los materiales empleados como adsorbentes deben tener una elevada capacidad de adsorción y afinidad con los contaminantes que serán removidos de los efluentes de aguas residuales. Los adsorbentes comúnmente empleados pueden ser de origen mineral, orgánico o biológico tales como: carbón activado, zeolita, arcillas minerales, subproductos industriales, residuos agrícolas, biomasa y material polimérico(Burakov et al., 2018).

Por otra parte, los materiales nanométricos o nano adsorbentes han ganado atención a nivel ambiental, debido a su tamaño de partícula pequeña, elevada área superficial e interacción entre el adsorbente y el adsorbato en la remoción por adsorción (Yean et al., 2005). Entre los adsorbentes nanométricos disponibles se destacan los óxidos metálicos incluyendo óxidos férricos, óxidos de magnesio, óxido de aluminio, óxido de titanio, óxido de manganeso y óxido de cerio (Hua et al., 2012). Estos materiales, exhiben propiedades tanto físicas, como químicas y biológicas que no son perceptibles y comparables con adsorbentes de tamaño

considerable, poseen propiedades tales como, la mono dispersión, la libertad de defectos superficiales y en especial sus propiedades ópticas (Yean et al., 2005).

Los adsorbentes de tamaño nanométrico tienen la capacidad de remover metales pesados como cromo, plomo, níquel, mercurio, arsénico y cadmio rápidamente en un amplio rango de concentración (1 a 1000 ppm)(Rajput et al., 2016). Dichos materiales pueden ser de origen natural o sintético, siendo los óxidos de hierro, óxido de manganeso, óxido de aluminio y óxido de titanio los más ampliamente estudiados para la remoción de metales pesados en agua (Hua et al., 2012).

Los óxidos de hierro son abundantes en la naturaleza y relativamente económicos, son medioambientalmente amigables. En general la ilmenita está compuesta por goethita (α -FeOOH), hematita (α -Fe₂O₃), maghemita (γ -Fe₂O₃), Magnetita (Fe₃O₄) y óxidos de hierro y titanio(Fe@FexOy)(Hua et al., 2012). Por otra parte, el dióxido de titanio presenta una alta estabilidad, elevada actividad fotocatalítica, no toxicidad, propiedades dieléctricas adecuadas y elevada área superficial específica que ofrecen capacidad de absorción para la remoción de metales pesados en solución (Mahdavi, Jalali, & Afkhami, 2013; Razzaz, Ghorban, Hosayni, Irani, & Aliabadi, 2016). Por otro lado, materiales a base de ilmenita, poseen en su composición óxidos de hierro y titanio en distintas proporciones, dependiendo de su origen. (Hua et al., 2012).

La determinación de la estructura geométrica de superficies con especies quimisorbidas se está convirtiendo en una enorme industria denominada cristalografía de superficie. Las capas adsorbidas de átomos o moléculas a menudo se ordenan en la superficie y pueden sufrir cambios de fase por transiciones. (Norsko, 1990)

El proceso de adsorción implica el acoplamiento del átomo o molécula adsorbente acoplado a todos los grados de libertad de la superficie. Durante el proceso se pueden excitar fonones o pares electrón-hueco, o se puede intercambiar carga entre la superficie y las especies adsorbentes. La presencia de átomos y moléculas y la superficie sólida generalmente aumenta la complejidad de estos. (Norsko, 1990)

4.5 Ilmenita como adsorbente

La ilmenita como adsorbente presenta gran capacidad en la remoción de metales pesado actuando como adsorbente la hacen efectiva en eliminación de metales pesados en el agua , diversos autores, han investigado este tema con el objetivo de establecer a través de las principales discusiones de resultados; cómo la ilmenita fue utilizada.

4.5.1 Antecedentes de DRX(Difracción por rayos x) en arenas ilmeníticas

Los autores Ecuatorianos Diana Marcela Cañas, Henri Gautier y Julio Andrés

Pedraza en su estudio acerca de las Capacidades foto-oxidativas y foto-reductoras de concentrados de arena negra ricos en ilmenita; utilizaron el naranja de metilo como molécula sonda; para tratar arenas negras ricas en ilmenita de un depósito aluvial de Barbacoas ubicado en el departamento de Nariño, obteniendo un fotocatalizador de bajo costo y alta disponibilidad.

Los concentrados minerales fueron obtenidos por concentración gravimétrica en una mesa Wilfley (ángulo de inclinación de la plataforma: 11–14°) seguido de un proceso de magnetismo seco o separación electromagnética húmeda. Posteriormente, el tamaño de partícula se redujo manualmente hasta malla 325. Se analizó la estructura cristalina mediante refinamiento Rietveld resultados mostrando que la pureza más alta alcanzada fue de un 93,46% para la ilmenita en estado puro ($FeTiO_3$). (Cañas-Martínez et al., 2019).

Los picos de difracción mostraron el patrón de Difracción típico por DRX de la arena negra de la que se desprende la presencia de ilmenita – $FeTiO_3$ (ilmenita pura) (PDF No. 75-1209), zirconio ($ZrSiO_4$) (PDF No. 80-1809) y Silicio (PDF No. 85-794). Fueron identificados los principales compuestos cristalinos, y la hematita (PDF No. (Dióxido de Titanio) 87710), además de fases secundarias. (Cañas-Martínez et al., 2019).

En el trabajo de (Lagos et al., 2021) se encontró (Ilmenita-Hematita) IH-SS precipitadas ricas en hematita, con líneas de difracción adicionales pertenecientes

a una fase secundaria. La baja intensidad de picos de difracción y aspecto amplio dificultaron su refinamiento por parte de los Método LeBail. Sin embargo, su composición química, rica en sodio, y previo conocimiento de las fases precipitadas durante el tratamiento hidrotérmico del mineral ilmenita arenas, sugirió que las líneas situadas especialmente en $2\theta=11.31^\circ$, 26.18° , 30.05° , $38,20^\circ$ y $47,62^\circ$ en el eje de 2θ en el patrón XRPD del polvo P-180 podría pertenecer a una estructura de trititanato de sodio (PDF: 00-031-1329) con algo de (Titanio) Ti intercambiado por (Hierro)Fe.(Lagos et al., 2021)

Un análisis adicional de las líneas de difracción ($12,34^\circ$, $18,35^\circ$, $30,04^\circ$, $36,74^\circ$ y $43,35^\circ$), que podrían estar asociados con una estructura de hexatitanato de sodio (PDF: 01-073-1398), que también es un compuesto dopado con (Hierro)Fe.

Estas líneas de difracción pueden ser atribuidas a nanocinturones, con una relación de masa (hierro/Titanio) Fe/Ti de 1,6 .(Lagos et al., 2021).

Nos aportó información acerca de la morfología en las estructuras cristalinas, junto con su composición elemental que se pueden encontrar en las arenas ilmeníticas.

4.5.2 Antecedentes de FRX(Fluorescencia por rayos x) en arenas ilmeníticas

En el artículo de (Rajput et al., 2016), magnetita magnética para la síntesis y remoción de Cromo iónico .(Rajput et al., 2016)

En este trabajo se hallaron los siguientes compuestos, BaO(óxido de bario en 0,01 %), CaO(óxido de Calcio en 0,04 %), Fe_2O_3 (hematita en 89,5 %), MnO (óxido de Manganese)(0,18%), Na₂O(Dióxido de sodio en 0,07 %), SiO₂(Dióxido de silicio en 1,12 %). SrO(óxido de zirconio en 0,01), (Dióxido de titanio)TiO₂ El análisis químico confirmo la presencia de hierro, Lagos y colaboradores encontraron , una buena aproximación a determinar la composición de la fase, de $FeTiO_3$ (ilmenita pura) y Fe_2O_3 (hematita) es muy cercano a lo reportado para BMS (Arenas Negras Minerales) ecuatoriano (0.6) $FeTiO_3$ (ilmenita pura)·(0.4) Fe_2O_3 (hematita), a partir de datos de fluorescencia de rayos X MEB cuantitativa . (Lagos et al., 2021)

1). El(hierro) Fe tiene alto contenido indica que la composición química del (Composición Sólida De Ilmenita- Hematita)IH-SS obtenido difiere significativamente de la de otras nanoestructuras preparadas con arenas a base de ilmenita.

Para el caso de las pruebas de fluorescencia de rayos x ,fue útil la información propuesta por (Lagos et al., 2020, 2021; Rajput et al., 2016),gracias a que nos permitió fijar la composición química, que se podría encontrar en las arenas ilmeníticas.

4.5.3 Antecedentes de MEB(Microscopia electrónica de barrido) en arenas ilmeníticas

Dentro de las principales investigaciones realizadas en la técnica de caracterización de MEB cabe resaltar en trabajo realizado por (Lagos et al., 2021) en las arenas minerales negras ecuatorianas fueron utilizadas como materia prima para la producción de nanoestructuras de óxido de titanio. (Lagos et al., 2021)

Las características a escala de las morfologías del producto se observaron mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) y análisis de microscopía electrónica de transmisión (TEM).(Lagos et al., 2021)

Después del tratamiento hidrotérmal alcalino, los productos preparados de ambos provienen de las rutas de acceso mostraron cambios significativos en su color; es decir, polvos rojizos y marrones se obtuvieron para las muestras P-180 y 180.

El cambio de color es una prueba indirecta de la purificación química de BMS(Arenas Negras Minerales) observado en la Figura 6:

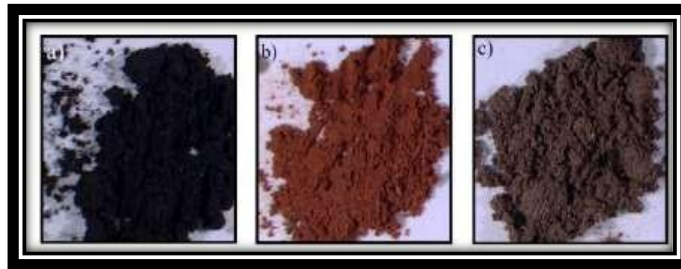


Figura 6. Muestra de arena natural, molida p180 y 180. (Lagos et al., 2020)

ya que la ilmenita pura es un conductor con una banda de aproximadamente 2,5 eV (electronvoltios), mientras que en el otro lado de la solución sólida de ilmenita-hematita, la hematita presenta unas bandas de 2,2 eV (electronvoltios). (Lagos et al., 2021) de acuerdo con los datos previamente reportados. Como era de esperar, después del proceso de molienda no hay productos químicos.

Se generaron estructuras corrugadas de trititanato de sodio gracias a unas bases de datos realizadas por difracción de rayos x (PDF: 00-031-1329), se pudo observar Titanio Ti intercambiado con Hierro Fe con diferentes composiciones de fase, desde la fase inicial de las hematitas hasta la fase final rica en ilmenita. Mientras que en las fases secundarias de los embebidos se encontró lepidocrita y titanio corrugado. Después, tramaron los volúmenes de celda unitaria de diferentes fases (Composición Sólida De Ilmenita-Hematita) IH-SS en función de la fracción molar de ilmenita (x_{ilm}). (Lagos et al., 2021)

Por lo tanto, este enfoque se consideró en el estudio actual para estimar la ilmenita. contenido dentro de (Composición Sólida De Ilmenita-Hematita) IH-SS en el BMS(Arenas Negras Minerales) molido y en los polvos sintetizados.

También es evidente que después de los tratamientos hidrotermales alcalinos (muestras P-180 y 180), los productos (Composición Sólida De Ilmenita-Hematita)IH-SS se volvieron más ricos en fracción molar de hematita que el precursor y, por lo tanto, más rico en contenido de Fe que el (Ilmenita-Hematita)IH-SS en las (Arenas Negras Minerales) molidas. (Lagos et al., 2021)

4.5.4 Antecedentes de morfología

Teniendo en cuenta los colores rojizo y marrón de los polvos obtenidos, se pueden utilizar en el campo de los pigmentos inorgánicos. Así mismo, para mejorar la resistencia a la corrosión de recubrimientos depositados sobre superficies metálicas, de Fe-Ti-NS (hierro, titanio sodio y plomo) podría emplearse y como relleno, de nanopartículas de hierro o de óxido de titanio. (Lagos et al., 2021)

La Figura 7. Microscopia electrónica de barrido extraída de la playa “El ostional” está imagen nos muestra(a)la morfología y tamaño,(b)los embebidos secundarios y (c) las 3 diferentes fases encontradas en el mineral de las arenas minerales negras.muestra imágenes RDE-MEB(Retrodispersión de electrones-microscopia electrónica de barrido de la muestra S1. El tamaño de partícula está entre 50 y 200 μm . (a). La morfología irregular parece deberse

a la meteorización, que a veces provocó la extracción de las partículas secundarias incrustadas (b).

Además, la señal de BSE distinguió tres fases minerales que se pueden ver en (c). Por el lado de (Rajput et al., 2016), la incorporación del Fe-Ti-NS(hierro, titanio sodio y plomo) en un polímero mejora las propiedades mecánicas y térmicas de la matriz del material compuesto, como una alternativa a las nanoestructuras basadas en carbono.(Lagos et al., 2021)

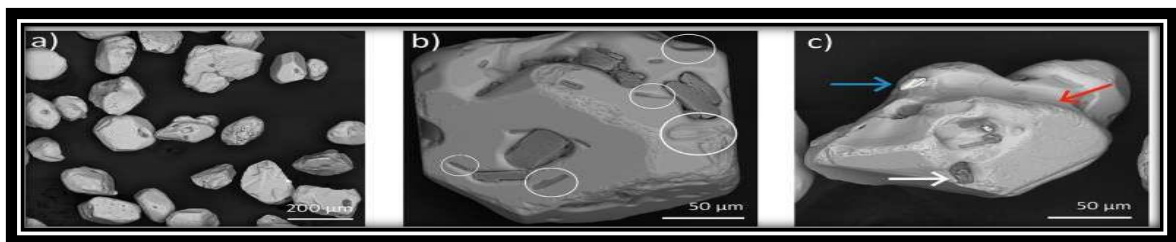


Figura 7. Microscopía electrónica de barrido extraída de la playa “El ostional” está imagen nos muestra(a) la morfología y tamaño, (b) los embebidos secundarios y (c) las 3 diferentes fases encontradas en el mineral de las arenas minerales negras.

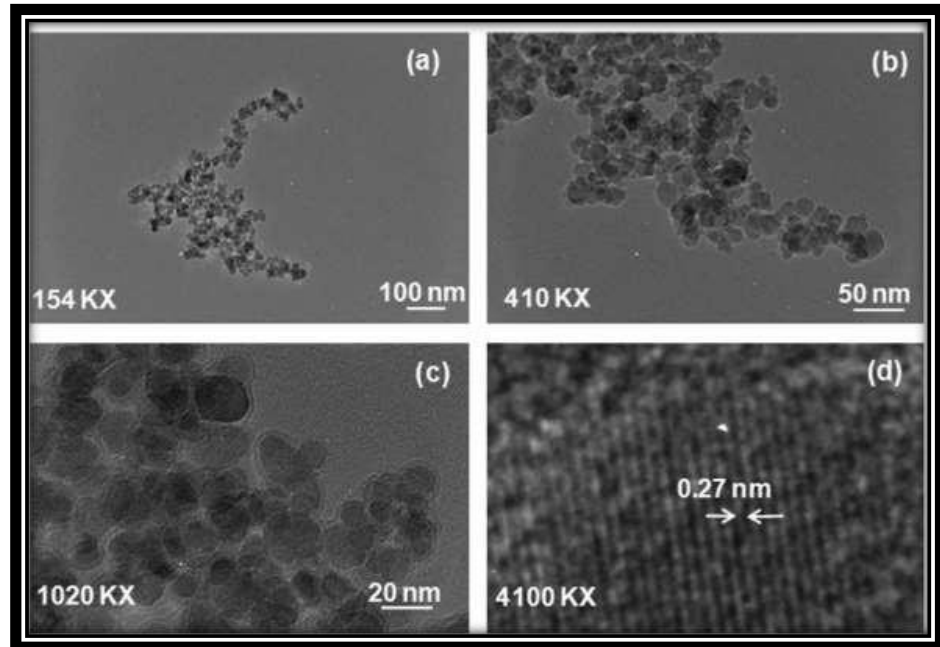


Figura 8. Microscopía electrónica de transmisión micrografía de nano partículas magnéticas. imagen (a)154 KX,(b)410KX,(c)1020KX y (D)4100 KX.(Rajput et al., 2016)

La Figura 9, muestra imágenes de HR-TEM(Microscopía electrónica de alta resolución) de nuestras nanopartículas Fe_3O_4 (d) mostraron la aglomeración de estas nanopartículas magnéticas. Esta agregación se atribuyó tanto a los dipolos magnéticos como a las fuerzas de Van der Waals ,los agregados son más pequeños que unas pocas micras.(Rajput et al., 2016)

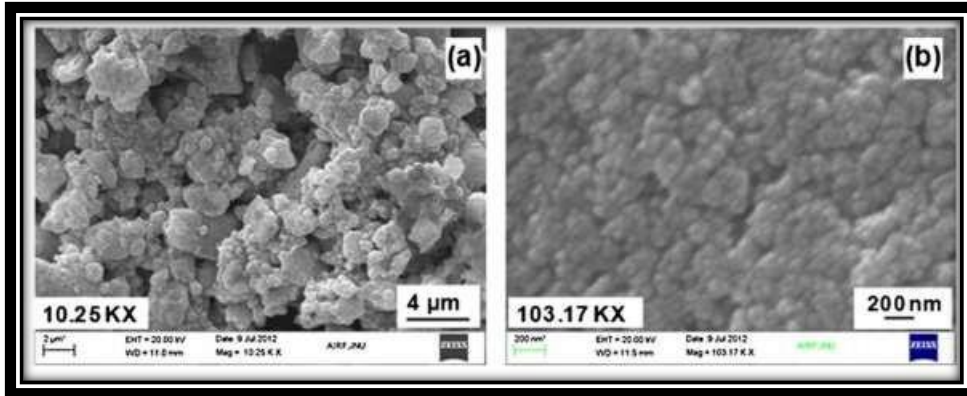


Figura 9. Microscopia electrónica de barrido a través de nanopartículas magnéticas (MEB) a (a) 10.25 KX y 4 micrones, (b) 103.17 KX a 200 nanómetros. (Rajput et al., 2016)

En la Figura 10 se puede observar picos de alta intensidad de los elementos carbono, hierro y oxígeno.

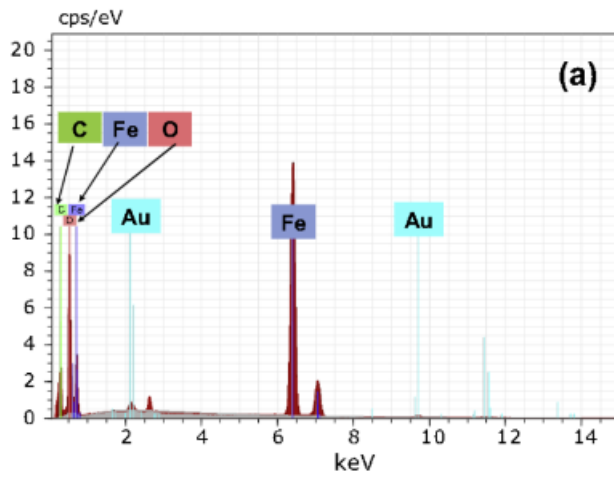


Figura 10. Microscopia electrónica de barrido Magnetita. (Rajput et al., 2016)

En la Figura 11 ,se puede se puede observar cómo se ve una microscopia electrónica de barrido a 100 micrones con una mayor presencia de partículas de Oxígeno y hierro.

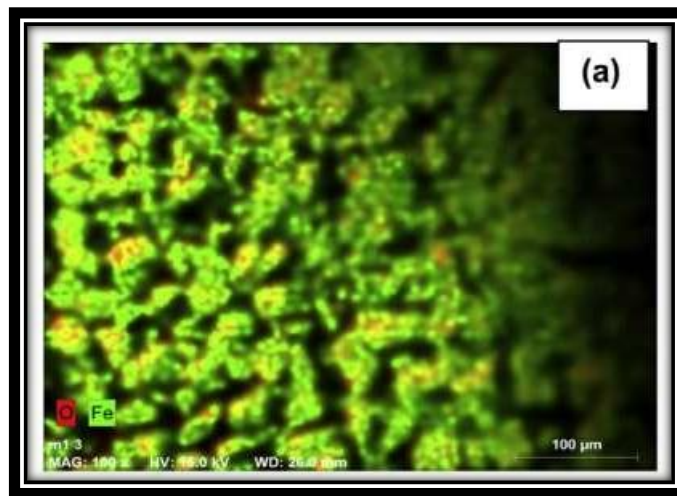


Figura 11. MEB(Microscopia electrónica de barrido) a 100 micrones de Magnetita.(Rajput et al., 2016)

En la Figura 12 se puede observar picos de alta intensidad de los elementos carbono, cromo y oxígeno.

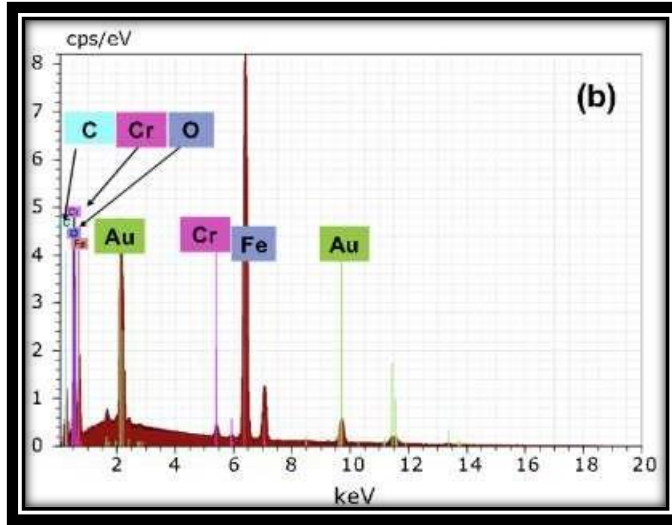


Figura 12. MEB(Microscopía electrónica de barrido) para Cromo iónico.(Rajput et al., 2016)

En la Figura 13 se puede observar picos de alta intensidad de los elementos de Hierro, cromo y oxígeno.

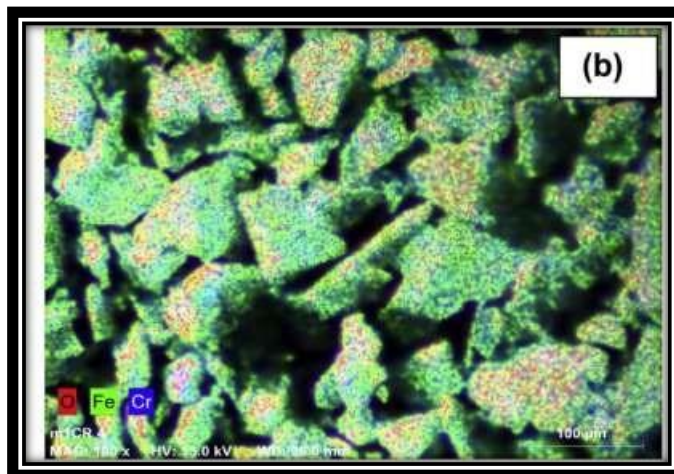


Figura 13. MEB(Microscopía electrónica de barrido) a 100 micrones de Magnetita.(Rajput et al., 2016)

En esta imagen se puede observar cómo se ve una microscopia electrónica de barrido a 100 micrones con una mayor presencia de partículas de Oxígeno ,hierro y Cromo en color azul.(Rajput et al., 2016)

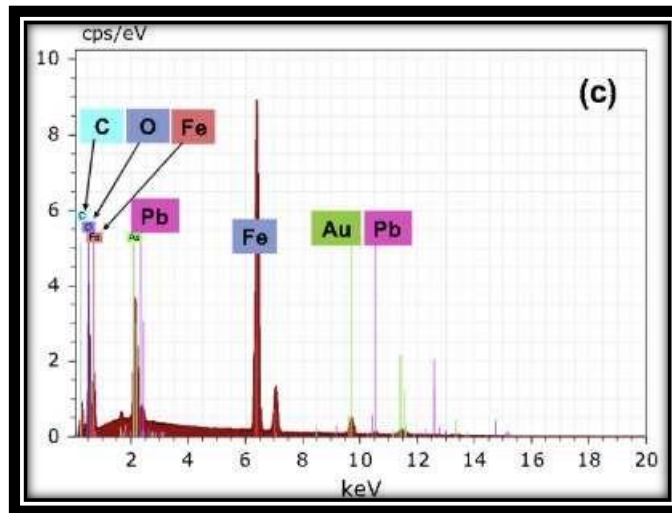


Figura 14. MEB(Microscopia electrónica de barrido) para carga de partículas de Magnetita con plomo iónico.(Rajput et al., 2016)

En la Figura15 se puede observar cómo se ve una microscopia electrónica de barrido a 100 micrones con una mayor presencia de partículas de Plomo, Hierro y Oxígeno en color rojo ;también se analizó mediante espectrometría de emisión de plasma acoplado inductivamente (ICP-AFS).

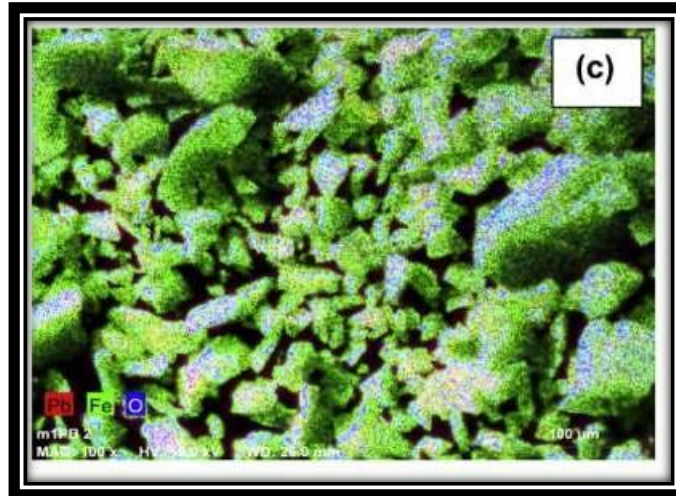


Figura 15. MEB(Micr scop a el ctronica de barrido) a 100 micrones de Magnetita.(Rajput et al., 2016)

Para el caso de MEB fue útil la información propuesta por (Lagos et al., 2020, 2021; Rajput et al., 2016), gracias a que nos aportó que microestructuras y en su composición química semicuantitativa que se debe encontrar en las arenas ilmeniticas.

4.6 Principales ventajas de la ilmenita

Dentro de las principales ventajas que se pueden encontrar en la ilmenita, resaltan las siguientes:

- **Mono Dispersión en la ilmenita**

Es la propiedad de que un polímero se forma a través de cadenas poliméricas y su catalizador es aniónico. Su característica más importante es favorecer una disminución de la aglomeración entre partículas, proporciona distribución de tamaño de partícula estrecha, homogeneidad fase y morfología de partículas controladas; así como un tamaño similar y una distribución acorde.

También ofrece una composición uniforme, pureza del producto, tamaño de partícula monodispersa ;y el control sobre la forma como lo vemos en la arena ilmenita de la Figura 16 en su estado natural.



Figura 16. Ilmenita Natural en estado puro. ((Phoohinkong et al., 2018))

En la Figura 17, se puede observar cómo se presenta la Monodispersión a través de la ilmenita y como cada una de sus partículas posee un tamaño similar formada a través de los monómeros.

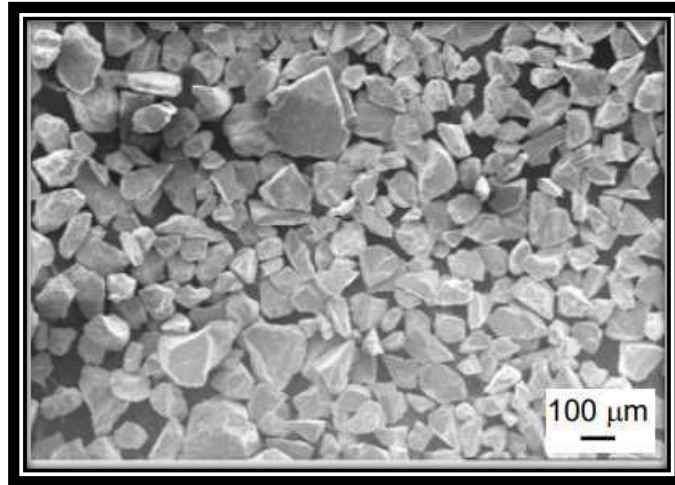


Figura 17. Monodispersión de la ilmenita mostrada a través de MEB.(H. Liu et al., 2020)

Su característica más importante es favorecer una disminución de la aglomeración entre partículas, proporciona distribución de tamaño de partícula estrecha, homogeneidad fase y morfología de partículas controladas. También ofrece una composición uniforme, pureza del producto, tamaño de partícula monodispersa y control sobre la forma y el tamaño de la partícula.

- Libre de defectos superficiales

La ilmenita en estado natural no posee defectos superficiales gracias a su estructura cristalina dada por la heterounión entre dos fases tienen una fuerte influencia en la movilidad y transferencia de electrones durante el sitio activo del

defecto superficial y la vacante de oxígeno, lo que resulta en una mejora en la adsorción de iones y la transferencia de electrones en la interfaz electrodo-electrolito (Phoohinkong et al., 2018)

Xiang-Feng Guan dio el informe de que el $FeTiO_3$ (ilmenita pura) con la exposición de facetas de alta energía en la nanoestructura podría guiar hacia el rendimiento electroquímico mejorado. Se considera que el tamaño de partícula, la morfología, la estructura cristalina, el compuesto de fase con heterounión y la propiedad superficial de los materiales tienen un efecto clave en el rendimiento electroquímico debido a las diferentes facetas de alta energía. (Phoohinkong et al., 2018)

Trabaja en un área superficial específica:

No solo se adsorbía en la superficie de la ilmenita por adsorción química, sino que también se quelaba con especies de plomo que se adsorbían en la superficie de la ilmenita. Este fenómeno aumentó la adsorción del colector. (H. Liu et al., 2020)

Para remover partículas a través de la adsorción gracias a una fácil síntesis y baja toxicidad se puede determinar sus principales componentes en este caso titanio, hierro, plomo y oxígeno que más adelante en la metodología y resultados se presentará esta temática detalladamente.

Los autores Xiang-Feng Guan hicieron un informe de que la ilmenita en estado natural con exposición de facetas de alta energía en la nanoestructura podría

orientarse hacia el rendimiento electroquímico mejorado. (Phoohinkong et al., 2017).

Acá se pudo evidenciar la importancia que tiene la Quimisorción con respecto a cómo actúa la ilmenita de forma natural auto dopada para la remoción de Cr^{+6} .

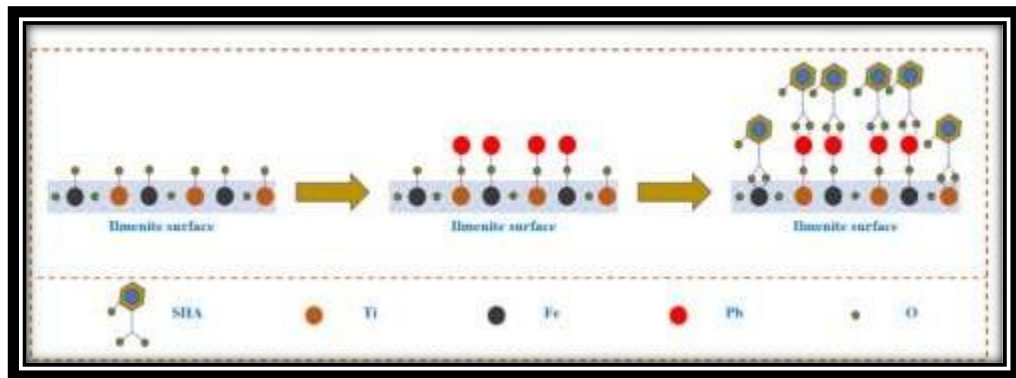


Figura 18. Esquema de la ilmenita trabajando en un área superficial específica. (H. Liu et al., 2020)

5 TIPO DE INVESTIGACIÓN

El tipo de investigación a desarrollar es de tipo experimental ya que este proyecto, busca analizar la capacidad de remoción por adsorción de metales pesados con la finalidad de proponer un material que represente una posible solución ambiental. Esta adsorción se analizará variando tanto el pH de la solución como el tamaño de partícula de la arena.

6 DISEÑO METODOLÓGICO

En esta sección se presentará de una forma sistemática el contenido metodológico

para cumplir con los objetivos planteados. En primer lugar, se mostrarán las fuentes primarias con las cuales se trabajó y que sirvieron de base para el presente proyecto.

Posteriormente se describirán los materiales y técnicas de caracterización usadas. Finalmente, se expondrán el procedimiento para la preparación de las soluciones de ilmenita con diferentes valores de pH y su efecto en la adsorción de Cr^{+6} .

6.1 FUENTES PARA LA OBTENCIÓN DE INFORMACIÓN

6.2 FUENTES PRIMARIAS

Todas las fuentes consultadas para este proyecto son fuentes primarias, es decir, artículos encontrados en bases de datos indexadas, como, por ejemplo, Sciencedirect, EBSCO host, Elsevier, Scopus, Researchgate que son de talla internacional y avalado por la comunidad científica, con el fin de consultar a los expertos en la materia a nivel ingenieril, químico y científico; para el desarrollo del proyecto de grado y su respectiva finalización.

6.3 Hipótesis

Se desea investigar cómo influye la variación del pH en soluciones acuosas de ilmenita en la adsorción de cromo; en este sentido, se quiere comprobar que efectivamente cuando se modifica el pH de las muestras analizadas en el laboratorio cambia la capacidad de remoción por Adsorción de la ilmenita y este mecanismo

actúa de una forma más eficaz y eficiente a comparación de la ilmenita en su estado natural. En esta investigación, se estudia la caracterización de la ilmenita a través de DRX, FRX Y MEB; así como el efecto de Adsorción de remoción de metales pesados mediante AA y distribución de tamaño de partícula mediante DLS

6.4 MATERIALES

6.5 Técnicas de caracterización

A continuación, se describen las técnicas de caracterización empleadas en el presente proyecto.

6.5.1 DRX(Difracción por rayos x)

La técnica de Difracción por rayos x consiste en determinar la microestructura y las fases de un mineral o compuesto químico con el fin de establecer la longitud de onda de cualquier onda electromagnética.

Los patrones de difracción de cristales son complejos debido a la naturaleza tridimensional de la estructura cristalina. A pesar de esto, la difracción de los rayos X ha demostrado ser una técnica invaluable para aclarar estas estructuras y para un mejor discernimiento de la estructura de la materia. muestra un arreglo

experimental para la observación de la difracción de los rayos X mediante un cristal. Sobre el cristal incide un haz colimado de rayos X monocromáticos. (Raymond A. Serway; John Jewett, n.d.)

Los rayos difractados son muy intensos en ciertas direcciones, que corresponden a la interferencia constructiva de ondas reflejadas de las capas de átomos del cristal. Los rayos difractados, que pueden ser detectados sobre una película fotográfica, forman un arreglo de puntos conocido como patrón de Laue. (Raymond A Serway; John Jewett, n.d.)

Ahora si un rayo X incidente forma un ángulo u con uno de los planos. (ver Figura 24). El rayo puede reflejarse tanto del plano superior como del inferior, sin embargo, el rayo reflejado del plano inferior se desplaza más que el rayo reflejado proveniente del plano superior. La diferencia en la trayectoria efectiva es igual a $2d \sin u$. Los dos haces se refuerzan (interferencia constructiva) cuando esta diferencia de trayectoria es igual a algún múltiplo entero de λ . Lo mismo es también cierto para la reflexión de toda la familia de planos paralelos. De ahí que la condición para una interferencia constructiva (máximos en el rayo reflejado) .

de recopilar con detectores de dimensión cero, uni y

bidimensionales, siendo el de dimensión cero (contador único) el más simple y el bidimensional el más eficiente en términos de medición de rayos X difractados en todas las direcciones.
(Raymond A. Serway; John Jewett, n.d.)

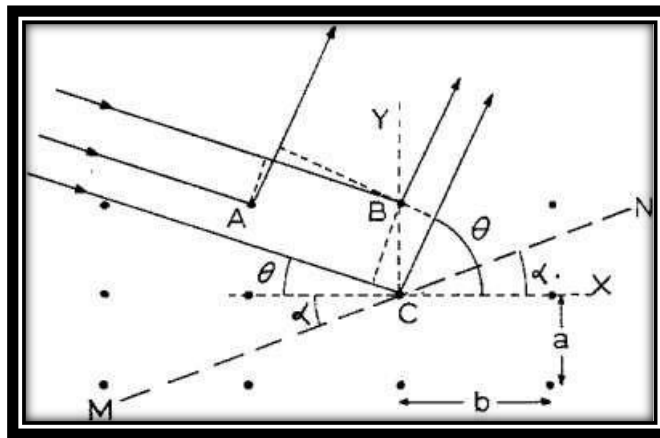


Figura 19. Imagen Explicativa Ley de Bragg(Elton & Jackson, 1966)

A continuación, se explicara la ecuación para hallar la longitud de onda donde tenemos

$L=hkl$ que sus unidades son nanómetros el coseno, el ángulo 2θ en unidades de grados y λ que es la longitud de onda en unidades de Armstrong.

Ecuación 2. Longitud de Onda.(fuente propia)

$$L_{hkl} = \frac{k\lambda}{\cos\theta_{hkl}\Delta 2\theta_{hkl}}$$

Para poder hallar la ecuación 1 necesitamos la 2 donde tenemos la constante $\pi(3.1416)$,FWHM(El tamaño medio del pico de altura y esto dividido en 180.

Ecuación 3. Cálculo de variación ángulo 2θ (fuente propia)

$$\Delta 2\theta_{hkl} = \frac{\pi FWHM}{180}$$

Para analizar los datos de difracción de un solo cristal recogidos con estos detectores, se han desarrollado varios programas informáticos. Los detectores bidimensionales y el software relacionado ahora se utilizan predominantemente para medir e integrar la difracción de monocristales de macromoléculas biológicas. (Raymond A. Serway; John Jewett, n.d.)

La cristalografía macromolecular es un proceso iterativo. Para monitorear el progreso, el paquete HKL proporciona dos herramientas: (1) estadísticas, tanto ponderadas (χ^2) como no ponderadas (R-merge), donde el razonamiento

Basado en la estructura de cristal de película delgada, se calcula un ángulo de incidencia para la configuración DRX asimétrica para revelar planos inclinados que pertenecen al mismo grupo de cristalitos que son la mayoría texturizada. Se muestra que la medición del espaciado d para este ángulo de incidencia en combinación con la configuración de Bragg-Brentano extrae con éxito el parámetro de red libre de tensión y la tensión interna de la película delgada metálica cúbica. Este método también se puede adaptar para determinar la tensión y la deformación en películas delgadas policristalinas.

6.1 Cálculos de longitud onda en difracción por rayos X

En la tabla de longitudes de onda se calcularon los picos que mostró la gráfica de DRX en donde se pudo observar principalmente ilmenita y hematita en promedio nos da un resultado para todas las fases, es decir, la ilmenita natural, el agente molidor de acero inoxidable y el de carburo de wolframio con un tamaño promedio de 59.52 nm.

Tabla 1. Cálculos de tamaño y longitud de partícula cristalina ilmenita para DRX.

K	λ (Å)	#	Posición del pico 2θ (°)	FWHM medido B(°)	FWHM error B(°)	FWHM propio B(°)	θ (rad)	L (nm)
0.94	1.5406	1	33.040000	0.238949629	0.09791	0.141039629	0.288328392	61.36
		2	35.590000	0.23748074	0.09791	0.13957074	0.31058134	62.44
		3	38.000000	0.258147112	0.09791	0.160237112	0.331612558	54.77



Figura 20. Bruker advance D8 Endeavor. (Lagos et al., 2020). Equipo ubicado en el laboratorio de la universidad Federal de Rio de Janeiro(UFRJ).

XRPD: fuente de Cu K α , rango de 2θ de 10 a 80°, tamaño de paso

de 0,02° y 2 s por paso ubicado en el laboratorio en las instalaciones de la universidad Federal de Rio de Janeiro.(Lagos et al., 2020)

6.3.2 FRX(Fluorescencia por rayos x)

La fluorescencia de rayos x es una técnica encargada de determinar la composición química cuantitativa de la ilmenita, con el fin de establecer, los principales elementos y compuestos en términos de porcentaje de la ilmenita.(Brouwer, 2010)

Es un método analítico para determinar la composición química de todo tipo de materiales. Los materiales pueden estar en forma sólida, líquida, en polvo, filtrada u otra. también se puede utilizar a veces para determinar el espesor y la composición de capas y revestimientos.(Brouwer, 2010)

El método es rápido, preciso y no destructivo y, por lo general, solo requiere una preparación mínima de la muestra. Las aplicaciones son muy amplias e incluyen las industrias de metales, cemento, petróleo, polímeros, plásticos y alimentos, junto con minería, mineralogía y geología, y análisis ambiental de agua y materiales de desecho. FRX también es una técnica de análisis muy útil para

la investigación y la farmacia. (Brouwer, 2010)

La precisión y reproducibilidad del análisis FRX es muy alta. Es posible obtener resultados muy precisos cuando se dispone de buenos especímenes estándar, pero también en aplicaciones donde no se pueden encontrar estándares específicos. (Brouwer, 2010)



Figura 21. Equipo Rigaku NEX. Equipo ubicado en el laboratorio de la universidad Federal de Rio de Janeiro (UFRJ).

FRX: Tubo de rayos X con ánodo Rh y tensión de aceleración de 50 kV

Se utilizó la técnica de espectrometría de fluorescencia de rayos X (FRX) para determinar la composición química de las arenas de ilmenita. Las muestras se analizaron con el espectrómetro analizador Rigaku NEX CG EDFRX (Figura 26), equipado con un tubo de rayos X con ánodo Rh, que se utilizó a un voltaje de aceleración de 50 kV aplicando la plantilla de polvo FP predeterminada con el conjunto de oxígeno como componente de balance de matriz. Las muestras se prepararon transfiriendo 8 g de material a celdas de muestra FRX estándar de 32 mm y se compactaron a mano a 250 pulgadas-libras con la prensa de muestra manual. Estas muestras se prepararon transfiriendo ~0,5 g de material en copas de embudo FRX especiales que canalizan el volumen de la muestra en una abertura de 10 mm para lograr cierto grado de profundidad de la muestra. Todas las muestras se analizaron en el cambiador automático de muestras (ASC) de 15 posiciones del instrumento.

6.5.2 MOLIENDA Y DETERMINACION DE TAMAÑO DE PARTÍCULA

Se cargó un molino de bolas planetario (FRITSCH) con un recipiente de carburo de tungsteno de 250 ml con bolas de carburo

de tungsteno (10 mm de diámetro) como medio de molienda. Adicionalmente, para determinar el efecto de la distribución del tamaño de partícula en la remoción de cromo y plomo, se utilizaron bolas de acero inoxidable de 5 mm de diámetro. En ambos casos, la relación bola/arena se estableció en 20:1. Los experimentos se realizaron en condiciones atmosféricas a 300 rpm durante 9 minutos.



Figura 22. Molino de bolas planetario marca Fritsch ubicado en el laboratorio en la sala de Vicerrectoría de investigación en las instalaciones de la universidad ECCI(U.ECCI).

Este es el equipo para realizar la molienda sin el recipiente de 250

mL donde van las bolas de WC con un diámetro de 10 mm.



Figura 23. Bolas de WC (Carburo de wolframio) ubicado en el laboratorio en la sala de Vicerrectoría de investigación en las instalaciones de la universidad ECCI(U.ECCI).

En esta imagen se puede apreciar las bolas de Carburo de wolframio de relación peso 20:1 utilizadas en el molino de molienda Fritch para la molienda de la ilmenita de origen colombiano.

6.5.3 Absorción atómica

Las rutas utilizadas principalmente para el protocolo SM 3030 es el

protocolo para la digestión de muestras. Otro tratamiento utilizado es el protocolo estándar métodos 3111B.

En la espectrometría de absorción atómica de llama, una muestra se aspira a una llama y se atomiza. Se dirige un haz de luz a través de la llama, hacia un monocromador y hacia un detector que mide la cantidad de luz absorbida por el elemento atomizado en la llama. Para algunos metales, la absorción atómica muestra una sensibilidad superior a la emisión de llama. (Espectrometr et al., n.d.; MOSES, 1963)

Debido a que cada metal tiene su propia longitud de onda de absorción característica, se utiliza una lámpara fuente compuesta por ese elemento; esto hace que el método esté relativamente libre de interferencias espectrales o de radiación. La cantidad de energía a la longitud de onda característica absorbida en la llama es proporcional a la concentración del elemento en la muestra en un rango de concentración limitado. La mayoría de los instrumentos de absorción atómica también están equipados para funcionar en modo de emisión, lo que puede proporcionar una mejor linealidad para algunos elementos. (Espectrometr et al., n.d.; MOSES, 1963)

Sobre la base de la discusión anterior, parecería que la absorción atómica

Los espectros tendrían importantes ventajas sobre los espectros de emisión como medio de análisis químico. Por lo tanto, es sorprendente notar que la investigación en este campo se ha dedicado casi exclusivamente a los espectros de emisión; la revisión anual. (Espectrometr et al., n.d.; MOSES, 1963)

El propósito de este trabajo es examinar los factores teóricos que rigen la relación entre la absorción y la concentración atómica discutiéndolos problemas experimentales involucrados en el registro de espectros de absorción atómica.

En la base de estas discusiones, se muestra que tales espectros, proporcionan una prometedora método de análisis químico con ventajas vitales sobre los métodos de emisión, particularmente desde el punto de vista del análisis absoluto. También se sugiere que el método de absorción ofrece la posibilidad de proporcionar un medio simple de isotópica. (Espectrometr et al., n.d.; MOSES, 1963)

La mayoría de los procedimientos propuestos originalmente para la eliminación de la atenuación de fondo se basaron en el hecho de que mientras la absorción atómica ocurre en un rango espectral muy

estrecho, la absorción molecular y la dispersión de la radiación son fenómenos de banda ancha. Este procedimiento es la técnica del elemento de referencia en la que se mide la absorción de otro elemento en una longitud de onda vecina y se resta de la absorción en la longitud de onda analítica. Un requisito previo para esta técnica es, naturalmente, que el elemento de referencia no esté contenido en la muestra. Además, 'banda ancha' no significa que la atenuación de fondo permanezca constante en un rango de varias decenas de nanómetros. (Espectrometría et al., n.d.; MOSES, 1963)

Equipo utilizado para la absorción atómica (AAS) de la arena ilmenita ubicado en el laboratorio en la sala de Vicerrectoría de investigación en las instalaciones de la universidad ECCI.



Figura 24. Agilent Technologies 240 AA (Atomic Absorption spectrometer).(Fuente propia equipo ubicado en vicerrectoría de investigación U.ECCI)

6.5.4 MEB (Microscopia electrónica de Barrido)

La microscopía de barrido electrónico (MEB) es una técnica de obtención de imágenes ampliamente utilizada en investigación de materiales debido a su alta resolución y capacidades de analizar características morfológicas, estructurales y químicas de las muestras bajo estudio. En este documento se revisaron los fundamentos tanto conceptuales como de funcionamiento y utilidad de las imágenes que resultan de una medida de MEB, relacionando todo con el material más usado en fotocatalisis heterogénea, el Dióxido de titanio (TiO₂).

Para esta técnica se utilizaron los siguientes equipos Microscopios electrónicos de barrido Vega 3 y TM3000 de Tescan e Hitachi. Las muestras crudas se rociaron sobre una cinta conductora y se utilizaron como preparadas, sin necesidad de la deposición adicional de carbono u oro. Las tensiones de aceleración de 15 o 20 kV se utilizaron para Análisis MEB/EDS.(Lagos et al., 2020)



Figura 25. Equipo de microscopia electrónica de barrido y espectroscopia de Marca. MEB-EDS: tensión de aceleración de 15 o 20 kV (Fuente propia UFRJ).

En esta imagen se observa el equipo Rigaku NEX con el que se realizó la FRX de las arenas ilmeníticas de origen colombiano.

6.6 Procedimiento Metodológico

En este diseño metodológico se realizaron 2 experimentos el primero era determinar el comportamiento de la arena ilmenita, para el ion Cr^{+6} como adsorbato en solución acuosa. Este procedimiento comienza con el pesaje de las muestras de Ilmenita molida natural ; con un peso de 1,96 gramos en una balanza

analítica calibrada, a parte se medirán otras 4 muestras de Dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) en la balanza analítica con un peso de 1,25 mg, y en un balón aforado de 50 ml previamente purgado con agua desionizada se vierte la mezcla y se afora, posteriormente se transferirá a un vaso de precipitado de 100 mL añadiendo la arena; posteriormente introducir el pH metro en la plancha de agitación donde la solución contiene una barra de agitación magnética ;y se registra en una bitácora la hora de inicio y fin junto con el pH de la solución.

El segundo Procedimiento fue el modificar el pH para determinar qué capacidad de adsorción es mejor a comparación entre pH ácido, neutro o alcalino, en este procedimiento. A continuación se comienza con el pesaje de las muestras de Ilmenita molida natural ;con un peso de 50 gramos en una balanza analítica calibrada, a parte se medirán otras 4 muestras de Dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) en la balanza analítica con un peso de 1,25 mg, y en un balón aforado de 50 ml previamente purgado con agua desionizada se vierte la mezcla y se afora, posteriormente se transferirá a un vaso de precipitado de 100 ml añadiendo la arena; luego se agrega algunas cuantas gotas de HCl(Ácido clorhídrico);y NaOH(Hidróxido de sodio) para modificar el pH; al igual que en el

primer procedimiento, posteriormente introducir el pH metro en la plancha de agitación donde la solución contiene una barra de agitación magnética ;y se registra en una bitácora la hora de inicio y fin junto con el pH de la solución.

- Caracterización de los materiales:

DRX: microestructura y fases cristalinas como por ejemplo hematita, magnetita entre otras, de la ilmenita realizados con el equipo Bruker advance D8 Endeavor .

MEB-EDS: caracterización morfológica y determinación composición química semicuantitativa de su estructura y determinar si es uniforme o presenta embebidos por estar la arena ilmenita expuesta a condiciones ambientales realizado con un equipo Vega Tescan 3000.

FRX: Composición química de las arenas negras ilmeníticas en términos de porcentaje para determinar en que cantidad encontramos estos elementos Fe,Ti,OSi,Al y Zr con respecto a sus elementos realizado con un equipo Rigaku NEX.

Tamizado: Distribución de tamaño de partícula reducido con planetario molino Fritsch 400 en un recipiente de 250 ml con esferas de acero inoxidable y carburo de wolframio con un diámetro

de 10 ml para reducir el tamaño de la arena ilmenita en estado natural.

6.7 Preparación de soluciones

La metodología empleada es basada en la propuesta por Ácido (Rajput et al., 2016); para la síntesis de nanopartículas magnéticas de magnetita (Magnetita (Fe_3O_4)), aplicado en la remoción de Cromo (Cr^{+6}) en agua. Serán realizados los ensayos propuestos de forma experimental, empleando la arena ilmenita como adsorbente y concentraciones conocidas de $\text{K}_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)$ para el ión Cr^{+6} como adsorbato en solución acuosa. (Rajput et al., 2016)

Para la determinación de la influencia del pH en la capacidad de remoción del mineral ilmenita, la concentración del precursor como adsorbente y las concentraciones de los metales en solución (adsorbatos), así como el tiempo de contacto serán mantenidos constantes. (Rajput et al., 2016)

En las condiciones de reacción se emplearán soluciones de 50 mL de adsorbente a una concentración 1,0 g/mL, 50 mL de adsorbato a una concentración, para el metal Cr^{+6} de 25 mg/L y un tiempo de contacto de 30 minutos.

Sera analizado un rango de pH entre 2-10 partiendo del punto

cero de pH de la muestra analizada y se realizara un experimento por cada pH seleccionado. (Rajput et al., 2016)

Una vez finalizado el tiempo, la solución será filtrada con un filtro Whatman N°1 y la concentración del metal en solución será determinada por

espectroscopia de absorción atómica (AAS). (Rajput et al., 2016)

Para la arena se tomó 5 muestras de 16gr de las cuales 1 era de forma natural las otras si fueron molidas y sean modificadas a través del proceso de Adsorción y reajuste de pH, el pH metro utilizado para el diseño experimental es mostrado en la Figura 31.

A continuación, un pH metro Hanna:

Este pH metro tiene el cual debía ser sumergido al momento de que las muestras se colocaban en un vaso de precipitado de 100 ml dejados en agitación con el fin de obtener un pH ácido o alcalino.



Figura 26. pH metro marca Hanna utilizado para medir y reajustar el pH de las muestras de Ilmenita de origen colombiano tomadas del yacimiento de Barbacoas Nariño. (Fotos tomadas en el laboratorio de la universidad ECCI 6 piso fuente propia).



Figura 27. Medición del pH.(pH metro hanna ubicado en la universidad ECCI).

La metodología empleada es basada en la propuesta por Ácido salicilhidroxámico (Rajput et al., 2016) para la síntesis de corrientes magnéticas de magnetita (Magnetita (Fe_3O_4)), aplicado en la remoción en agua. Empleando la arena ilmenita como adsorbente y concentraciones conocidas de dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) para el catión Cr^{+6} y $\text{Pb}(\text{NO}_3)$.

Finalmente ambos procedimientos se colocaron en una plancha

de agitación por una hora, dentro de este proceso se tomará el respectivo pH a la solución en donde se les colocará una barra de agitación magnética para que gire y la ilmenita active en la solución, sus capacidades adsorbentes para la remoción de Cr^{+6} . Luego las soluciones son llevadas en frascos de muestras son llevadas a una centrifugadora donde permanecerán, durante un tiempo de 20 minutos a una velocidad angular de 900 revoluciones por minuto, luego se envasan en frascos Falcon para su posterior análisis; con el fin de determinar la influencia del pH en la capacidad de remoción del mineral ilmenita, dentro de las muestras se obtendrá 2 soluciones ácidas (de pH 4 y 5.2) junto con 2 soluciones alcalinas (pH 8.47 y 9.8), es decir, un total de 4 soluciones.

Una vez finalizado el tiempo, la solución será filtrada con un papel tipo filtro Whatman N°1 y en embudo, depositadas en frascos tipo Falcon para determinar la concentración del metal en solución que por espectroscopia de absorción atómica se analizará en qué porcentaje fue removido el cromo iónico Cr^{+6} ; a través de un Análisis de Adsorción atómica (AAS) con el fin de determinar su capacidad de remoción.

Para complementar las muestra obtenidas fueron sometidas en estado natural a una caracterización por difracción de rayos X

(DRX) método de polvo para identificar las fases presentes en el material, posteriormente fue analizada por microscopía electrónica de barrido (MEB) identificando así la microestructura del material, finalmente la muestra fue analizada por fluorescencia de rayos X (FRX) para la determinación de la composición química de la misma con el objetivo de establecer la estequiometría característica del mineral.

La muestra de arena ilmenita paso por un proceso de reducción de tamaño de partícula mediante un proceso de molienda de alta energía bajo los siguientes parámetros: velocidad de 300 rpm; Tiempo de 9 y 18 minutos, Relación bolas: peso: 20:1. Fueron empleadas para la molienda bolas de acero y de carburo de tungsteno. Una vez finalizado el proceso de molienda, se analizó por DRX y se realizó un análisis de tamaño de partícula por tamizado. Para el tamizado se emplearon los tamices de malla 60, 80, 100, 200 y 325. (Lagos et al., 2020)

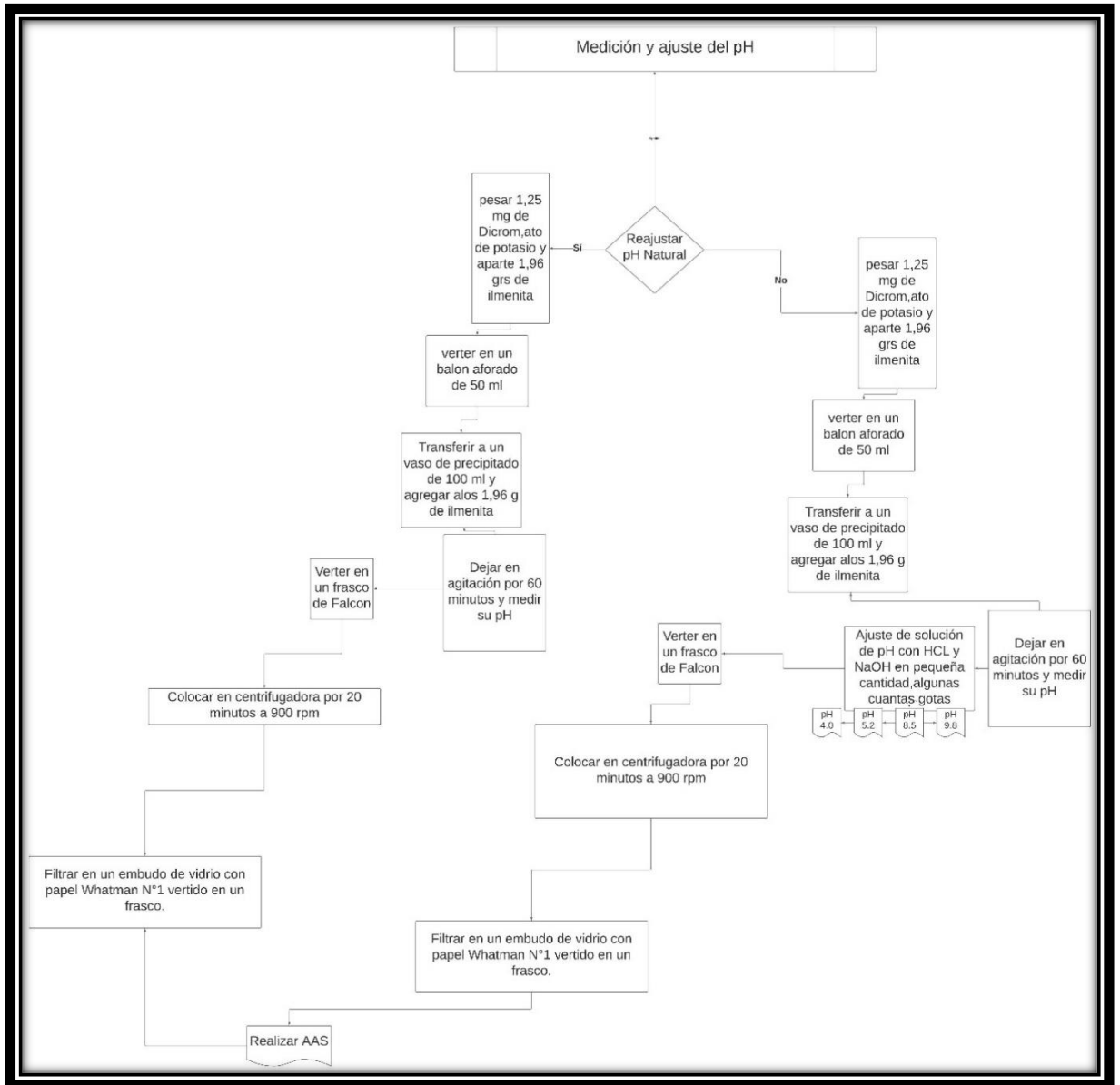


Figura 28. Esquema de metodología de laboratorio realizado para la adsorción y determinación de la capacidad de remoción del pH en la ilmenita.

7 RESULTADOS

En esta sección se verá detalladamente la obtención de los resultados a través de la remoción por adsorción de metales pesados por Cr^{+6} , la influencia en el pH y a través de la molienda de reducción de tamaño de partícula; técnicas de caracterización como DRX, FRX, MEB, DLS y absorción atómica obtenidos en este trabajo.

7.1 TRATAMIENTO DE MOLIENDA

Primero se inició sometiendo las arenas ilmenitas a una molienda con acero inoxidable (FEC) Y carburo de wolframio (WC) a través de molino de bolas, en un tiempo estimado de 9 minutos y 18 minutos.

Tabla 2. Código y peso de muestras de arena de ilmenita(fuente propia)

DESIGNACIÓN DE MUESTRAS		
<i>Muestra</i>	<i>Código</i>	<i>Peso inicial (g)</i>
Ilmenita Pura	ILP	150.034
Ilmenita molida con acero 9 min	ILMAC 9	150.05
Ilmenita molida con WC 9 min	ILMWC 9	150.074
Ilmenita molida con WC 18 min	ILMWC18	150.082
Ilmenita molida con acero 9 min replica	ILMAC9R	150.097

Para el tamizado se emplearon los tamices de malla 60, 80, 100, 200 y 325.

- Tamizado ilmenita Natural, con acero inoxidable y carburo de wolframio: Donde se puede observar un rendimiento para el tamaño de 60 del 45%, para el tamaño de 80 del 70%, del 100 el 50%, de 200 el 9% y de 325 del 20 % aproximadamente.
- El tamaño de nuestras muestras fue molido a tras realizar la distribución de tamaño de partícula se determinó que estas se encuentran en general en el rango de 40-80 μm para una mejor adsorción atómica con el fin de llegar a los resultados de este fenómeno, a través del Cromo iónico Cr^{+6} .
- En la gráfica Naranja puede observar una campana de Gauss que corresponde a un tamaño de 80 μm en su distribución D50., en la gráfica gris se puede observar una campana de Gauss que corresponde a un tamaño de 40 μm en su distribución

D50, en la gráfica negra puede observar una campana de Gauss que corresponde a un tamaño de 40 μm en su distribución D50, en la gráfica azul puede observar una campana de Gauss que corresponden a un tamaño de 40 μm en su distribución D50, con el fin de explicar que al realizar la molienda el tiempo no afecta la distribución de tamaño de partícula sin importar si fue realizada con SS o WC.

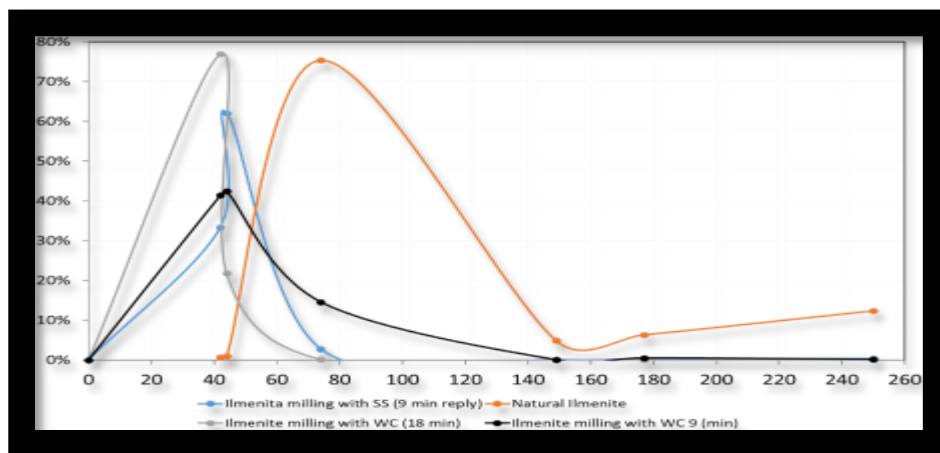


Figura 29. Distribución de tamaño de partícula para ilmenita pura, en acero y con Carburo de Wolframio WC.(Fuente propia UFRJ)

7.2 Caracterización Microestructural y química

Fue seleccionada una muestra de arena ilmenita de aluvión de origen colombiano. La muestra fue sometida en estado natural a una caracterización por difracción de rayos X (DRX) método de

polvo para identificar las fases presentes en el material, posteriormente fue analizada por microscopía electrónica de barrido (MEB) identificando así la microestructura del material, finalmente la muestra fue analizada por fluorescencia de rayos X (FRX) para la determinación de la composición química de la misma. La muestra de arena ilmenita paso por un proceso de reducción de tamaño de partícula mediante un proceso de molienda de alta energía. Una vez finalizado el proceso de molienda, se analizó por DRX y se realizó un análisis de tamaño de partícula por tamizado.

7.2.1 DRX(Difracción por rayos x)

Segundo se realizó un DRX;para el caso de la ilmenita se presentó un tipo de estructura hexagonal. La caracterización de las muestras se llevó a cabo usando DRX usando un difractor de rayo X de polvo(Bruker Axs D8, Alemania).

Se usó para recolectar los patrones DRX usando Cu K α radiación ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) a 40 kV y 40 mA. Para todos los registros el ángulo de 2θ de $20-72^\circ$, con un tamaño de paso de $0,02^\circ$ y tiempo de conteo de 3 segundos. (Lagos et al., 2021)

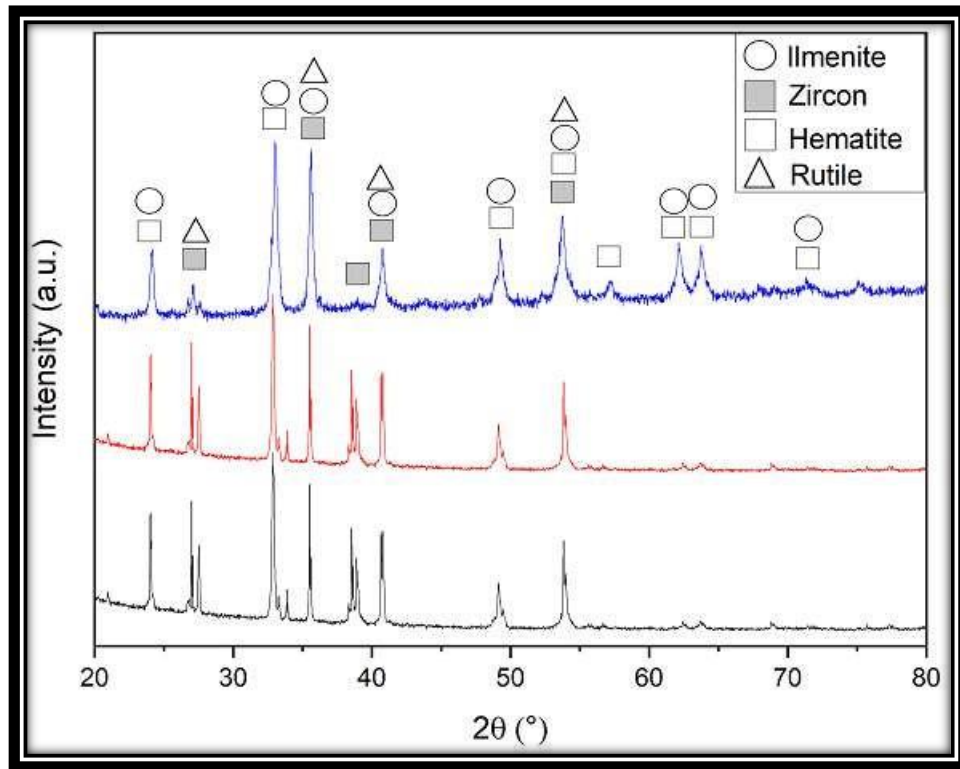


Figura 30. Difractograma arena de Ilmenita pura. (Fuente propia UFRJ)

En la imagen se puede observar la relación de cuentas vs $2(\theta)$. Las siguientes fases, hematita de forma hexagonal cristalina (Triángulos azules), seguido de zirconio de forma tetragonal cristalina (cuadrados rojos) e ilmenita magnésica de forma trigonal tetragonal, hexagonal y romboédrica (rombos verdes). Cabe resaltar que el tamaño del cristalito varía pero en este caso podemos encontrar tamaños desde 0.84 nm hasta 0.94 nm dependiendo el tipo de estructura para el cálculo se tomó de

0.94nm ya que es importante destacar que la molienda mecánica no evidenció un tamaño de reducción notorio.

Además, muestra el patrón DRX en arenas de ilmenita tal como se reciben y con el proceso de molienda utilizando acero inoxidable y bolas de carburo de tungsteno. Este patrón presenta un pico bien definido que sugiere una alta cristalinidad de la muestra.

De acuerdo con la identificación de fase, la ilmenita está presente como una solución sólida de Mg, Fe, Ti y O con la base de datos PDF ID 83-2428, también se identificó la fase de estructura trigonal de hematita con la tarjeta PDF ID 33-0664. Finalmente, se identificaron Zr, Si y O para formar un sistema cristalino tetragonal de circón. No se evidenciaron diferencias significativas en las fases cristalinas cuando se realizó el proceso de molienda.

7.2.2 FRX(Fluorescencia por rayos x)

Tercero ,la fluorescencia por rayos x se utilizó para determinar la composición química de la ilmenita, con el fin de establecer, los principales elementos y compuestos en términos de porcentaje de la ilmenita.

Después de realizar esta técnica, se determinó que los elementos mayormente encontrados son el Hierro (Fe) con 20,46%, Titanio (Ti)

con 8,93%;y finalmente otros elementos complementarios como Oxígeno(O₂) en 68,75%, silicio(Si) en 1,9%,Aluminio(Al) en 1,08%; y Zirconio(Zn) en 1,26%.Esto quiere decir que los embebidos de Hierro y Titanio que están en gran proporción nos muestra que la ilmenita estuvo sometida a cambios de temperatura lo que por consiguiente lleva a la formación de desprendimiento de las estructuras principales; así como la de los embebidos.

Tabla 3.Composición química en porcentajes(fuente UFRJ equipo para FRX tipo Rigaku NEX)

Sample ID Ilmenite Sand		Units:%Mass	
Component	Nex Cg value	Stat.Error.	Est LLD
Mg	0,173	0,0129	0,0204
Al	1,08	0,0039	0,0021
Si	1,9	0,0033	0,0013
Ca	Nd	0,001	0,0037
Ti	8,93	0,0109	0,0018
Cr	0,0266	0,0005	0,001
Mn	0,26	0,0017	0,0016
Fe	20,46	0,0132	0,0005
Zn	0,0165	0,0003	0,0003
y	0,0142	0,0001	0,0001
Zr	1,26	0,01	0,0158
Nb	0,0155	0,011	0,0014
Hf	0,0623	0,001	0,001
w	0,0281	0,0006	0,0008
Pb	0,0006	0,0002	0,0005
O	65,78	balance	balance

La composición de la ilmenita está dado por la fórmula química obtenida a través de cálculos estequiométricos, planteados por (Lagos et al., 2020), como tal la ilmenita es familiar de la hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), está viene dopadas de forma natural de la siguiente manera ($\alpha\text{-Fe}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$), con una coordinación similar a los cationes del oxígeno, formando una solución sólida entre la hematita y la ilmenita (FeTiO_3 (ilmenita pura). $(1-x)\text{Fe}_2\text{O}_3$). Finalmente se forman en orden perfecto en capas de Hematita $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y FeTiO_3 (ilmenita pura) ilmenita natural en una estructura romboédrica explicada en la Figura 31.

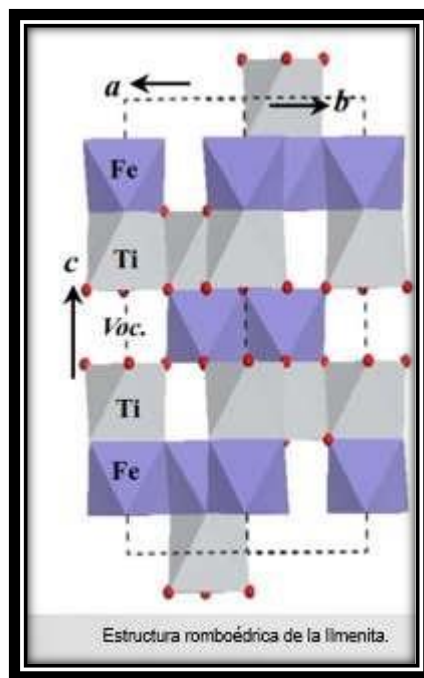

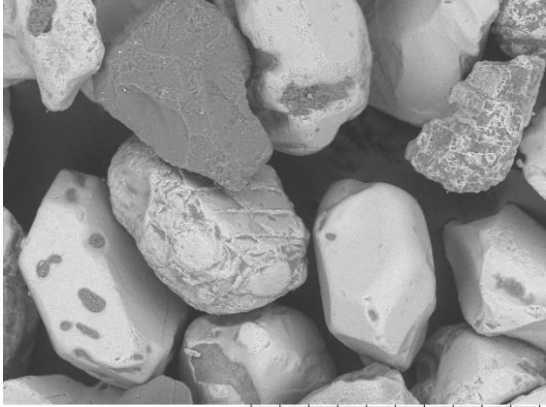
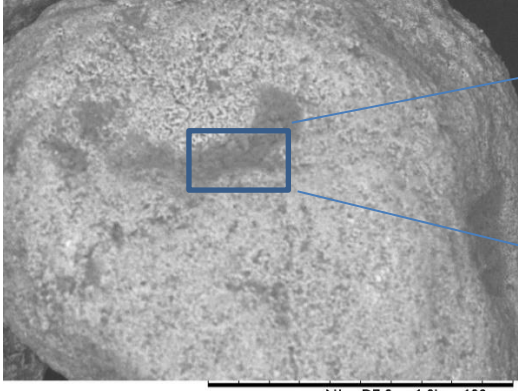
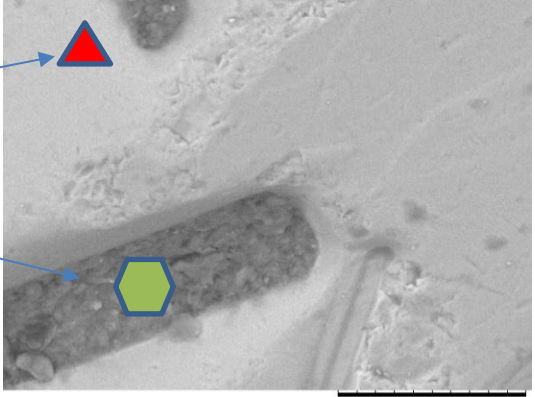


Figura 31. Estructura Cristalina de tipo Romboédrica de la ilmenita. (Lagos et al., 2020)

7.2.3 MEB (Microscopía electrónica de barrido)

Cuarto, para la microscopía electrónica de barrido se estudió a nivel micrométrico y se encontraron estructuras secundarias que pueden presentar desprendimiento de su microestructura dado por condiciones o cambios abruptos de temperatura que generan espacios intersticiales donde se pueden alojar incrustaciones o embebidos de estos elementos principalmente hierro (Fe), titanio (Ti), aluminio (Al), silicio (Si) y oxígeno (O) medidos en Kiloelectronvoltios (Kev) a un tamaño de 165,8 micrones; representados en las siguientes imágenes, mostrando que aquellos espacios donde se supone que el titanio se aloja en los intersticios donde debe encontrarse en su composición química el hierro. Además, se puede determinar a través de estas imágenes un cambio en la composición química de los componentes ya sea a través del color de las partículas de la ilmenita en este dispositivo en las regiones lisas, claras y oscuras.

Tabla 4. Mosaico muestras MEB

1.Imagen a gran escala de partícula.	2.Imagen detallada de partícula a mediana escala.
	
3.Imagen de partícula	4.Imagen detallada de partícula
	

En las imágenes donde se puede observar las partículas de color gris claro donde se evidencia uniformidad en la ilmenita; mientras en las partículas color gris oscuro se observa los embebidos que están modificados en su composición química donde se debería

encontrar el Hierro se encuentra titanio formando nanoestructuras secundarias.

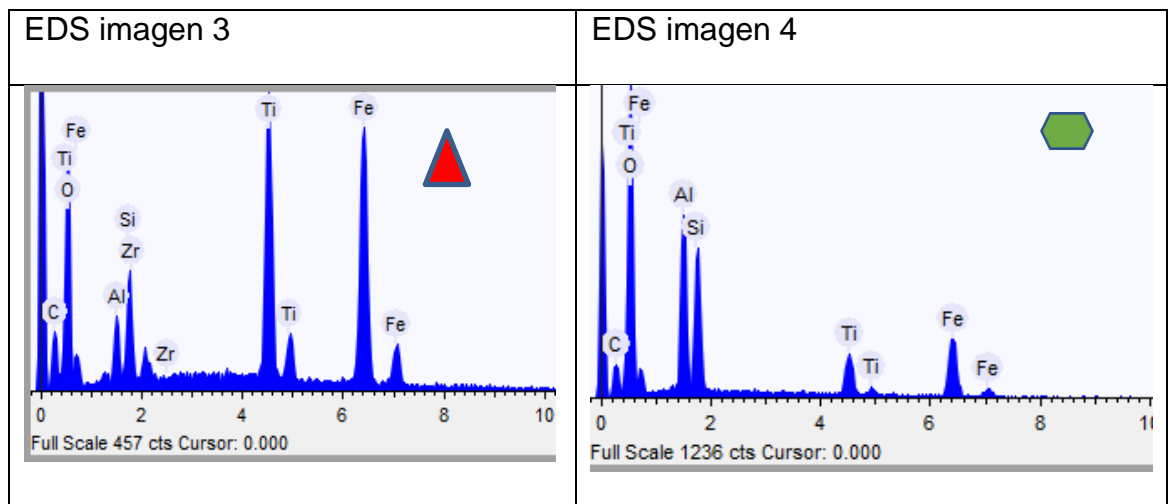


Figura 32.EDS MEB 10-12 Kev(fuente Rigaku NEX UFRJ)

En ambas imágenes se observa la composición química , en la imagen de la parte gris clara, es decir la gráfica de la izquierda donde se observa un triángulo rojo se puede observar una mayor presencia de Titanio ,aluminio ,zirconio ,silicio ,oxígeno y carbono hierro; mientras que en la imagen de la derecha donde se puede observar un hexágono verde en la parte de los embebidos color gris oscuro se nota una alta presencia de hierro y titanio con presencia en menor proporción de carbono, oxígeno, aluminio y

silicio.

7.3 Absorción atómica

Por último para finalizar, se realiza la adsorción de cromo se analizó utilizando la técnica de absorción atómica con el fin de detectar en las soluciones con diferentes pH la capacidad de retención que tienen las arenas ilmeníticas y determinar el porcentaje de remoción del Cromo. A continuación en la (Figura 33) ,se muestra el comportamiento de la adsorción en función del pH de la solución.

En estas grafica encontradas en la Figura 33, se observa como varía el pH en función de la concentración de mg/L según el artículo de Wang afirma que a un pH entre 5.5 y 6.2 tiene una mejor capacidad de remoción de iones de cromo neutralizando los iones de este elemento ;que nos lleva a la conclusión que la ilmenita a valores ácidos tiene una mejor capacidad de adsorción, así como por remoción de metales pesados y por consiguiente tendrá un mejor rendimiento aun pH de 5.16 con una concentración de 6.952 mg/L ;que cómo resultado nos arroja un 27,91% de remoción de la partícula de Cromo y un menor tiempo de contacto.

Además, la remoción de los iones es dada gracias a debilitar los puentes de hidrogeno conformada por los hidroxilos y neutralizar los iones en la solución de Cr^{+6} ,favoreciendo su rápida adsorción a pH ácido; gracias a una reacción por óxido reducción que se presenta gracias al titanato de hierro que genera vacantes de oxígeno disponibles generando un par de electrones que neutralizaran los enlaces en la solución donde se encuentra agua debido a una transferencia de electrones

generado por enlaces iónicos de especies Ti^{+4} lo que da como resultado una alta adsorción de Cr^{+6} y capacidad de oxidación de las especies Fe^{+2} y, por lo tanto, una alta actividad catalítica. (F. Liu et al., 2013; Wang et al., 2023; Xia et al., 2021)

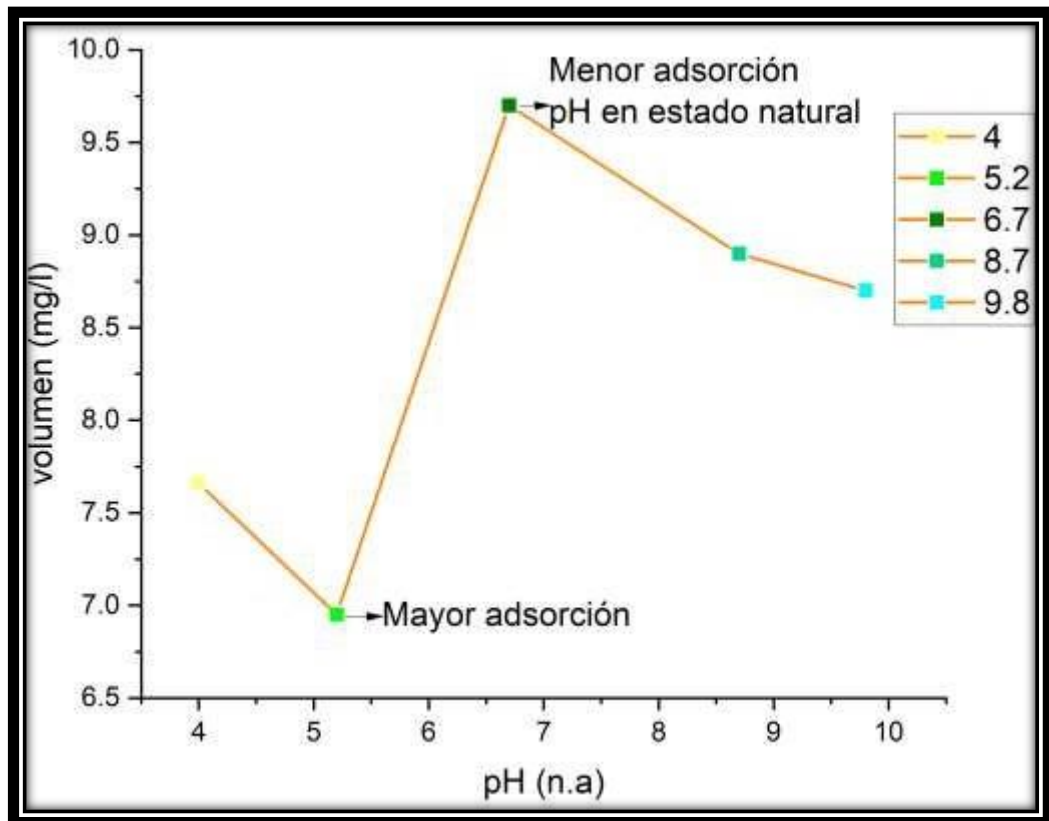


Figura 33. Gráfica análisis de adsorción atómica. Fuente propia elaboradas en Origin lab pro-2023.

7.3.1 Cálculos adsorción atómica:

1. *comparar los valores con el valor teórico en este caso el valor de $9,644 \frac{mg}{l}$ y calcular todo con base a la siguiente fórmula*

$$\% \text{ rendimiento de error en remoción de cromo} = \left(\frac{c_i - c_s}{c_i} \right) * 100$$

2. *calcular los porcentajes de error con base a esta tabla*

$$1. \text{ pH a 4 remoción de cromo} = \left(\frac{9,644 - 7,661}{9,644} \right) * 100$$

$$1. \text{ pH a 4 remoción de cromo} = 20,6\%$$

$$2. \text{ pH a 5.16 remoción de cromo} = \left(\frac{9,644 - 6,952}{9,644} \right) * 100$$

$$2. \text{ pH a 5.16 remoción de cromo} = 27,91\%$$

$$3. \text{ pH a 8.47 remoción de cromo} = \left(\frac{9,644 - 8,863}{9,644} \right) * 100$$

$$3. \text{ pH a 8.47 remoción de cromo} = 8,1\%$$

$$4. \text{ pH a 9.8 remoción de cromo} = \left(\frac{9,644 - 8,707}{9,644} \right) * 100$$

$$4. \text{ pH a 9.8 remoción de cromo} = 9,7\%$$

Finalmente esto nos lleva a la conclusión en que la solución a un pH de 5.2, es decir ácido tenemos un porcentaje de Adsorción del 27,91% en la solución lo cual nos indica que la remoción del Cromo con el tamaño de partícula micrométricos realizado gracias a una reacción de tipo Redox (Óxido reducción); fue muy eficiente, gracias a que los enlaces iónicos y los metales Ti^{+4} y Fe^{+2} neutralizaron al Cromo.

8 CONCLUSIONES

- Los Análisis realizados al mineral de origen natural evidencian claramente una estructura característica en capas laminares correspondiente a la composición de ilmenita con átomos de titanio ocupando posiciones del hierro.
- Los análisis DRX confirman la presencia de fases **Fe₂O₃,TiO₂** y **ZrSiO₄**, las cuales favorecen la adsorción de Cromo.
- En la MEB se hizo el análisis de la estructura y los EDS arrojaron que se encontraban microestructuras de embebidos colores grises oscuros principalmente de **Fe** y **Ti**.
- La reducción de tamaño de partícula es eficiente y se obtiene un tamaño medio micrométrico con potencial aplicación de remoción por adsorción; y no se ve afectada por el agente molidor ni el tiempo. Las soluciones con pH ácido presentaron la mejor remoción de Cromo.

Recomendaciones:

- Se recomienda estudiar otros agentes molidores para la molienda a parte

del acero inoxidable y el carburo de wolframio debido a que no tuvieron el efecto deseado en la variación por adsorción de Cromo.

-

8.1 Anexos:

En el presente proyecto será estudiada la capacidad de adsorción de la arena ilmenita de origen natural de yacimiento ubicado en municipio de Barbacoas en el departamento de Nariño en el río Telpi.

En los puntos de extracción están ubicado en grados, minutos y segundos (GMS); así como la notación de grados decimales ubicada en la parte inferior (GD) indicando al norte el paralelo y al occidente la ubicación exacta del meridiano; esto indica la ubicación exacta descrita en el párrafo de introducción en el numeral 7.4 correspondiente a Materiales).



Figura 34. Coordenadas geográficas de la extracción de la Arena. (fuente propia e imagen tomada de Google maps).

Punto 1 (primer

punto de muestreo)

1°35'33.2"N

78°04'17.2"W

1.592553, -78.071441



Figura 35. Coordenadas geográficas de la extracción de la Arena en el punto 1 .(fuente propia e imagen tomada de Google maps).

Punto 2.

1°35'33.6"N 78°04'17.9"W

1.592658, -78.071642



Figura 36. Coordenadas geográficas de la extracción de la Arena en el punto 2 .(fuente propia e imagen tomada de Google maps).

Punto 3.

1°35'34.4"N 78°04'16.5"W

1.592886, -78.071251



Figura 37. Coordenadas geográficas de la extracción de la Arena en el punto 3 .(fuente propia e imagen tomada de Google maps).

Punto 4.

1°35'34.8"N 78°04'18.8"W

1.593004, -78.071884.



Figura 38. Coordenadas geográficas de la extracción de la Arena en el punto 4. (fuente propia e imagen tomada de Google maps).

9 REFERENCIAS

Brouwer, P. (2010). Theory of XRF. In *Almelo: PANalytical BV*.

Bruch, L. W. (1983). Theory of physisorption interactions. *Surface Science*, 125(1), 194–217. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(83\)90453-3](https://doi.org/10.1016/0039-6028(83)90453-3)

Burakov, A. E., Galunin, E. V., Burakova, I. V., Kucherova, A. E., Agarwal, S., Tkachev, A. G., & Gupta, V. K. (2018). Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials

for wastewater treatment purposes: A review. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 148(August 2017), 702– 712.
<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.11.034>

Cañas-Martínez, D. M., Gauthier, G. H., & Pedraza-Avella, J. A. (2019). Photo-oxidative and photo-reductive capabilities of ilmenite-rich black sand

concentrates using methyl orange as a probe molecule. *Photochemical and Photobiological Sciences*, 18(4), 912–919. <https://doi.org/10.1039/c8pp00315g>

Chen, Y., Williams, J. S., Campbell, S. J., & Wang, G. M. (1999).

Increased dissolution of ilmenite induced by high-energy ball milling.

Materials Science and Engineering A, 271(1–2), 485–490.

[https://doi.org/10.1016/s0921-5093\(99\)00441-4](https://doi.org/10.1016/s0921-5093(99)00441-4)

Chen, Z. J., Lin, B. Z., Xu, B. H., Li, X. L., Wang, Q. Q., Zhang, K. Z., & Zhu, M. C.

(2011). Preparation and characterization of mesoporous TiO₂-pillared titanate photocatalyst. *Journal of Porous Materials*, 18(2), 185–193.

<https://doi.org/10.1007/s10934-010-9369-1>

Como, A., Evaluación, H. D. E., & Recurso, D. E. L. (2008).

RELACIONESDEMANDA-OFERTA DE AGUA. June.

De Araujo Scharnberg, A. R., Loreto, A. C. De, Wermuth, T. B. Alves,

A. K., Arcaro, S., Santos, P. A. M. Dos, & Rodriguez, A. D. A. L.

(2020). Porous ceramic supported TiO₂ nanoparticles: Enhanced photocatalytic activity for Rhodamine B degradation. *Boletín de La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 59(6), 230–238.

Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 59(6), 230–238.

<https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2019.12.001>

Elton, L. R. B., & Jackson, D. F. (1966). X-Ray Diffraction and the Bragg Law.

American Journal of Physics, 34(11), 1036–1038.

<https://doi.org/10.1119/1.1972439>

Espectrometr, M. P. O. R., Absorci, D. E., & Llama, M. D. E. (n.d.). 3111
METALES POR ESPECTROMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA DE LLAMA
*. 1–10.

Figura-2-Quimisorcion-Diagrama-de-energia-frente-a-distancia-y-comparacion-
con-la. (n.d.).

Fu, F., & Wang, Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: A
review. *Journal of Environmental Management*, 92(3), 407–418.
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.11.011>

Hua, M., Zhang, S., Pan, B., Zhang, W., Lv, L., & Zhang, Q. (2012).

Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal
oxides: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 211–212, 317–331.

<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.10.016>

Ismainar. (2015). No TitleÉ?_. *Ekp*, 13(3), 1576–1580.

Lagos, K. J., Marinkovic, B. A., Debut, A., Vizuete, K., Guerrero, V. H.,

Pardo, E., & Pontón, P. I. (2021). Towards iron-titanium oxide
nanostructures from ecuadorian black mineral sands. *Minerals*, 11(2), 1–

7. <https://doi.org/10.3390/min11020122>

Lagos, K. J., Marinkovic, B. A., Dosen, A., Guamán, M. V., Guerrero, V. H., Pardo, E., & Pontón, P. I. (2020). Data on phase and chemical compositions of black sands from “El Ostional” beach situated in Mompiche, Ecuador. *Data in Brief*, 32, 106214. <https://doi.org/10.1016/j.dib.2020.106214>

Lake, A., River, L., & St, H. (1946). Along the coast, and northward portion of the Romaine. *Economic Geology*, 634–649.

Liu, F., Asakura, K., Xie, P., Wang, J., & He, H. (2013). An XAFS study on the specific microstructure of active species in iron titanate catalyst for NH₃-SCR of NO_x. *Catalysis Today*, 201(1), 131–138. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.03.062>

Liu, H., Zhao, W., Zhai, J., Lu, X., Chen, P., Ren, X., Sun, W., Zhang, C., Chen, W., & Wan, S. (2020). Activation mechanism of lead(II) to ilmenite flotation using salicylhydroxamic acid as collector. *Minerals*, 10(6), 1–13. <https://doi.org/10.3390/min10060567>

MOSES, A. J. (1963). Preliminary Treatment of Samples. *Analytical Chemistry of the Actinide Elements*, 3030, 18–23. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-009915-6.50008-3>

Norsko, J. K. (1990). Chemisorption on metal surfaces. *Reports on Progress in Physics*, 53(10), 1253–1295. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/53/10/001>

Phoohinkong, W., Pavasupree, S., Mekprasart, W., & Pecharapa, W. (2018).

Synthesis of low-cost titanium dioxide-based heterojunction nanocomposite from natural ilmenite and leucoxene for electrochemical energy storage application. *Current Applied Physics*, 18, S44–S54. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2017.11.023>

Phoohinkong, W., Pavasupree, S., Wannagon, A., Sanguanpak, S., Boonyarattanakalin, K., Mekprasart, W., & Pecharapa, W. (2017). Characterization and x-ray absorption spectroscopy of ilmenite nanoparticles derived from natural ilmenite ore via acidassisted mechanical ball-milling process. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 8(3). <https://doi.org/10.1088/2043-6254/aa7711>

Rajput, S., Pittman, C. U., & Mohan, D. (2016). Magnetic magnetite (Fe₃O₄) nanoparticle synthesis and applications for lead (Pb²⁺) and

chromium (Cr⁶⁺) removal from water. In *Journal of Colloid and Interface Science* (Vol. 468, pp. 334–346).
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.12.008>

Ratner, B. D. (2013). A History of Biomaterials. *Biomaterials Science: An Introduction to Materials: Third Edition*, xli–liii. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-087780-8.00154-6>

Raymond A. Serway; John Jewett, J. (n.d.). *Física para ciencias e novena ingeniería*.

Samboni, N., Reyes Trujillo, A., & Carvajal, Y. (1969). Aplicación de los indicadores de calidad y contaminación del agua en la determinación de la oferta hídrica neta. *Ingeniería Y Competitividad*, 13(2), 49–60. <https://doi.org/10.25100/iyc.v13i2.2674>

Wang, B., Lan, J., Bo, C., Gong, B., & Ou, J. (2023). Adsorption of heavy metal onto biomass-derived activated carbon: review. *RSC Advances*, 13(7), 4275–4302. <https://doi.org/10.1039/d2ra07911a>

Xia, H., Zhang, H., Wu, J., Chen, G., Sun, W., Shao, S., Dai, Q., & Wang, X. (2021). Oxidative decomposition of dichloromethane over sulfated iron titanate catalysts: Catalytic performance and reaction mechanism. *Applied Catalysis A: General*, 616(March), 118094. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2021.118094>

Yean, S., Cong, L., Yavuz, C. T., Mayo, J. T., Yu, W. W., Kan, A. T., Colvin, V. L., & Tomson, M. B. (2005). Effect of magnetite particle size on adsorption and desorption of arsenite and arsenate. *Journal of Materials Research*, 20(12), 3255–3264.
<https://doi.org/10.1557/jmr.2005.0403>