Valoración preliminar del potencial de ocurrencia geológica y técnica para uso fotocatalítico del TiO_2 aportado por (dos) fuentes minerales colombianas.

Autor:

Diego Fernando Peña Tasco

Directora:
Profesora Diana Cristina Ortega Pérez, PhD

Asesoras:
Profesora Claudia Constanza Palacio Espinosa, PhD
Profesora María Isabel Marín Cerón, PhD

Universidad EAFIT
Escuela de Ciencias
Departamento de Ciencias de la Tierra
Pregrado en Geología
Medellín, Colombia 2020

30 de octubre del 2020

Prefacio

El presente trabajo de grado nace a partir de la hipótesis: las fuentes minerales identificadas de TiO_2 en Colombia tienen la capacidad de ser utilizadas en aplicaciones fotocatalíticas.

Se presenta en forma de 3 capítulos: 1. **Valoración preliminar del Potencial geológico de dióxido de Titanio en Colombia**, 2 **Caracterización mineral de las muestras de estudio** y 3 **Comparación entre los resultados de la caracterización vs una muestra de referencia y presentar una revisión de la literatura sobre posibles métodos que pueden aplicarse en un futuro a muestras minerales de Colombia para determinar su eficiencia fotocatalítica**. Los resultados, se enmarcan en el semillero de investigación en Geología Económica, perteneciente al grupo de Investigación en Geología Ambiental e Ing. Sísmica.

TABLA DE CONTENIDO

1. Resumen 13
2. Abstract 15
3. Introducción 17
4. Antecedentes 20
5. Hipótesis 21
6. Objetivos 22
6.1. Objetivo general 22
6.2. Objetivos específicos 22
7. Localización 22
8. Marco Metodológico 24
9. Marco teórico 30
9.1. Aspectos geológicos 30
9.1.1. Depósitos de TiO2 30
Depósitos en rocas metamórficas 30
Depósitos en rocas ígneas 33
Depósitos de placer costeros 36
9.1.2. Etapa de prospección mineral 38
9.2. Aspectos de caracterización mineral 41
9.2.1. Pruebas físicas 41
Distribución por tamaño de partícula (DTP) 41
mallas o tamices 41
El Mastersizer y Nanosizer 42

Densidad bulk 42
9.2.2. Pruebas químicas 43
pH 43
pH metro 43
Composición química por óxidos 44
Fluorescencia de rayos x (FRX) 44
9.2.3. Pruebas Mineralógicas 44
Difracción de polvo cristalino (DRX) 44
9.2.4. Pruebas de desempeño fotocatalítico 45
9.2.4.1. Cristalografía 45
Ilmenita ($FeTiO_3$) 45
Rutilo y anatasa (TiO_2) 46
9.2.4.2. Generalidades del TiO_2 47
9.2.4.3. Fenómeno fotocatalítico 48
Semiconductores 49
Luz ultravioleta 49
9.2.4.4. Fotocatálisis Heterogénea 49
Fotomineralización 50
9.2.5. Extracción y concentración del TiO_2 50
9.2.5.1. Extracción 51
9.2.5.2. Concentración física 51
Concentración química (Rodríguez Losada, J. A., 2014) 51
9.2.6. Técnicas más usadas para evaluar la eficiencia fotocatalítica de un material 52
9.2.6.1. Descontaminación de la atmosfera 53

Reactor Fotocatalítico 53
9.2.6.2. Descontaminación de cuerpos de agua 53
Rodamina b..... 53
10. Resultados y discusión 54
10.1. CAPÍTULO 1: Valoración preliminar del potencial de TiO_2 en Colombia 54
10.1.1. Marco Geológico 55
10.1.2. Conformación de base de datos 57
10.1.3. Análisis de bases de datos 59
Mapas temáticos por variables 59
Variable Geología 59
Variable Metalogenia 60
Ocurrencia mineral..... 62
Geoquímica..... 62
10.1.4. Matriz de valoración de los yacimientos de TiO_2 63
10.1.5. Propuesta para identificar prospectos minerales de TiO_2 en Colombia 65
10.1.6. Propuesta de zonas prospectivas de TiO_2 en Colombia 71
10.1.6.1. Zona 1 72
Depósito de placer: Playa Dibulla (M1) 72
Fuente de aporte (M1): Sierra Nevada de Santa Marta 73
10.1.6.2. Zona 2 73
Depósito de placer: Bahía Solano..... 73
Fuente de aporte (M3): Cordillera Occidental 75
10.1.7. Tabla de Valoración de las muestras de estudio 77

10.2. CAPÍTULO 2: Caracterización mineral de las muestras de estudio 78

10.2.1. Descripción macroscópica de las muestras 79

Muestra 1 (M1) 80

Descripción de fragmentos 81

Muestra 3 (M3) 82

Descripción de fragmentos 82

10.2.2. Preparación de las muestras 83

10.2.2.1. Análisis de los resultados de granulometría por tamices 87

10.2.2.2. Análisis de los resultados de la separación por propiedades magnéticas 89

Separación magnética con imán 89

Isodinámico de Frantz 91

10.2.3. Caracterización de las fracciones seleccionadas de cada una de las muestras 93

10.3. CAPÍTULO 3: Determinar y comparar la eficiencia fotocatalíticas de las muestras de estudio y el producto de referencia. 100

11. Conclusiones 101

12. Recomendaciones 104

13. Anexos 105

14. BIBLIOGRAFÍA 106

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Ubicación de las muestras de estudio. 19

Figura 2. Proceso de Foto-reducción o mineralización de los gases contaminantes activado por medio de la luz solar. Lo que se conoce como ancho de banda prohibida es el espacio que separa a la banda de conducción (BC, línea negra) de la banda de valencia (BV, línea roja). 21

Figura 3. Mapa de ubicación del área de estudio. 23

Figura 4. Metodología del proyecto. 24

Figura 5. Metodología propuesta para cumplir la fase 1 y 2 del objetivo 1. 25

Figura 6. Metodología propuesta para cumplir la fase 3 del objetivo 1. 26

Figura 7. Metodología propuesta para cumplir el objetivo 2. 28

Figura 8. Metodología propuesta para cumplir el objetivo 3. 29

Figura 9. Diagrama de una pila acumulada y una cámara de magma ferrodiorítico superpuesto, que muestra la relación de tres etapas en la formación de depósitos de ilmenita magmática; tomado de (Force, 1991). 34

Figura 10. Evolución de los depósitos de arenas enriquecidas. A. En buen tiempo, la playa se onstruye con sedimentos de sistemas de drenaje, los minerales pesados están dispersos en la arena cuarzosa. B. En tormenta, los minerales pesados son llevados de vuelta a la playa por las olas. A medida que las olas retroceden se llevan los granos de cuarzo más ligeros de vuelta al mar, quedando capas de arenas negras enriquecidas. C. Tras otros periodos de buen tiempo, las arenas cuarzosas cubren y entierran el enriquecimiento. D. Los retrocesos marinos hacen que los sedimentos costeros sean cubiertos y enterrados por sedimentos de lagos y ríos. Adaptado de Savannah Resources. (2017). 38

Figura 11. Tamices o mallas. Obtenido de Bioweb. 42

Figura 12. Mastersizer (izquierda) y Nanosizer (derecha) obtenido de ICMUV. 42

Figura 13. pH metro obtenido de Curso de biomoléculas. 43

Figura 14. Fundamentos químicos del RXF. 44

Figura 15. Difractor de rayos X. Obtenido de Universidad Complutense Madrid. 45

Figura 16. Estructura cristalina de la ilmenita. 46

Figura 17. Estructura cristalina de la Anatasa (1) y del Rutilo (2). 47

Figura 18. Procesos más usados para la recuperación de un TiO2 concentrado. Adaptado de Kanari et al. (2018) 52

Figura 19. Mapa en el cual se muestran los reportes de arenas negras en Colombia (Editado por UPME de la ANM). 56

Figura 20. Mapa geológico regional del territorio colombiano, escala 1:2.000.000 (Obtenido del Servicio Geológico Colombiano, 2017). 60

Figura 21. Mapa Metalogénico de Colombia, escala 1:1.500.000 (Obtenido del Servicio Geológico Colombiano, 2018). 61

Figura 22. Mapa Geoquímico de TiO2 de Colombia, escala 1:6.000.000. (Obtenido del Servicio Geológico Colombiano, 2016). 63

Figura 23. Modelo preliminar de prospección mineral de TiO2, donde se presentan las unidades cronoestratigráficas con ocurrencia e inferencia de minerales asociados al TiO2 como el rutilo, ilmenita y/o antasa. 66

Figura 24. Mapa de Ocurrencia mineral de rutilo e ilmenita en Colombia. . 68

Figura 25. Mapa de minerales inferidos asociados al TiO2 en Colombia... 70

Figura 26. En color crema se delimita el departamento de la Guajira y en rojo se encuentra señalado el municipio de Dubilla, hacia el N de dicho municipio se encuentra la playa Dibulla, el lugar donde se obtuvieron las muestras M1 y M2. 72

Figura 27. Sierra Nevada de Santa Marta y su sistema de drenajes con dirección Norte. Obtenido de ‘’Geografía de la Sierra Nevada de Santa Marta’’… 73

Figura 28. En color crema se delimita el departamento del Choco y en rojo se encuentra señalado el municipio de Bahía Solano, hacia el W de dicho municipio se encuentra la playa de donde se obtuvo la muestra M3. 74

Figura 29. Mapa del departamento del choco y su sistema de drenajes con dirección E-W, en el cual se puede evidenciar el aporte de sedimentos de la C.O que pueden tener sus playas. Obtenido de (Hidrografía departamento del Choco, 2019). 77

Figura 30. Representación de la relación de variables intrínsecas con las variables respuesta de desempeño para la aplicación seleccionada. 78

Figura 31. Modelo de balanza. 79

Figura 32. Modelo del estereoscopio. 80

Figura 33. Vista general. Arenas negras con alto contenido de Ilmenita (M1), ¿en menor proporción magnetita, biotita, circón, apatito, epidota y cuarzo? 81

Figura 34. Vista general. Arenas negras con alto contenido de Magnetita (M3), ¿en menor proporción ilmenita y/o rutilo, cuarzo, olivino y/o epidota, feldespato?..... 82

Figura 35. Análisis y flujo de trabajo para la preparación de la muestra M1. 84

Figura 36. Análisis y flujo de trabajo para la preparación de la muestra M3. 86

Figura 37. Tamices 100 en el tope y 230 en la base tipo ASTM. 88

Figura 38. Separación magnética mediante el uso manual de un imán. A la derecha de la imagen se encuentra el imán, en el medio se ubican los minerales que no fueron atraídos por el imán (¿Ilmenita o rutilo?) y a la izquierda lo que fueron atraídos (¿magnetita?). 90

Figura 39. Separación magnética mediante el uso manual de un imán. A la derecha de la imagen se encuentra el imán, en el medio se ubican los minerales que no fueron atraídos por el imán (¿Ilmenita o rutilo?) y a la izquierda lo que fueron atraídos (¿magnetita?). 90

Figura 40. Isodinámico de Frantz. 91

Figura 41. DTP de M1(>150 µm)..... 97

Figura 42. DTP de M3 (>150 µm)..... 97

Figura 43. Resultados de DRX de M1 (<150>63) µm 99

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Reacciones químicas necesarias para la formación de TiO2. Obtenido de Force (1991) 32

Tabla 3. Definición de zonas prospectivas. Obtenido de (Correa y Rojas, 2017). 39

Tabla 4. Modelos predictivos comúnmente usados en la fase de prospección mineral de la etapa de exploración. Obtenido de (Correa y Rojas, 2017). 40

Tabla 5. Escala de valoración utilizada para categorizar y discriminar las variables del mapa, donde se le otorgará el calificativo adecuado de acuerdo con su nivel de importancia dentro del modelo. 59

Tabla 6. Porcentajes de ponderación para el modelo de prospección mineral de yacimientos asociados al TiO2. Modificado de (Force, 1991) 64

Tabla 7. Tabla de valoración de las muestras de estudio. 77

Tabla 7. Técnicas de caracterización mineral y propiedades especificas que se van a evaluar en el presente proyecto. 79

Tabla 8. Propiedades físicas para mineralogía descriptiva (Hurlbut y Klein, 1982). 80

Tabla 9. Descripción de los fragmentos de M1. 81

Tabla 12. Pruebas de caracterización mineral para la fracción M1 (<150>63) µm. 84

Tabla 13. Retenidos sobre malla de la muestra M3. 85

Tabla 14. Pruebas de caracterización mineral para la fracción M1 (<150>63) µm. 86

Tabla 15. Retenidos sobre malla de la muestra M3. 87

Tabla 16. Rango de susceptibilidad de minerales (Flitner, 1959). 92

Tabla 17. Separación magnética de la porción que no fue atraída por el imán manual de M1 (<150>63) µm y M3 (<150>63) µm por medio del isodinámico de Frantz. 93

Tabla 18. Características fisicoquímicas del producto de referencia. Recuperado de (US Research Nanomaterials, Inc). 94

Tabla 19. Tabla comparativa de los resultados de la caracterización mineral de M1 (>150 µm), M3 (>150 µm) y PR. 95

Tabla 20. Tabla comparativa de los resultados de la caracterización mineral de M1 (>150 µm) y M1 (<150>63) µm. 98

1. Resumen

Colombia cuenta con reportes de la Unidad de Planeación Minero Energética (UPME) y del Servicio Geológico Colombiano (SGC) en relación a una serie de minerales metálicos y no metálicos; la información relacionada con minerales de titanio, se expresa en función de la composición química (TiO_2) pero no en función de estudio de reservas, proyecciones de mercado ni geológicas para recursos minerales como la ilmenita, el rutilo y la anatasa rutilo. Se realizo un modelo preliminar de prospección mineral de TiO_2, a partir de una geodatabase, donde se pudo evidenciar que a lo ancho del territorio colombiano se pueden presentar depósitos relacionados con la acumulación de minerales ricos en dióxido de titanio. Para determinar e identificar zonas prospectivas se usó el análisis multicriterio en la evaluación de información geológica, metalogénica, geoquímica y de ocurrencia mineral de rutilo, ilmenita y anatasa, aplicando un modelo empírico con un enfoque inductivo en arcGis. Se generaron 3 mapas, uno con las zonas prospectivas como resultado de la valoración y ponderación de la información representativa que tiene cada uno de los mapas temáticos previamente mencionados, la cual se relaciona con el contenido de TiO_2%, litología, ambiente de formación y fase mineral de TiO_2 asociado; mientras que el segundo y tercer mapa señalan zonas que presentan ocurrencia mineral de rutilo-ilmenita y áreas donde se infiere la ocurrencia de dichos minerales y anatasa, respectivamente. A partir del análisis presentado anteriormente, se logró proponer (2) zonas en Colombia como yacimientos prospectivos de TiO_2. Estas se encuentran localizadas al N (Mar Caribe) y W (Océano Pacifico) del país y presentan condiciones de roca fuente (Sierra Nevada de Santa Marta y Cordillera Occidental, respectivamente) con conductos fluviales que promueven la acumulación de minerales ricos en TiO_2, como el rutilo y la ilmenita; en cuanto a la obtención de anatasa no fue posible, debido a que se requiere más información para determinar su ocurrencia en Colombia. De acuerdo con esta información y dadas las restricciones para realizar las salidas de campo por efectos del COVID-19, fue necesario hacer uso de (2) muestras que hacían parte de la colección de la litoteca de la universidad EAFIT: una de ellas nombrada

como M1, corresponden a la Playa Dibulla del departamento de la Guajira, y otra llamada M3 que pertenece a la playa Bahía Solano del departamento del Choco.

El flujo metodológico de caracterización mineral fue obtenido a partir del análisis de la ficha técnica de un material de referencia (PR) empleado para el uso definido, compuesto principalmente por un 99% de anatasa, todo esto con el propósito de verificar el potencial de ocurrencia de algunas fuentes minerales de TiO_2 colombianas para fungir como posibles materiales fotocatalíticos. Dichos análisis de caracterización involucraron la implementación de 5 técnicas, a partir de las cuales se pudo evaluar la composición química, el pH natural, las propiedades físicas como tamaños de partículas, densidad bulk y la composición mineralógica de las muestras de estudio que lo ameritaron. Los resultados de dichos análisis permitieron soportar que: la muestras M3 se encuentra enriquecida en su mayoría por minerales ricos en hierro (¿Magnetita?) y que la muestra M1 presenta cantidades representativas de TiO_2 asociadas a la ocurrencia de minerales de ilmenita (68%). Finalmente, teniendo en cuenta esto y según el propósito del proyecto, se recomienda realizar una propuesta de agregación de valor para las arenas de la Playa Dibulla (M1), al igual que medir y comparar su capacidad fotocatalítica, relacionada con la eliminación de gases contaminantes de tipo NO_x disueltos en la atmosfera, con la del producto de referencia (PR) mediante el uso de un reactor fotocatalítico.

2. Abstract

Colombia has reports from the Mining and Energy Planning Unit (UPME) and the Colombian Geological Service (SGC) in relation to a series of metallic and non-metallic minerals; Information related to titanium minerals is expressed based on the chemical composition (TiO_2) but not based on a reserve study, market projections or geological for mineral resources such as ilmenite, rutile and rutile anatase. A TiO_2 mineral prospecting model was carried out, from a geodatabase, where it was possible to show that throughout the Colombian territory there may be deposits related to the accumulation of minerals rich in titanium dioxide. To determine and identify prospective zones, multicriteria analysis was used in the evaluation of geological, metallogenic, geochemical and mineral occurrence information of rutile, ilmenite and anatase, applying an empirical model with an inductive approach in arcGis. 3 maps were generated, one with the prospective areas as a result of the assessment and weighting of the representative information that each of the previously mentioned thematic maps has, which is related to the content of TiO_2%, lithology, formation environment and phase. associated TiO_2 mineral; while the second and third maps indicate areas that present rutile-ilmenite mineral occurrence and areas where the occurrence of said minerals and anatase, respectively, is inferred. Based on the analysis presented above, it was possible to propose (2) zones in Colombia as prospective TiO_2 deposits. These are located in the N (Caribbean Sea) and W (Pacific Ocean) of the country and present source rock conditions (Sierra Nevada de Santa Marta and Cordillera Occidental, respectively) with fluvial channels that promote the accumulation of minerals rich in TiO_2, such as rutile and ilmenite; As for obtaining anatase, it was not possible, because more information is required to determine its occurrence in Colombia. According to this information and given the restrictions to carry out field trips due to COVID-19, it was necessary to make use of (2) samples that were part of the collection of the EAFIT university's lith library: one of them named as M1, correspond to Dibulla Beach in the department of La Guajira, and another called M3 that belongs to Bahía Solano beach in the department of Choco.

The methodological flow of mineral characterization was obtained from the analysis of the technical sheet of a reference material (RP) used for the defined use, mainly composed of 99% anatase, all with the purpose of verifying the potential of occurrence of some Colombian TiO_2 mineral sources to act as possible photocatalytic materials. This characterization analyzes involved the implementation of 5 techniques, from which the chemical composition, natural pH, physical properties such as particle sizes, bulk density and the mineralogical composition of the study samples that merited it could be evaluated. The results of these analyzes allowed to support that: the M3 sample is enriched mostly by minerals rich in iron (Magnetite?) And that the M1 sample presents representative amounts of TiO_2 associated with the occurrence of ilmenite minerals (68%). Finally, taking this into account and according to the purpose of the project, it is recommended to carry out a proposal for adding value to the sands of Dibulla Beach (M1), as well as measuring and comparing their photocatalytic capacity, related to the elimination of polluting gases. NOx type dissolved in the atmosphere, with that of the reference product (PR) using a photocatalytic reactor.

3. Introducción

El efecto Invernadero es el mecanismo por el cual la atmósfera de la Tierra se calienta y es de suma importancia para lograr que nuestro planeta sea un lugar adecuado para que la vida exista en él (Caballero et al., 2007). El clima no ha sido constante a lo largo de la historia, los registros históricos y geológicos muestran claramente las variaciones del clima en una amplia gama en la escala temporal. A finales del siglo XX y lo que va corrido del XXI se ha presentado uno de los periodos más cálidos y la temperatura media de la Tierra ha tenido los valores más altos de los últimos 130.000 años (Benavides, 2007). Esta tendencia de la temperatura global del planeta, a incrementar durante los últimos 150 años, se atribuye al efecto de la contaminación humana, en particular a la quema de combustibles fósiles como el carbón y el petróleo (Caballero et al., 2007). Por otro lado, según estimaciones de la OMS en el 2016, la contaminación atmosférica en las ciudades y zonas rurales de todo el mundo provoca cada año 4.2 millones de defunciones prematuras.

En el caso específico de Colombia, el fenómeno de deterioro progresivo de la calidad del Aire en ciudades como Medellín, Bogotá, Cali, Barranquilla se ha convertido en los últimos 10 años, uno de los aspectos más importantes para las autoridades locales. La contaminación de la atmósfera es uno de los principales causantes del cambio climático y problemas de salud pública. La contaminación del aire está asociada a la emisión de gases como el óxido de azufre (SO_x), óxido de nitrógeno (NO_x), ozono (O_3), gas carbónico (CO_2), así como de material particulado respirable (PM_{10}) y de fracción fina ($PM_{2.5}$). Las principales fuentes de estas emisiones son el parque automotor y la acción de las industrias (Gómez, 2018). Por otro lado, en nuestro país los límites permisibles para los contaminantes que habitan en la atmósfera establecidos duplican los valores determinados por la OMS. (Rojas et al., 2019). Recientes estudios se han centrado en el uso de fotocatalizadores como los óxidos de Titanio, ya que permite: 1) alcanzar la degradación de una amplia variedad de contaminantes orgánicos, 2) es bastante estable ante la corrosión química y fotoquímica, 3) costo bajo y relativamente inerte (Wongkalasin,

P. et al., 2011) y 4) baja toxicidad en comparación a otros compuestos (ZnO, CdS, WO_3, Fe_2O_3) (Candal et al., 2002).

Aunque el titanio es el noveno elemento más abundante en la corteza terrestre, solo se extrae económicamente de un grupo limitado de minerales, principalmente del rutilo (TiO_2), anatasa (TiO_2) e ilmenita ($FeTiO_3$). Los minerales de titanio se caracterizan por ser resistentes a los procesos de meteorización y erosión, por lo que se puede extraer de sedimentos no consolidados, así como, de rocas cristalinas duras y meteorizadas. Los depósitos de placer proveen minerales de rutilo e ilmenita alterada y en la actualidad son los responsables de suministrar más de la mitad de los minerales de titanio en el mundo, la mayor parte del resto es suministrada por depósitos magmáticos de ilmenita inalterada en rocas de la suite de anortosita-ferrodiorita y anatasa por medio de la meteorización de rocas ígneas alcalinas (Force, 1991). Los yacimientos más importantes de minerales de titanio en el mundo nos permiten apreciar que muchos de ellos se encuentran en playas o cerca de la costa, de esta manera se puede resaltar la importancia de los yacimientos sedimentarios (Sarmiento Salgado, 2011); (Campusano, 2008).

Partiendo de la hipótesis de que las fuentes minerales de titanio en Colombia tienen la capacidad de ser utilizadas en aplicaciones fotocatalíticas. Se hace imperante, para aportar en la solución de dicha hipótesis, el desarrollo de: (1) Determinar, de manera preliminar, el potencial de ocurrencia geológica de fuentes de minerales de TiO_2. Para ello se conformó una base de datos geológica a nivel de país (escala 1:7.000.0000), a partir de las unidades geológicas cartografiadas por el Servicio Geológico Colombiano. Y (2) Analizar dos muestras seleccionadas de diferentes localidades en Colombia (Figura 1), escogidas a partir de la valoración preliminar realizada. (3) Comparación entre los resultados de la caracterización vs una muestra de referencia (PR) y presentar una revisión de la literatura sobre posibles métodos que pueden aplicarse en un futuro a muestras minerales de Colombia para determinar su eficiencia fotocatalítica.

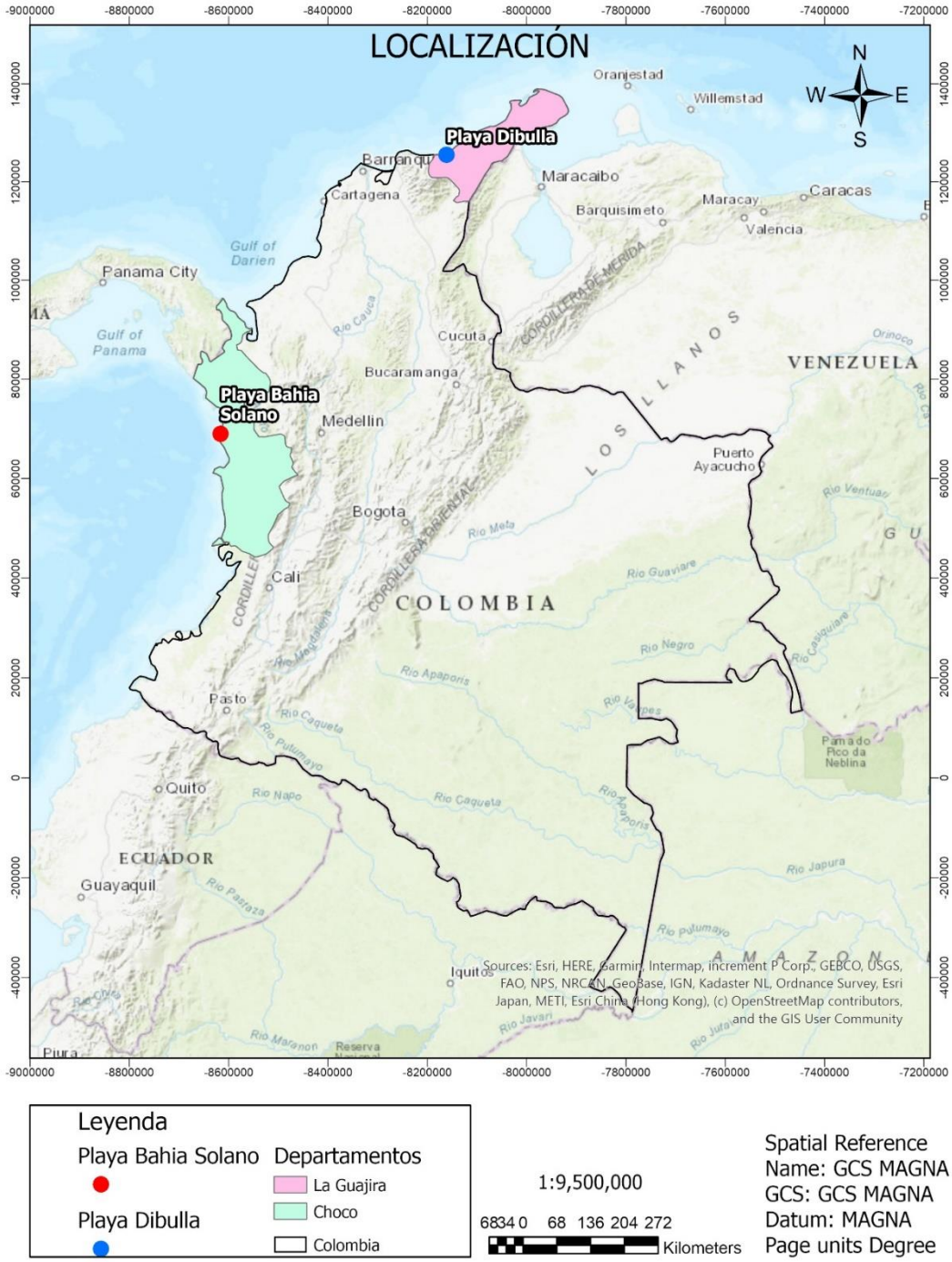


Figura 1. Ubicación de las muestras de estudio.

4. Antecedentes

La contaminación de la atmósfera es uno de los principales causantes del cambio climático, problemas de salud pública y está asociada a la emisión de gases como el óxido de azufre (SO_x), óxido de nitrógeno (NO_x), ozono (O_3), gas carbónico (CO_2), así como de material particulado respirable (PM_{10}) y de fracción fina ($PM_{2.5}$). Es por esto, que se hace necesario la implementación de tecnologías avanzadas de oxidación con el ánimo de implantar el concepto de ''LA ISLA FOTOCATALÍTICA'', un enclave de salud y bienestar donde se aportan soluciones para una construcción sostenible y una mejor preservación del medio ambiental. Dicho concepto lo propone la asociación ibérica de la fotocatálisis (AIF), la cual agrupa a las principales empresas que aportan materiales de construcción asociado a la fabricación de principios activos fotocatalizadores, y por la cual se presenta un amplio abanico de productos descontaminantes (Fachadas, pavimentos, ladrillos, cubiertas...entre otros) que apliquen la fotocatálisis (*Asociación ibérica de la fotocatálisis*). Por otro lado, es importante mencionar que el presente proyecto, nace con la intención de colaborar con un proyecto de la universidad EAFIT dirigido por la profesora Claudia Constanza Palacio Espinosa y que está relacionado con la implementación de recubrimientos de TiO_2 en superficies de materiales tipo ladrillo, con el propósito de incentivar el uso de estas tecnologías en la ciudad de Medellín, Colombia, una de las ciudades más afectadas por la contaminación atmosférica en el país.

La fotocatálisis parte del principio natural de descontaminación de la propia naturaleza. Al igual que la fotosíntesis, gracias a la luz solar es capaz de eliminar CO_2 para generar materia orgánica, la fotocatálisis también elimina otros contaminantes habituales de la atmósfera como son los NO_x, SO_x, COV_s, mediante un proceso de reacción fotoquímica. Los polimorfos de dióxido de Titanio (TiO_2) de rutilo y anatasa son considerados semiconductores por excelencia muy eficientes para uso fotocatalítico, debido a que, a nivel atómico sus anchos de banda prohibida permiten que la energía solar se convierta en energía química, lo cual se puede evidenciar por medio de un intercambio de electrones que permite modificar la

estructura química de los gases contaminantes disueltos en la atmosfera, ocasionando así su reducción o mineralización (Figura 2).

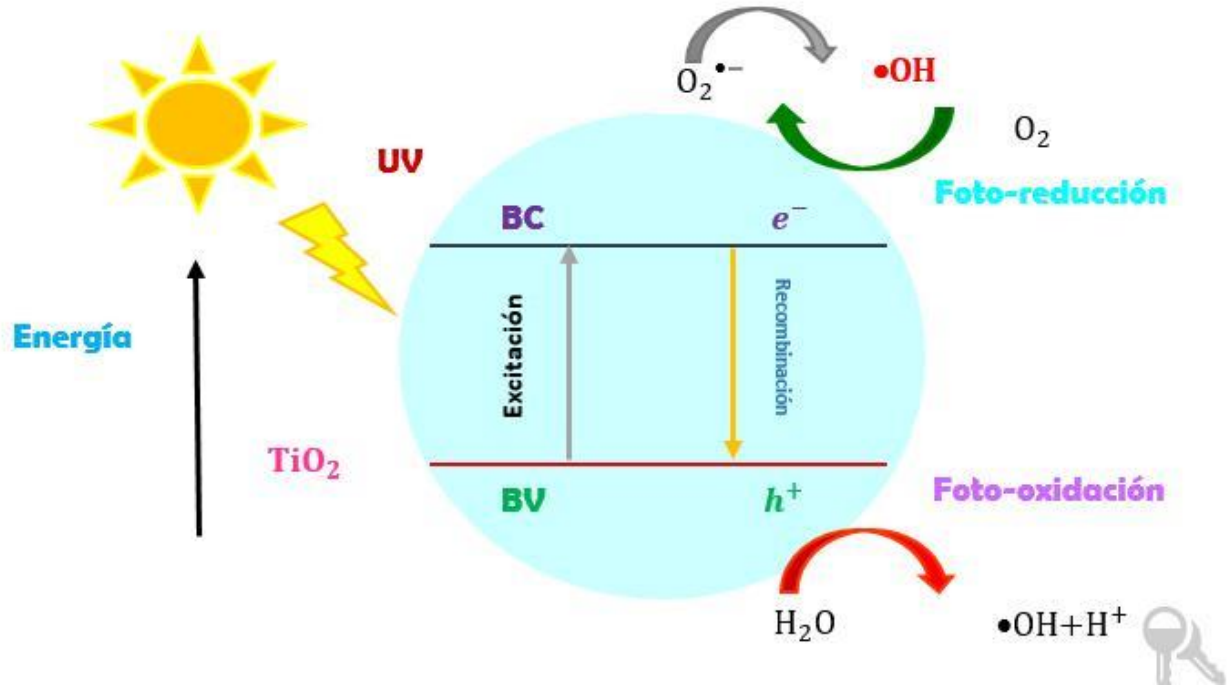


Figura 2. Proceso de Foto-reducción o mineralización de los gases contaminantes activado por medio de la luz solar. Lo que se conoce como ancho de banda prohibida es el espacio que separa a la banda de conducción (BC, línea negra) de la banda de valencia (BV, línea roja).

5. Hipótesis

La determinación del potencial técnico preliminar de diferentes fuentes minerales de TiO_2 se convierte en una herramienta esencial para la definición de zonas de interés mediante estudios preliminares de prospección y de evaluación de yacimientos para destinados a fungir como materiales fotocatalíticos en la purificación del aire.

6. Objetivos

6.1. Objetivo general

El objetivo general del proyecto se centra en determinar, de manera preliminar, el potencial de ocurrencia geológica y de características técnicas para usos fotocatalíticos, en materiales de construcción, de al menos dos tipos diferentes de fuentes de minerales de TiO_2 ubicadas en Colombia, y realizar el análisis comparativo con un material de referencia a nivel mundial.

6.2. Objetivos específicos

Para el logro del objetivo planteado se plantean los siguientes objetivos específicos:

- Conformar una Geodatabase de acuerdo con los ambientes geológicos, condiciones litológicas, geoquímicas y de asociaciones mineralógicas que determinen la formación y ubicación de fuentes minerales de TiO_2 en Colombia, cristalizados en la forma de rutilo, anatasa e ilmenita.
- Caracterizar las muestras seleccionadas a partir de la Geodatabase, según sus propiedades físicas, químicas y mineralógicas, y establecer comparaciones con el producto seleccionado de referencia.
- Determinar el potencial preliminar de uso de las muestras estudiadas en términos de capacidad fotocatalítica en materiales tipo ladrillo, de acuerdo con la prueba de desempeño a nivel de laboratorio seleccionada.

7. Localización

El área de estudio comprende 591 polígonos de unidades cronoestratigráficas (Figura 3) distribuidas a lo ancho del territorio colombiano. Las formaciones geológicas limitan al norte con el Océano Caribe, al oriente con el Océano Pacifico, al sur con el país de Ecuador y al occidente con el territorio venezolano.

Figura 3. Mapa de ubicación del área de estudio.

8. Marco Metodológico

La estructura del proyecto se va a presentar en forma de (3) capítulos con relación al desarrollo de los (3) objetivos específicos (Figura 4). En el primer capítulo se abordará la valoración preliminar del potencial de dióxido de Titanio en Colombia (Fase 1, 2 y 3); en el segundo capítulo se van a tratar temas relacionados con la caracterización mineral del producto de referencia y de las muestras de estudio escogidas a partir de la valoración preliminar realizada (Fase 4); mientras que en el tercero se relaciona con la cuantificación y comparación de la capacidad fotocatalítica de las muestras de estudio que lo ameriten y del producto de referencia (Fase 5).

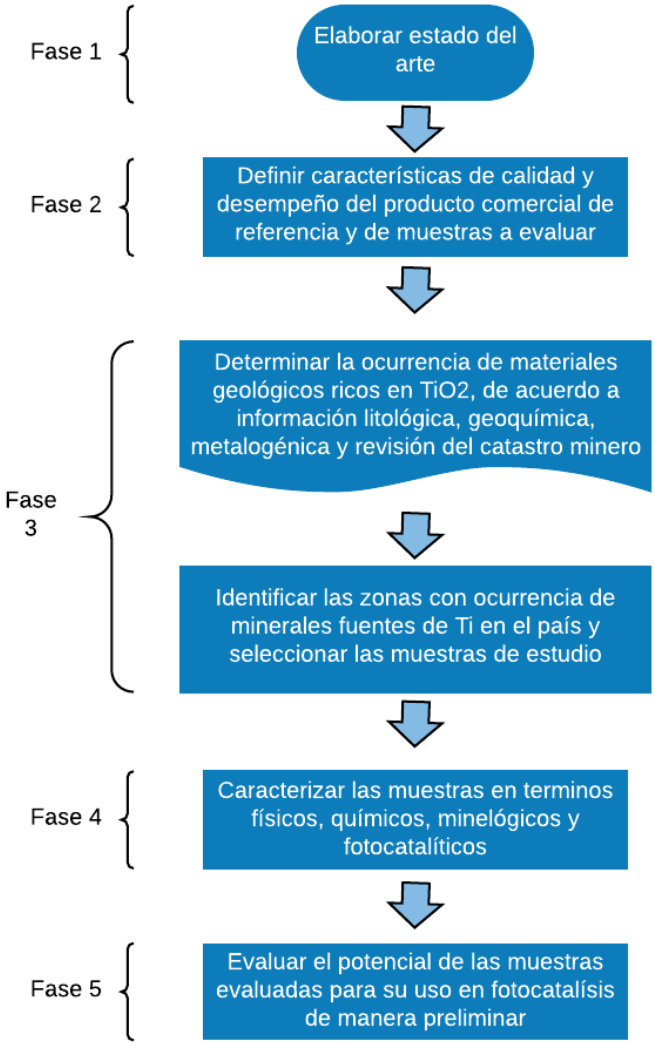


Figura 4. Metodología del proyecto.

La metodología que se va a aplicar específicamente para cumplir con el objetivo (1), se presenta a continuación en las figuras 5 y 6:

En primer lugar, se van a identificar cuáles son los tipos de depósitos minerales más importantes de TiO_2, a partir de la información que se provee en el libro de Force, publicado en 1991. Una vez se allá terminado esto, se van a identificar las propiedades fisicoquímicas que se presentan en la ficha técnica del producto de referencia (PR) usado como insumo fotocatalítico (Figura 5).

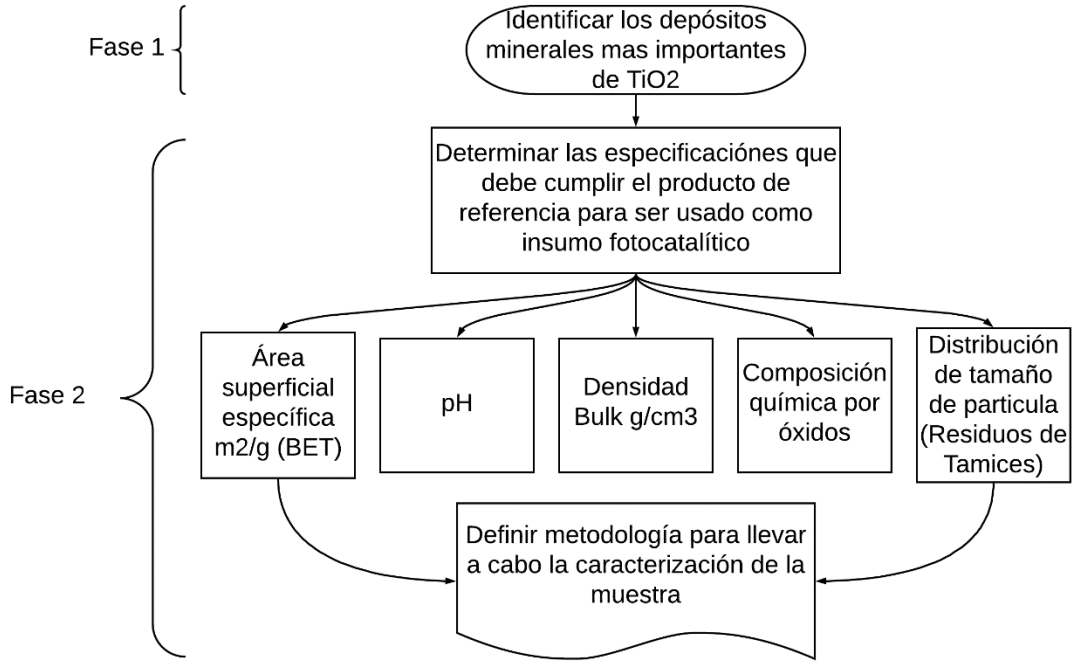


Figura 5. Metodología propuesta para cumplir la fase 1 y 2 del objetivo 1.

Posteriormente, a partir de un análisis y revisión de información secundaria se planteó para el caso específico de Colombia el siguiente flujograma metodológico para la definición de Zonas potenciales de Oxido de Titanio (Figura 6): (1) Análisis de la información del mapa metalogénico; (2) Análisis de la información geológica; (3) Análisis de la información geoquímica y (4) Análisis del mapa de catastro Minero. La información compilada en una base de datos en ARGIS, fue revisada mediante

un análisis multicriterio, para determinar los atributos de interés que contienen las capas de geoquímica, Metalogenia, ocurrencia mineral, y de geología, los cuales son: Contenido de TiO_2%, ambiente de formación, ocurrencia mineral de rutilo, ilmenita y/o anatasa y litología.

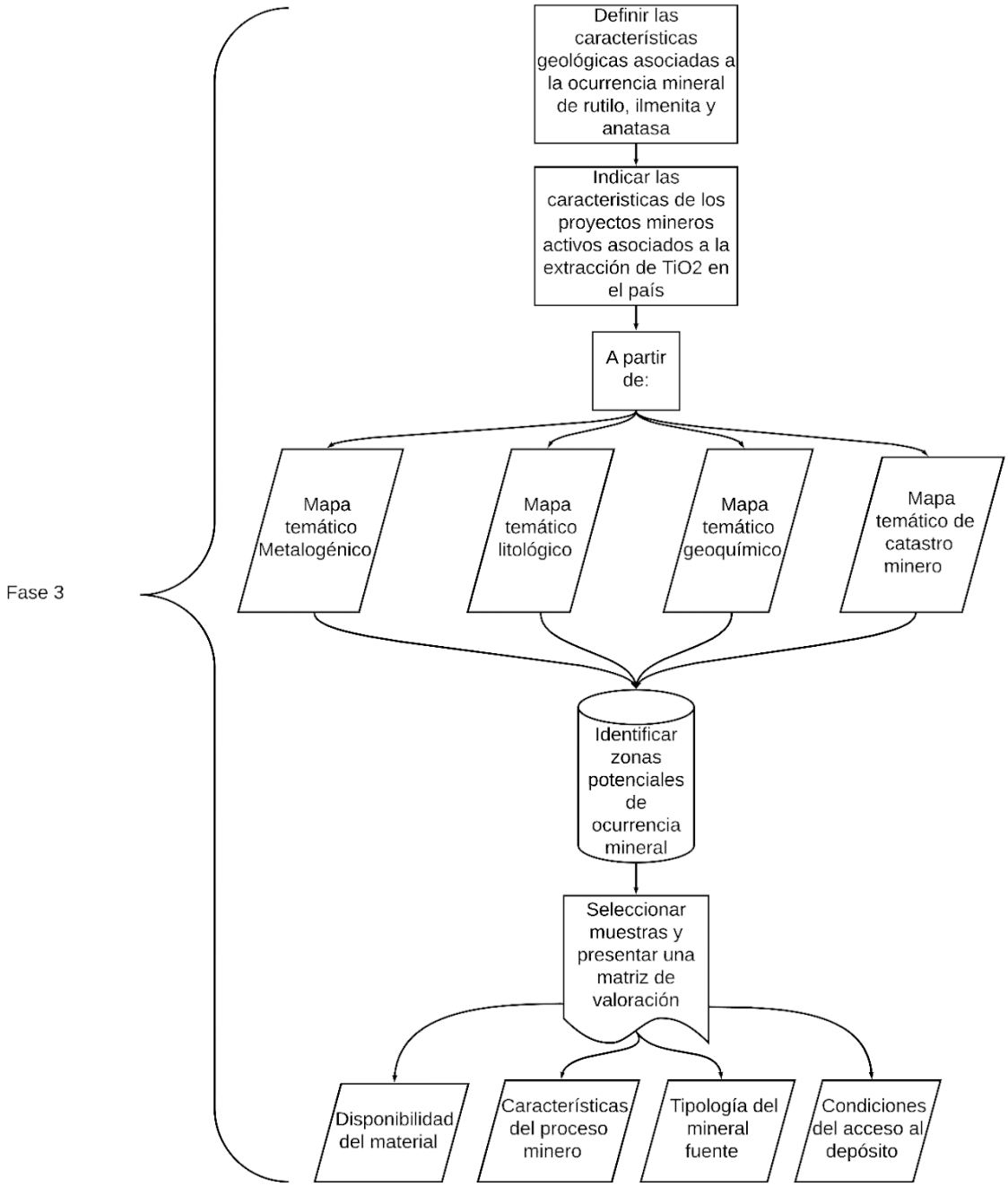


Figura 6. Metodología propuesta para cumplir la fase 3 del objetivo 1.

Por otro lado, la metodología propuesta para el cumplimiento de los objetivos 2 y 3 se presentan en las figuras 7 y 8, respectivamente:

Según los resultados del capítulo anterior, se emplearon muestras de rocas o minerales localizadas en Colombia correspondientes a los tipos de fuentes geológicas más importantes de TiO_2. Para esto se adquirieron (2) muestras de la litoteca de la universidad EAFIT, asociadas a depósitos de placer de arenas negras: (M1) se localiza en el N de Colombia y proviene de la playa Dibulla del departamento de la Guajira, mientras que (M3) se ubica en el W de Colombia y corresponde a las arenas de la playa Bahía Solano, del departamento del Chocó. Se definieron como minerales objetivo a la ilmenita y el rutilo destinados a uso fotocatalítico en materiales de construcción tipo ladrillo, para la purificación el aire.

El flujo metodológico de la caracterización mineral de las muestras de estudio se presenta en la figura 7, la cual va a iniciar con una descripción macroscópica de las propiedades físicas y químicas observables entre otras condiciones; posteriormente se van a preparar las muestras para luego ser caracterizadas en términos físicos, químicos y mineralógicos, así como también determinar sus capacidades de uso fotocatalítico vs el del producto de referencia (PR); (Figura 8)

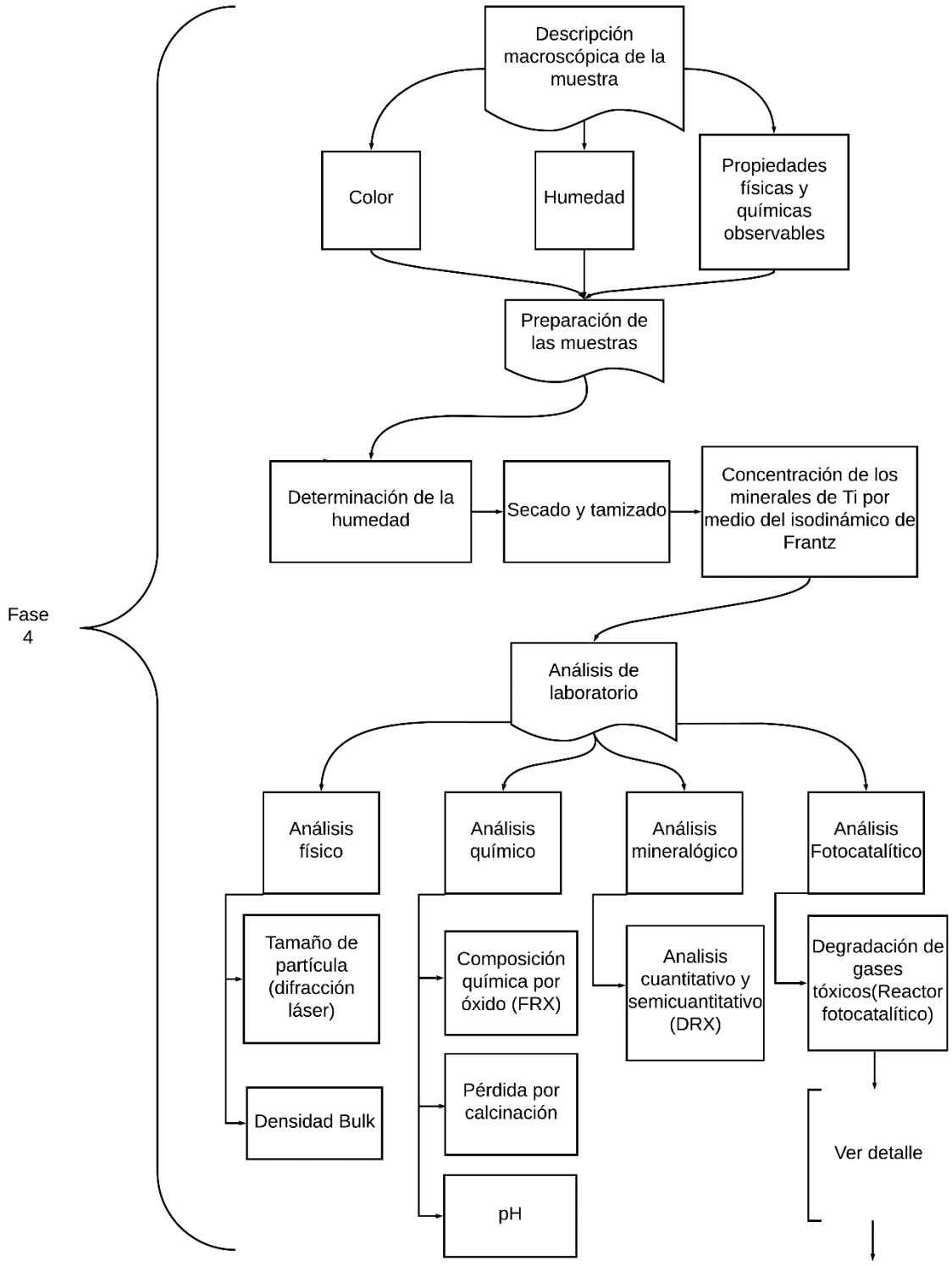


Figura 7. Metodología propuesta para cumplir el objetivo 2.

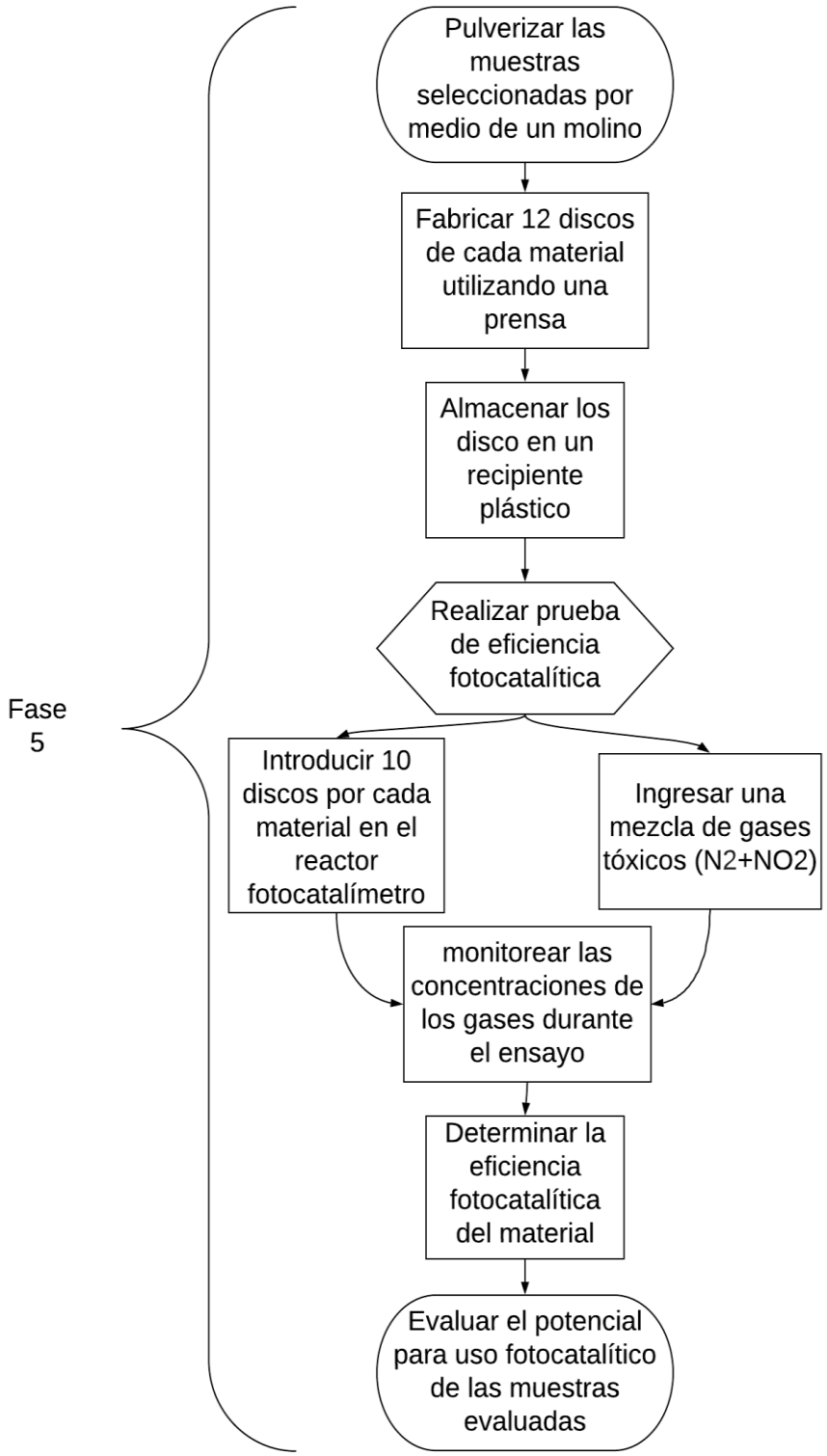


Figura 8. Metodología propuesta para cumplir el objetivo 3.

9. Marco teórico

9.1. Aspectos geológicos

9.1.1. Depósitos de TiO2

Depósitos en rocas metamórficas

Si bien los depósitos en rocas metamórficas no son comúnmente explotados, la disgregación y la meteorización de complejos de rocas metamórficas hace que sean fuente de la ilmenita y rutilo encontrados en los depósitos de placer. Force (1991) compila y concluye algunas razones de la formación de la ilmenita en rocas metamórficas. A grandes rasgos se debe a que el titanio se transfiere de los silicatos que contienen titanio en los grados metamórficos más bajos a los minerales de óxido de titanio en los grados más altos. En la facies superior de la anfibolita, la ilmenita se genera en parte a expensas de la esfena, que se va empobreciendo en la medida que aumenta el contenido de calcio de la plagioclasa, esta reacción se da por la alta fugacidad de oxígeno, así como por el aumento de la temperatura.

La facies de granulita implica la formación de piroxenos a expensas de la biotita y la hornblenda; esto conduce a la liberación de titanio, ya que el piroxeno es más pobre en titanio. Con el aumento del grado metamórfico, la biotita y la hornblenda acomodan cantidades crecientes de TiO_2: la biotita va con un 6% y la hornblenda hasta con 4%. El contenido de TiO_2 de estos minerales es una función de las proporciones Fe/Mg así como del grado metamórfico. Entonces, se favorecen reacciones en las que la esfena se consume con la hornblenda y plagioclasa sódica para formar clinopiroxeno, plagioclasa cálcica e ilmenita. La magnetita también se consume para favorecer la ilmenita. El titanio liberado de la biotita, hornblenda, esfena y magnetita pasa a la ilmenita y al rutilo (presente en gneisses, esquistos y anfibolitas). En las facies de granulita, las litologías relativamente máficas contienen típicamente ilmenita, y las litologías leucocráticas contienen rutilo. A veces por retrometamorfismo se producen bordes de otros minerales. Las eclogitas son

localmente los miembros finales del metamorfismo de alto grado, contienen rutilo como fase característica y poca ilmenita.

Adicionalmente, los procesos metasomáticos (Tabla 1) movilizan magnesio o azufre, o el agotamiento de calcio, lo cual permite la formación de rutilo. La introducción de magnesio en las zonas metasomáticas de ‘’Blackwall’’ adyacentes a las serpentinitas retiene el hierro disponible; Por lo tanto, el rutilo se encuentra comúnmente en blackwall (Chidester, 1962). Southwick (1968) y Herz y Valentine (1970) han descrito una roca de clorita inusual que contiene rutilo grueso, magnetita y apatita, de manera similar, el rutilo se encuentra en las wall rocks de depósitos de sulfuros masivos metamorfoseados. Nesbitt y Kelly (1980) muestran que alrededor de los cuerpos de sulfuro de Ducktown en el este de Tennessee, metamorfoseados a grado de estaurolita, la ilmenita en las wall rocks ha respondido a la alta presión local de azufre convirtiéndose en pirrotita y rutilo, sin embrago, la importancia económica de este tipo de ocurrencia se limita hasta ahora a la prospección de sulfuros masivos. La extracción hidrotermal de cationes de rocas metavolcánicas y la formación de pirita han dado lugar a contenido de rutilo apreciables junto con andalucita y topacio en varios depósitos de pirofilita del cinturón de pizarra en Carolina del Norte y Carlina de Sur (Schmidt, 1985; comunicación oral, 1986). A continuación, se va a presentar una tabla (tabla 2) de ocurrencia mineral asociada al grado metamórfico.

Biotite + sulfur ----➤ phlogopitic biotite + pyrite + rutile

$$K(Fe,Mg)_2(Fe,Al,Ti)Si_3AlO_{10}(OH,F)_2 + S_2 \dashrightarrow K(Mg,Fe)_3\,Si_3AlO_{10}(OH,F)_2 + FeS_2 + TiO_2$$

Hornblende + sulfur --➤ actinolitic hornblende + pyrite + rutile + alumina

$$Ca_2(Fe,Mg,Ti,Al)_5Si_7AlO_{22}(OH,F)_2 + S_2 \dashrightarrow Ca_2(Mg,Fe)_5Si_8O_{22}(OH,F)_2 + FeS_2 + TiO_2 + Al_2O_3$$

Titaniferous magnetite + sulfur ----➤ lesser magnetite + pyrite + rutile

$$2(Fe,Ti)_3O_4 + S_2 \dashrightarrow Fe_3O_4 + FeS_2 + TiO_2$$

Ilmenite + sulfur ----➤ pyrite + rutile

$$FeTiO_3 + S_2 \dashrightarrow FeS_2 + TiO_2$$

Sphene + carbon dioxide ----➤ rutile + calcite + quartz

$$CaTiSiO_5 + CO_2 \dashrightarrow TiO_2 + CaCO_3 + SiO_2$$

Tabla 1. Reacciones químicas necesarias para la formación de TiO2. Obtenido de Force (1991)

Increasing temperature and pressure →

Increasing $\mu Al_2O_3/\mu CaO$ ↑	Greenschist facies		Amphibolite facies	Granulite facies	Eclogite facies
	≤Chlorite zone	Biotite and garnet zones	Kyanite and sillimanite zones		
Aluminous rocks (sillimanite-kyanite-staurolite)	Rutile + magnetite / (Rutile) + sphene	Ilmenite / Ilmenite + sphene	Ilmenite / Rutile	Ilmenite + rutile / Rutile	Rutile / Rutile
"Normal" rocks (chlorite-biotite-muscovite-garnet)	Sphene / Sphene	Sphene + ilmenite / Sphene	Ilmenite / Sphene	Ilmenite + rutile / Rutile	(Rutile) / Rutile
Calcic rocks (amphibole-clinopyroxene-calcite)	Sphene / Sphene	Sphene + ilmenite / Sphene	Sphene + ilmenite / Sphene	Ilmenite / Sphene	Rutile / Rutile

FeO/MgO high / FeO/MgO low

Tabla 2. Relación esquemática de la ocurrencia de rutilo, ilmenita y esfena con la composición y el grado en rocas metamórficas. Los minerales en círculos indican depósitos actualmente subeconómicos. Obtenida de Force (1991).

Depósitos en rocas ígneas

La ilmenita de génesis magmática es variada en las rocas ígneas como mineral accesorio, mayormente ocurren en rocas extrusivas máficas, aumentando su concentración en rocas manto-derivadas de composición máfica intrusivas. Las rocas ígneas intrusivas máficas a intermedias del tipo ferrodiorita (gabro, charnockita), contienen enriquecimientos masivos de ilmenita a lo largo de sus bases.

La ferrodiorita se compone principalmente de plagioclasa y ortopiroxeno, 8 a 10 por ciento de apatito e ilmenita y en menor proporción magnetita, totalizando al menos un 20 por ciento en peso de ilmenita. Una base de análisis para el estudio de la génesis de ilmenita en anortositas puede ser tomada de (Emmanuelle Caroline 2008), quien caracteriza el origen de los depósitos de hierro y titanio de referencia mundial en los cuerpos intrusivos de anortositas proterozoicas en la provincia de Grenville, Canadá, la anortosita de Sain-Urbain, o las intrusiones de Lac Allard, al este de Canadá, a groso modo dan pie a establecer un marco geológico de lento enfriamiento en estos macizos, que propician procesos asociados a la formación de este mineral a partir de reacciones dentro de la cámara como spinel + orthopyroxene + rutile ± corundum = sapphirine + ilmenite en estado subsólido de los macizos (Emmanuelle Caroline 2008). Por otro lado, factores como fugacidad de oxígeno, inestabilidades de temperatura e hidratación pueden cambiar los cursos de cristalización llegando a no producir estos óxidos. Estos depósitos contienen hemo-ilmenita (ilmenita con lamela de hematita en disolución) como su único óxido y pueden contener hasta 35% en peso de óxido de titanio (TiO_2) y 65% en peso de óxido de hierro. (Emmanuelle Caroline 2008)

Varios autores (REF) han propuesto no sólo orígenes ígneos para estas rocas sino un líquido parenteral inmiscible principalmente en el magma de silicato, donde los líquidos de esta composición pueden ser inmiscibles en el magma ferrodiorítico a medida que desciende por debajo de 1,000 ° C. (Force, 1991). De forma detallada, las relaciones de campo y la textura de estos depósitos apoyan la hipótesis de inmiscibilidad y proporcionan una visión de tres etapas en la formación

de ilmenita. La Figura 9 muestra la relación entre estas etapas en una sección transversal de la base de una lámina de ferrodiorita cristalizante. (Force, 1991)

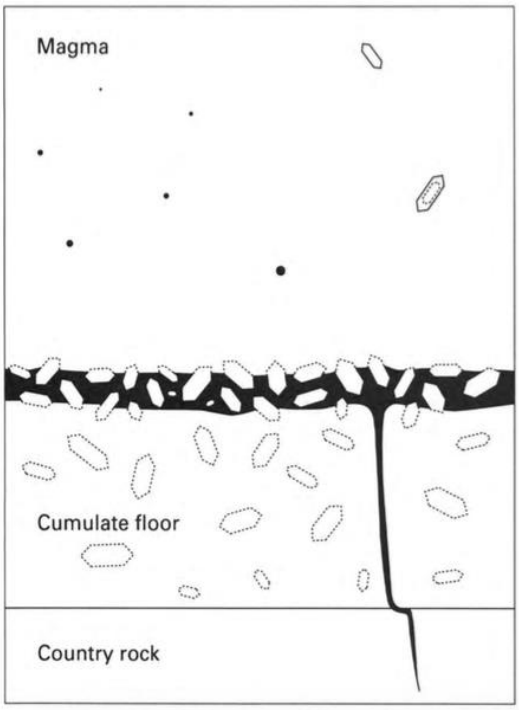


Figura 9. Diagrama de una pila acumulada y una cámara de magma ferrodiorítico superpuesto, que muestra la relación de tres etapas en la formación de depósitos de ilmenita magmática; tomado de (Force, 1991).

La primera etapa es la desmezcla del enfriamiento del magma ferrodiorítico de pequeñas gotas esféricas de un líquido rico en titanio inmiscible en el magma principal. Estas gotas se hunden debido a su gran densidad. En la mayoría de los distritos, esta primera etapa está representada textualmente solo por inclusiones esféricas en las fases de silicato, probablemente como resultado de las dificultades de preservar las gotas que se hunden y de retener la forma de las gotas durante la cristalización de los minerales de óxido y alrededor de los silicatos.

la segunda etapa es la llegada de estas ´gotas´ al piso de magma, es decir, en la parte superior de la pila acumulada. Esta etapa es registrada por los depósitos de ilmenita concordantes para acumular capas en ferrodiorita y rocas relacionadas. Así mismo el líquido de silicato puede quedar atrapado en esta red intersticial, del mismo modo que los sólidos acumulados pueden contener gotitas atrapadas. la

presencia en algunos distritos de muchas capas acumuladas discretas que tienen minerales de óxido intersticial, separados por acumulados normales, probablemente nos dice que la mezcla se produce sólo esporádicamente en el magma y la desmezcla puede ser una respuesta a la adición de magma fresco a la cámara. (Force, 1991).

La tercera y última etapa en la formación de depósitos de ilmenita magmáticos es el escape de este líquido pesado unido por fracturas en unidades estructurales inferiores (más comúnmente anortosita); aquí este líquido se convierte en un depósito de ilmenita magmática discordante (Fig. 17). Los sitios de acumulación de líquidos ricos en titanio son probablemente depresiones estructurales que crecieron en los pisos de magma y las fracturas asociadas provocadas ayudaron a escapar el líquido. (Force, 1991). Otro tipo de rocas ígneas que podrían ser buenos prospectos son:

(1) Kimberlitas, en estas rocas la ilmenita (hasta en un 10%), el rutilo y la perovskita son comunes en las kimberlitas. Tanto la ilmenita como el rutilo se encuentran en forma de megacristales y en intercrecimientos con otros minerales. La ilmenita es característicamente rica en magnesio y cromo y se llama picro-ilmenita (ilmenita-geikielitess).

(2) Complejos máficos estratificados, en estos complejos hay capas enriquecidas en minerales de óxido de hierro-titanio. Estas capas tipo cúmulo contienen plagioclasa, clinopiroxeno y olivino, y se producen en las partes superiores de los complejos con litologías basales ultramáficas. La magnetita domina comúnmente sobre la ilmenita y contiene ulvospinela, pero localmente la oxidación del ulvospinel forma la ilmenita. La ilmenita primaria contiene hematita de exsolución. Las capas inferiores estratigráficas típicamente contienen minerales de óxido que son más ricos en hierro. Estas capas inferiores también pueden tener mayores proporciones de la serie de magnetita a la serie de ilmenita.

(3) basaltos, en estas rocas el contenido de TiO_2 oscila entre el 1,5 y el 2,7 por ciento. En varios se observan minerales de óxido que contienen el 65% del TiO_2, como en las diabasas tempranas, el 86% en las facies pegmatíticas ricas en Fe-Ti,

y el 47% en los granófilos de la diabasa. La variación se debe en parte a la cristalización de la ilmenita, que típicamente comienza a mitad de la historia de la cristalización de las rocas basálticas. Los minerales de óxido primarios normalmente incluyen miembros de las series ulvospinela-magnetita e ilmenita-hematita, tanto en tipos de basalto olivino-tholeítico como alcalino. Por oxidación por exsolución en dichas series se genera ilmenita, aunque es menor en el basalto olivino alcalino.

(4) Granitoides, Valiosos depósitos minerales de titanio se dan en rocas alcalinas de tipo miasquítico, tipo referido a las sienitas nefelinas que tienen proporción álcalis/alúminas atómicas inferiores a uno, si es mayor se denominan tipo agpáticos. Estos depósitos tienden a presentarse en complejos alcalinos en los que hay un alto contenido de titanio y hierro como óxidos, se presentan como anillos alcalinos de tipo miasquítico, con carbonatos que forman la unidad central y carbonatos accesorios diseminados. Las fases minerales importantes que contienen óxido de titanio son la perovskita, la magnetita y los polimorfos TiO_2, el rutilo y la brookita; Por otro lado, la se han encontrado yacimientos de anatasa muy importantes en este tipo de rocas, y su formación se asocia a la generación de microcristales de anatasa que reemplazan a la perovskita, magnetita y esfena mediante un proceso de meteorización química. La ilmenita es normalmente menor, pero puede ser abundante; de hecho, localmente la ilmenita es mayor en un intrusivo miasquítico de la Cordillera de Ilmen, en los Montes Urales. Adicionalmente, se pueden dar enriquecimientos de ilmenita en rocas riolíticas, andesíticas y traquíticas basálticas por procesos de óxido-exsolución.

Depósitos de placer costeros

Los depósitos minerales de dióxido de titanio en arenas costeras son los de mayor importancia (Figura 10), incluso más que los de ilmenita magmática, así se trate de una roca de un grado de TiO_2 mucho más alto. La complejidad de los depósitos aluviales costeros depende de factores como la procedencia, la meteorización, los canales fluviales, corrientes longshore, mareas y vientos. También influyen las variaciones del nivel del mar, meteorología y balances de sedimentos. Las características y métodos de exploración que aquí se explican se basaron en Force, E. R., (1991). Las arenas forman cuerpos superficiales paralelos

a la costa, con elevaciones que suelen corresponder a las elevaciones locales del nivel del mar del Cuaternario. Los altos topográficos representan antiguas islas de barrera y dunas eólicas. Las arenas de tales cuerpos son de grano medio a fino, bien clasificadas y redondeadas. La cementación local por óxidos de hierro, arcilla y/o humato marcan comúnmente las interfaces geoquímicas post-deposicionales (como los antiguos niveles freáticos). El conjunto de minerales pesados son los más resistentes a la meterorización: el conjunto económico de ilmenita, rutilo, circón, aluminosilicatos y monacita, con las proporciones de éstos varía el concentrado de mineral pesado (HMC) necesario para que un depósito sea económico. El HMC va desde menos del 1 por ciento hasta más del 25 por ciento; por lo tanto, el color de la arena del mineral varía de blanco a negro.

Los detritos suministrados al shoreface son clasificados por la velocidad de sedimentación. Una ola rompiente lleva sedimentos turbulentos desde la parte inferior de la shoreface sumergida hasta la zona de barrido (swash). La ola turbulenta desacelera a medida que avanza. Esto da como resultado granos más finos pero densos depositados hacia la parte superior de la zona de barrido (Figura 19). Los minerales densos de granos más finos en un flujo laminar de tracción o de regreso viajan más lentamente que los minerales más gruesos y livianos. Los más densos precipitan en el top, pero en la parte inferior del frente del flujo laminar se concentran minerales pesados algo más livianos y poco enterrados. El flujo de retorno puede volverse más turbulento, terminando con el proceso de separación por tamaño de grano. Esta subzona está comúnmente marcada por una línea de conchas y cantos que inicia los depósitos más gruesos. El predominio de la erosión sobre la deposición en la cara del swash asegura que el flujo de tracción clasifique eficientemente el material disponible.

Los períodos de tormenta son óptimos no sólo para la concentración de minerales pesados en la shoreface sino también para el almacenamiento del concentrado en el medio eólico (siendo el viento un factor de selección del grano), más allá del nivel de marea alta. Cuando vuelve el buen tiempo, los depósitos de dunas pueden ser más ricos en minerales pesados que los depósitos de playa. Sin embargo, el contenido de minerales pesados de los depósitos eólicos costeros es

menor que el de los depósitos de playa adyacentes, además contienen proporciones menores de los minerales más densos. Las láminas ricas en minerales pesados se forman en respuesta a las variaciones diarias de la velocidad del viento que cambian las formas de los lechos eólicos. Las diferencias de meteorización hacen que los depósitos más antiguos y elevados de cada compartimento costero sean potencialmente más valiosos.

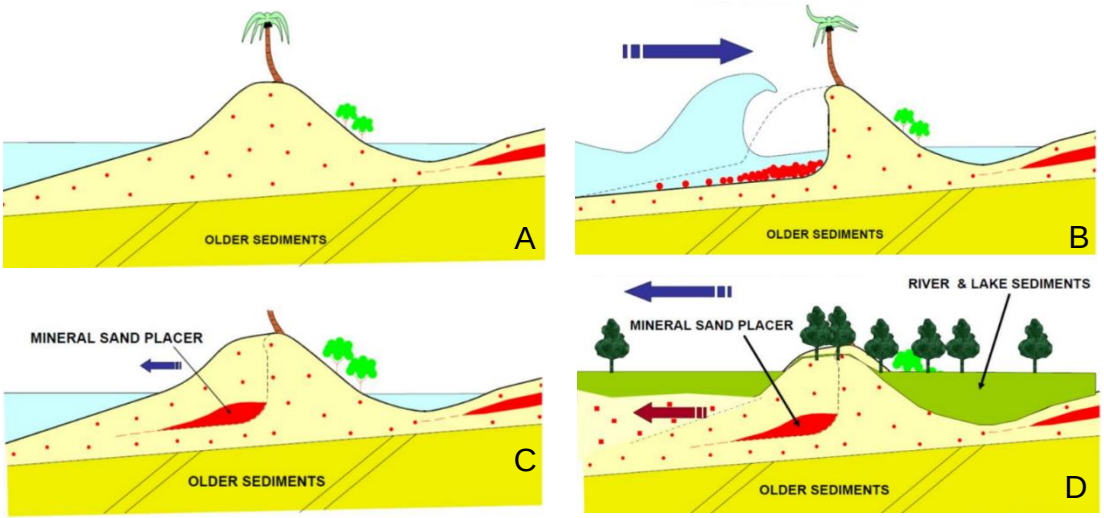


Figura 10. Evolución de los depósitos de arenas enriquecidas. A. En buen tiempo, la playa se onstruye con sedimentos de sistemas de drenaje, los minerales pesados están dispersos en la arena cuarzosa. B. En tormenta, los minerales pesados son llevados de vuelta a la playa por las olas. A medida que las olas retroceden se llevan los granos de cuarzo más ligeros de vuelta al mar, quedando capas de arenas negras enriquecidas. C. Tras otros periodos de buen tiempo, las arenas cuarzosas cubren y entierran el enriquecimiento. D. Los retrocesos marinos hacen que los sedimentos costeros sean cubiertos y enterrados por sedimentos de lagos y ríos. Adaptado de Savannah Resources. (2017).

9.1.2. Etapa de prospección mineral

La etapa de prospección es la búsqueda de un mineral o de ocurrencia mineral que tienen el potencial de ser un depósito, se asocia a: 1). Selección de área. 2). Generación de blancos (Tabla 3). La fase de selección de área define la región más favorable con base al ambiente de formación donde los procesos geológicos fueron óptimos para la formación del depósito. La generación de blancos nos permite extraer información asociada al depósito de interés mediante la

colección, análisis e integración de datos temáticos, también llamado modelo predictivo.

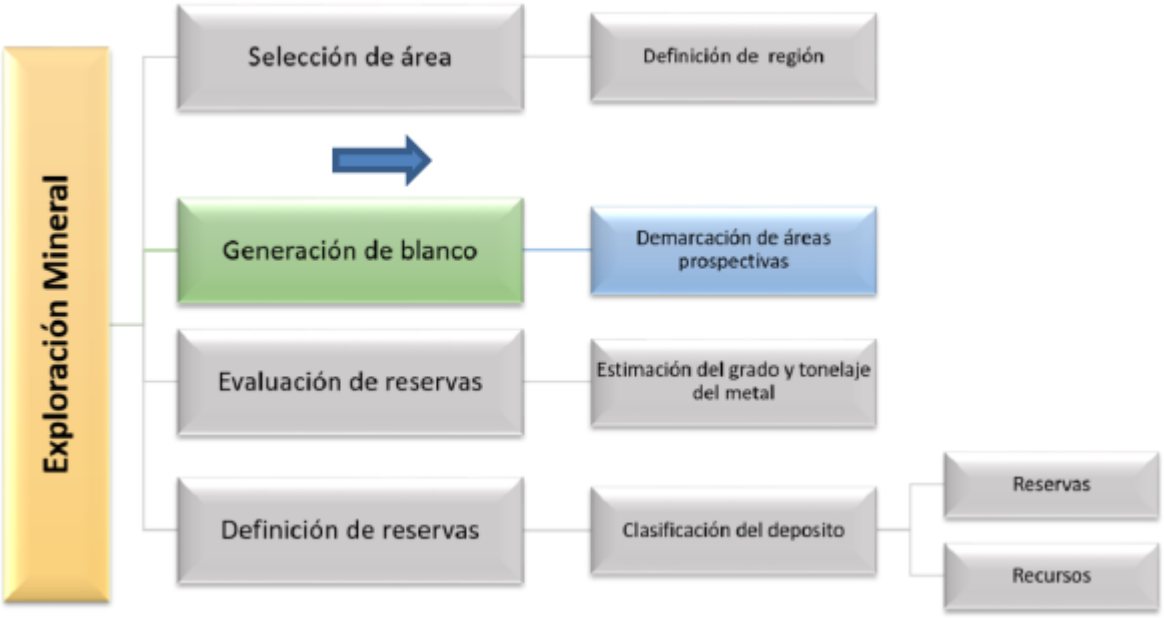


Tabla 3. Definición de zonas prospectivas. Obtenido de (Correa y Rojas, 2017).

Existen dos enfoques para los modelos predictivos, llamados inductivos y deducción. Con la deducción podemos afirmar una situación particular basados en la información general mientras que con la inducción podemos realizar una generalización acerca de la situación particular sobre un conjunto de datos.

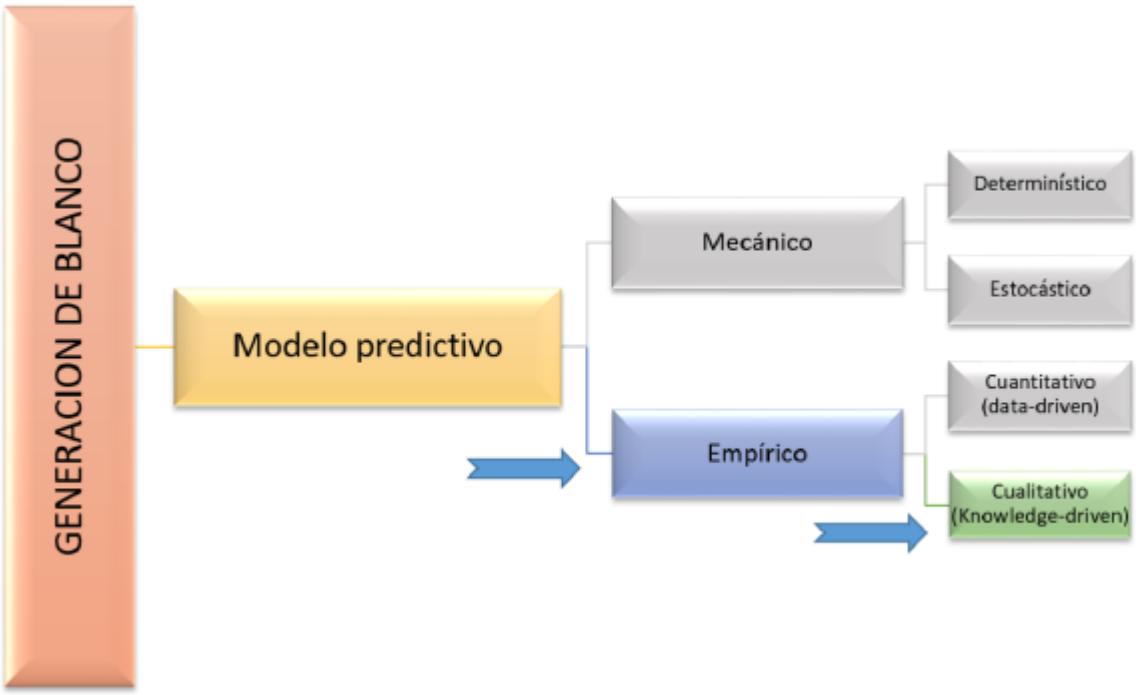


Tabla 4. Modelos predictivos comúnmente usados en la fase de prospección mineral de la etapa de exploración. Obtenido de (Correa y Rojas, 2017).

En cuanto a la relación blanco-variable, se pueden representar de dos formas: modelos mecánicos y empíricos (Tabla 4). El uso de los modelos empíricos es apropiado cuando los datos que controlan el sistema son insuficientes o indirectamente conocidos, como es el caso del presente proyecto; se usa para caracterizar o cuantificar la influencia de uno o más procesos sobre el comportamiento del sistema. Este tipo de modelamientos es por lo tanto equivalente a un enfoque inductivo y sus ecuaciones relacionan al blanco con un numero de variables que representan el comportamiento del sistema. Los modelos mecánicos aplican conocimientos teóricos de las variables individuales y su interacción para entender el blanco, además mientras en el modelo empírico la interacción entre ellas no es calculada de forma matemática, acá lo hacen mediante la aplicación de modelos físicos y sigue un enfoque deductivo.

9.2. Aspectos de caracterización mineral

Para llevar a cabo una correcta planeación de caracterización mineral se deben tener en cuenta los parámetros de desempeño de las muestras de estudio que están ligados a sus características físicas, químicas y mineralógicas; es decir las características específicas necesarias para cada uso están definidas por las características intrínsecas del material que, para el caso del presente proyecto, se van a presentar a continuación (Figura 30):

9.2.1. Pruebas físicas

A continuación, se van a presentar las técnicas que se pueden usar para conocer la distribución por tamaño de partículas y densidad bulk.

Distribución por tamaño de partícula (DTP)

mallas o tamices

Se encarga de medir la distribución del tamaño de un grano, dependiendo del número de la malla o tamiz, ya sea limos, arenas, gravas y una amplia gama de otros medios granulares. Se conoce también como un método de separación de una mezcla de grano o partículas en dos o más fracciones de tamaño, los materiales de gran tamaño son atrapados por encima de una malla, mientras que los materiales de menor tamaño pueden pasar a través de esta y ser retenidos por otras mallas inferiores (*Carbotecnia, 2016*). Se pueden utilizar en pilas, para dividir los granos en varias fracciones de tamaño y por lo tanto determinar las distribuciones de tamaño de partícula (Figura 11).

Figura 11. Tamices o mallas. Obtenido de Bioweb.

El Mastersizer y Nanosizer

Son los sistemas más utilizados para realizar mediciones de nanopartículas, son el Nanosizer y el Mastersizer (Figura 12). Miden el tamaño mediante dispersión de luz dinámica (*Malvern Panalytical*).

Figura 12. Mastersizer (izquierda) y Nanosizer (derecha) obtenido de ICMUV.

Densidad bulk

la densidad aparente o densidad bulk de un material o un cuerpo es la relación entre el volumen y el peso en seco, incluyendo los poros que contenga. Los factores que afectan a la densidad aparente son la composición y la estructura. Por

ejemplo, suelos arenosos tienden a tener densidades mayores que suelos más finos, al mismo tiempo en suelos bien estructurados los valores son menores.

9.2.2. Pruebas químicas

A continuación, se van a presentar las técnicas que se pueden usar para conocer el pH y composición mineralógica:

pH

pH metro

Dependiendo del pH del medio de reacción, el catalizador presenta diferentes estados superficiales que afectan a su comportamiento como adsorbente y, por lo tanto, la eficiencia de contacto con las especies participantes en las reacciones. El pH afecta las propiedades superficiales del catalizador. Por ejemplo, el dióxido de titanio posee un punto isoeléctrico alrededor de pH entre 6.8-7.1 (la ilmenita posee un valor de punto isoeléctrico alrededor de pH 2.3). Estudios previos para la generación fotocatalítica de hidrógeno, muestran resultados a diferentes valores de pH dependiendo del semiconductor utilizado. Todo depende entre la atracción adsorbente/adsorbato (Ustariz, 2015). La medida del pH se realiza por el método potenciométrico, con el uso del pH metro (Figura 13).

Figura 13. pH metro obtenido de Curso de biomoléculas.

Composición química por óxidos

Fluorescencia de rayos x (FRX)

Permite obtener datos de composición de la muestra de estudio, la cual se irradian con rayos X, de modo que los elementos que se encuentren presentes en ella emitirán radiación fluorescente de rayos X, estas radiaciones generan diferentes longitudes de onda, dependiendo del elemento químico presente, y con esto se puede conocer los elementos que componen la muestra (Figura 14). Dicha térmica, permite obtener un análisis cuantitativo y semicuantitativo; este último puede leer hasta 79 elementos, desde el Flúor al Uranio.

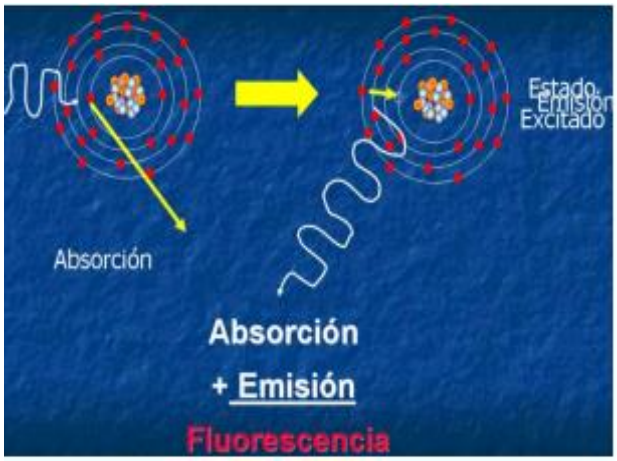


Figura 14. Fundamentos químicos del RXF.

9.2.3. Pruebas Mineralógicas

A continuación, se van a presentar las técnicas que se pueden usar para conocer la composición mineralógica:

Difracción de polvo cristalino (DRX)

El DRX es un método de análisis estructural, que permite identificar la estructura cristalina de los minerales. Además, nos permite hace una estimación

indirecta la composición de la muestra analizada, con una buena aproximación del contenido en elementos mayoritarios (Figura 15); (Castañeda, 2016).

Figura 15. Difractor de rayos X. Obtenido de Universidad Complutense Madrid.

9.2.4. Pruebas de desempeño fotocatalítico

A continuación, se van a presentar las técnicas que se pueden usar para conocer la eficiencia fotocatalítica de un material, pero antes de eso se deberían de tener ciertos conceptos claros:

9.2.4.1. Cristalografía

Ilmenita ($FeTiO_3$)

La ilmenita presenta una estructura cristalina romboédrica (Caceres et al., 2017) (Figura 16) y es un mineral no tóxico y altamente estable, contiene óxido de hierro y titanio con la fórmula idealizada ($FeTiO_3$) y composición de 47,34% de FeO y el 52,66% de TiO_2, este se encuentra abundantemente en la corteza terrestre, es un semiconductor con un intervalo de band gap (banda prohibida) de (2.58 – 2.9

eV), por lo que tiene potencial de aplicación en catalizadores químicos debido a que permite que se absorba la radiación visible y ultravioleta proveniente del sol (González, 2018).

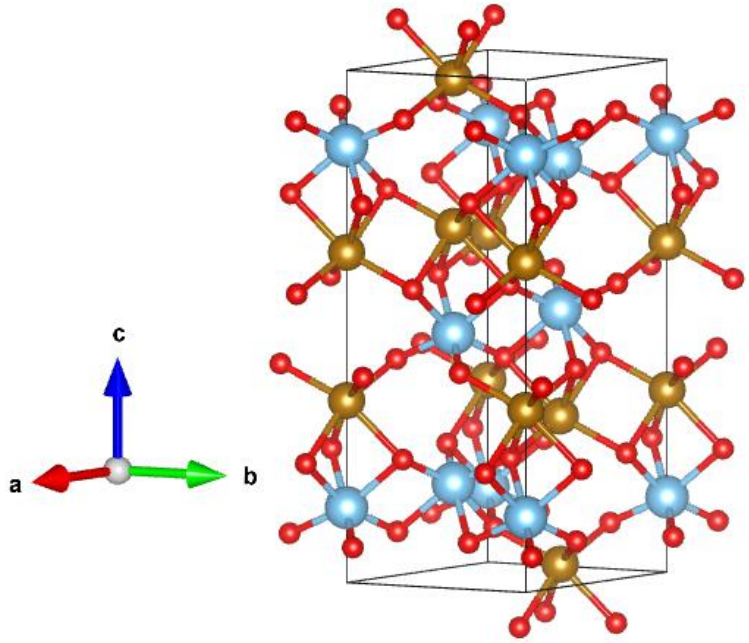


Figura 16. Estructura cristalina de la ilmenita.

Rutilo y anatasa (TiO_2)

En el rutilo (TiO_2), que es el más común, el titanio está coordinado en forma octaédrica, mientras que en la anatasa (TiO_2) presenta alrededor de cada titanio octaedros muy distorsionados de átomos de oxígeno. Son minerales no tóxicos, por otro lado, por medio de estudios termodinámicos se ha encontrado que el rutilo es la forma más estable del TiO_2 (Cotton, 1973). En la Figura 17 se presentan las estructuras cristalinas de la anatasa y del rutilo, donde se observa que contienen átomos de titanio hexacoordinados y átomos de oxígeno tricoordinados (Candal, 2002). Sin embargo, una limitación que presentan los polimorfos de TiO_2, es que éste presenta un ancho de banda prohibida (band gap) aproximado de 3,2 eV/átomo, por lo tanto, solo son capaces de utilizar una pequeña fracción del espectro de radiación, en la región UV ($\lambda < 380$ nm), para realizar procesos fotocatalíticos (Cohen, 2015).

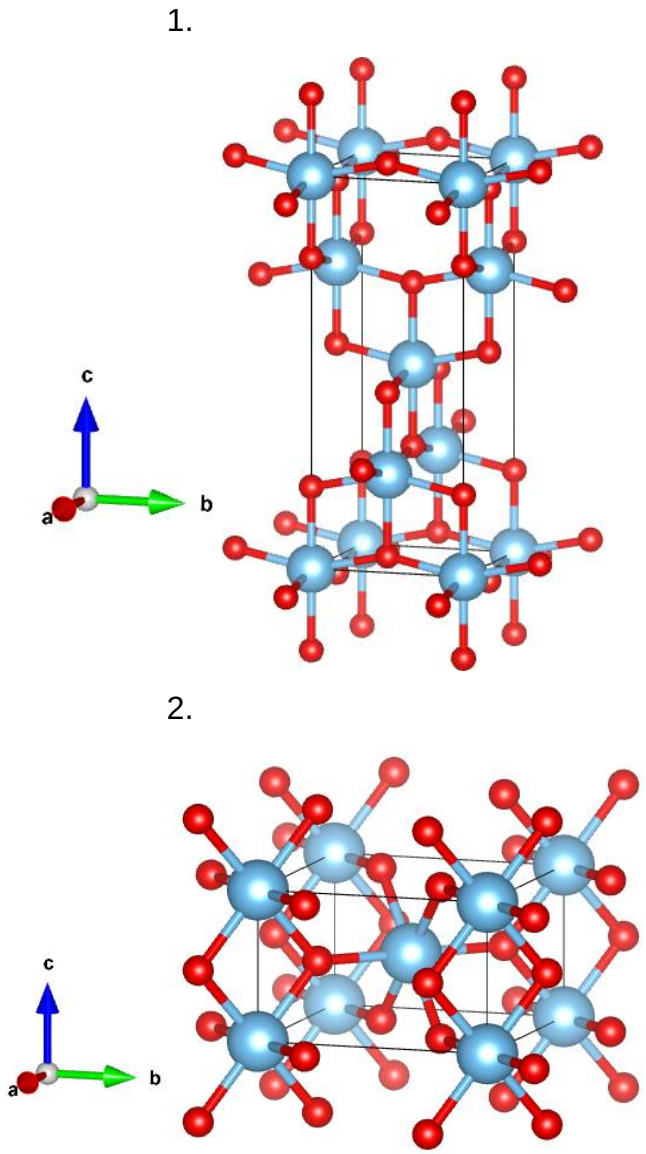


Figura 17. Estructura cristalina de la Anatasa (1) y del Rutilo (2).

9.2.4.2. Generalidades del TiO_2

El titanio es un elemento relativamente abundante en la naturaleza (0,6%). Posee una estructura cristalina hexagonal compacta y es buen conductor del calor y de la electricidad. Adicionalmente es mucho más liviano al compararlo con otros metales como el hierro o el níquel y es bastante resistente a la corrosión (Cotton & Wilkinson, 1973).

Entre las fuentes de titanio más importantes que encontramos en la naturaleza están el rutilo (TiO_2), la anatasa (TiO_2) y la ilmenita ($FeTiO_3$) (Cotto & Wilkinson, 1973). La ilmenita posee un 43-61% de TiO_2 y entre 34% y 49% de óxido de hierro (Robert et al., 2002).

9.2.4.3. Fenómeno fotocatalítico

Los polimorfos de TiO_2 como el rutilo y la anatasa, al igual que minerales titanoferrosos como la ilmenita se consideran recursos minerales relativamente abundante. El contenido de titanio de la ilmenita, rutilo y anatasa puede procesarse para darle aplicaciones industriales, como en el sector de los pigmentos, como bloqueador solar, usos más sofisticados como en celdas solares y purificadores de agua. Las aplicaciones del TiO_2 como fotocatalizador se basan en el proceso que se produce debido a la transición de los electrones de la banda de valencia (orbitales moleculares con electrones) a la banda de conducción (orbitales moleculares vacíos). En la fotocatálisis, la radiación solar proporciona fotones de energía capaces de excitar pares de electrones, crear agujeros electrónicos, para rompen las moléculas de H_2O, generando radicales de hidroxilo (OH-) que son las especies más reactivas que contribuyen en el proceso de limpieza. La brecha o gap entre la banda de valencia y de conducción se conoce como banda prohibida y determina el nivel de energía del fotón según su longitud de onda para activar el proceso fotocatalítico. La energía requerida es comúnmente referida como energía de banda prohibida. Dependiendo de la temperatura de calcinación de la ilmenita, los productos de TiO_2 pueden tener diferentes estructuras cristalinas: anatasa, rutilo y brookita. Cada fase tiene un tipo diferente de estructura y un valor de energía de banda prohibida. La anatasa se presenta más activa que el rutilo o la brookita en la aplicación de la fotocatálisis y, por lo tanto, comprender la fase cristalina y el proceso de transformación de la ilmenita son esenciales para obtener el resultado deseado (Mulyono, J. E., & Soepriyanto, S., 2017). Los conceptos básicos se exponen a continuación (Figura 2).

Semiconductores

Los semiconductores son materiales que presentan propiedades eléctricas intermedias entre los conductores y los aislantes eléctricos (Callister et al., 2007). De igual forma los semiconductores poseen una conductividad eléctrica que varía en función de la temperatura (Candal et al., 2002).

La estructura de bandas de energía que presentan los semiconductores es la principal característica que los condicionan. Una banda de energía se puede entender como el solapamiento de orbitales atómicos de una red de átomos en la cual se permite el tránsito de electrones. Las bandas de valencia (BV) y la banda de conducción (BC) son dos tipos de bandas energéticas que son muy importantes para los semiconductores. Estas dos bandas se originan por el solapamiento de los niveles atómicos de los electrones de valencia (Candal et al, 2002). Por otro lado, las bandas de energía prohibida (Eg), son los intervalos de energía donde no están permitidos los estados electrónicos y se definen como la diferencia de energía entre el punto más alto de la banda de valencia y el punto más bajo de la banda de conducción (Kittel, 2003).

Luz ultravioleta

La fotocatálisis se puede presentar bajo la influencia de la luz solar y también con luz artificial. Existen muchos materiales que pueden actuar como fotocatalizadores: TiO_2, ZnO, CdS, óxidos de hierro, WO_3, ZnS, etc. Éstos son excitados al absorber parte de la radiación del espectro solar que incide sobre la superficie terrestre (longitud de onda mayor a 310 nm) o luz artificial con análoga longitud de onda. Por un lado, la luz puede reducir la energía de activación para alcanzar la reacción química de la fotocatálisis y por el otro el catalizador acelera la fotorreacción. Por lo tanto, son necesarios tanto la luz como un catalizador para llevar a cabo dicha reacción (Lisbona, 2016).

9.2.4.4. Fotocatálisis Heterogénea

La fotocatálisis heterogénea es un proceso de transferencia electrónica que aprovecha la energía radiante (visible o UV) para la remoción de contaminantes en presencia de un catalizador (normalmente un semiconductor de banda ancha). En

la región interfacial entre el sólido excitado y la solución tienen lugar las reacciones de destrucción o de remoción de los contaminantes, sin que el catalizador sufra cambios químicos (Xavier et al., 2002).

Dicha técnica consiste en la activación de un semiconductor a través de la absorción de energía radiante (UV o visible), la cual debe ser mayor a la brecha energética o banda prohibida (Eg) del material, con el fin de promover la transferencia de electrones de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC), generando pares electrón-hueco (e- /h+) en el seno del fotocatalizador. Una vez activo el semiconductor, en su superficie se producen las reacciones de óxido-reducción entre los pares e - /h+ y las especies adsorbidas. Dichas reacciones también conducen a la formación de radicales hidroxilos (OH-), especies con alto potencial oxidante (Caceres et al., 2017).

Es probable que existan pares electrón-hueco que no alcancen a reaccionar con especies en la interfaz, en este caso los portadores de carga se recombinan y la energía se disipa. La alta probabilidad de recombinación electrón-hueco compite con la separación entre las cargas fotogeneradas y es uno de los aspectos más críticos en la eficiencia de la reacción fotocatalítica (Xavier et al., 2002).

Fotomineralización

Dependiendo de las condiciones de reacción, los compuestos orgánicos se pueden mineralizar completamente a los siguientes productos (Evonik, 2002):

- Moléculas orgánicas CO_2 + H_2O.
- Compuestos N orgánicos HNO_3 + CO_2 + H_2O.
- Compuestos S orgánicos H_2SO_4 + CO_4 + H_2O.
- Compuestos orgánicos de Cl HCl + CO_2 + H_2O.

9.2.5. Extracción y concentración del TiO_2

El procesamiento del TiO_2, relacionado con su obtención y concentración aplicado a la industria fotocatalítica se va a presentar a continuación:

9.2.5.1. Extracción

La extracción y procesamiento de los minerales ricos en TiO_2 dependen de las condiciones del yacimiento, tanto geológicas, geográficas, mercadotécnicas y/o políticas. Debido a que los yacimientos de TiO_2 más importantes en el mundo se asocian a depósitos de arenas de costa, fluviales y eólicas, cuando se trata de extraer minerales ricos en titanio los procesos mineros se asocian generalmente a métodos de cielo abierto, que pueden ser húmedos o secos. Cuando están en el lecho de un río, laguna o mar, se draga (proceso húmedo); una rueda de recipientes flotante provee la arena rica en titanio a unos tamices para eliminar el material indeseado (como la materia orgánica). En los lugares secos generalmente relacionados con arenas depositadas de forma eólica, se usan camiones, escrepas y bulldozers.

9.2.5.2. Concentración física

Los métodos usados para la concentración de minerales ricos en titanio, como el rutilo, la ilmenita y la anatasa, pueden realizarse en condiciones secas o húmedas y se relacionan con procesos gravimétricos, magnéticos, electroestáticos y de flotación (densidad). Los minerales pesados de interés tienen una densidad relativa mayor a 2.85 g/cm, con concentraciones entre 0.5 y 35%, generalmente se encuentra mezclados con arcillas, limos, arenas de cuarzo y otros. Los materiales que presenten tamaños superiores a 150 mm de diámetro deben ser tamizados por medio de tamices vibratorios y regresados a la mina como relleno; mientras que el material con diámetros menores a 150 mm debe ser llevado a una criba rotatoria (puede ser un trommel) donde las arcillas, arenas y limos son separados de los minerales de titanio, si es necesario con presión de agua, ya que, si no se hace esto, las maquinas pueden verse afectadas. Por otro lado, el material muy fino se debe bombear por medio de procesos de concentración húmeda (Rodríguez Losada, J.A., 2014).

Concentración química (Rodríguez Losada, J. A., 2014)

Se realizan cuando el mineral de partida es la ilmenita, con la finalidad de extraer las grandes cantidades de hierro y las demás impurezas que contiene

generalmente su estructura química y poder generar dióxido de titanio (TiO_2) en forma de rutilo o anatasa. Para esto se necesita implementar los procesos de reducción tradicionales que se asocian con la implementación de elementos como el azufre y el cloro (Figura 18); (Mineral Resources Department, 2008).

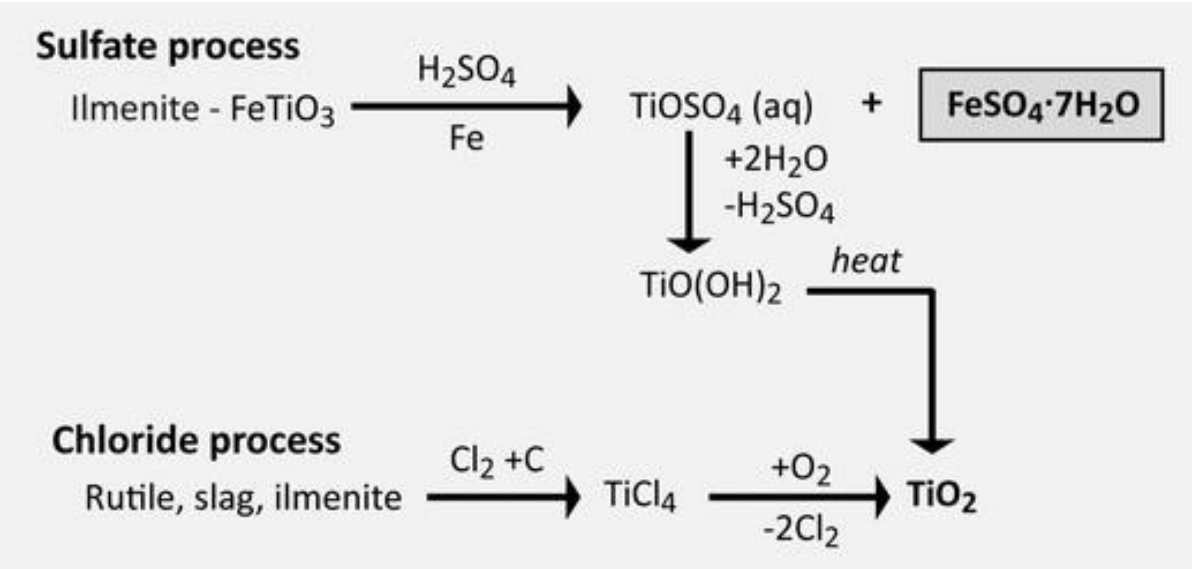


Figura 18. Procesos más usados para la recuperación de un TiO2 concentrado. Adaptado de Kanari et al. (2018)

9.2.6. Técnicas más usadas para evaluar la eficiencia fotocatalítica de un material

Se pueden idear varios métodos para evaluar el desempeño fotocatalítico, entre ellos los más usados son las cámaras que simulan las condiciones propiamente ambientales, cuando se van a evaluar gases contaminantes como es el caso del presente proyecto, o también se puede utilizar una prueba que involucra a la rodamina b o azul de metileno y la acción de la radiación UV, usado en la descontaminación de cuerpos de agua, también para determinar la eficiencia fotocatalítica que pueda tener un recubrimiento o sustancia.

9.2.6.1. Descontaminación de la atmosfera

A continuación, se va a presentar una técnica que puede medir la capacidad que tiene un catalizador para eliminar gases contaminantes de tipo NO_X.

Reactor Fotocatalítico

La Norma (ISO 22197-1) se puede usar para determinar la eficiencia fotocatalítica de un material por medio de la evaluación de la eliminación de gases contaminantes. La siguiente información se extrae del documento (Mills et al., 2016).

Se trata de un método que determina el rendimiento de purificación del aire de un material que contiene un fotocatalizador o tienen una película fotocatalítica en la superficie, generalmente óxidos metálicos semiconductores, como el dióxido de titanio y el óxido de hierro entre otros, mediante la exposición continua de una pieza de prueba del material al contaminante atmosférico bajo iluminación con luz ultravioleta. Esta técnica se va a profundizar en el capítulo 3 del presente proyecto.

9.2.6.2. Descontaminación de cuerpos de agua

A continuación, se va a presentar una técnica o metodología que puede medir la capacidad que tiene un catalizador para eliminar contaminantes disueltos en cuerpos de agua, en este caso un compuesto químico orgánico llamado ‘’Rodamina b’’.

Rodamina b

La rodamina b es un compuesto químico empleado como colorante violeta y pertenece a una familia de compuestos orgánicos. Se ha investigado la degradación fotocatalítica de la rodamina B (RhB) con diferentes compuestos, bajo la acción de la luz visible. Aunque el RhB se ha estudiado ampliamente como un contaminante habitual, sus vías de degradación fotocatalítica e intermedios de degradación no se han asentado y aún no se han explorado. De igual forma, podemos decir que La Rodamina B, se puede estudiar como un contaminante objetivo, y que, a diferencia de la prueba anterior, este es un tinte de Color que proviene comúnmente de industrias textiles y químicas, no un gas, por lo que en este caso dicha prueba

funcionaría para demostrar la degradación fotocatalítica de remoción de contaminantes en cuerpos de agua (Jingjing et al., 2020).

10. Resultados y discusión

10.1. CAPÍTULO 1: Valoración preliminar del potencial de TiO_2 en Colombia

Los depósitos de placer en la costa y de ilmenita magmática producen actualmente más del 90% de los minerales de titanio en el mundo. Según esto, los procesos geológicos más responsables de los depósitos económicos de minerales de titanio son: (1) El enriquecimiento de minerales densos en las líneas de costas por la meteorización y transporte de rocas ricas en titanio, y (2) la acumulación de líquidos densos ricos en óxidos inmiscibles durante el enfriamiento de magmas de composición ferrodiorítica a gabroica.

En ambos casos la removilización química del titanio no forma los principales depósitos de TiO2, estos depósitos presentan procesos que en realidad los forman son esencialmente mecánicos y ofrecen condiciones precursoras que aseguran que el titanio está presente en forma de minerales de óxido. En los depósitos sedimentarios, estas condiciones son una combinación de rocas generadoras adecuadas, conductos sedimentarios e historiales de meteorización, todos necesarios para permitir la acumulación y suministro de minerales ricos en titanio; mientras que, en los depósitos magmáticos, estas son condiciones físicas y químicas que favorecen la formación de fases minerales ricas en óxido de titanio sobre los minerales de silicato de titanio

Parte de la producción de minerales de titanio proviene actualmente de depósitos de placer fluviales (Gbangbama, Sierra Leona) y de piroxenitas alcalinas profundamente erosionadas (Tapira, Brasil). Además, varios otros tipos de depósitos podrían resultar económicos en un futuro próximo: (1) rutilo de eclogitas, (2) rutilo de zonas metasomáticas de contacto de anortositas alcalinas, (3) perovskita de piroxenitas alcalinas, y (4) subproducto de rutilo de depósitos de pórfido de Cu-Mo; Los depósitos detríticos de titanio y minerales podrían explotarse

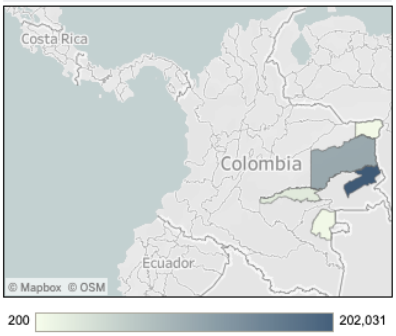
(5) en las plataformas continentales, (6) en los deltas glaciolacustres del Pleistoceno o (7) en los depósitos de playa más antiguos. Esto es importante tenerlo en cuenta, ya que, si los depósitos de placer llegaran a agotarse, estos otros tipos de depósitos pueden volverse importantes.

En el caso de la valoración de TiO2 en Colombia, se partió de la cartografía base del servicio geológico colombiano: Mapa Metalogenético y Mapa geológico, la caracterización geoquímica y el catastro minero, para delimitar las litologías potenciales o generadoras de sedimentos y depósitos de playas asociados a: rocas metamórficas de alto-bajo grado, alteración hidrotermal con alta sulfuración de rocas ígneas calcoalcalinas y macizos de anortosita-ferrodiorita.

10.1.1.Marco Geológico

Entender las características propias de cada tipo de depósito es fundamental para identificar el modelo de evaluación a llevar a cabo para cada prospección y exploración mineral, del cual dependerá y será la base para la evaluación y análisis multicriterio. Los minerales de Ti se extraen de rocas cristalinas duras, rocas meteorizadas y sedimentos no consolidados. En el anexo 1 se clasifican los tipos de depósitos de Ti más importantes del mundo de acuerdo a sus niveles de concentración mineral, los más valiosos son los depósitos de placer de costa ya que suministran más del 50% de los minerales de Ti en el mundo (aportan Rutilo e ilmenita alterada). Otros depósitos importantes y sus asociaciones minerales son: los de ilmenita magmática de rocas de la suite anortosita-ferrodiorita (suministran Ilmenita); los depósitos de placer fluvial (proveen rutilo e ilmenita), y los depósitos de tipo secundarios que se encuentran en el regolito de rocas ígneas alcalinas (dan origen a la anatasa).

El país no presenta reportes de registros mineros relacionados a recursos de ilmenita, anatasa y/o rutilo, ni se han desarrollado políticas definidas de exploración y determinación de las reservas, por lo que su explotación está representada por la de recursos como los son las arenas negras. Oficialmente, la explotación se concentra al oriente del país (Figura 19); (UPME, 2020).



Año	Trimestre	Departamento	Municipio	kg
2015	I.	VICHADA	CUMARIBO	885
2014	IV.	GUAINÍA	INÍRIDA	91,431
2013	III.	GUAVIARE	SAN JOSÉ DEL GUAVIARE	16,680
		VICHADA	CUMARIBO	19,621
2012	II.	GUAVIARE	SAN JOSÉ DEL GUAVIARE	2,591
	IV.	GUAINÍA	INÍRIDA	110,600
		VAUPÉS	MITÚ	200
		VICHADA	CUMARIBO	81,788
			PUERTO CARREÑO	200

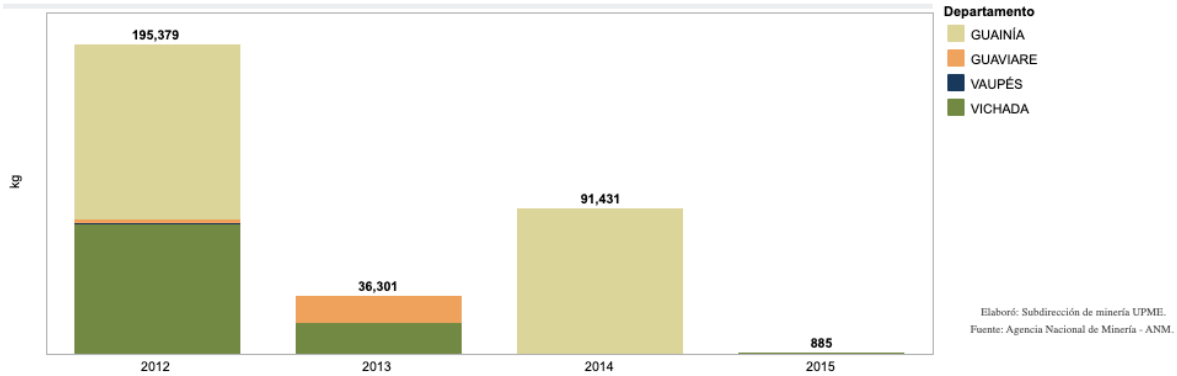


Figura 19. Mapa en el cual se muestran los reportes de arenas negras en Colombia (Editado por UPME de la ANM).

A nivel nacional, se caracterizan dos tipos de explotaciones de arenas negras, el primer grupo es de depósitos primarios: playas costeras y las llanuras aluviales; mientras que el segundo grupo hace referencia a explotaciones por subproductos de la minería aluvial de oro y platino. Ejemplos del primer grupo: la Guajira (río Negro y Ancho), Magdalena (río Don diego y quebrada El Hierro), Atlántico (Puerto Colombia), Bolívar (Tolú), Vichada (río Orinoco) y Choco (Costa Pacífica); y como ejemplos del segundo grupo: Antioquia (El Bagre), Choco (río San juan y Atrato), Tolima (río Saldaña), Cauca (río Timbiqui) y Nariño (Barbacoas) (Kerguelen Bendeck, 2016). También se informan mineralizaciones (diques y vetas) de ilmenita "in situ" en la vertiente norte de la Sierra Nevada de Santa Marta, asociada con magnetita y apatito en anortositas (González Oviedo, 2000).

En el margen Occidental y Norte de Colombia afloran rocas máficas-ultramáficas que pertenecen a cortezas oceánicas ricas en Ti, las cuales se aglomeraron en el continente Sur Americano por un proceso de acreción a finales del Cretácico; Por otro lado, el país también presenta una serie de plutones

calcoalcalinos asociados a procesos magmáticos de zonas de subducción, que se concentran en el centro-oeste y margen suroeste de Colombia.

Las rocas que se mencionaron con anterioridad son de interés para el presente trabajo, debido a que, según sus antecedentes geológicos relacionados a procesos hidrotermales, de metamorfismo y/o meteorización, podrían estar enriquecidas de minerales como el rutilo, ilmenita y/o anatasa. Ahora, es fundamental aclarar que estos plutones calcoalcalinos y rocas máficas-ultramáficas siguen siendo importantes aun cuando solo contengan cantidades mínimas de fases minerales ricas en Ti, ya que la disgregación y transporte de sus sedimentos, podrían estar enriqueciendo en Ti a los depósitos de placer adyacentes.

Estas asociaciones minerales junto con la génesis de las rocas evidenciadas en el territorio colombiano son el criterio principal que daría la favorabilidad de encontrar de manera preliminar la ocurrencia mineral de Ti en el país. Teniendo en cuenta en el anexo 1 la información mínima que debe ser utilizada para comprender estos depósitos son el ambiente de formación, litología, contenido de TiO_2% y tipología minera de Ti asociado.

10.1.2.Conformación de base de datos

Para la elaboración de esta parte del trabajo se adquirió un conjunto de mapas temáticos publicados entre los años 2016-2018, con escalas entre 1:1.500.000 y 1:6.000.000, obtenidos de la página web del Servicio Geológico Colombiano (SGC). Dichos mapas temáticos abordan información geoquímica (TiO2), depósitos minerales (TiO_2), ocurrencia mineral (Anatasa, rutilo e ilmenita), catastro minero (minerales de TiO_2), y de geología (Unidades cronoestratigráficas), todos estos con información de gran parte del territorio colombiano.

El primer paso fue reunir toda la información relevante que contenía cada una de las capas de geoquímica, ocurrencia mineral, y metalogenia, en un solo mapa de unidades cronoestratigráficas de Colombia; esto se hizo con base a la herramienta ‘’spatial join’’ y posteriormente se procedió a exportar el mapa geológico con las unidades cronoestratigráficas que ofrecían información. Se logró acotar

bastante la zona de estudio, pasando de tener un poco más de 7000 unidades cronoestratigráficas disponibles para analizar, a 591 polígonos, esto debido a que no se registra información tanto de metalogenia, como de geoquímica para todas las formaciones geológicas del país. Finalmente, se realizó una revisión de los proyectos mineros asociados a minares de Ti; así como también en áreas aledañas a las minas productoras de Au y Pt, ya que estas últimas se caracterizan por proveer minerales de rutilo e ilmenita de forma secundaria. Sin embargo, no se encontraron proyectos mineros de Ti en el país, ni productos secundarios de dichos minerales asociados a otro tipo de depósitos.

Mapas temáticos por variables

Para realizar el análisis multicriterio, se determinó los atributos de interés que contienen las capas de geoquímica, Metalogenia, ocurrencia mineral, y de geología, los cuales son: Contenido de TiO_2%, ambiente de formación, ocurrencia mineral de rutilo, ilmenita y/o anatasa y litología. Luego de generar el mapa geológico con dichos atributos, se debe ponderar la información según su criterio de importancia a partir del uso de una matriz ponderación (Anexo 2). Finalmente, se procede a usar una herramienta de sistema de información geográfica (SIG), en este caso ArcGis, para modelar y procesar debidamente los datos y finalmente obtener mapas donde se señalan zonas de interés para prospección preliminar de mineral de TiO_2.

Valoración de las variables

Para la valoración de las variables se utiliza los valores de 1 para importancia muy alta, 2 para los valores importantes, 3 para importancia media, 4 para importancia baja, 5 para referirnos a las áreas con importancia muy baja y 0 para importancia nula. Se considera que las valoraciones de 1 se le otorgarán a las variables que imprimen las mejores características en el modelo predictivo que indican generalmente la presencia de yacimientos y valores de 0 a las categorías que generalmente son insignificantes al momento de evaluar un yacimiento (Tabla 5).

0	1	2	3	4	5
Nulo	Muy importante	Importante	Medio	Bajo	Muy bajo

Tabla 5. Escala de valoración utilizada para categorizar y discriminar las variables del mapa, donde se le otorgará el calificativo adecuado de acuerdo con su nivel de importancia dentro del modelo.

10.1.3.Análisis de bases de datos

Como se explicó en la metodología, con base a la herramienta ‘’spatial join’’ se procedió a exportar el mapa geológico con las unidades cronoestratigráficas que ofrecían información índice para la concentración de minerales de TiO_2. Se logró acotar bastante la zona de estudio, pasando de tener un poco más de 7000 unidades cronoestratigráficas disponibles para analizar, a 591 polígonos, esto debido1 a que no se registra información tanto de metalogenia, como de geoquímica para todas las formaciones geológicas del país. Finalmente, se realizó una revisión de los proyectos mineros asociados a minares de Ti; así como también en áreas aledañas a las minas productoras de Au y Pt, ya que estas últimas se caracterizan por proveer minerales de rutilo e ilmenita de forma secundaria. Sin embargo, no se encontraron proyectos mineros de Ti en el país, ni productos secundarios de dichos minerales asociados a otro tipo de depósitos.

Mapas temáticos por variables

A continuación, se van a presentar los diferentes mapas temáticos y sus variables, incluidas en el modelo preliminar de prospección mineral.

Variable Geología

La capa presenta la geología regional de Colombia (Figura 20). Las características más relevantes de la tabla de atributo corresponden a las unidades cronoestratigráficas y su correspondiente descripción litológica. Como ya se había mencionado anteriormente, en el mundo, los yacimientos minerales de TiO_2 están relacionados principalmente a depósitos de placer costeros, fluviales, ilmenita

magmática y por ello, dichas litologías van a ser seguidas de forma estrecha. Sin embargo, también se presentan ciertos yacimientos de tipo subeconómico según Force en 1991, asociado a rocas cristalinas, como lo son las instrucciones ígneas alcalinas, calcoalcalinas con alta sulfuración, rocas máficas meteorizadas y metamórficas de alto y bajo grado.

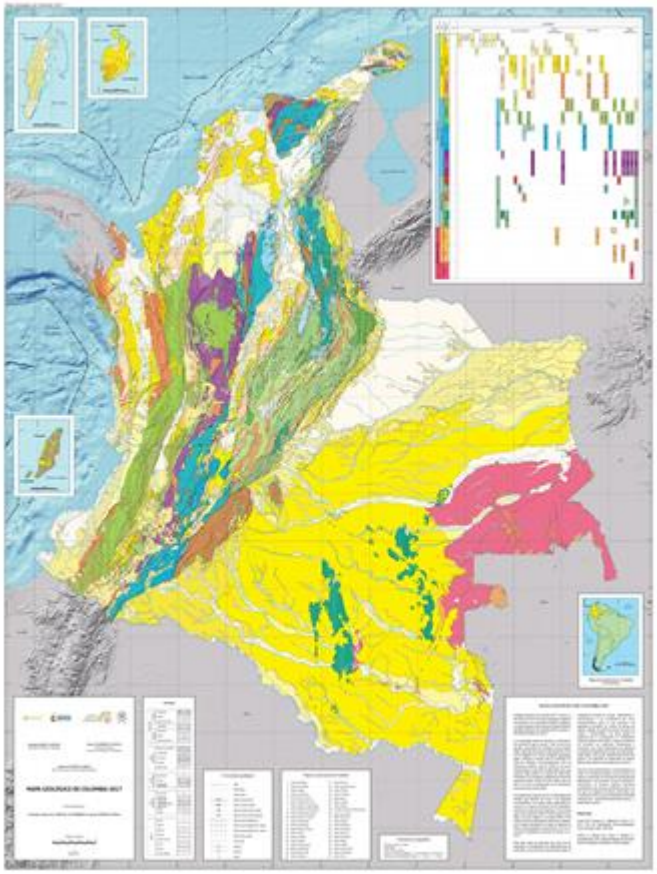


Figura 20. Mapa geológico regional del territorio colombiano, escala 1:2.000.000 (Obtenido del Servicio Geológico Colombiano, 2017).

Variable Metalogenia

En esta capa se presenta la ubicación de los depósitos minerales identificados a nivel del país, así como también los minerales y procesos geológicos a los que se asocian (Figura 21). Se destaca la ocurrencia de 10 yacimientos asociados al Ti, 5 de ellos son depósitos de placer y los otros 5 son de ilmenita magmática e hidrotermales con alta y media sulfuración. A su vez, por medio de un análisis entre los procesos geológicos y minerales asociados de cada depósito o

unidad cronoestratigráfica, se infieren 115 yacimientos relacionados con la formación de rutilo, ilmenita y anatasa. Los yacimientos que se infieren son de tipo: hidrotermal (con media y alta sulfuración), aluminosilicatadas, Alcalinas, Máficas, Ultramáficas de contacto y de anortosita.

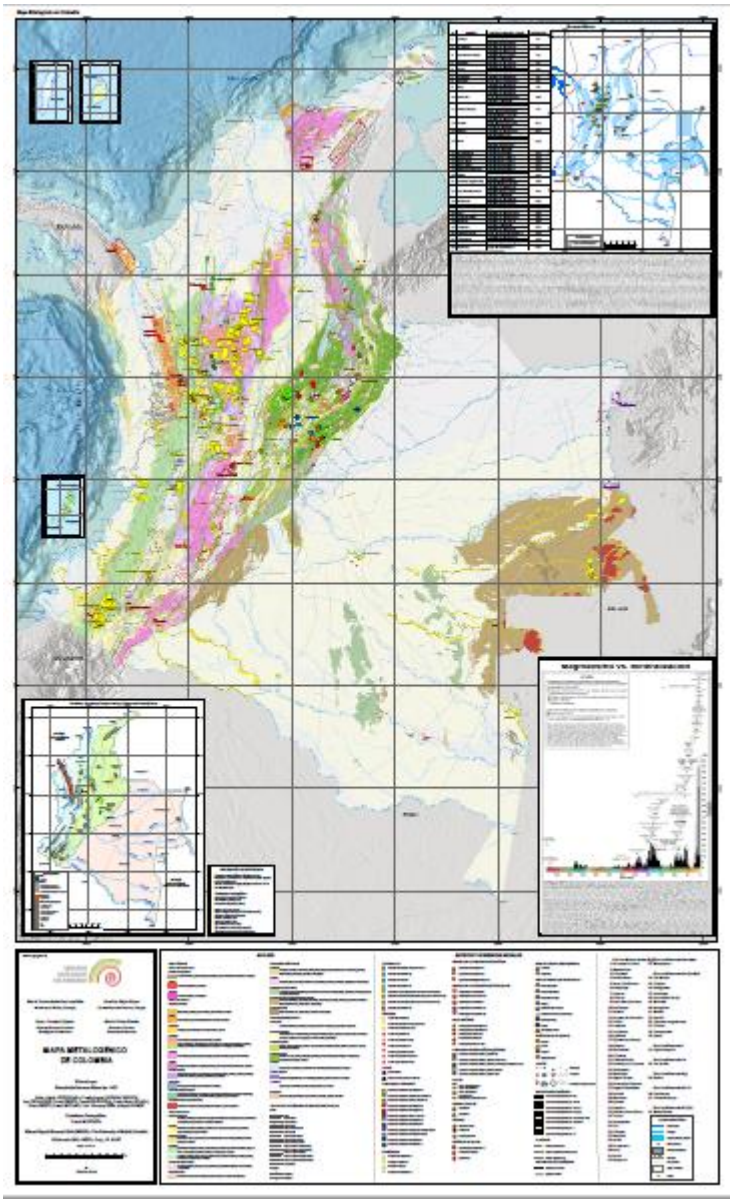


Figura 21. Mapa Metalogénico de Colombia, escala 1:1.500.000 (Obtenido del Servicio Geológico Colombiano, 2018).

Ocurrencia mineral

Esta capa presenta las zonas donde se registra la ocurrencia de minerales asociados con el Ti, dicha información se presenta en conjunto con la de los depósitos minerales de Colombia en el mapa metalogénico (Figura 21). En prospección de yacimientos, el registro de la ocurrencia mineral de TiO_2 asume un papel importante porque crea zonas donde las posibilidades de encontrar minerales como el rutilo, ilmenita y/o anatasa son altas. De acuerdo con lo anterior, se asigna una zona en el oriente del país, más específicamente al Suroeste de los departamentos del Casanare-Vichada, y se asocian a un depósito de placer de arenas no consolidadas, que si bien no se especifica qué fase mineral específica de TiO_2 se encuentran, se puede asegurar un enriquecimiento en Ti.

Geoquímica

La distribución de las anomalías geoquímicas de TiO_2 en Colombia del SGC, es un reflejo de las variaciones en la concentración de TiO_2(%) en sedimentos, para un total de 47.554 muestras distribuidas en diversas zonas del país. Sin embargo, los resultados que presentan dichas rocas se obtuvieron a partir del uso de diversas técnicas analiticas tales como: Colorimetría, Espectrografía de Emisión, Activación neutrónica, Espectrometría de absorción atómica, Espectrometría de masas acoplado a plasma, Espectrometría de Emisión Atómica Acoplada y Fluorescencia de rayos X; esta diversificación en las tecnicas analiticas dificulta el análisis debido a las diferentes formas en cómo cada una de estas presentan los resultados, por esta razón, para el presente estudio se decide tener en cuenta los resultados de contenido de TiO_2 (%) en sedimentos obtenidos a partir de la técnica FRX (Fluorescencia de rayos X), reduciendo el número de muestras incluidas por el SGC a 21.180. En dichos datos se puede apreciar que las concentraciones más altas de TiO_2% en sedimentos se encuentran distribuidas hacia el Norte y Centro-Occidente del País (Figura 22).

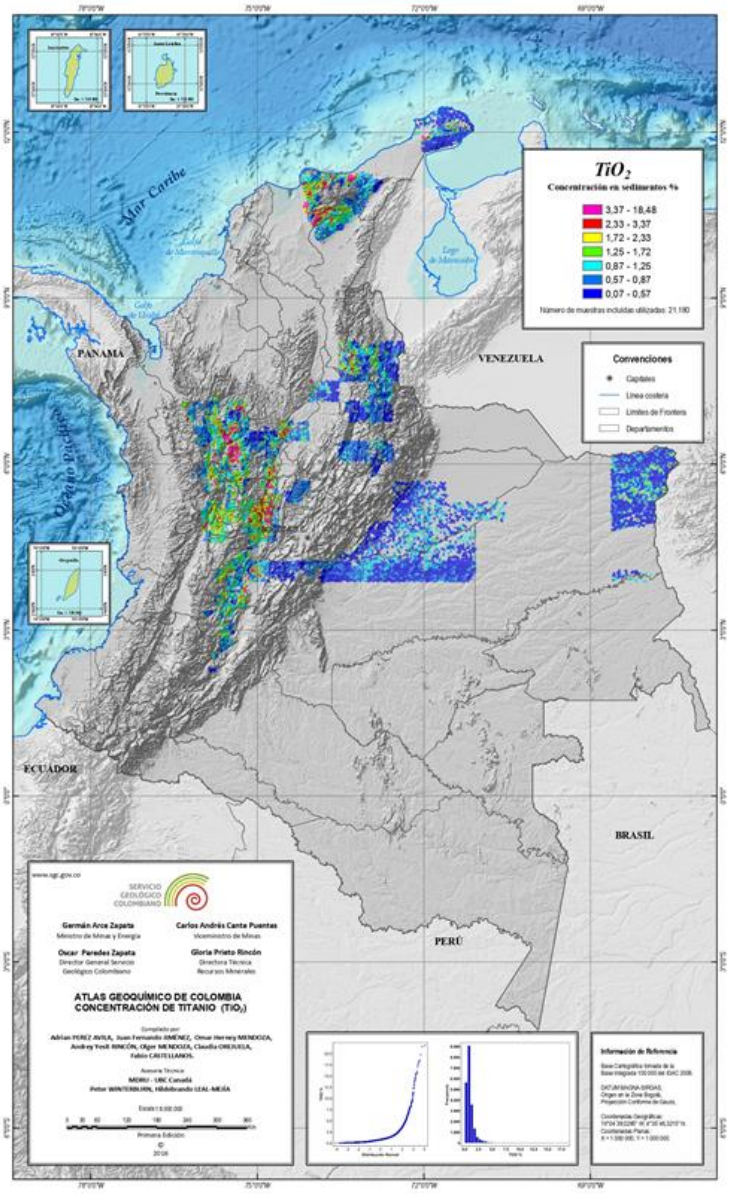


Figura 22. Mapa Geoquímico de TiO2 de Colombia, escala 1:6.000.000. (Obtenido del Servicio Geológico Colombiano, 2016).

10.1.4. Matriz de valoración de los yacimientos de TiO_2

En el presente estudio fue necesario realizar una ponderación de la importancia relativa, para cada una de las unidades cronoestratigráficas incluidas en el modelo preliminar de prospección mineral, de acuerdo con un proceso

analítico jerárquico. El cálculo se basa en el criterio de expertos obtenido del libro de Force, publicado en 1991, en el cual evalúan la importancia de todos los tipos de depósito minerales de TiO_2, a partir del conocimiento y entendimiento de los yacimientos más importantes de TiO_2 en el mundo. Para el presente estudio se les dio mayor importancia a los depósitos de placer y de ilmenita magmática debido a que aportan más del 50% y 30% de los minerales de titanio en el mundo, respectivamente. La tabla 6 se modificó de (Force, 1991) y presenta la clasificación y valoración de todos los depósitos en donde sería posible encontrar acumulaciones de minerales ricos en TiO_2 en cantidades económicamente rentables, donde 1 es el yacimiento de mayor importancia y 5 el de menor.

Clasificación	Tipo de yacimiento	Tipo de roca	Tipología mineral	Valoración
Meteorización	Alcalinas	Sienitas nefelinicas y Piroxenitas	Anatasa	2
	Maficas	Basaltos y andesitas	Ilmenita	4
	Depositos de Placer	Rocas ricas en Ti	ilmenita alterada	1
Hidrotermal	Porfido	Granitoides	Rutilo	3
Metamorfica	Eclogita	Eclogitas	Rutilo	2
	Aluminosilicatadas	Gneiss de silimanita, cuarzo y topacio	Rutilo	5
	Ultramaficas de contacto	Serpentinitas	Rutilo	5
Ignea	Ilmenita magmatica	Anortositas y ferrodioritas	Ilmenita	1
	Anortosita	Anortosita	Rutilo e ilmenita	3
	Albitita	Sienita	Rutilo	5
	Alcalinas	Piroxenita	Rutilo	3
Sedimentaria	Fluvial	Arena y grava	Ilmenita y rutilo	1
	Glaciolacustre	Arena	Ilmenita	3
	Shoreline y eolico costero	Arena de grano medio a fino	Ilmenita y rutilo	1

Tabla 6. Porcentajes de ponderación para el modelo de prospección mineral de yacimientos asociados al TiO2. Modificado de (Force, 1991)

10.1.5. Propuesta para identificar prospectos minerales de TiO_2 en Colombia

A continuación, en las figuras 23, 24 y 25 se van a presentar los resultados del modelo preliminar de prospección mineral de TiO_2 en Colombia realizado en el presente proyecto, el cual incluye entre sus bases fundamentales: El tipo de roca, procesos geológicos, asociación mineral, geoquímica, ocurrencia mineral y proyectos mineros de TiO_2 en Colombia. De este modo, se clasificaron las unidades geológicas consideradas como yacimientos minerales de TiO_2, así como también sus importancias según la matriz de valoración de depósitos minerales de TiO_2.

De acuerdo con el catastro minero de Colombia, no existen proyectos asociados a la explotación de minerales de TiO_2, también se hizo una revisión de los subproductos relacionados a zonas mineras de oro y platino pero tampoco se reporta la aparición de rutilo, anatasa y/o ilmenita; se cree que esto se debe a que Colombia no es considerado un país minero, comparado con otros de talla mundial como lo son China y Chile entre otros, o dicho de otra forma, el país se encuentra iniciando una etapa de transición para llegar a serlo, y por ende, no ha sido posible el aprovechamiento de muchos de los recursos minerales que el territorio Colombiano posee; En este orden de ideas, se encontró que lo más cercano que tenemos a la explotación de minerales de TiO_2 en Colombia son los proyectos mineros de arenas negras de forma primaria y secundaria (como subproductos de la actividad minera del oro y platino), las cuales generalmente tienen una relación estrecha con la aparición de minerales ricos en Ti y por lo tanto es importante tenerlos en cuenta.

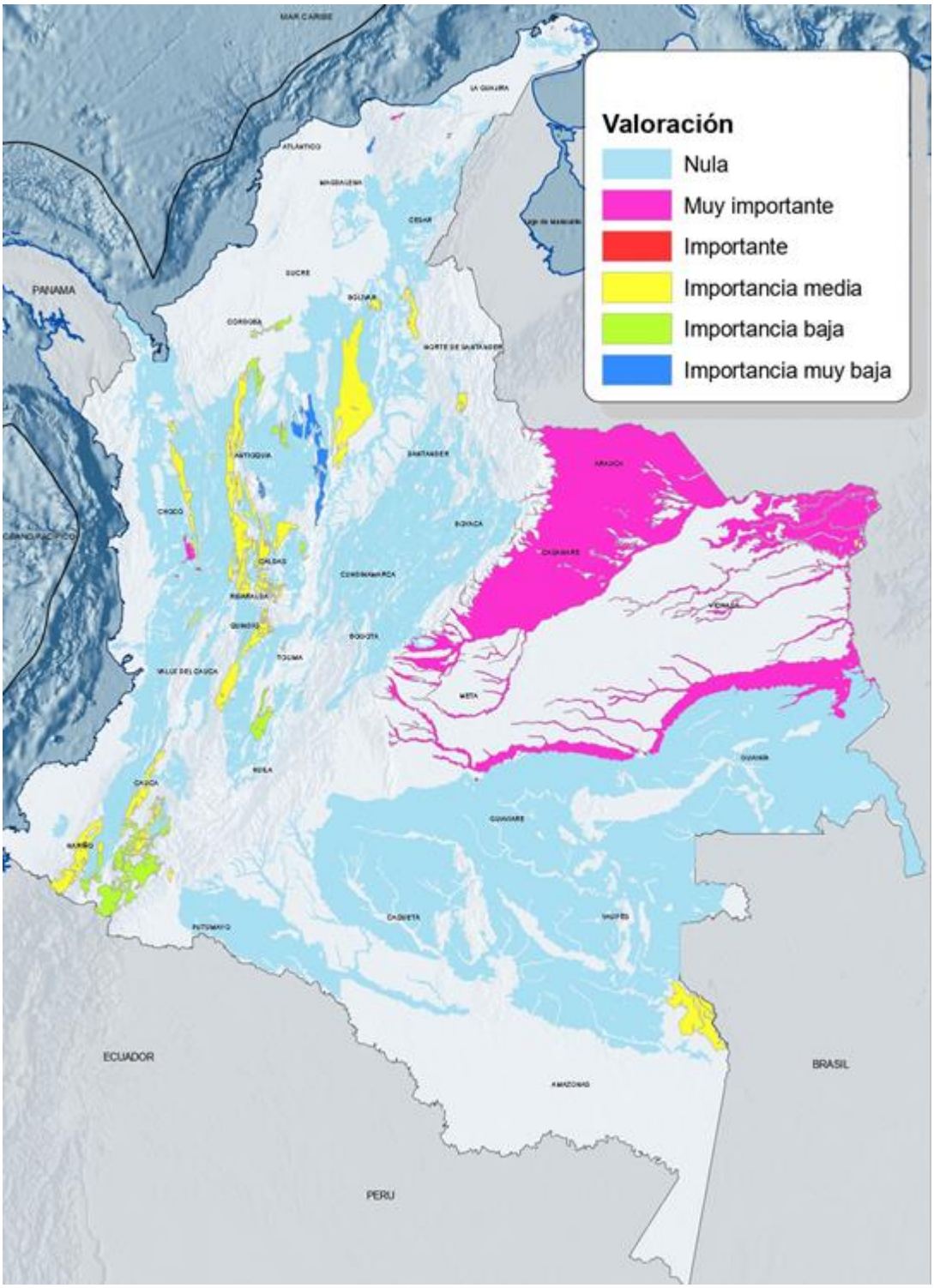


Figura 23. Modelo preliminar de prospección mineral de TiO2, donde se presentan las unidades cronoestratigráficas con ocurrencia e inferencia de minerales asociados al TiO2 como el rutilo, ilmenita y/o anatasa.

Según el criterio de expertos (Force, 1991) empleado para la valoración de los yacimientos de TiO_2, de las 591 unidades cronoestratigráficas, 467 fueron descartadas o valoradas con una importancia de 0 (Nula), debido a que se relacionan con áreas que por sus antecedentes y características geológicas no se encuentran asociadas con la formación de minerales ricos en TiO_2. De acuerdo con los resultados (Figura 23) se tienen 124 zonas preliminares de prospectividad mineral, definidas como yacimientos de tipo: Alcalinas, placer, Ilmenita magmática, hidrotermal, Máficas, aluminosilicatadas, ultramáficas de contacto, con valores de importancias que van de muy baja, baja, media, alta, y muy alta. Así mismo, se resalta la importancia de 15 unidades cronoestratigráficas, las cuales el Servicio Geológico Colombiano registra con la ocurrencia de rutilo e ilmenita (Figura 24), dichos sectores se asocian a depósitos de placer, ilmenita magmática e hidrotermales con niveles de importancia muy alto e intermedio. Por otro lado, no se encontraron registros de la ocurrencia mineral de anatasa en Colombia.

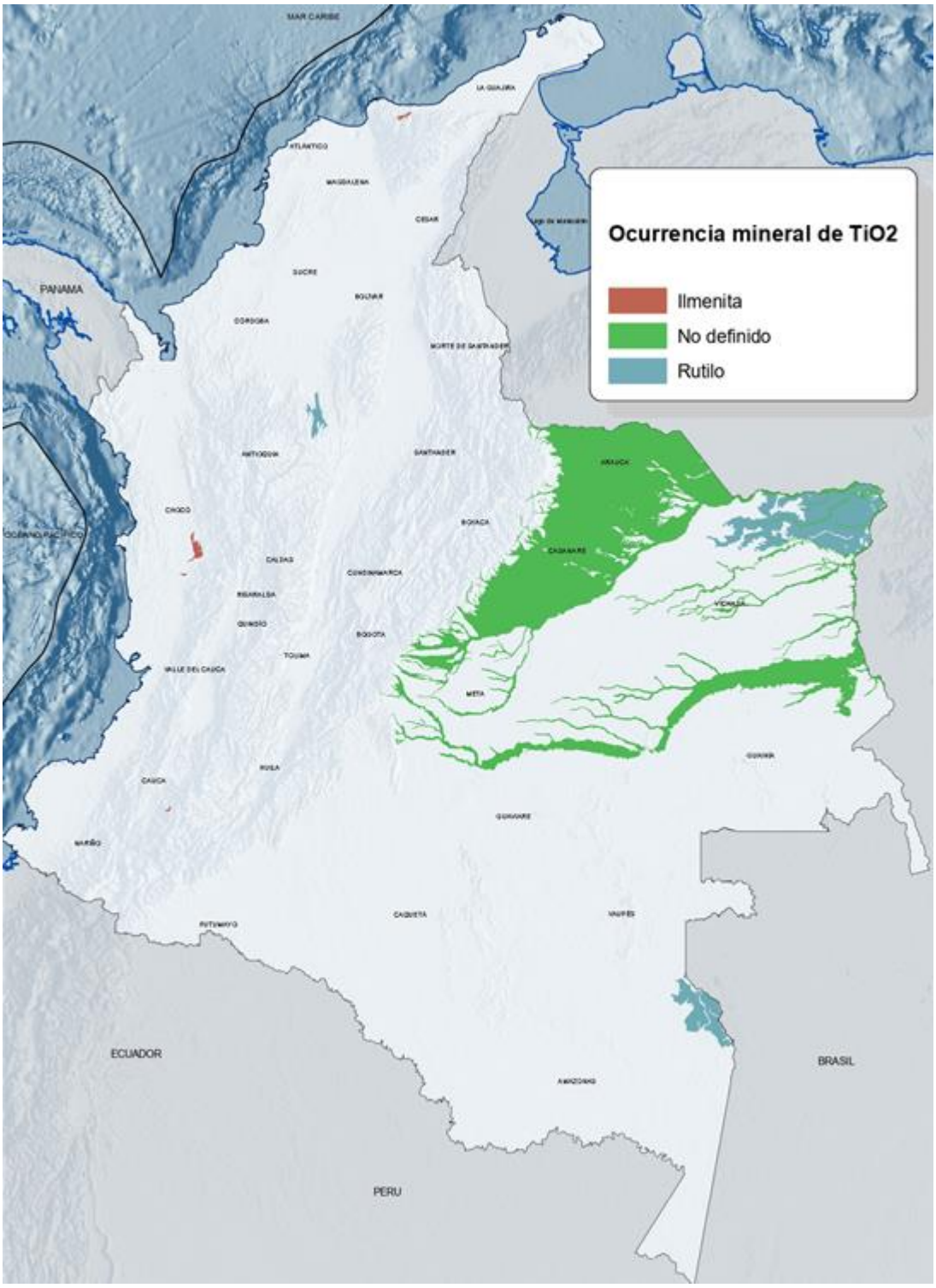


Figura 24. Mapa de Ocurrencia mineral de rutilo e ilmenita en Colombia.

Las 109 unidades geológicas restantes se presentan en la Figura 25 y se clasifican como yacimientos inferidos debido a que aunque presenten condiciones

litológicas, características de meteorización, metamorfismo e hidrotermales, y de asociación mineral bastante atractivas, no se ha confirmado allí por parte del SGC la presencia de fases minerales ricas en TiO_2 como los son el rutilo, la ilmenita y/o la anatasa, posiblemente porque dichos cristales se encuentran contenidos como minerales menores o accesorios; No obstante, estos yacimientos inferidos se deben tener en cuenta o al menos mencionar en el presente estudio, aun cuando puede que dichas rocas no lleguen a ser explotadas directamente, ya que es muy probable que por procesos de meteorización y disgregación, los sedimentos de estos yacimientos inferidos se estén acumulando y de esta manera se encuentren enriqueciendo en Ti a los depósitos de placer adyacentes. De igual forma, es importante mencionar que, si se hace un análisis comparativo global de las regiones donde se evidencian zonas que presentan ocurrencia mineral de TiO_2 en la Figura 24, así como también de las que se infieren mediante el análisis con SIG que se presentan en la Figura 25, coinciden con los valores que van de medios a altos en TiO2 del mapa geoquímico del SGC (Figura 22).

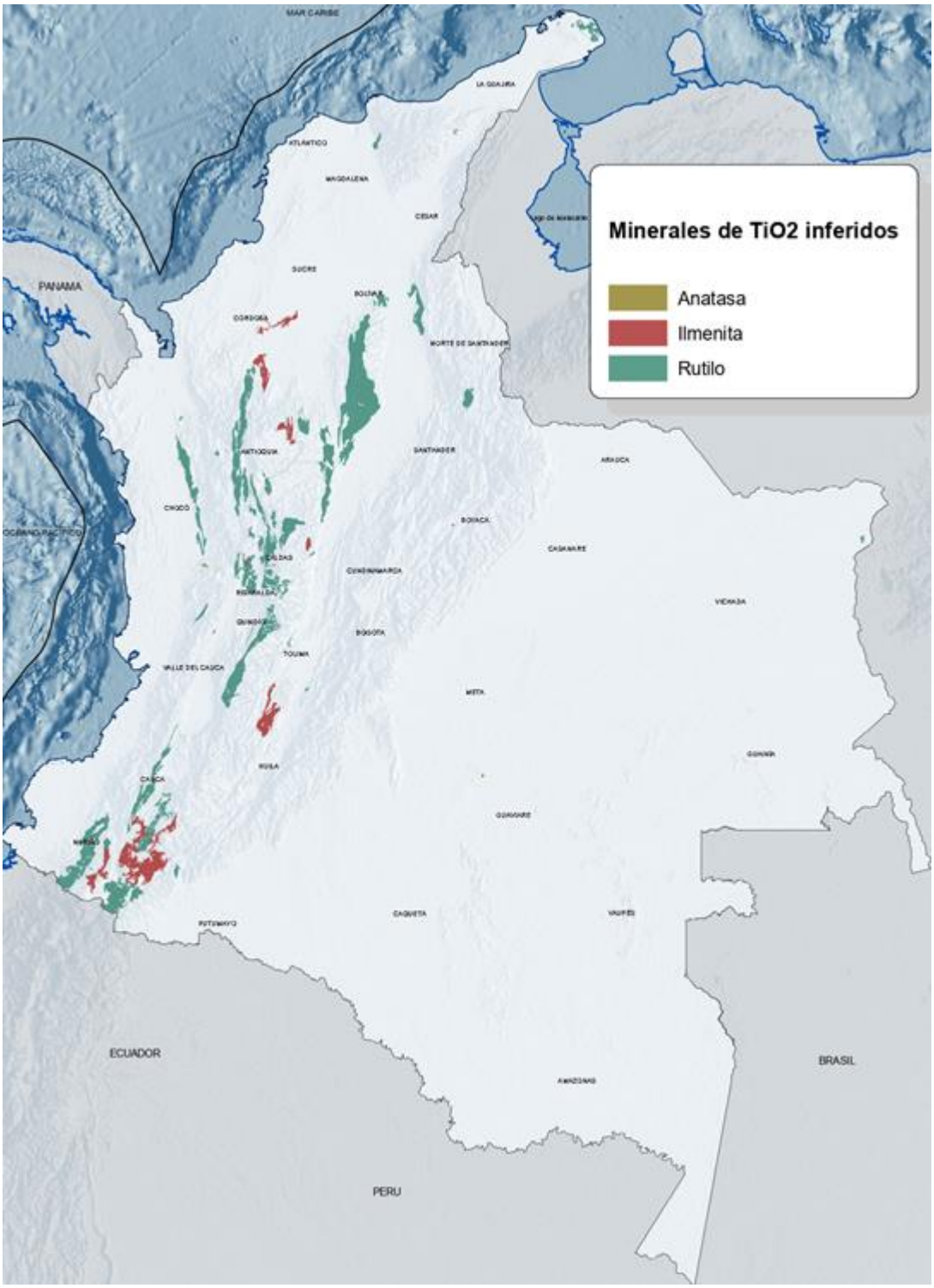


Figura 25. Mapa de minerales inferidos asociados al TiO2 en Colombia.

Las unidades cronoestratigráficas que presentan ocurrencia de Rutilo, ilmenita y de arenas negras (Minerales de TiO_2 no definidos) se muestran en la Figura 24 y se encuentran principalmente ubicados hacia el Oriente y Suroriente de

Colombia. Dichas áreas se refieren a yacimientos de tipo placer e hidrotermal, con importancias que van de muy altas a intermedias. También se pudo evidenciar la existencia de 3 zonas con importancias valoradas como muy altas en los departamentos de Antioquia, Guajira-Sierra Nevada de Santa Marta, Chocó asociadas a depósitos de placer, ilmenita magmática y placer respectivamente. Es fundamental destacar las rocas de la Sierra Nevada de Santa Marta y sus playas aledañas, ya que, aunque no fue posible analizar un número considerable de las rocas que afloran allí, es bastante clara la concentración de anomalías geoquímicas atractivas que van de 2.3% a 18,4% de concentración en sedimento de TiO_2 (Figura 22), sumado a esto la aparición de anortositas que contienen depósitos de ilmenita magmática de importancia muy alta (Figura 24). Por otro lado, los yacimientos Inferidos de TiO_2 (Figura 25) se distribuyen hacia el NW y centro del territorio colombiano, donde se observan depósitos de tipo hidrotermal, máficos, ultramáficos de contacto y alcalinos, con importancias de prospectividad que van de media, baja, muy baja asociadas a la formación de rutilo e ilmenita, y una zona de importancia alta relacionada con la formación de anatasa en rocas alcalinas del departamento del Guaviare.

10.1.6. Propuesta de zonas prospectivas de TiO_2 en Colombia

Con base al análisis previo se proponen 2 zonas como estratégicas para la exploración de yacimientos minerales ricos en TiO_2, de tipo placer, en los departamentos de la Guajira y Chocó (Figura 1). Estas áreas fueron valoradas como muy importantes, ya que tanto las características geológicas, litológicas, geoquímicas son favorables y adicionalmente presentan registros de ocurrencia mineral de ilmenita (Al norte de Colombia-Guajira) y se infiere la acumulación de (En el W de Colombia-Choco).

10.1.6.1. Zona 1

Depósito de placer: Playa Dibulla (M1)

Una evaluación de los sedimentos de playa en el Norte del país (Figura 26), adyacente al municipio de Dibulla, departamento de la Guajira, con el objetivo de calcular el contenido de hierro y titanio en los depósitos de arenas negras asociados fue realizado por Jiménez y Salamanca (2007). Los minerales pesados principales en estos depósitos son magnetita, ilmenita, circón, rutilo y monacita entre otros, provenientes de las rocas que afloran en la Sierra Nevada de Santa Marta. El contenido más significativo de hierro y titanio corresponde a la fracción fina de las muestras, la recolección de estas se llevó a cabo en playas recientes y algunas antiguas, donde trabajos anteriores recomendaban su exploración. A estas muestras se le realizaron análisis químicos y mineralógicos, como resultado se encontraron contenidos importantes de Fe_2O_3 y TiO_2 principalmente en magnetita, ilmenita y rutilo.

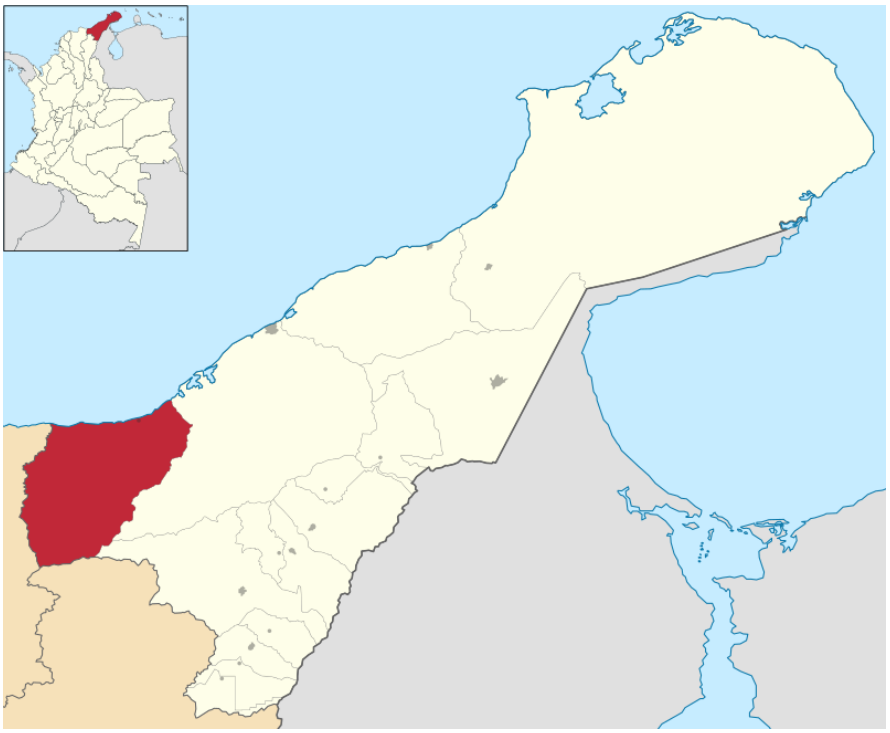


Figura 26. En color crema se delimita el departamento de la Guajira y en rojo se encuentra señalado el municipio de Dubilla, hacia el N de dicho municipio se encuentra la playa Dibulla, el lugar donde se obtuvieron las muestras M1 y M2.

Fuente de aporte (M1): Sierra Nevada de Santa Marta

En la Sierra Nevada de Santa Marta (Figura 27), Es un macizo de roca con forma triangular y elevaciones entre 0-5800 metros. Se encuentra limitado por las fallas regionales de Oca al norte, Santa Marta-Bucaramanga y el lineamiento del Cesar al occidente, además, está constituida en su mayoría por rocas intrusivas y en menores proporciones por rocas metamórficas, volcánicas y sedimentarias respectivamente. Su sistema de drenajes se caracteriza por ser N-S y se destaca la ocurrencia de hierro y titanio en depósitos cuaternarios de la Quebrada del Hierro los sedimentos, Neises, piroxenitas y granulitas de la serie metamórfica del Precámbrico (Fabio et al., 2007).

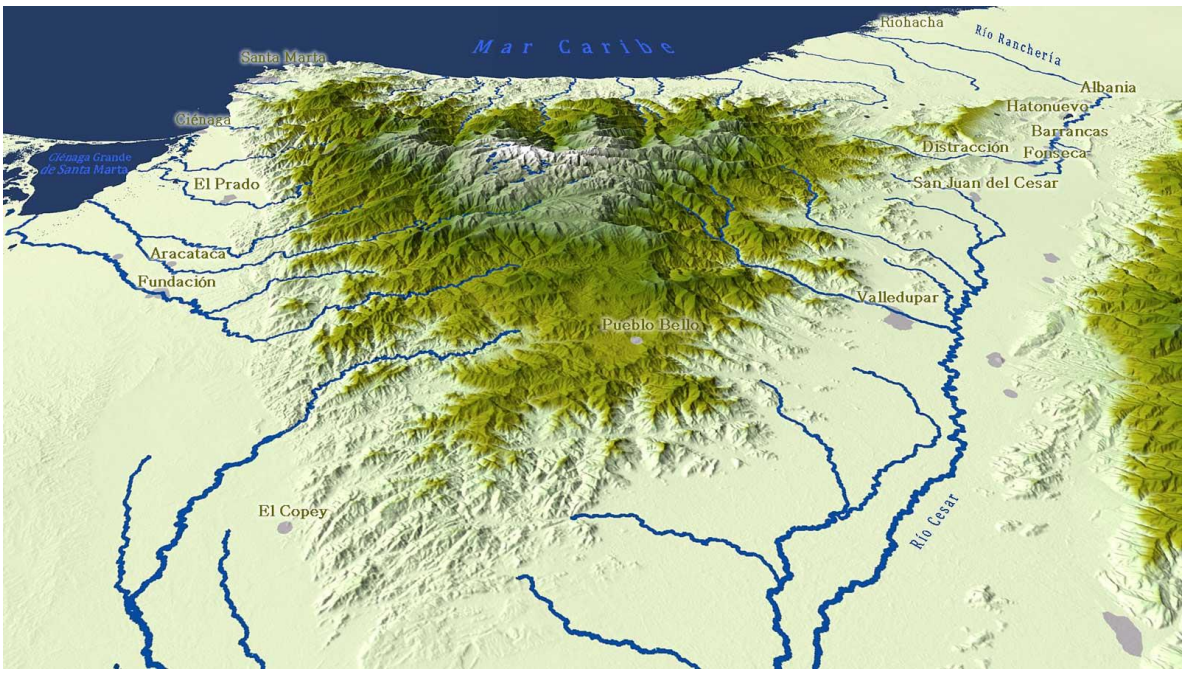


Figura 27. Sierra Nevada de Santa Marta y su sistema de drenajes con dirección Norte. Obtenido de ''Geografía de la Sierra Nevada de Santa Marta''.

10.1.6.2. Zona 2

Depósito de placer: Bahía Solano

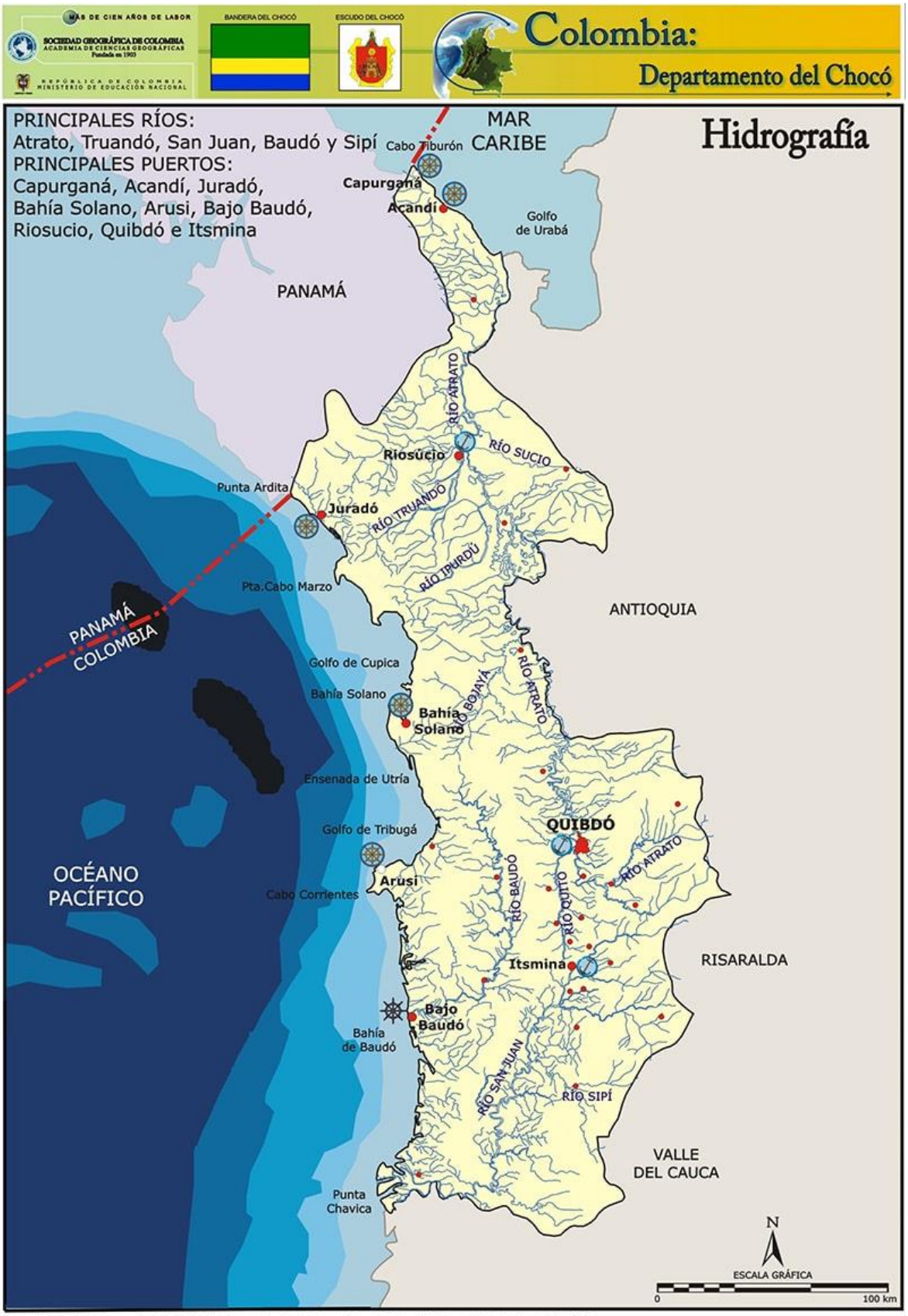
La química y mineralogía de los sedimentos de las playas que se encuentran al W del país (Figura 28), adyacente al departamento del Choco, es desconocida o

al menos se puede decir que es poco estudiada actualmente. Aun así, según las características geológicas de las rocas adyacentes a dichas playas, podemos esperar la ocurrencia de minerales pesados como lo son la magnetita, ilmenita y rutilo entre otros, provenientes de las rocas que afloran en la Cordillera Occidental y la Serranía de Baudó. Es por esto, que se infiere un significativo contenido de TiO2 en los sedimentos, correspondiente a la meteorización y transporte de rocas máficas y ultramáficas metamorfoseadas y/o alteradas.

Figura 28. En color crema se delimita el departamento del Choco y en rojo se encuentra señalado el municipio de Bahía Solano, hacia el W de dicho municipio se encuentra la playa de donde se obtuvo la muestra M3.

Fuente de aporte (M3): Cordillera Occidental

Las características composicionales del registro magmático Cretácico de la Cordillera Occidental Colombiana se asocian con ambientes de plateau y arco oceánico, los cuales harían parte de la placa Caribe que habrían colisionado con la margen continental Suramericana durante el Cretácico Superior-Paleoceno. Las rocas que hacen parte del plateau oceánico (E-MORB) se harían formado en el Cretácico Temprano, posiblemente en una latitud más sur que la posición actual, posteriormente dichas rocas habrían sido posteriormente intruidas por un magmatismo de composición gabróica (Gabro de Altamira) con edades de ca. 88 Ma, el cual presenta herencias entre 95 Ma y 114 Ma, que posiblemente reflejen la edad del basamento en el cual se emplazaron. Este magmatismo presenta características afines a un ambiente de arco magmático y podría ser correlacionada composicional y temporalmente con otros cuerpos plutónicos tonaliticos y gabróicos de la Cordillera Occidental colombiana, en el Ecuador y del Caribe los cuales representarían un arco oceánico formado sobre la secuencia de Plateau (Zapata et al., 2017). Adicionalmente, es importante decir que el sistema de drenaje del flanco oeste de la cordillera Occidental de Colombia es caracterizado por tener una dirección E-W (Figura 29).



Base: Mapa digital Integrado. IGAC, 2002. Fuente: Sociedad Geográfica de Colombia. Atlas de Colombia, IGAC. 2002.
Fuente Barimetria: Prof. José Agustin Blanco Barros

Figura 29. Mapa del departamento del choco y su sistema de drenajes con dirección E-W, en el cual se puede evidenciar el aporte de sedimentos de la C.O que pueden tener sus playas. Obtenido de (Hidrografía departamento del Choco, 2019).

10.1.7. Tabla de Valoración de las muestras de estudio

A partir del análisis presentado anteriormente, se logró proponer (2) zonas en Colombia como yacimientos prospectivos de TiO_2. Estas se encuentran localizadas al N (Mar Caribe) y W (Océano Pacifico) del país y presentan condiciones de roca fuente (Sierra Nevada de Santa Marta y Cordillera Occidental, respectivamente) con conductos fluviales que promueven la acumulación de minerales ricos en TiO_2, como el rutilo y la ilmenita; en cuanto a la obtención de anatasa no fue posible, debido a que se requiere más información para determinar su ocurrencia en Colombia. De acuerdo con esta información, se pudo obtener (2) muestras de la litoteca de la universidad EAFIT: M1 corresponden a la Playa Dibulla del departamento de la Guajira, y M3 que pertenece a la playa Bahía Solano del departamento del Choco. Desde un punto de vista geológico dichas muestras cumplen con las condiciones propuestas desde un principio en el modelo preliminar de prospección mineral, y por tal razón son las mismas muestras que se van a tener en cuenta para los procesos de preparación y caracterización mineral dispuestos en el capítulo 2 del proyecto. Aun así, se considera importante presentar la tabla 7, en la cual se pueden abordar a las muestras de estudio, a modo de propuesta, desde un punto de vista más técnico.

Muestras	Zonas	Disponibilidad del material (g)	Caracteristicas del proceso minero	Tipología del mineral fuente	Condiciones del acceso al depósito
M1	Playa Dibulla	460	1. Bajos costos de explotación, tratamiento y concentración. 2. Explotación a cielo abierto con impactos ambientales bajos y rehabilitación natural en tiempos relativamente cortos.	Ilmenita	Facil acceso
M3	Playa Bahía Solano	410		Rutilo	Facil acceso

Tabla 7. Tabla de valoración de las muestras de estudio.

10.2. CAPÍTULO 2: Caracterización mineral de las muestras de estudio

A continuación, se van a presentar los resultados del procedimiento de caracterización mineral, que incluyó la descripción macroscópica de las muestras y la aplicación de una serie de técnicas analíticas con el propósito de caracterizar las muestras de estudio en términos de sus propiedades intrínsecas: físicas, químicas y mineralógicas, relacionadas con la información de la ficha técnica del material de referencia para la aplicación seleccionada (Figura 30). A partir del análisis que se presenta en este capítulo se pretende determinar las muestras de estudio a las cuales se les debería medir la capacidad fotocatalítica en el capítulo 3, relacionadas con la degradación de NO_x, según la muestra que contenga la mayor concentración de minerales de titanio (Rutilo y/o ilmenita).

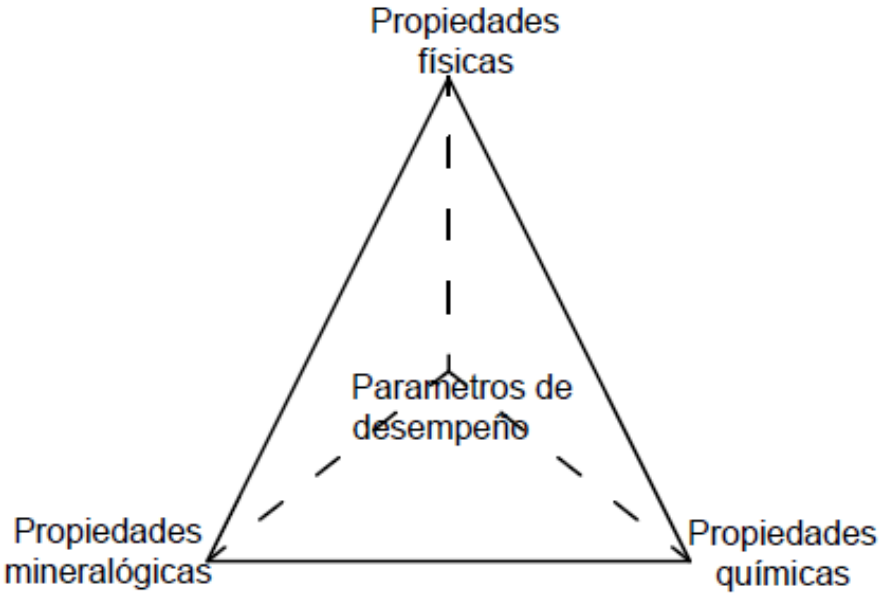


Figura 30. Representación de la relación de variables intrínsecas con las variables respuesta de desempeño para la aplicación seleccionada.

Categoría de propiedades intrinsecas	Propiedades fisicoquímicas	técnicas
Propiedades químicas	Composición química	Fluorescencia de rayos X
	pH natural	pH metro
Propiedades Físicas	Distribución por tamaño de partícula	Difractor laser
	densidad bulk	Masa/volumen
Propiedades mineralógicas	Composición mineralógica	Difractor de rayos X

Tabla 7. Técnicas de caracterización mineral y propiedades específicas que se van a evaluar en el presente proyecto.

En la tabla 19, se enuncian las propiedades específicas para cada una de las categorías de propiedades intrínsecas de la tabla 7:

10.2.1. Descripción macroscópica de las muestras

En primer lugar, se pesaron las (2) muestras de estudio, para lo cual se usó una balanza (Figura 31); los resultados son: para la muestra M1, 460 gramos y para la muestra M2, 410 gramos. Posteriormente, se determinaron algunas de las características físicas macroscópicas, según Hurlbut y Klein en 1982 (Tabla 8), mediante el uso de un estereoscopio (Figura 32):

Figura 31. Modelo de balanza.

• Clivaje o fractura	• Raya
• Dureza	• Habito
• Tenacidad	• olor
• Brillo	• Propiedades magnéticas
• Color	• Reacciones químicas como efervescencia

Tabla 8. Propiedades físicas para mineralogía descriptiva (Hurlbut y Klein, 1982).

Figura 32. Modelo del estereoscopio.

Muestra 1 (M1)

La muestra M1 corresponde a un materia arenoso, presenta un color negro, granos subangulares a subesféricos, bien seleccionados, tamaño de granos de arena fina a media, constituida por ¿ilmenita, magnetita, biotita, circón, apatito, epidota y cuarzo? ver (Figura 33); (Tabla 9).

Figura 33. Vista general. Arenas negras con alto contenido de Ilmenita (M1), ¿en menor proporción magnetita, biotita, circón, apatito, epidota y cuarzo?

Descripción de fragmentos

Mineral	Descripción
¿Ilmenita?	Cristales subhedrales, tabulares y romboédricos, Color negro, de tamaños entre 2 y 3 mm.
¿Magnetita?	Cristales anhedrales, masivos, color negro, tamaños entre 1-2 mm.
¿Circón?	Cristales anhedrales a subhedrales, granos irregulares, color amarillo a rojo, de tamaños entre 1 y 2 mm.
¿Apatito?	Cristales subhedrales, columnares de incoloros a parduzcos y tamaños de 1 mm.
¿Cuarzo?	Cristales anhedrales, de tamaño arena media a fina, subangulares a subredondeados.
¿Epidota?	Cristales anhedrales, granos prismáticos a tabulares, color verdoso, de tamaños entre 1 y 2 mm.
¿Biotita?	Láminas de color café, aunque se presentan de diferentes tonalidades por el contenido de hierro en su estructura.

Tabla 9. Descripción de los fragmentos de M1.

Muestra 3 (M3)

La muestra M3 corresponde a un materia arenoso, presenta un color negro, granos subesféricos, bien seleccionados, tamaño de granos de arena fina, constituida por ¿Magnetita, ilmenita, epidota, cuarzo, olivino, feldespato? ver (Figura 34); (Tabla 10).

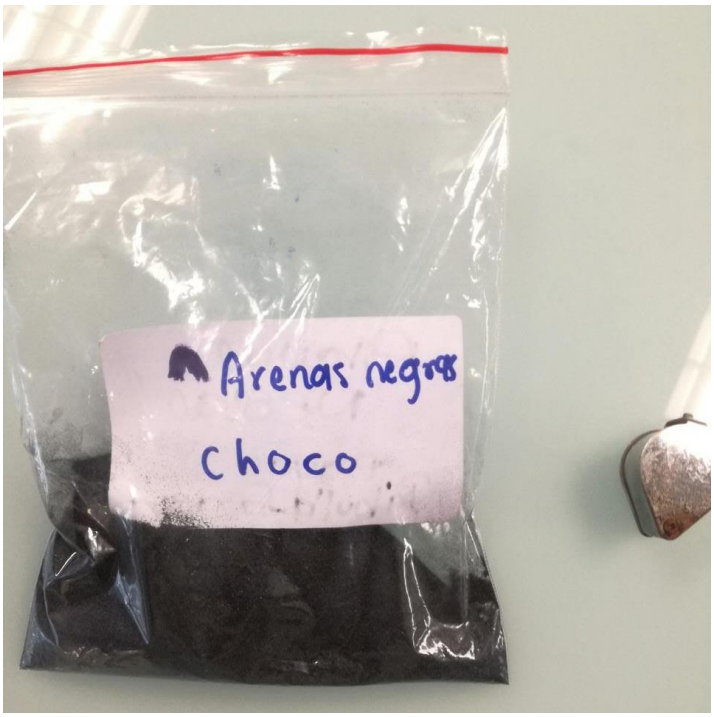


Figura 34. Vista general. Arenas negras con alto contenido de Magnetita (M3), ¿en menor proporción ilmenita y/o rutilo, cuarzo, olivino y/o epidota, feldespato?

Descripción de fragmentos

Mineral	Descripción
¿Magnetita?	Cristales subhedrales, tabulares y rombédricos, Color negro, de tamaños entre 2 y 3mm
¿Cuarzo?	Cristales anhedrales, de tamaño de 3mm, subangulares a subredondeados
¿Epidota/olivino?	cristales subhedrales, granos primáticos a tabulares, color verdoso, de tamaños entre 1 y 2mm
¿Feldespato?	Cristales anhedrales, granos alargados a masivos, color rosado a blanco, de tamaños entre 1 y 2mm
¿Ilmentia/rutilo?	Cristales subhedrales, tabulares y rombédricos, Color negro, de tamaños entre 2 y 3mm

Tabla 10. Descripción de fragmentos de M3.

10.2.2.Preparación de las muestras

A continuación, se va a presentar un resumen del análisis correspondiente al flujo de trabajo que se llevó a cabo para poder realizar la preparación de las muestras de estudio M1 y M3 (Figuras 35 y 36, respectivamente). La cantidad inicial de cada muestra, se cuarteo para seleccionar la fracción de estudio y una contramuestra de cada una, que se deja almacenada en la litoteca de la universidad EAFIT.

La figura 35 representa el diagrama de flujo que se aplicó para la preparación M1, y la identificación de las fracciones seleccionadas para la caracterización de la muestra.

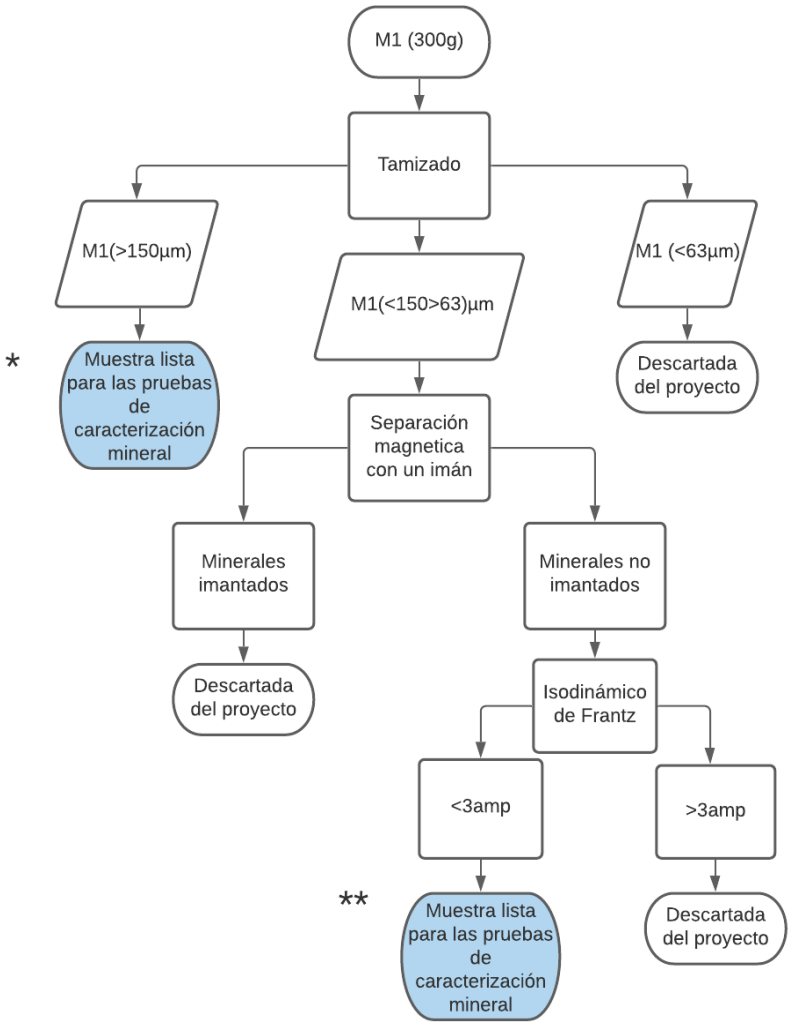


Figura 35. Análisis y flujo de trabajo para la preparación de la muestra M1.

*Las pruebas de caracterización realizadas a esta muestra se puede ver en la tabla 11.

Fracción	Pruebas de caracterización
M1 (>150µm)	Composición Química
	pH
	densidad bulk
	distribución por tamaño de partícula

Tabla 11. Pruebas de caracterización mineral para la fracción M1 (>150µm).

** Las pruebas de caracterización realizadas a esta muestra se puede ver en la tabla 12.

Fracción	Pruebas de caracterización
M1 (<150>63)µm	Composición Química
	pH
	densidad bulk
	distribución por tamaño de partícula
	Composición mineralógica

Tabla 12. Pruebas de caracterización mineral para la fracción M1 (<150>63) µm.

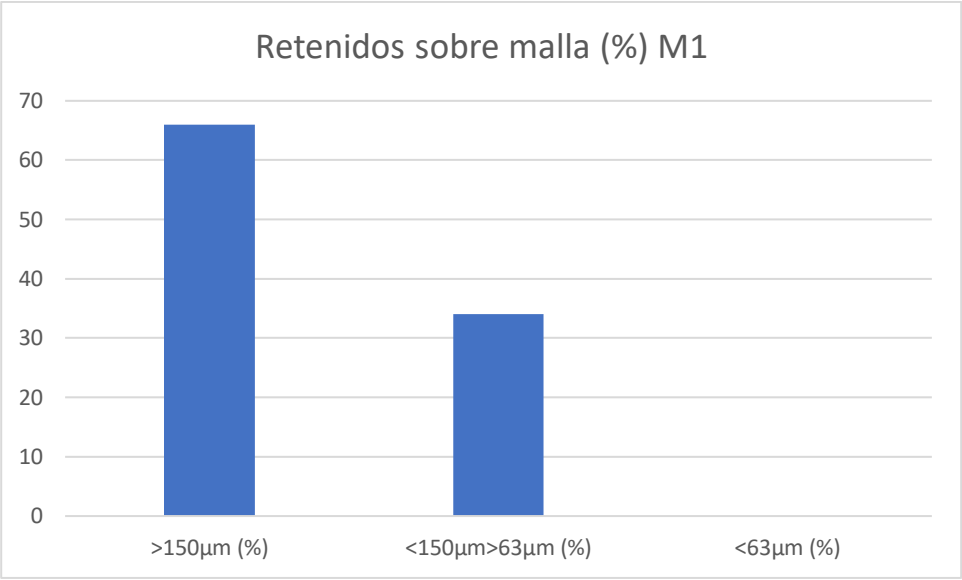


Tabla 13. Retenidos sobre malla de la muestra M3.

La figura 36 representa el diagrama de flujo que se aplicó para la preparación M3, y la identificación de las fracciones seleccionadas para la caracterización de la muestra.

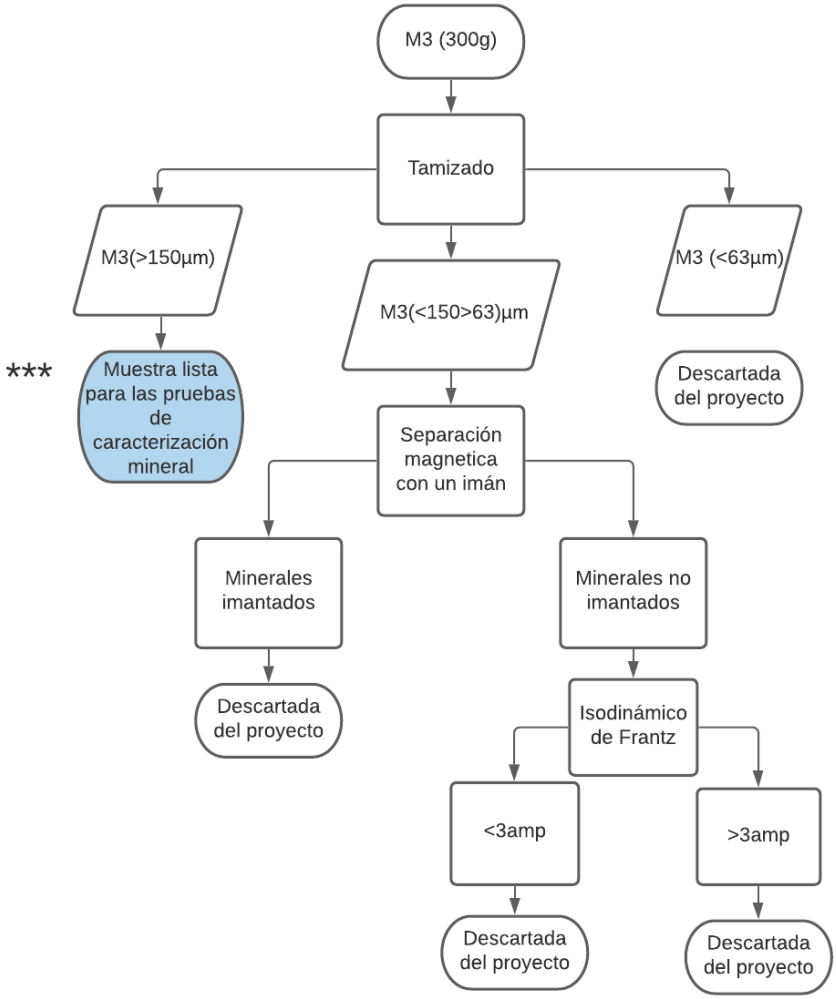


Figura 36. Análisis y flujo de trabajo para la preparación de la muestra M3.

***Las pruebas de caracterización realizadas a esta muestra se puede ver en la tabla 14.

Fracción	Pruebas de caracterización
M3 (>150µm)	Composición Química
	pH
	densidad bulk
	distribución por tamaño de partícula

Tabla 14. Pruebas de caracterización mineral para la fracción M1 (<150>63) µm.

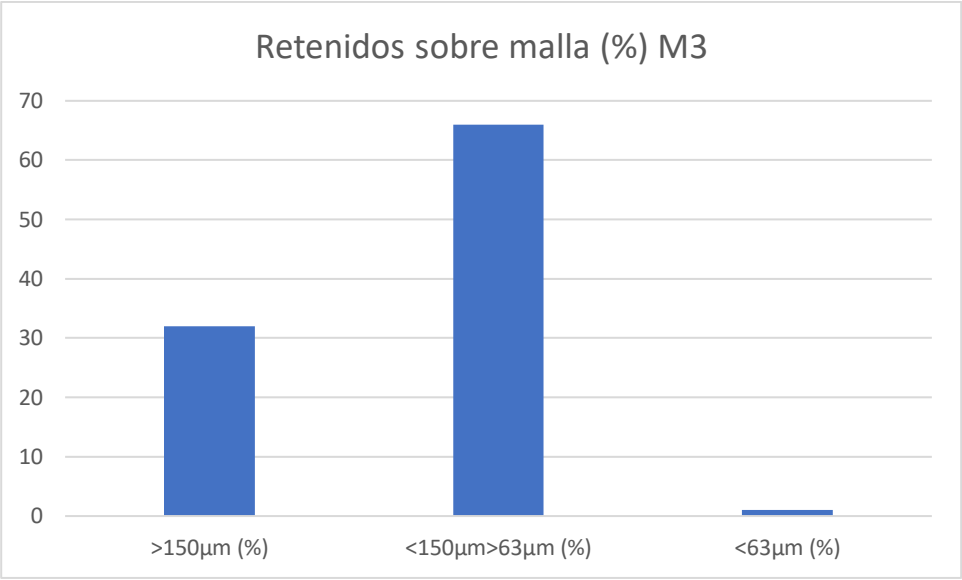


Tabla 15. Retenidos sobre malla de la muestra M3.

10.2.2.1. Análisis de los resultados de granulometría por tamices

Las mallas o tamices 100 (150 micrómetros) y 230 (63 micrómetros) tipo ASTM (Figura 37), se implementaron en el presente trabajo para separar 300 gramos de cada una de las muestras en tamaños superiores a 150 micrómetros, inferiores a 63 micrómetros y entre estos dos últimos.

Figura 37. Tamices 100 en el tope y 230 en la base tipo ASTM.

En las tablas 13 y 15, se graficaron los porcentajes finales de los residuos sobre malla de M1 y M3, respectivamente. La mayor proporción de M1 se encuentra con tamaños mayores a 150 micrómetros y corresponde a un 66% de la masa total, un 34% se encuentra entre tamaños de 150 y 63 micrómetros y por ultimo un 1.2% con tamaños menores a 63 micrómetros (dicha dato no se puede evidenciar en la tabla # por cuestiones de escala); En cuanto a M3, se pudo evidenciar que los datos se truncaron, es decir, en comparación con M1, la mayor proporción de M3 no se encuentra en tamaños superiores a 150 micrómetros, si no entre 150 y 63 micrómetros, y corresponde a un 66%, lo cual quiere decir que la fuente de dichos sedimentos se encuentran más distantes en comparación con las rocas que aportan los sedimentos de M1 y por lo tanto han tenido más transporte; por otro lado, el 32% restante de la M3 presenta tamaños mayores a 150 micrómetros y un 1% tamaños menores a 63 micrómetros.

Según el análisis de esta fase del proyecto, se sugiere trabajar con 4 muestras de ahora en adelante: M1 (>150 µm) y M1 (<150>63) µm corresponden a las partículas de la muestra M1 que tienen tamaños superiores a 150 y entre 150 y

63 micrómetros, respectivamente; mientras que M3 (>150 µm) y M3 (<150>63) µm corresponden a las partículas de la muestra M3 que tienen tamaños superiores a 150 y entre 150 y 63 micrómetros respectivamente. Las partículas de M1 y M3 que tienen tamaños menores a 63 micrómetros fueron descartas del proyecto debido a que no representan una cantidad considerable para los análisis que se van a hacer más adelante.

10.2.2.2. Análisis de los resultados de la separación por propiedades magnéticas

Separación magnética con imán

El presente análisis magnético se propuso solo para las muestras M1 (<150>63) µm y M3 (<150>63) µm, ya que estas son las únicas que cumplen con las condiciones normativas de tamaños que requiere la implementación de la técnica. En cuanto a las muestras M1 (>150 µm) y M3 (>150 µm) se tuvieron en cuenta para los análisis posteriores de caracterización mineral.

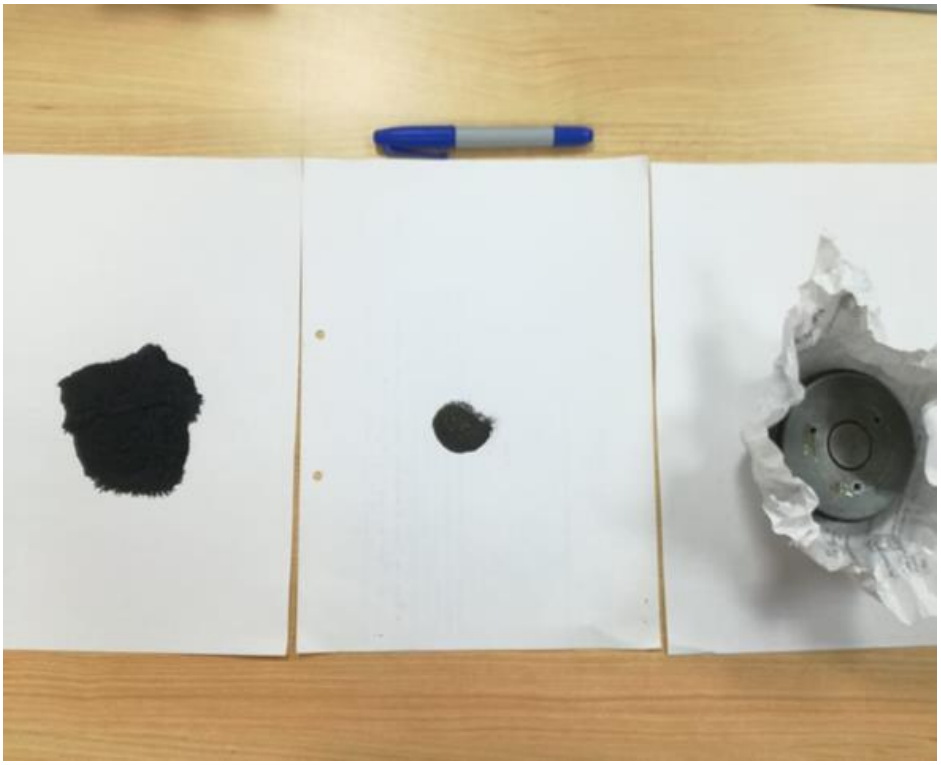


Figura 38. Separación magnética mediante el uso manual de un imán. A la derecha de la imagen se encuentra el imán, en el medio se ubican los minerales que no fueron atraídos por el imán (¿Ilmenita o rutilo?) y a la izquierda lo que fueron atraídos (¿magnetita?).

En la Figura 38 se presentan un imán y 192 gramos de M3 (<150>63) µm. En dicha práctica se pudo evidenciar que 8 gramos de la muestra no fueron atraídos por el imán mientras que 182 gramos sí; es por esto y teniendo en cuenta que la ilmenita y el rutilo son minerales débilmente magnéticos y diamagnéticos respectivamente, comparado con la magnetita (el cual es un mineral altamente magnético), podemos inferir que aunque se sabe que los minerales magnéticos pudieron arrastrar una gran cantidad de minerales no magnéticos, en términos muy generales podemos inferir que la muestra M3 (<150>63) µm se compone en al menos un 8,4 % de ilmenita y/o rutilo.

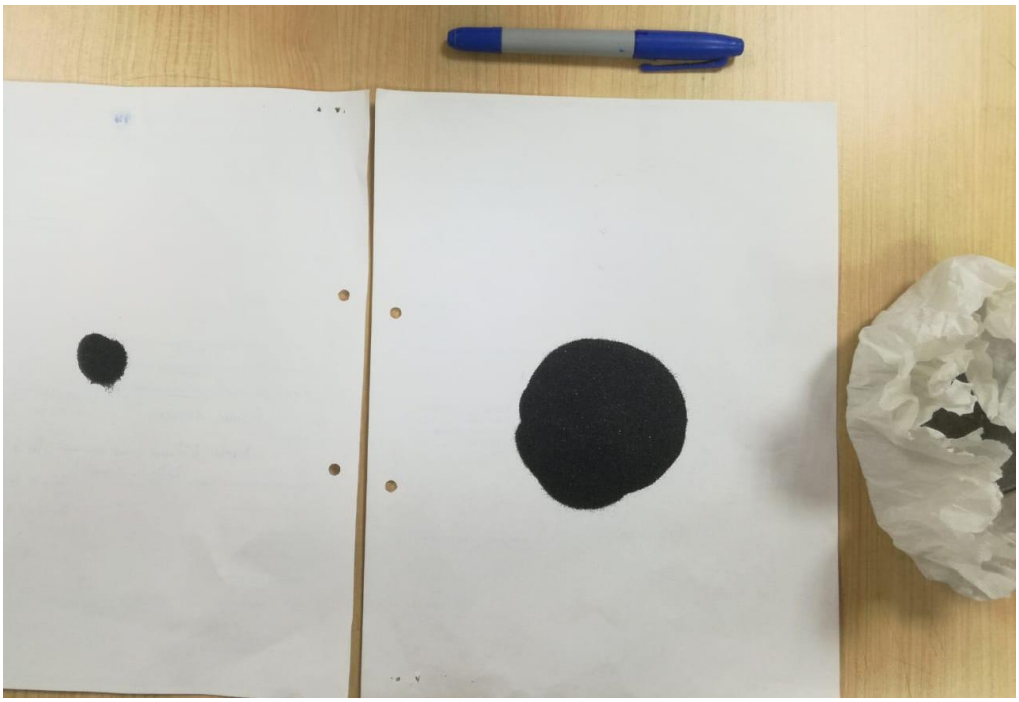


Figura 39. Separación magnética mediante el uso manual de un imán. A la derecha de la imagen se encuentra el imán, en el medio se ubican los minerales que no fueron atraídos por el imán (¿Ilmenita o rutilo?) y a la izquierda lo que fueron atraídos (¿magnetita?).

En la Figura 39 se presentan un imán y 111 gramos de la muestra M1 (<150>63) µm. En dicha práctica se pudo evidenciar que 87 gramos de la muestra no fueron atraídos por el imán mientras que 23 gramos sí; es por esto y siguiendo

el mismo análisis de la muestra anterior, en términos muy generales podemos inferir que la muestra se compone en al menos un 76% de ilmenita y/o rutilo.

Isodinámico de Frantz

Una vez culminada la fase de separación magnética manual, se tomaron las porciones que no fueron atraídas por el imán de M1 (<150>63) µm y M3 (<150>63) µm, las cuales corresponden a masas de 87-8 gramos respectivamente y procedemos a hacer uso del separador magnético de Frantz.

Para llevar a cabo la concentración de los minerales de ilmenita y rutilo que puedan contener las muestras de estudio, se recomendó usar el isodinámico de Frantz (Figura 40) con condiciones de inclinación tanto verticales (15°), como horizontales (10°) para promover el movimiento de los minerales a través del equipo. Las muestras de estudio son de tipo granular y se suministran secas.

Figura 40. Isodinámico de Frantz.

La separación magnética es un proceso que consiste en diferenciar componentes sólidos de acuerdo con su susceptibilidad magnética. Para esta etapa se propuso la concentración por separado de minerales con susceptibilidades

menores y mayores a 3 amp (Tabla 16), en vista de que, a esta condición se pueden remover las fases minerales de rutilo y otros (>3amp) de las de ilmenita (>3amp), que contengan cada una de las muestras de estudio; cabe aclarar que, para hacer uso de esta técnica a condiciones normativas, los minerales deben tener tamaños entre 200 y 63 micrómetros.

COMMON MINERALS OF SEDIMENTARY ROCKS ARRANGED IN GROUPS BASED ON MASS MAGNETIC SUSCEPTIBILITY[1]

(After FLINTNER, 1959)

Side slope 20°			*Side slope 5°*			*Reversed side slope*
A *hand magnet*	*B* *magnetic at 0.4 A*	*C* *magnetic at 0.8 A*	*D* *magnetic at 1.0 A*	*E* *magnetic at 1.2 A*	*F* *non-magnetic at 1.2 A*	*G* *diamagnetic 1.2 A*
Magnetite	Chloritoid	Actinolite	Clinozoisite	Andalusite	Anatase	Galena
Pyrrhotite	Chromite	Augite	Diopside	Apatite	Anhydrite	Molybdenite
	Garnet	Biotite	Enstatite	Leucoxene	Beryl	Pyrite
	Ilmenite	Chlorite	Muscovite	Monazite	Brookite	
	Olivine	Epidote	Spinel	Sphene	Corundum	
		Hornblende	Staurolite(light)	Xenotime	Fluorite	
		Hypersthene	Tourmaline(light)		Kyanite	
		Staurolite	Tremolite		Pyrite	
		Tourmaline(dark)	Zoisite		Rutile	
					Sillimanite	
					Topaz	
					Zircon	

[1] As determined with the Frantz isodynamic magnetic separator.

Tabla 16. Rango de susceptibilidad de minerales (Flitner, 1959).

Como ya se había mencionado antes, la condición que se implementó para realizar la separación magnética en el isodinámico de Frantz, fue obtener por separado a los minerales que presenten propiedades mayores y menores de 3amp. Según la tabla 5, los resultados que imprimen la tabla 20 y la intención del proyecto, se esperó que las fases minerales que presenten condiciones mayores a 3amp, sean rutilos (y otros) pero, estos solo representaron 2 gramos para el caso de ambas muestras y por tal razón, se decidió dejarlas por fuera del proyecto ya que no figuran como cantidades representativas para los análisis; Por otro lado, debido a que las partículas que presentaron condiciones menores a 3amp pueden ser ilmenitas, según los resultados que se muestran en la tabla 17 la muestra M1 (<150>63) µm podía contener cantidades de TiO_2 considerable y por lo tanto merecía ser caracterizada. En cuanto a M3 (<150>63) µm, fue descartaba debido a que solo contenía 6 gramos de muestra y no cumplía con el contenido en masa necesario para ser analizado por las técnicas de caracterización.

Muestras	Isodinámico de Frantz	
	<3amp (g)	>3amp (g)
M1 (<150>63)µm	83	2
M3 (<150>63)µm	6	2

Tabla 17. Separación magnética de la porción que no fue atraída por el imán manual de M1 (<150>63) µm y M3 (<150>63) µm por medio del isodinámico de Frantz.

10.2.3. Caracterización de las fracciones seleccionadas de cada una de las muestras

Las fracciones seleccionadas para los análisis son: para la muestra M1 (>150 µm), M1 (<150>63) µm, y para M3 (>150 µm). Para estos análisis se tendrá como referencia las características definidas en el producto Titanium Oxide Nanopowder compuesto en un 99% por anatasa, que se seleccionó como material de referencia sugerido por la profesora Claudia Costanza que esta adelantando una investigación sobre el tema (tabla 18). Los datos reportados en la tabla 19, para el material de referencia corresponde a (4) datos obtenido de manera experimental: (2) en la universidad EAFIT correspondientes a las pruebas de pH y densidad bulk, otras (2) por el grupo de la profesora Claudia: composición química y mineralogía; Por otro lado, la distribución de tamaño de partícula fue obtenida a partir de la ficha técnica.

Titanium Oxide Nanopowder (TiO2, anatase)
TiO2 Nanoparticles Purity: 99.9%
TiO2 Nanoparticles APS: 18nm
TiO2 Nanoparticles SSA: 200-240 m2/g
TiO2 Nanoparticles Color: white
TiO2 Nanoparticles Bulk Density: 0.24 g/cm3
TiO2 Nanoparticles True Density: 3.9 g/cm3
TiO2 Nanoparticles PH:6-6.5
TiO2 Nanoparticles Loss of weight in drying:4.17%
TiO2 Nanoparticles Loss of weight on ignition: 8.24%
Manufacturing Method: High-Temperature Cumbustion

Titanium Oxide Nanoparticles (TiO2) Certificate of Analysis--ppm						
TiO2	Al	Mg	Si	Ca	S	Nb
99.9%	<=16	<=33	<=55	<=28	<=78	<=33

Tabla 18. Características fisicoquímicas del producto de referencia. Recuperado de (US Research Nanomaterials, Inc).

Los resultados obtenidos de las técnicas de caracterización de las muestras se presentan en la tabla 19. Los conceptos de las técnicas asociadas se muestran en el marco teórico ver de las técnicas de caracterización. El termino Wt% corresponde a el porcentaje en peso de M1 y M3 para cada una de las fracciones de muestra que corresponda. En cuanto a d90, d50 y d10, representa el diámetro por el cual pasa cierto porcentaje del material.

Los laboratorios donde se realizaron las pruebas químicas, físicas y mineralógicas fueron los laboratorios de: catalizadores de absorbentes y de espectrometría, todos ubicados en la universidad de Antioquia.

A continuación, se realizará un análisis de los resultados de la caracterización de las muestras seleccionadas:

Resultados por fracción de interés	Producto de referencia	M1	M3

	(PR)	>150µm	>150µm
% Wt	N/A	64%	37%
Composición química (%)			
SiO_2		5.7	5.1
Al_2O_3		2.8	2.4
Fe_2O_3		41.5	66.5
TiO_2	99.2	42.4	15.4
Otros	0.7	7.6	10.6
pH			
	5.53	8.20	7.10
Distribución de tamaño de partícula (Micrómetros)	N/A		
d90		222.5	554.4
d50		209.3	271.8
d10		156.7	146.8
Densidad Bulk			
	0,25	2,5	2,6
Composición Mineralógica (%)		N/A	N/A
Anatasa	99%		
Ilmenita			
Magnetita			
Cuarzo			
Arcillas			
Otros	1%		

Tabla 19. Tabla comparativa de los resultados de la caracterización mineral de M1 (>150 µm), M3 (>150 µm) y PR.

Teniendo en cuenta los resultados de la composición química por óxidos que presenta la fracción M1 (>150 µm), se puede inferir que según su contenido de TiO_2 (42%) y propiedades magnéticas, dichas muestra se relaciona con la ocurrencia de fases minerales de ilmenita. Por otro lado, la muestra M3 (>150 µm) presenta un contenido de Fe_2O_3 muy elevado, posiblemente asociado a la presencia de fases minerales de magnetita. También es posible decir que ambas fracciones de las muestras de estudio, se encuentra muy por debajo con contenido de TiO_2 comparado con la muestra de referencia (PR).

Los valores de pH van de alcalinos para el caso de (PR) hasta valores ácidos de las muestras M1 (>150 µm) y M3 (>150 µm). En vista de que el pH influye de manera proporcional a la eficiencia fotocatalítica de un material, esta característica podría impactar de forma positiva la eficiencia fotocatalítica de las muestras de estudio comparado con la de (PR)

Los valores de distribución por tamaño de partícula (DTP) se presentan en las gráficas 41, 42 y corresponden a los resultados de las muestras M1 (>150 µm) y M3 (>150 µm), respectivamente. En dichas figuras, se puede evidenciar que M1 (>150 µm), presenta tamaños de partícula mucho menos con respecto a M3 (>150 µm); además, se puede decir que ambas fracciones de muestras no presentan un amplio espectro de tamaños, ya que se puede evidenciar que sus DTPs se concentran en tamaños de arena fina a media. Aun así, es importante mencionar que, para el caso de ambas muestras de estudio, los tamaños de partícula se encuentran muy lejos de igualar las del producto de referencia (18 nanómetros), y por eso es importante implementar técnicas como el molino de bolas (preferiblemente de álcalis por la naturaleza de las muestras) con el propósito de disminuir el tamaño de grano de las muestras, ya que esta propiedad influye de manera inversa a la eficiencia fotocatalítica de un material.

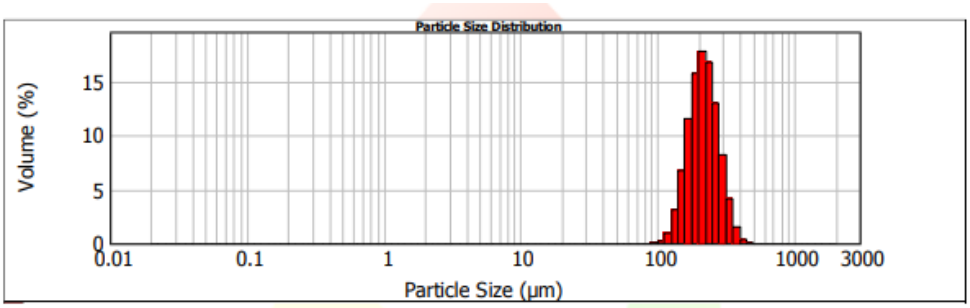


Figura 41. DTP de M1(>150 µm).

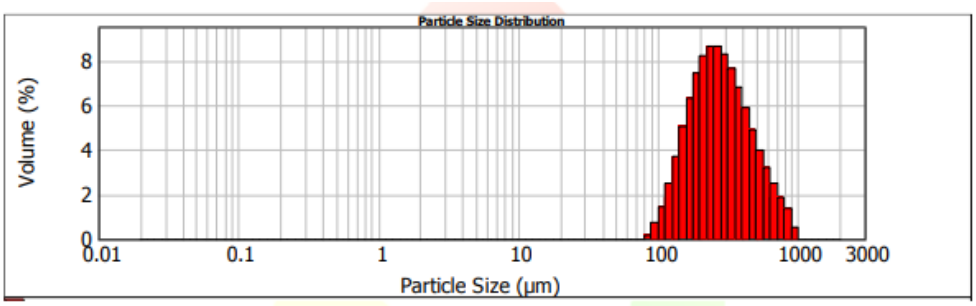


Figura 42. DTP de M3 (>150 µm).

La densidad bulk o aparente, depende de la gravedad especifica de los materiales que a su vez es condicionada por la composición y estructura de los minerales, por lo que las muestras de estudio asociadas con la ocurrencia de minerales densos presentaron los valores más altos comparados con el valor de PR. Con esta prueba se puede verificar que una de las ventajas de las muestras livianas, como lo es el producto de referencia, es la baja cantidad de masa necesaria para llenar un volumen determinado.

En cuanto a la composición mineralógica de las muestras de estudio, no fue posible conocerlas debido a que para hacer uso de técnicas como el Difractor de rayos x a condiciones normativas, se requieren ciertos rangos de tamaños finos que para el caso de M1(>150 µm) y M3 (>150 µm) no se cumplían.

Resultados por fracción de interés	M1	M1
	>150µm	(<150>63)µm (< 3 amp)
% Wt	63%	36%

Composición química (%)		
SiO_2	5.7	6.3
Al_2O_3	2.8	2.8
Fe_2O_3	41.5	41.2
TiO_2	42.4	40.8
Otros	7.6	8.9
pH		
	8.2	8.1
Distribución de tamaño de partícula (Micrómetros)		
d90	222.5	234.2
d50	209.2	169.5
d10	156.7	122.1
ASE (m2/g)	N/A	N/A
Densidad Bulk		
	2,5	2,5
Composición Mineralógica (%)	N/A	
Anatasa		
Ilmenita		68%
Magnetita		
Cuarzo		
Arcillas		
Otros		32%

Tabla 20. Tabla comparativa de los resultados de la caracterización mineral de M1 (>150 µm) y M1 (<150>63) µm.

La comparación que se hace en la tabla 20, se hizo con el propósito de validar la concentración de minerales de titanio en las fracciones de M1 (<150>63)

µm y M1 (>150). Según los resultados de composición química por oxido de ambas muestras, M1 (<150>63) µm y M1 (>150) no representan cambios significativos en el contenido de TiO_2, y por lo tanto se podría sugerir que se encuentran compuestas por las mismas fases minerales. También es posible decir que el proceso de concentración magnética que se realizó en M1 (<150>63) µm durante la fase de preparación de las muestras no fue eficiente, como prueba de esto se evidencia que ambas muestras contienen cantidades similares de SiO_2 y Al_2O_3, lo cual no es coherente ya que dichos compuestos pueden corresponder a las fases minerales de cuarzo y micas que debieron ser removidas de M1 (<150>63) µm cuando se implementó el isodinámico de Frantz.

Por otro lado, según los cálculos estequiométricos realizados a partir de la composición química de los análisis de DRX, se pudo evidenciar que M1 (>150) se compone en un 68% de ilmenita y un 32% por una fase mineral rica en Ca y Al (Figura 43). Se infiere que la roca fuente que esta aportando los minerales de ilmenita son unas anortositas que afloran en la Sierra nevada de Santa Marta, mientras que la ocurrencia de dichos minerales ricos en Ca y Al se asocian ocurrencia de orto y clino piroxeno, que está siendo aportado por la meteorización y transporte de los sedimentos del basamento de la sierra Nevada de Santa Marta (Granulita de los Mangos).

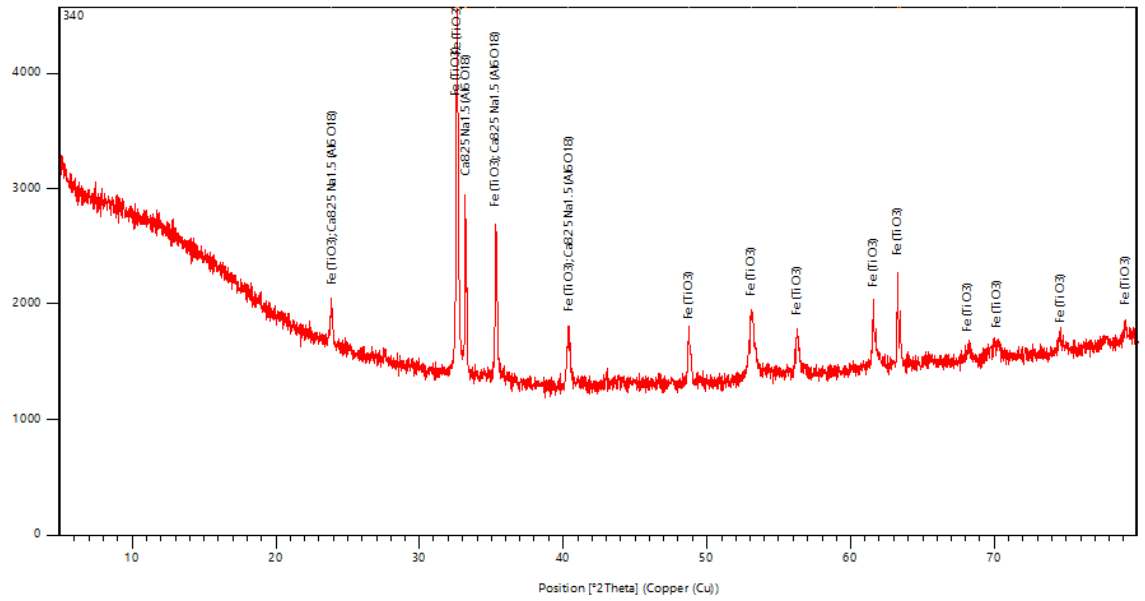


Figura 43. Resultados de DRX de M1 (<150>63) µm

10.3. CAPÍTULO 3: Determinar y comparar la eficiencia fotocatalíticas de las muestras de estudio y el producto de referencia.

Los gases de tipo NO_x se han estudiado ampliamente como un contaminante habitual, pero sus vías de degradación fotocatalítica e intermedios de degradación no se han asentado y aún no se han explorado en fuentes minerales naturales provenientes de Colombia. Esta prueba involucra la implementación de un reactor fotocatalimetro y se basa en medir la capacidad que tiene un catalizador para eliminar gases de tipo NO_X, pero debido a problemas logísticos ajenos al control del proyecto no se realizaron los análisis.

De acuerdo con los resultados obtenido en el capítulo 2, se define que la muestra de mayor interés es M1 correspondiente a la playa Dibulla, ya que esta se compone en un 68% de ilmenita ($FeTiO_3$). En vista de que no fue posible cuantificar su eficiencia fotocatalítica, se realizó una búsqueda bibliográfica de la capacidad fotocatalítica de la ilmenita. Lamentablemente no se presentan estudios relacionados con la cuantificación de la capacidad fotocatalítica de fuentes naturales de ilmenita. Es por esto, que se recomienda usar el reactor fotocatalítico para futuros trabajos relacionados con el tema y por esta razón se va a presentar a continuación:

Como ya se había mencionado con anterioridad, en dicha técnica se elige al óxido nítrico (NO_X) como el gas de prueba, teniendo en cuenta que es un contaminante del aire típico que proporciona productos no volátiles en el fotocatalizador. El reactor permite examinar un material fotocatalítico para determinar su capacidad de eliminación de contaminantes al suministrar el gas de prueba continuamente, mientras que proporciona fotoirradiación (luz ultravioleta) para activar el fotocatalizador, con el fin de que este comience a absorber y oxidar el NO para formar ácido nítrico (HNO_3) en su superficie. Una parte del NO es convertido en NO_2 en la pieza de prueba.

El equipo consiste en un suministro de gas de prueba, un fotorreactor, una fuente de luz y un equipo de medición de contaminantes (Figura 44). El rendimiento de la purificación del aire se determina a partir de la cantidad de eliminación neta de óxidos de nitrógeno (NO_x) (NO eliminado-NO_2 formado). Aunque la actividad de los fotocatalizadores se reduce por la acumulación de productos de reacción, generalmente se restaura lavando con agua.

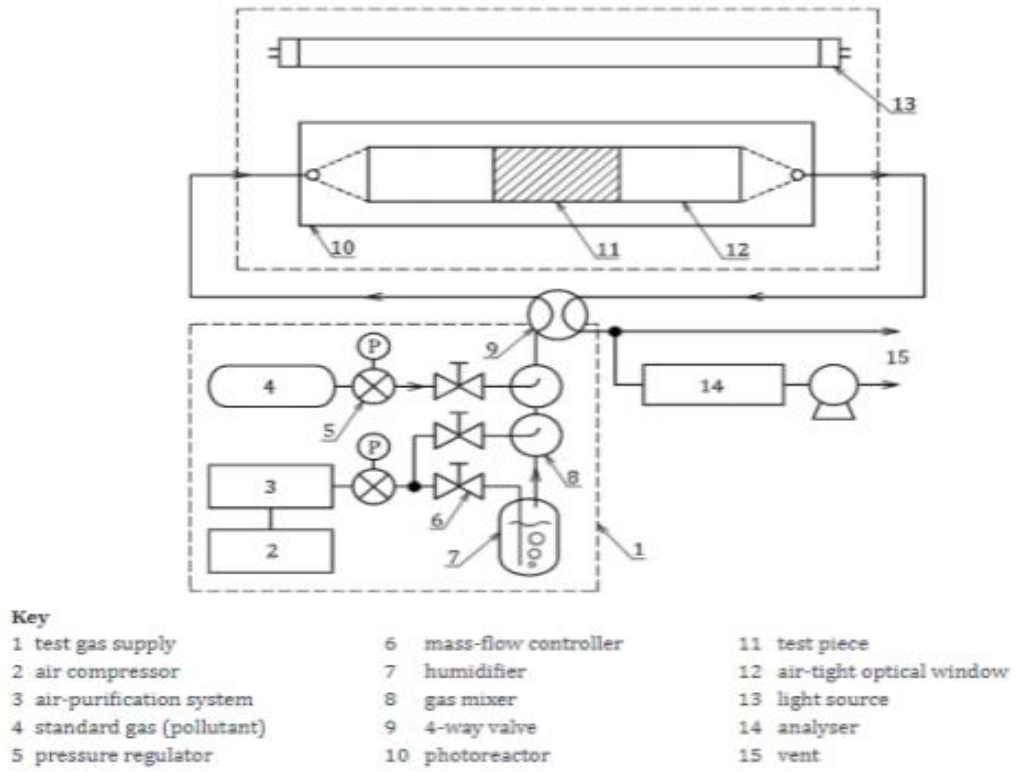


Figura 44. Esquema del equipo de prueba Fotocatalítica.

11. Conclusiones

se considera que se cumplió parcialmente el objetivo general del proyecto, debido a que: a partir de los capítulos 1 y 2 del proyecto, se pudo evidenciar que el Norte de Colombia, se puede considerar con un potencial minero preliminar de TiO_2, en vista de que los sedimentos de las rocas de la Sierra Nevada de Santa Marta, así como también los sistemas fluviales de la zona, promueven la acumulación de fases minerales de Ilmenita ($FeTiO_3$); pero no fue posible evaluar la eficiencia

fotocatalítica de las muestras de estudio por problemas logísticos ajenos al control de proyecto. De igual forma se dejaron registradas los dos tipos de pruebas más comunes para evaluar la capacidad fotocatalítica de los materiales, con el propósito de que sirvan como bibliografía base para proyectos posteriores.

Recientes estudios se han centrado en el uso de fotocatalizadores como el dióxido de titanio y los polimorfos más usados son el rutilo y la anatasa. Según análisis termodinámicos, se ha encontrado que el rutilo es la forma más estable del TiO2, es por esto, que actualmente no se ha sido posible reportar la ocurrencia de anatasa en Colombia, ya que se considera un mineral bastante raro, en vista de que se forma por la meteorización de minerales ricos en tierras raras, como lo es el perovskita.

La formación de los minerales ricos en TiO_2 que más abundan, como es el caso del rutilo y la ilmenita, se puede evidenciar tanto en rocas cristalinas duras (ígneas y metamórficas), como en rocas no consolidadas relacionadas con depósitos de arenas aluviales, costeras y eólicas. En vista de que el 50% de los minerales de rutilo e ilmenita son extraídos de depósitos de arenas, y que el 30% se asocia a la extracción de yacimientos de ilmenita magmática, estos dos se consideran los depósitos más apetecidos y en los cuales se prefiere llevar a cabo un modelo preliminar de prospección mineral de TiO_2.

Colombia cuenta con reportes de la Unidad de Planeación Minero Energética (UPME) y del Servicio Geológico Colombiano (SGC) en relación a una serie de minerales metálicos y no metálicos; la información relacionada con minerales de titanio, se expresa en función de la composición química (TiO_2) pero no en función de estudio de reservas, proyecciones de mercado ni geológicas para recursos minerales como la ilmenita, el rutilo y la anatasa rutilo. Lo más cercano que tenemos a esto es la explotación aluvial de arenas negras como fuente primaria y secundaria, esta última como subproductos de procesos mineros relacionados con la extracción de oro y platino.

Se generó un modelo preliminar de prospección mineral de TiO_2 aplicado en Colombia, a partir de información base relacionada con el Contenido de TiO_2%, ambiente de formación, ocurrencia mineral de rutilo, ilmenita y/o anatasa y litología, de 591 unidades cronoestratigráficas ubicadas a lo ancho del territorio colombiano. Dicho modelo permitió la selección de (2) zonas de interés y (2) muestras que provienen de la litoteca de EAFIT, dichas zonas se localizan en el Norte (M1 de la playa Dibulla) y Occidente de Colombia (M3 de la playa Bahía Solano). Estas áreas de interés se seleccionaron debido a que imprimen las mejores características en el modelo predictivo que indican generalmente la presencia de yacimientos de TiO_2 asociados con la acumulación de ilmenita y rutilo.

La (2) zonas de las cuales provienen las muestras de estudió, cuentan con sistema de acceso fácil y pertenecen al tipo de depósitos de TiO_2 más importantes del mundo (depósitos de placer) según (Force,1991). Estos yacimientos están asociados con la minería a cielo abierto, la cual resultan tener más beneficios, tanto económicos como ambientales y de extracción si los comparamos con la minería subterránea.

De acuerdo con las pruebas de pH, las muestras M1 y M2 presentan una naturaleza alcalina, mientras que el producto de referencia (PR) tiene un pH acido. Según información bibliográfica asociada con la eficiencia fotocatalítica de la ilmenita, el pH de un material mientras más alcalino sea, mayor va a ser su capacidad para eliminar contaminantes en cuerpos de agua; Así que, en este orden de ideas, las muestras de estudio M1 y M2 tienen un punto a favor con respecto al producto de referencia (PR).

Con relación a las pruebas de densidad Bulk, se puede decir que el material más liviano (PR), es el que menos cantidad de masa necesita para llenar un volumen determinado, esto permite concluir que todos los materiales livianos proporcionan una reducción en cantidad de masa y que en general, a mayor

gravedad específica del material, mayor requerimiento de masa de este para llenar un volumen determinado.

Según las pruebas de DTP por láser, las muestras de estudio se encuentran muy por debajo en términos de calidad con respecto a PR, esto debido a que presentan tamaños de grano muy grande en comparación con PR. En teoría, esto causaría una disminución en el área superficial específica, así como también una disminución en la eficiencia fotocatalítica del material.

según los cálculos estequiométricos realizados a partir de la composición química de los análisis de DRX, se pudo demostrar una cantidad considerable de ilmenita (68%) en la muestra M1 (<150>63) µm, lo cual se considera un resultado interesante, teniendo en cuenta que la ilmenita es uno de los minerales más ricos en TiO_2. Por otro lado, se ha comprobado que su ancho de banda prohibida funciona incluso mejor que el de minerales como el rutilo y la anatasa, en vista de que la ilmenita comúnmente contiene cantidades significantes de Fe (hasta del 40-50%), lo que causa que su ancho de banda sea mucho menor que el de los polimorfos de TiO_2 (Rutilo y anatasa), ocasionando el aprovechamiento de un espectro de luz visible más amplio y con esto una capacidad fotocatalítica mayor en comparación con el rutilo y la anatasa.

12. Recomendaciones

Realizar más estudios geoquímicos y geofísicos en el territorio colombiano, ya que la mayoría de las unidades cronoestratigráficas en Colombia, no muestran resultados sobre su composición química, ni de sus anomalías magnéticas y gravimétricas.

Concentrar los minerales de ilmenita presentes en la muestra M1 por medio de técnicas gravimétricas, magnéticas, electroestáticas y de flotación; también se recomienda disminuir su tamaño de grano a 18 nanómetros, por medio del uso de un molino de bolas de álcalis, con la finalidad de medir y aumentar su área

superficial específica, así como también su capacidad fotocatalítica e igualar las condiciones del producto de referencia (PR).

Evaluar la eficiencia fotocatalítica de M1, por medio del uso del reactor fotocatalimetro y compararla con la capacidad fotocatalítica de PR. Además, hacerle pruebas químicas de sulfato y cloruro a la muestra M1, para generar rutilo y anatasa, respectivamente. Esto con el propósito de evaluar la eficiencia fotocatalítica de dichas fases minerales y compararlas con las de PR y M1 (ilmenita).

13. Anexos

Anexo 1. Depósitos mundiales de ilmenita y sus ambientes relacionados.

En formato Excel, se presenta una tabla con los tipos de depósitos minerales de Ti más importantes, así como su importancia económica y su mineral de Ti asociado. A partir de esta tabla se pudo conocer los ambientes geológicos y tipos de rocas relacionadas con la formación de ilmenita, rutilo y anatasa en proporciones económicamente rentables.

14. BIBLIOGRAFÍA

Arrighetti, J. T. R. INFORME GEOLOGICO/YACIMENTOLOGICO DEL DEPOSITO DE ARENAS NEGRAS (MINERALES PESADOS) DE AGUAS DULCES.

Asiah, M., Mamant, M., Khusaimi, Z., Achoi, M., Abdullah, S., Rusop, M., 2013. Thermal stability and phase transformation of TiO2 nanowires at various temperatures. ScienceDirect, 108, 134-137.

Babu, N., Vasumathi, N. y Bhima Rao, R. (2009). Recovery of Ilmenite and Other Heavy Minerals from Teri Sands (Red Sands) of Tamil Nadu, India. Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering, 8(2), 149-159

Benavides, H., Aristizabal, G., 2007. Información tecnica sobre gases de efecto invernadero y el cambio climatico. IDEAM, reporte tecnico.

BONILLA PEREZ, A., AMAYA PEREA, Z., FRANCO, J. and IREGUI RAMIREZ, I., 2009. *"CARACTERIZACIÓN DE DEPÓSITOS ALUVIALES EN LA COMUNIDAD DE MATRACA, DEPARTAMENTO DEL GUAINÍA, COLOMBIA."*. [ebook] Bogotá, D.C., p.1. Available at: <https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/45/054/45054830.pdf> [Accessed 4 May 2020].

Caballero, M., Lozano, S., Ortega, B., 2007. Efecto invernadero, calentamiento global y cambio climático: Una perspectiva desde las ciencias de la tierra. Revista Digital Universitaria, 8, 10.

Candal, R., Bilmes, S., Blesa, M. Semiconductores con actividad fotocatalítica. *CYTED: Ibero-American Science and technology for sustainable development*, capítulo 4 (2002) p. 79–101.

Caceres Jaramillo, J., & Correa Galindo, N. K. (2017). *Síntesis De Titanatos De Hierro (Fextiyoz) Por El Método Sol-Gel Y Su Evaluación Fotocatalítica En La Degradación De Cianuro* (Doctoral dissertation, Universidad Industrial de Santander, Escuela De Ing. Química)

Callister, W., Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales, ed. E.R. S.A. 2007.

Campusano, L., 2008. Concentración de minerales de Titanio contenidos en las arenas de playas de la región de Atacama-Chile. IDICTEC, 1,119.

Candal, R., Bilmes, S., Blesa, M. Semiconductores con actividad fotocatalítica. CYTED: Ibero-American Science and technology for sustainable development, capítulo 4 (2002) p. 79–101.

Castañeda Cárdenas, S. D. (2016). Uso de un proceso fotocatalítico para la degradación de contaminantes orgánicos presentes en aguas residuales provenientes de laboratorios clínicos. Departamento de Ingeniería Química y Ambiental.

Colamarino, G. (2020, March 23). TiO2 and the Coronavirus. Gerald Colamarino. Retrieved from https://www.adhesivesmag.com/articles/97642-tio2-and-the-coronavirus

Cotton, A. and G. Wilkinson, Química Inorgánica Avanzada. 1973: Editorial Limusa-Wiley, S.A.

Cohen Rodríguez, J. D. Evaluación de propiedades fotocatalíticas de cemento adicionado con nanopartículas de TiO2-xNx (Oxinitruro de Titanio). *Escuela de Ingeniería de Materiales*.

COLCIENCIAS, 2016., Convocatoria ecosistema científico para la financiación de programas de I+D+i que contribuyan al mejoramiento de la calidad de las instituciones de educación superior colombiana. Tomado de https://minciencias.gov.co/sites/default/files/upload/convocatoria/anexo-13-niveles-madurez-tecnologica-conv.pdf

Colmenares, F. (2007). Evolución Geohistórica de la Sierra Nevada de Santa Marta. INGEOMINAS, Bogotá, 397.

Cotton, A. and G. Wilkinson, Química Inorgánica Avanzada. 1973: Editorial Limusa-Wiley, S.A.

Department of Primary Industries. (2006). Heavy Minerals. Recuperado de http://www.por.sa.gov.au/minerals/geological_survey_of_sa/commodities/heavy_minerals

Evonik,2002.https://www.aerosil.com/sites/lists/RE/DocumentsSI/TI-1243-Titanium-Dioxide-as-Photocatalyst-EN.pdf.

Force, E. R. (1991). Geology of titanium-mineral deposits. Boulder, CO: Geological Society of America. doi: 10.1130/SPE259-p1

Fujishima, A., Honda, K., 1972. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. Nature, 238, 37-38.

Gharakhlou, A., Nasiri, M., 2017. Síntesis de nanoparticulas mesoporosas de TiO2 a partir de ilmenita https://iopscience.iop.org/article/10.1088/2053-1591/aa5bab/pdf

Glaciolacustrine environments. Modern and past glacial environments, 335-359.

Gómez Comba, C. A. (2018). Contaminación del aire de Medellín por pm10 y pm2. 5 y sus efectos en la salud.

González Freire, D. C., & Naisa Diaz, L. M. (2018). *Evaluación de la actividad fotocatalítica de películas de ilmenita para la degradación de H2S en fase gaseosa* (Bachelor's thesis, Fundación Universidad de América).

González Oviedo, L. (2000). Análisis financiero para mineralizaciones de Ilmenita (Titanio) en la Sierra Nevada de Santa Marta. *Boletín Geológico*, 38, 2–81.

Iluka Resources Limited. (2019, October 31). Investor Briefing. Recuperado Mayo 6, 2020, from https://www.iluka.com/getattachment/5043972a-9628-44ad-8ad3-9aa89a322103/investor-briefing-31-october-2019.aspx

Isaza, D. R., Cataño, J. S., Escobar, D. M., & Ciro, É. M. (2019). Problemática de la contaminación del aire en Colombia. *Revista Ambiental ÉOLO*, *18*(1).

Journal of Materials Engineering and Performance, Volume 27, Issue 6, pp.2622-2628. https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/2018JMEP...27.2622S/abstract

Kanari, N., Menad, N.-E., Ostrosi, E., Shallari, S., Diot, F., Allain, E., & Yvon, J. (2018). Thermal Behavior of Hydrated Iron Sulfate in Various Atmospheres. Metals, 8(12), 1084. doi: 10.3390/met8121084

Kerguelen Bendeck, Jorge Luis (2016) Caracterización y provechamiento de recursos minerales en colas de terrazas aluviales del distrito Bagre-Nechí. Maestría thesis, Universidad Nacional de Colombia - Sede Medellín.

King, H. (2018). *Geology.com*. Obtenido de Geology.com: https://geology.com/minerals/quartz.shtml

Kittel, C., Introducción a la Física del Estado Sólido. 2003: Reverté.

Lisbona Garcia, L. E. (2016). *Materiales fotocatalíticos y sus aplicaciones en construcción* (Master's thesis, Universitat Politècnica de Catalunya).

Medellin.unal.edu.co. n.d. *Depósitos De Placeres 1*. [online] Available at: <https://www.medellin.unal.edu.co/~rrodriguez/exogenos/placer/depositos-placeres.htm>

Michaud, L. D., & 911Metallurgist. (2016, May 9). Titanium Ore Processing and Beneficiation. Retrieved from https://www.911metallurgist.com/blog/titanium-flotation

Mills, A., Burns, L., O'Rourke, C., & Elouali, S. (2016). Kinetics of the photocatalysed oxidation of NO in the ISO 22197 reactor. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, *321*, 137-142.

Mills, A., Lee, S.-K.; J. Photochemistry and Photobiology A:Chemistry 152, 233 (2002).

Mineral Resources Department. (2008). An overview of South Africa's Titanium Mineral Concentrate Industry . Retrieved May 6, 2020, from https://www.dmr.gov.za/LinkClick.aspx?fileticket=Yp939PhQ8lQ=&portalid=0

Mordor Intelligence. (2019). *Mordor Intelligence*. Obtenido de Mordor Intelligence: https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/quartz-market

Mosquera, E., Rosas, N., Debut, A., Guerrero, V.H., 2015. sintesis y caracterizacion de nanoparticulas de Dioxido de Titanio obtenidas por el metodo sol-gel. Rev. Politécnica 36, 7.

MOYANO MOLANO, M. and SÁNCHEZ CARDOZO, J., 2015. *DESARROLLO, CARACTERIZACIÓN Y UTILIZACIÓN DE MICROESFERAS BASADAS EN ARENA NEGRA PARA LA PRODUCCIÓN FOTOCATALÍTICA DE HIDRÓGENO.*. CHIA-COLOMBIA.

Mulyono, J. E., & Soepriyanto, S. (2017). Synthesis and characterization of TiO2 from ilmenite by caustic fusion process for photocatalytic application. AIP Conference Proceedings. doi: 10.1063/1.4974421

Neometals. (2020, April 16). Titanio: Un mineral en demanda. Retrieved May 6, 2020, from https://www.neometals.com.au/products-and-markets/titanium/

Ohama, Y., Gemert, D., 2011. Application of Titanium Dioxide Photocatalysis to Construction Materials: state-of-the-art report of the RILEM technical committee 194-TPD. Springer.

PAMPAS ORTIZ, M., n.d. *YACIMIENTOS TIPO PLACER*. [online] SCRIBD. Available at: <https://es.scribd.com/doc/252615495/Yacimientos-Tipo-Placer

Pérez-esteban, J., Caballero-mejía, B., Masaguer, A., Moliner, A., 2016. Efecto de las nanopartículas de magnetita en el comportamiento de metales pesados en suelos contaminados Effect of magnetite nanoparticles on heavy metals behavior in contaminated soils 4.

Petit, S., Sigismund, T., Duclaux, L., Tahar, M., Bahers, T., Sautet, P., Dambournet, D., Borkiewicz, O., Lamberty, R., Durupthy, O., 2016. How should iron and titanium be conbined in oxides to imrove photoelectrochemical properties?.

Raghavender, A.T., Hoa Hong, N., Joon Lee, K., Jung, M.H., Skoko, Z., Vasilevskiy, M., Cerqueira, M.F., Samantilleke, A.P., 2013. Nano-ilmenite FeTiO3: Synthesis and characterization. J. Magn. Magn. Mater. 331, 129–132. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2012.11.028

RECURSOS MINERALES DE COLOMBIA. 1st ed. [ebook] pp.16-17. Available at: <https://www2.sgc.gov.co/Publicaciones/Cientificas/NoSeriadas/Documents/recursos-minerales-de-colombia-vol-1.pdf> [Accessed 4 May 2020].

Roberto Candal; Juan Rodríguez; Gerardo Colón; Silvia Gelover; Elena Vigil Santos; Antonio Jimenez Gonzalez; Miguel A. Blesa. Materiales para fotocatálisis y electrofotocatálisis. CYTED: Ibero-American Science and technology for sustainable development, capítulo 7 (2002) p. 143–163.

Rodríguez Losada, J. A. (2014). Nuevos materiales y sistemas para la ejecución MRA, titanio. Retrieved May 7, 2020, from https://es.slideshare.net/RubnUlloaMontes/titanio-55983821

Rodriguez, A., 2012. Estudio de la síntesis y caracterización de nanoparticulas de magnetita por métodos electroquímicos. https://cideteq.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1021/91/1/Estudio%20de%20la%20s%C3%ADntesis%20y%20caracterizaci%C3%B3n%20de%20nanopart%C3%ADculas%20de%20magnetita%20por%20m%C3%A9todos%20electroqu%C3%ADmicos.pdf

Sarmiento, S., 2011. Definición y análisis del proceso más ventajoso para la concentración de la ilmenite presente en la arena de la playa ventanilla en el estado de Oaxaca. Universidad Nacional Autónoma de México, Thesis, Mexico.

Savannah Resources. (2017). About Mineral Sands: Mozambique. Retrieved May 6, 2020, from https://www.savannahresources.com/cms/wp-content/uploads/presentation/about-mineral-sands.pdf

Síntesis de titanatos de hierro (FexTiyOz) por el método Sol-Gel y su evaluación fotocatalitica en la degradación de cianuro. Tomado de http://noesis.uis.edu.co/bitstream/123456789/3868/1/169782.pdf

Sneha, S., 2018. Synthesis of TiO_2 Nanoparticles from Ilmenite Through the Mechanism of Vapor-Phase Reaction Process by Thermal Plasma Technology.

Serkan, 2016. Grado de Madurez tecnológica. Tomado de https://serkanbolat.com/2016/02/17/technology-readiness-level-trl-put-into-practice

Tabares, T., Hernández, J., Barrera, D., Gómez, A., Blanquisett, E., Vargas, A., & Arias, J. (2014). Estudio de las propiedades físicas y químicas de recubrimientos de Tio2 elaborados mediante proyección térmica por combustión oxiacetilénica a partir de polvos nanométricos. *Revista Colombiana de Materiales*, (5), 277-283.

TiPMC Consulting. (2019, March 1). Current and Future Mineral Sands Industry Perspectives from TiPMC Consulting. Retrieved May 6, 2020, from http://www.nymininggclub.com/wp-content/uploads/2019/03/TiPMC_March2019.pdf

U.S. Geological Survey. (Enero de 2020). Mineral Commodity Summaries 2020. Obtenido de U.S. Geological Survey: https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2020/mcs2020.pdf.

UPME, & CRU Consulting. (2018, December 21). Titanio: Caracterización y análisis de mercado internacional de minerales en el corto, mediano, y largo plazo con vigencia al año 2035. Retrieved May 6, 2020, from http://www1.upme.gov.co/simco/Cifras-Sectoriales/Datos/mercado-inter/Producto4_Titanio_final_v2.pdf

Ustariz Ustariz, J. E. (2016). Evaluación del efecto de la temperatura de calcinación sobre las propiedades estructurales y fotocatalíticas del mineral ilmenita para la generación de hidrogeno.

Volp, K., Russill, B., Donovan, G., 2009. Exploracion for offshore heavy mineral sands by Grupo Minero Esmeralda Colombiana, Colombia. The Southern African Institute of Mining and Metallurgy, 163-176.

Wongkalasin, P., Chavadej, S., Sreethawong, T., 2011. Photocatalytic degradation of mixed azo dyes in aqueous wastewater usin mesoporous-assembled TiO2 nanocrystal synthesized by a modified sol-gel process. Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects, 384, 519-528.

Xavier Domènech; Wilson F. Jardim; Marta I. Litter. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. CYTED: Ibero-American

Science and technology for sustainable development, capítulo 1 (2002) p. 3–26.

Zhou, M., Yu, J., Cheng, B., 2006. Effects of Fe-doping on the photocatalytic activity of mesoporous TiO2 powders prepared by an ultrasonic method. J. of Hazardous Materials, 137, 1838-1847.