



**Estudio de la actividad catalítica de la ilmenita obtenida de las arenas negras de Mineros
S.A. de Colombia en la oxidación de monoterpenos**

Daniel Moreno Cañaverál

Proyecto de investigación para optar al título de Ingeniero Químico

Asesora

Aída Luz Villa Holguín, Ph. D. en Ciencias Biológicas

Universidad de Antioquia

Facultad de Ingeniería

Ingeniería Química

Medellín

2024

Cita	Moreno Cañaveral [1]
Referencia Estilo IEEE (2020)	[1] D. Moreno Cañaveral, “Estudio de la actividad catalítica de la ilmenita obtenida de las arenas negras de Mineros S.A. de Colombia en la oxidación de monoterpenos”, Proyecto de investigación, Ingeniería Química, Universidad de Antioquia, Medellín, 2024.



Grupo Catálisis Ambiental



Centro de Documentación de Ingeniería CENDOI

Repositorio Institucional: <http://bibliotecadigital.udea.edu.co>

Universidad de Antioquia - www.udea.edu.co

Rector: Jhon Jairo Arboleda Céspedes.

Decano/Director: Julio César Saldarriaga Molina.

Jefe departamento: Lina María Gonzáles Rodríguez.

El contenido de esta obra corresponde al derecho de expresión de los autores y no compromete el pensamiento institucional de la Universidad de Antioquia ni desata su responsabilidad frente a terceros. Los autores asumen la responsabilidad por los derechos de autor y conexos.

Dedicatoria

A mi madre,
Tu sacrificio y dedicación han sido la fuente de mi éxito,
Siempre dijiste que estabas construyendo en mí un pilar para la sociedad y espero que este trabajo refleje que has formado un material de excelencia.

Agradecimientos

Al grupo de investigación Catálisis Ambiental, en especial a su directora, la profesora Aída Luz Villa, por su guía, y apoyo durante todo el proceso de investigación.

Al comité para el desarrollo de la investigación -CODI- de la Universidad de Antioquia por su apoyo financiero a este proyecto (código 2022-50092). A los grupos de investigación del ITM y de la Universidad Nacional de Colombia sede Medellín que también hacen parte del proyecto por su colaboración académica. A Mineros Aluvial S.A.S. por su interés en el desarrollo de la ciencia en Colombia.

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN	9
ABSTRACT	10
I. INTRODUCCIÓN	11
II. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	12
III. OBJETIVOS	12
Objetivo general	12
Objetivos específicos	12
IV. MARCO TEÓRICO	13
Ilmenita: Residuo minero de arenas negras	13
Ilmenita modificada utilizada como catalizador heterogéneo	13
Oxidación de limoneno	14
Oxidación de α -pineno	15
V. METODOLOGÍA	16
Síntesis de catalizadores	16
Pretratamiento	16
Tratamientos ácidos	17
Tratamientos térmicos	17
Tratamientos mecanoquímicos	18
Mezclas mecano-químicas	20
Caracterización de los materiales	21
Evaluación catalítica	23
VI. RESULTADOS	24
Análisis granulométrico	24

Caracterización de los materiales	25
TPD de amoníaco.	25
Isoterma de adsorción:	27
Análisis SEM:	28
Análisis DRX.	29
Espectroscopía FTIR	30
Evaluación de la actividad catalítica	34
VII. ANÁLISIS	39
VIII. CONCLUSIONES	40
REFERENCIAS	43
ANEXOS	46
Curva de Calibración TPD de amoníaco	46

LISTA DE TABLAS

Tabla 1 Oxidación de limoneno con catalizadores de Fe y Ti.	14
Tabla 2 Oxidación de α -pineno con catalizadores de Ti.	15
Tabla 3 Descripción de los materiales proporcionados por ITM	18
Tabla 4 Condiciones de molienda para el soporte de ilmenita en alúmina.	20
Tabla 5 Composición de ilmenita en materiales ilmenita/alúmina	21
Tabla 6 Características del equipo para DRIFT	23
Tabla 7 Análisis granulométrico acumulado de la muestra inicial	24
Tabla 8 Análisis granulométrico acumulado de la molienda de ilmenita	24
Tabla 9 Resumen de resultados de la isoterma de adsorción	27
Tabla 10 Composición másica por elemento de la ilmenita	29
Tabla 11 Resumen de evaluaciones catalíticas realizadas	34
Tabla 12 Evaluación catalítica con catalizadores de ilmenita en alúmina	35
Tabla 13 Efecto del solvente en la oxidación de limoneno con I/A-35-4-C	35
Tabla 14 Calibración NH ₃ - TPD	46

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Productos de oxidación de limoneno	14
Figura 2 Productos de la oxidación de α -pineno [30]	15
Figura 3 Proceso de reducción de tamaño de la ilmenita	17
Figura 4 Programa de temperatura utilizado en la calcinación de ilmenita	18
Figura 5 Metodología de reducción carbotérmica	19
Figura 6 Metodología de lixiviación de ilmenita	20
Figura 7 Distribuciones granulométricas antes y después de molienda de ilmenita	25
Figura 8 TPD de amoníaco de ilmenita	26
Figura 9 Isoterma de adsorción de la ilmenita	27
Figura 10 Imágenes SEM de la ilmenita	28
Figura 11 Ilmenita reducida de tamaño en molino de bolas por 4 horas [40]	29
Figura 12 Difractograma de ilmenita	30
Figura 13 Comparación con difractogramas patrón para la cuantificación de las fases.	30
Figura 14 FTIR de Ilmenita	31
Figura 15 FTIR de CR-Ilmenite	31
Figura 16 FTIRs de ilmenita carborreducida reportados en [10]	32
Figura 17 FTIR de tratamientos ácidos	33
Figura 18 FTIR de ilmenita soportada en alúmina (I/A-10)	33
Figura 19 Efecto de la composición másica de la ilmenita con H ₂ O ₂ como agente oxidante.	37
Figura 20 Efecto de la composición de másica de la ilmenita con TBHP como agente oxidante.	37

SIGLAS, ACRÓNIMOS Y ABREVIATURAS

TPD	Temperature Programmed Desorption
SEM	Scanning Electron Microscopy
DRX	X-Ray Diffraction
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
RPM	Revoluciones por minuto
BPR	Ball to Powder Ratio
TBHP	Hidro-peróxido de tert-butilo
FID	Front Inlet Detector
TCD	Thermal Conductivity Detector
X	Conversión
S_i	Selectividad al compuesto “i”.
BET	Teoría de Brunauer-Emmett-Teller
ITM	Instituto Tecnológico Metropolitano
UdeA	Universidad de Antioquia

RESUMEN

En este trabajo se llevó a cabo una revisión de la literatura sobre la oxidación de limoneno utilizando óxidos de hierro y titanio como fases activas catalizadores heterogéneos de dicha reacción, identificando las condiciones adecuadas para la evaluación de los materiales que se sintetizan a partir de la ilmenita recuperada de las arenas negras de la compañía Mineros S.A. de Colombia. Se evaluaron diferentes metodologías de tratamiento de la ilmenita para modificar sus propiedades superficiales en busca de un catalizador activo en la oxidación de limoneno, y se caracterizaron los materiales obtenidos. La caracterización del material de trabajo permitió identificarlo como un material con baja área superficial compuesto principalmente por óxidos de hierro y titanio con fases cristalinas donde predominan la ilmenita y la hematita. Se identifica que los tratamientos reportados modifican las características superficiales del material.

De la evaluación catalítica se concluyó que la ilmenita sometida a molienda de alta energía y calcinación presenta actividad en la oxidación de limoneno, mientras que los materiales tratados química y térmicamente no presentaron actividad. Las mejores condiciones de reacción evaluadas incluyen 0.25 mmol de limoneno, 0.77 mmol de H_2O_2 , 40 mg de catalizador y 1 mL de acetonitrilo por 24 horas a 50°C.

***Palabras clave* — Oxidación de Limoneno, Catálisis Heterogénea, Ilmenita, Caracterización.**

ABSTRACT

In this work, a literature review was carried out on the oxidation of limonene using iron and titanium oxides as active phases of heterogeneous catalysts for this reaction, identifying suitable conditions for the evaluation of materials synthesized from ilmenite recovered from the black sands of Mineros S.A. in Colombia. Different methodologies for treating ilmenite were evaluated to modify its surface properties in search of an active catalyst for limonene oxidation, and the obtained materials were characterized. Characterization of the working material allowed it to be identified as a material with low surface area composed mainly of iron and titanium oxides with crystalline phases where ilmenite and hematite predominate. The reported treatments were found to modify the surface characteristics of the material.

From the catalytic evaluation, it was concluded that ilmenite subjected to high-energy milling and calcination showed activity in the oxidation of limonene, while chemically and thermally treated materials did not show activity. The best evaluated reaction conditions include 0.25 mmol of limonene, 0.77 mmol of H₂O₂, 40 mg of catalyst, and 1 mL of acetonitrile for 24 hours at 50°C.

***Keywords* — Limonene Oxidation, Heterogeneous Catalysis, Ilmenite, Characterization.**

.

I. INTRODUCCIÓN

La transformación en productos de valor añadido de los terpenos presentes en aceites esenciales es un proceso de interés para la química fina [1]. Entre estas transformaciones se encuentran las reacciones de isomerización y oxidación, para las cuales se prefiere el uso de catalizadores heterogéneos por su estabilidad, facilidad de separación y reusabilidad. La ilmenita que se encuentra en las arenas negras que se generan de algunos procesos mineros, ha sido utilizada como catalizador heterogéneo [2], [3].

Los productos derivados de la oxidación catalítica de monoterpenos son sustancias de alto valor ya que se producen en bajas cantidades y tienen aplicaciones industriales especializadas como la farmacéutica. El limoneno por ejemplo se puede convertir, por medio de reacciones catalíticas, en epóxido de limoneno, que a su vez se puede isomerizar en carveol, dihidrocarvona y carvona que se utilizan como aditivos en la industria alimenticia y de las fragancias [4]. El epóxido de α -pineno es un intermediario importante utilizado en la fabricación de fragancias [5]. Finalmente, el óxido de β -pineno es precursor de productos de valor añadido como mirtanal, mirtenol y alcohol perílico utilizados en perfumería y en farmacéutica como agentes antimicrobianos o anticepticos [6].

La ilmenita podría ser un catalizador activo en la oxidación de limoneno debido a su contenido de hierro y titanio. La ilmenita modificada ha sido utilizada como catalizador heterogéneo en reacciones de oxidación fotocatalítica y no fotocatalítica en la degradación de compuestos contaminantes [7]. La oxidación de α -pineno y limoneno se ha reportado con catalizadores de Fe y Ti [8] [9].

En esta investigación se evaluó la posibilidad de valorizar la ilmenita obtenida de residuos de la industria minera mediante su utilización como precursor de catalizadores para la oxidación de terpenos. Para este propósito se realizaron, con base en metodologías reportadas en la literatura [10], [11], tratamientos fisicoquímicos en el material recuperado; los materiales obtenidos se evaluaron como catalizadores en la oxidación del limoneno utilizando metodologías de reacción reportadas por el grupo Catálisis Ambiental [1], [12]

II. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La actividad minera de la empresa Mineros S.A. de Colombia genera residuos conocidos como arenas negras que contienen ilmenita, un mineral que ha sido utilizado como catalizador heterogéneo en procesos químicos. Dado que la transformación de terpenos derivados de aceites esenciales en productos de valor añadido es de interés en la química fina, se plantea la posibilidad de valorizar la ilmenita obtenida de los residuos de la empresa minera para su uso como precursor de catalizadores en la oxidación de terpenos, específicamente en la oxidación de limoneno, α y β -pineno. Para lograr esto, se propone realizar tratamientos fisicoquímicos en el material recuperado y evaluar la actividad catalítica de los materiales obtenidos. Por lo tanto, el problema a abordar en esta investigación es determinar si la ilmenita obtenida de las arenas negras de Mineros S.A. de Colombia puede ser valorizada como catalizador en la oxidación de terpenos, y si es así, cuáles son las mejores condiciones de reacción para su uso como catalizador en la oxidación de limoneno.

III. OBJETIVOS

Objetivo general

Determinar la actividad catalítica en la oxidación de limoneno, de la ilmenita obtenida de las arenas negras de Mineros S.A. de Colombia.

Objetivos específicos

- Modificar la ilmenita mediante tratamientos fisicoquímicos para obtener sólidos a utilizar en la oxidación de limoneno.
- Determinar la actividad catalítica de los catalizadores preparados en la oxidación de limoneno.

IV. MARCO TEÓRICO

Ilmenita: Residuo minero de arenas negras

Los depósitos de arenas negras son fuentes de minerales de interés económico y estratégico como magnetita, monacita, rutilo, zirconia, ilmenita, entre otros. Sin embargo, también contienen trazas de oro que, al ser de mayor interés económico, relegan el resto de minerales a productos secundarios [13]. La ilmenita (FeTiO_3) es un mineral trigonal romboédrico que se encuentra en la naturaleza y presenta magnetismo débil dada la presencia de hierro en su estructura [14]. La composición del mineral es dependiente de su origen y puede presentar impurezas de Mg, Mn, Si y Ca, las cuales usualmente reducen el contenido de Ti [15]. La ilmenita es la principal fuente de producción de la industria del titanio [16], algunas otras aplicaciones de este material se encuentran en pinturas, plásticos, papel, cosméticos, y en catálisis como en la producción de ferrotitanio para reducción aluminotérmica [17] y en CLC (Chemical Loop Combustion) donde este material y sus derivados se aprovechan por su capacidad como transportadores de oxígeno [18], [19]. Dado que la ilmenita contiene altos porcentajes de hierro y titanio, es un material de interés para ser empleado como catalizador heterogéneo en procesos de oxidación avanzada (AOP), donde se aprovecha particularmente su capacidad como fotocatalizador [2].

Ilmenita modificada utilizada como catalizador heterogéneo

Se ha reportado el uso de ilmenita colombiana en reacciones tipo AOP en la degradación de pigmentos azoicos. A.Y. Pataquiva et al [11] reportaron el uso de ilmenita tratada con ácido sulfúrico en la oxidación de naranja II utilizando peróxido de hidrógeno (30°C, 10 h), obteniendo conversión total del pigmento. En otros estudios reportan el uso de ilmenita, o su fuente de origen (arenas negras), como catalizadores en la oxidación foto catalítica de contaminantes acuosos [20], [21]. También se ha usado las arenas negras tratadas con procesos de separación físicos y magnéticos para utilizar la ilmenita presente en ellas como catalizador en la óxido-reducción de naranja de metilo [7], [22]. También se ha reportado [23] el tratamiento hidrotérmico a 120°C por 72 h de muestras de arenas negras recolectadas en las costas de Santa Marta (Colombia), y su posterior calcinación a 400°, 700° ó 1000°C; las muestras se evaluaron en la producción fotocatalítica de hidrógeno por “Water splitting”.

Oxidación de limoneno

El limoneno es un monoterpeno cíclico presente en el aceite esencial que se extrae de las cáscaras de naranja, tiene un aroma que lo hace atractivo para ser usado en fragancias de productos cosméticos y alimenticios, también es usado en fluidos refrigerantes y agroquímicos [9]. A nivel global se producen cerca de 70'000 toneladas de limoneno anualmente a partir, principalmente de residuos de cáscaras de naranja mediante destilación con vapor. El limoneno puede ser usado como intermediario en la síntesis de compuestos de alto valor comercial [24]. Los principales productos de oxidación que se pueden obtener mediante catálisis heterogénea son carvona, carveol, epóxido de limoneno, alcohol perílico, entre otros [25]. La Figura 1 presenta las condiciones de reacción y la actividad reportada para la oxidación de limoneno con catalizadores heterogéneos de Fe y Ti.

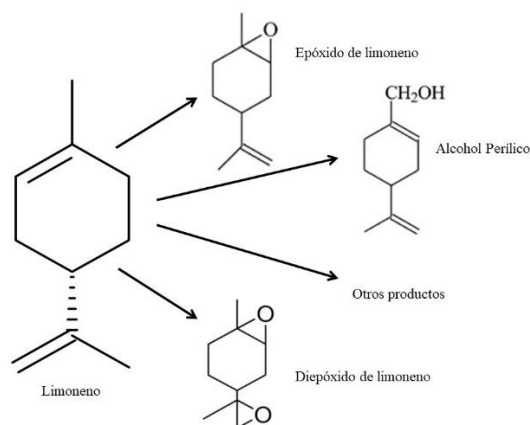


Figura 1 Productos de oxidación de limoneno

Tabla 1 Oxidación de limoneno con catalizadores de Fe y Ti.

Catalizador	Condiciones	X [%]	C	Selectividad [%]				Referencia
				Cl	EL	AP	P	
Fe/Carbón	48 h, 70°C, limoneno:H ₂ O ₂ = 1:2, metanol, 2,45% p/p solución de catalizador	43	-	-	63	-	0	[9]
Ti-MCM-41	Limoneno:H ₂ O ₂ = 3.7:1, 40 mg de catalizador, 2,7g de acetonitrilo, 70°C, 8 h	>50	-	-	60	-	0	[8]
Ti-MCM-41	3% de catalizador, 80% de acetonitrilo, limoneno:TBHP = 1:5, 130°C	94	14,3	0,3	59,6	6,6	0	[26]
V ₂ O ₅ /TiO ₂	Limoneno 14,5 mmol, limoneno:TBHP = 1:8, catalizador: 50 mg, 50 mL de acetona/tButOH = 9/1, 60°C, 48 h	98,1	5,1	-	1,2	-	84,9	[27]
Ti-SBA-15	Etanol, H ₂ O ₂ , 120°C, 24 h.	52	19	2	-	65	0	[28]

FePcCl ₁₆ -NH ₂ -SiO ₂	Acetona, limoneno 0,316 M, TBHP, 50°C, 23 h	74	87	-	-	5	0	[1]
---	---	----	----	---	---	---	---	-----

X: Conversión, C: carvona, Cl: carveol, EL: Epóxido de limoneno, AP: Alcohol perfílico, P: Polímeros de epóxido de limoneno.

Oxidación de α -pineno

La oxidación de α -pineno se ha reportado en fase gaseosa [29] y líquida utilizando catalizadores heterogéneos [30], donde se observa que es común la presencia de óxidos de titanio como fase activa y peróxido terbutílico (TBHP) como agente oxidante.

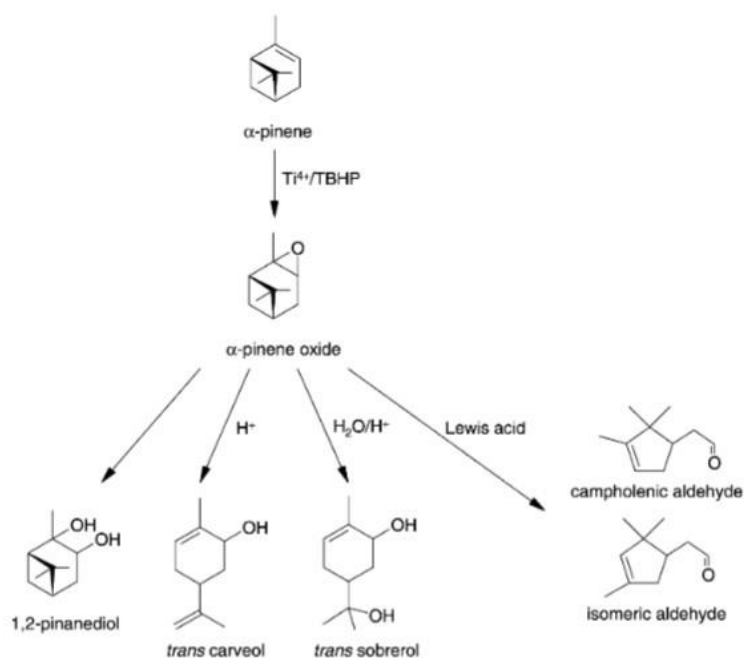


Figura 2 Productos de la oxidación de α -pineno [30]

La Tabla 2 Oxidación de α -pineno con catalizadores de Ti. presenta las condiciones de reacción reportadas para la oxidación de α -pineno con catalizadores heterogéneos de Fe y Ti.

Tabla 2 Oxidación de α -pineno con catalizadores de Ti.

Catalizador	Condiciones	X [%]	Selectividad [%]				Ref
			E	AC	Vn	VI	
Ti-HMS	5 mmol α -pineno, α -pineno:TBHP = 1:1, catalizador 100 mg, acetonitrilo 30 mL, 100°C, 25 h.	33	20	80	NR	NR	[30]

Ti-MCM-41	7 mmol α -pineno, α -pineno:H ₂ O ₂ = 1:2.5, 108 mmol acetonitrilo, 63 mg de catalizador, 5 h, 70°C	15	NR	27	41	16	[21]
-----------	--	----	----	----	----	----	------

X: Conversión, E: epóxido de α -pineno, AC: aldehído canfolénico, Vn: verbenona, Vl: verbenol.

V. METODOLOGÍA

Se utilizaron varios métodos de modificación del sólido, se caracterizó el sólido original y se evaluaron los materiales como catalizador en reacciones de oxidación de limoneno.

Síntesis de catalizadores

Pretratamiento

El material suministrado por el laboratorio de la Universidad Nacional sede Medellín, se tamizó con las mallas 170 (90 μ m) y 200 (75 μ m). Se observa que la mayoría del sólido pasa la malla 170 pero no la 200; por lo tanto, se utilizó un proceso de reducción de tamaño para obtener un sólido con el tamaño estándar de los catalizadores utilizados en el laboratorio Catálisis Ambiental, que es el pasante de malla 200. La reducción de tamaño se realizó con un mortero de ágata y el sólido obtenido se denominó **ilmenita**.

Con el objeto de obtener una muestra representativa de la totalidad del material recibido, se realiza un cuarteo. La totalidad del material recibido se mezcla bien y se divide dos veces en partes iguales. Después del cuarteo se determina la densidad del material con desplazamiento de agua. Se coloca una probeta en una balanza y se agrega 4.2 g del material que desplazó 2 cm³ de agua; por lo tanto, la densidad aproximada fue de 2.1 g/cm³.

Para la reducción de tamaño se utilizó un molino de bolas de corindón Restch PM 100, con un vaso de 250 cm³. La recomendación es cargar el vaso con 1/3 de bolas de corindón y 1/3 de material. Las condiciones de la primera molienda de ilmenita fueron 175 g de ilmenita que ocupan 83 cm³, 83 bolas de corindón que tienen aproximadamente 1 cm³ cada una, el molino de bolas planetario se programa para rotar a 250 rpm por 30 minutos. De la molienda realizada se recuperan 173.9 g de material.

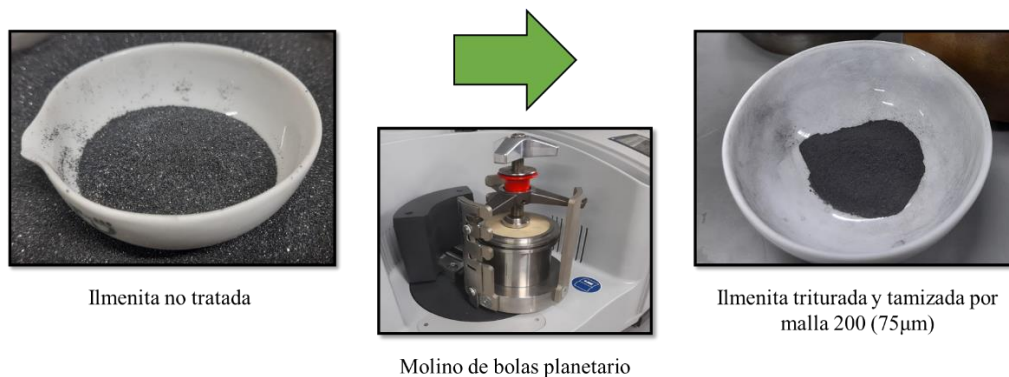


Figura 3 Proceso de reducción de tamaño de la ilmenita

Tratamientos ácidos

Tratamiento químico de la ilmenita con ácido sulfúrico. Se siguió la metodología reportada en [11], utilizando 2 g de ilmenita y 4 g de H_2SO_4 al 10% p/p en un balón de 250 mL acoplado con un condensador. La mezcla se sometió a 30°C por 2 h sin agitación; posteriormente se adicionó lentamente 7.2 g de agua; agitándose luego a 200 rpm y dejando la suspensión a 30°C por 1 h más. El material obtenido se lavó con abundante agua destilada, posteriormente se filtró y se secó a 100°C por 12 h. Finalmente, el sólido se calcinó a 500°C por 4 h, obteniéndose 1.70 g. El sólido obtenido se denominó **Ilmenite- H_2SO_4** .

Tratamiento químico de la ilmenita con ácido nítrico. Se utilizó la metodología reportada en [32]. 2.0 g de **ilmenita** se suspenden en 20 mL de HNO_3 0.8 M en un balón de 50 mL acoplado a un condensador de reflujo, la mezcla se deja en agitación a 95°C por 24 h y posteriormente, la muestra se lava con abundante agua destilada y se filtra. El sólido obtenido se seca a 100°C por 12 h y finalmente, el material se calcina a 500°C por 6 h, obteniéndose 1.54 g de mineral tratado. El material se nombra como **Ilmenite- HNO_3** .

Tratamientos térmicos

Calcinación de ilmenita. Se realizó un tratamiento térmico a la **ilmenita** ya que se reporta que someter el material a altas temperaturas permite cambiar la fase cristalina de ilmenita por otras fases de óxidos de hierro y titanio [10]. Las condiciones de calcinación fueron 950°C por 24 h, utilizando una velocidad de $5^\circ\text{C}/\text{min}$; el sólido obtenido se denomina **Ilmenite-950**. Se calcinaron 1.97 g de ilmenita y después del tratamiento térmico se obtuvieron 2.02 g; el aumento de masa se atribuye a la oxidación del material.

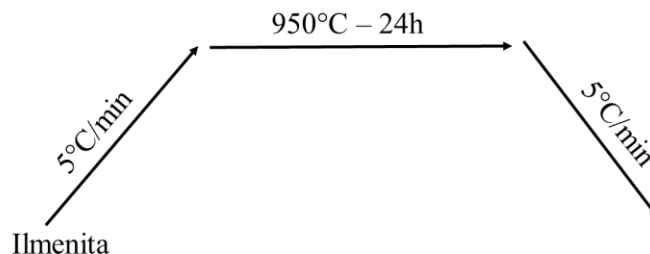


Figura 4 Programa de temperatura utilizado en la calcinación de ilmenita

Catalizadores ITM. Por ser parte del proyecto G8 – Geocatálisis, los investigadores de la institución universitaria ITM asociados con el proyecto, suministraron muestras después de tratamiento térmico a diferentes tiempos y temperaturas como se muestra en la Tabla 3.

Tabla 3 Descripción de los materiales proporcionados por ITM

Nombre	Temperatura [°C]	Tiempo [min]
ITM-1	550	30
ITM-2	550	60
ITM-3	550	90
ITM-4	700	30
ITM-5	700	60
ITM-6	700	90
ITM-7	850	30
ITM-8	850	60
ITM-9	850	90

Tratamientos mecanoquímicos

Reducción carbotérmica. Se siguió un procedimiento reportado en la literatura [10] con el fin de producir una mezcla de rutilo e hierro metálico. Los autores usaron ilmenita natural obtenida de Sri Lanka y cáscaras carbonizadas de coco como fuente de carbono que actúa como agente reductor. En esta investigación se utilizó como fuente de carbono cáscaras de cacao carbonizadas. El vaso del molino de bolas de 250 mL se llenó hasta un tercio del volumen con bolas de corindón de ½ in con una relación másica de bolas a material de 10:1; se utilizó 27 g de mezcla carbón – ilmenita (5.4 g de ilmenita, 21.6 g de carbón activado de cáscaras de cacao). La

molienda se realizó por 5 h a 550 rpm. De la mezcla mecánica se obtienen 26.5 g de un material aglomerado que se macera; del material macerado se calcinan 6.12 g a 950°C por 2 h con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, obteniéndose 2.33 g de material calcinado, el cual se denomina **CR-Ilmenite**.

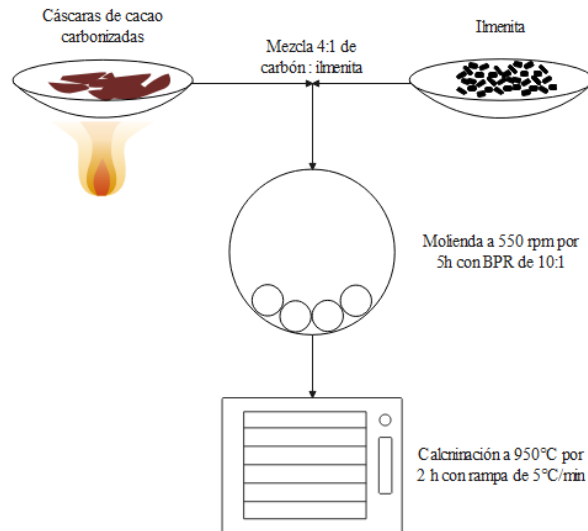


Figura 5 Metodología de reducción carbotérmica

Lixiviación. Se utilizó un procedimiento reportado en la literatura [33] con el que los autores obtuvieron materiales micro y mesoporosos utilizando ilmenita natural activada mecánicamente y lixiviada con ácido sulfúrico. Se utilizaron 270 g de bolas de corindón y 6.765 g de ilmenita con tamaños de partícula entre 90 y 180 μm , realizándose la molienda por 5 h a 200 rpm; del proceso se recuperan 6.3 g de ilmenita activada mecánicamente. En la etapa de lixiviación, a 200 mL de H_2SO_4 al 10 % p/p se le adiciona la ilmenita activada en un balón de 500 mL, la mezcla se somete a reflujo utilizando condensador a 100°C por 4 h. El resultado de la lixiviación es un lodo amarillo que se lava con 100 mL de agua y se filtra; sin embargo, el material parece ser muy fino ya que no pudo ser retenido por el papel de filtro; se decanta sólido y la fracción del líquido que lo contiene se centrifuga para recuperar el sólido a 1000 rpm por 10 minutos. El lodo de la lixiviación se calcinó a 600°C por 2 h a una velocidad de 10°C/min. De este procedimiento se obtienen 32 mg de material que se denomina **SL-Ilmenite**. El líquido resultante de la decantación del sólido se deja a 100°C por 3 h hasta reducir el volumen hasta la mitad del volumen inicial; el líquido obtenido se utiliza para impregnar 0.6 g de MCM-41 sintetizada en el grupo de

investigación [34, p. 41] a temperatura ambiente, 200 rpm y 48 h. El sólido se filtra y lava con agua desionizada, se calcina a 550°C por 4 h a 10°C/min. El sólido obtenido se denomina **LI/MCM-41**.

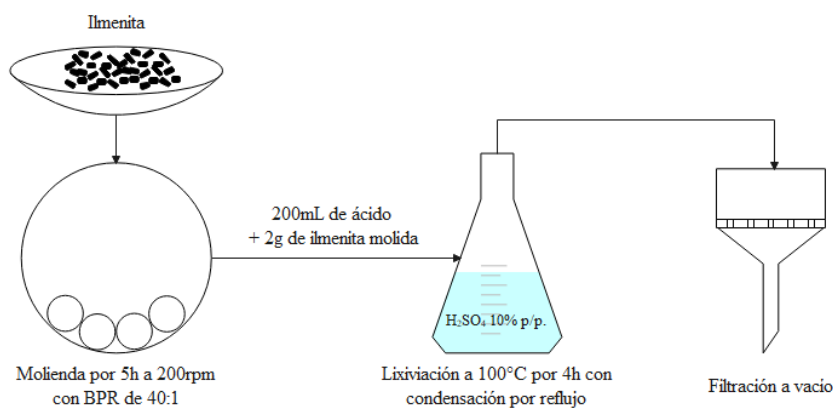


Figura 6 Metodología de lixiviación de ilmenita

Mezclas mecano-químicas

Soporte de ilmenita en alúmina – variación en las condiciones de molienda. Se carga el molino con 40 bolas de corindón de 12 mm de diámetro que pesan 130.1 g, se añade al molino una mezcla de 10% p/p. ilmenita y 90% alúmina (Al₂O₃). El proceso de molienda con estas proporciones de mineral y soporte se realiza 4 veces, en las que se varía el tiempo de molienda y la relación másica de cuerpos moledores a material BPR (Ball to powder ratio). En todos los casos, el molino opera en intervalos de 15 minutos de molienda por 15 min de operación. Esto significa que, si la Tabla 4 indica 4 h de molienda, el molino operó por 8 h. La velocidad de rotación del equipo en todos los casos fue de 400 rpm. Las muestras obtenidas se nombran **I/A-BPR-tiempo efectivo de molienda**. Del sólido recuperado en cada molienda se toman 2 g para someterlos a calcinación a 10°C/min desde la temperatura ambiental hasta 550°C, donde se mantiene por 3 h y luego se enfría por convección natural.

Tabla 4 Condiciones de molienda para el soporte de ilmenita en alúmina.

Nombre Muestra	Tiempo efectivo de molienda [h]	Relación másica bolas a material	Ilmenita [g]	Alúmina [g]	Calcinación
I/A-10-4	4	10:1	1.3	11.7	No
I/A-35-4	4	35:1	0.4	3.4	No
I/A-10-6	6	10:1	1.3	11.7	No
I/A-35-6	6	35:1	0.4	3.4	No

I/A-10-4C	4	10:1	1.3	11.7	Sí
I/A-35-4C	4	35:1	0.4	3.4	Sí
I/A-10-6C	6	10:1	1.3	11.7	Sí
I/A-35-6C	6	35:1	0.4	3.4	Sí

Soporte de ilmenita en alúmina – variación en la carga de ilmenita. Después de determinar las condiciones de molienda adecuadas para la síntesis de un catalizador activo en la oxidación de limoneno, se encuentra que el soporte mecanoquímico realizado con 10% de ilmenita sobre 90% p/p se convierte en un catalizador activo cuando las condiciones de molienda incluyen 4 h de molienda a 400 rpm con un BPR de 35:1. Además, el sólido debe calcinarse a 550°C por 3 h con una velocidad de calentamiento de 10°C/min. Utilizando esta misma metodología de síntesis se varía el porcentaje de ilmenita en el material según la Tabla 5.

Tabla 5 Composición de ilmenita en materiales ilmenita/alúmina

Nombre	Ilmenita [%]	Alúmina [%]
I/A-0	0	100
I/A-10	10	90
I/A-50	50	50
I/A-90	90	10
I/A-100	100	0

Nota: Molienda a 400 rpm por 4 horas con un BPR de 35:1

Caracterización de los materiales

Análisis termogravimétrico: Este análisis se realiza en un equipo TGA/DTA 5500 TA Instrument. Se analiza una muestra de **Ilmenita** a 15 °C/min hasta 1200 °C, en atmósfera de nitrógeno. Se usa un porta muestra cerámico.

Desorción a temperatura programada (TPD) de amoníaco: Una muestra de Ilmenita de aproximadamente 50 mg analiza en un equipo de quimisorción AutoChem 2920 Micromeritics. La muestra se desgasifica a 350°C bajo flujo de helio de 50 mL/min por 30 minutos. Posteriormente, por la muestra se hace pasar un flujo de gas con una mezcla de amoníaco en helio al 0.3% v/v a 50

mL/min por 90 minutos; posteriormente se pasa nuevamente helio puro por 30 minutos para retirar el amoníaco remanente no adsorbido. Finalmente, la desorción del amoníaco se programa entre 100°C y 600°C a 10°C/min bajo flujo de helio de 50 mL/min.

Isoterma de adsorción: El análisis se realiza en el Sortometro Micrometics, Modelo: ASAP 2020 PLUS usando nitrógeno como adsorbato. Se desgasifica la muestra a 180° C por 240 minutos bajo condiciones de alto vacío. La isoterma se realiza en el intervalo de presión relativa 0.1-0.998, el área superficial específica se obtiene mediante la ecuación BET.

Microscopía electrónica de barrido (SEM): En este estudio, la morfología de la muestra fue analizada mediante microscopía electrónica de barrido con emisión con vacío, utilizando un equipo DENTON VACUUM Desk IV y un microscopio JSM-6490LV. Antes de la obtención de imágenes, la muestra fue recubierta con una capa delgada de oro y fijada en una cinta de grafito. Las imágenes fueron obtenidas con un voltaje de aceleración de 11.3 kV. El análisis elemental fue realizado mediante un microanálisis de rayos X con detector de energía dispersiva (EDX) equipado con un detector INCA PentaFETx3 de Oxford Instruments.

Espectroscopía de difracción de rayos X. La metodología utilizada en este estudio incluyó el uso de un difractómetro de rayos X (DRX) Malvern-PANalytical Modelo Empyean 2012 con un detector Pixel 3D y una fuente de Cu ($\lambda = 1.541874 \text{ \AA}$) a 45 kV y 40 mA. Se empleó un goniómetro de Omega/2 theta y una configuración de plataforma de Reflexión Transmisión Spinner con un giro de 4s. Se utilizó un paso de 0.05° y se midió el tiempo por paso de 52s.

Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (DRIFT): Se utilizó el espectrómetro Frontier FT-IR (PerkinElmer), Spectrum 65, el cual cuenta con especificaciones técnicas detalladas en la Tabla 6. Para llevar a cabo el análisis de las muestras, se realiza la purga del equipo con nitrógeno gaseoso antes de empezar el análisis, con el objetivo de reducir la humedad presente en el equipo. Luego, se procedió a la preparación de la muestra, la cual se maceró con el fin de disminuir su tamaño. Para reducir la intensidad de la señal, la muestra se diluyó en KBr grado IR manteniendo la proporción muestras/ bromuro de potasio (1-5%) / (99-95%). En resumen, la metodología utilizada en el análisis de las muestras consistió en la purga del equipo

con nitrógeno, la preparación de la muestra por maceración y dilución en KBr grado IR. Se adicionó KBr puro a una de las celdas de muestreo y la muestra (previamente diluida en KBr) en la otra, y ambas copas se dispusieron en el porta muestras. Se tomó un espectro de fondo con el KBr puro como blanco y posteriormente se colectaron los datos de la muestra.

Tabla 6 Características del equipo para DRIFT

Parámetro	Valor
Equipo	Espectrómetro Frontier FT-IR (PerkinElmer), Spectrum 65
Longitud de onda	(4000-400) cm^{-1} .
Acumulaciones	40 barridos
Resolución	4 cm^{-1}
Velocidad de barrido	1 cm/s
Fuente	MIR (8000-30) cm^{-1}
Divisor de haces	OptKBr (7800-400) cm^{-1}
Detector	MCT (Mercury-Cadmium-Telluride)
Accesorio	DiffusIR

Evaluación catalítica

Los materiales obtenidos se evalúan como catalizadores en la oxidación de limoneno utilizando 0.25 mmol de limoneno más un agente oxidante que puede estar en relación 1:2 molar o superior, los reactivos se encuentran disueltos en 1mL de acetonitrilo. Las reacciones que utilizan peróxido de hidrógeno H_2O_2 al 30% se realizan a 50°C , mientras que las que incluyen hidroperóxido de tert butilo (TBHP) al 10% en solución acuosa, como agente oxidante se llevan a cabo a 50°C y 70°C . En cada caso, el tiempo de reacción es de 24 horas con 1000 rpm de agitación. Las muestras se analizan mediante GC-MS en un equipo Agilent 7890 GC con detector de llama de ionización (FID). La temperatura del inyector y el detector es de 250°C , se utilizan 0.2 μL de la muestra y una columna capilar HP-5 (Agilent J&W). Se utiliza helio como gas de arrastre a una velocidad lineal promedio de 22 cm/s , la temperatura inicial del horno es 70°C que se mantiene por 3 minutos, posteriormente la temperatura se aumenta a $10^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta 180°C .

Se calcula la conversión de limoneno comparando con un blanco inyectado con las mismas cantidades de reactivos. La fórmula utilizada para el cálculo se presenta en Ecuación 1.

$$X = \frac{AE_{\text{limoneno en blanco}} - AE_{\text{limoneno en reaccion}}}{AE_{\text{limoneno en blanco}}} \quad (1)$$

Donde AE corresponde al área estandarizada que se obtiene de dividir el área del pico del compuesto entre el área de estándar interno (decano) del correspondiente cromatograma. La selectividad de la reacción a cada uno de los productos se calcula en función de su área estandarizada con respecto del total de áreas de productos de reacción con la ecuación (2).

$$S_i = \frac{AE_i}{\sum_j AE_j} \quad (2)$$

VI. RESULTADOS

Análisis granulométrico

Se utilizan dos grupos de mallas para tamizar la muestra inicial y la ilmenita, en cada caso se realiza el correspondiente análisis granulométrico acumulado, el cual se presenta en la Tabla 7 y Tabla 8.

Tabla 7 Análisis granulométrico acumulado de la muestra inicial

Malla	Abertura (μm)	Retenido (g)	Retenido (%)	Pasante (%)
30	600	0	0	100.00
60	250	4.34	8.58	91.42
70	212	6.48	21.39	78.60
80	180	13.82	48.72	51.28
120	125	16.2	80.75	19.24
140	106	5.36	91.35	8.64
170	90	2.81	96.91	3.08
Colector		1.56	99.99	0.00

Tabla 8 Análisis granulométrico acumulado de la molienda de ilmenita

Malla	Abertura (mm)	Retenido (g)	Retenido (%)	Pasante (%)
-------	---------------	--------------	--------------	-------------

80	180	0,38	0.86	99.14
120	125	0,8	2.66	97.34
140	106	13,85	33.87	66.13
170	90	13,54	64.39	35.61
200	75	12.15	91.77	8.23
230	63	3.47	99.59	0.41
270	53	0.18	100.00	0.00
Colector	NA	0	100	0.00

De los análisis granulométricos se concluye que el material recibido tiene un diámetro medio de partícula mayor de 180 μm , y después de la molienda se reduce a un diámetro medio de 90 μm (Figura 7). Dado que en grupo de investigación se tiene como estándar la utilización de catalizadores con tamaño de partícula que pase la malla de 75 μm , se evidencia que es necesario realizar el tratamiento de reducción de tamaño de partícula.

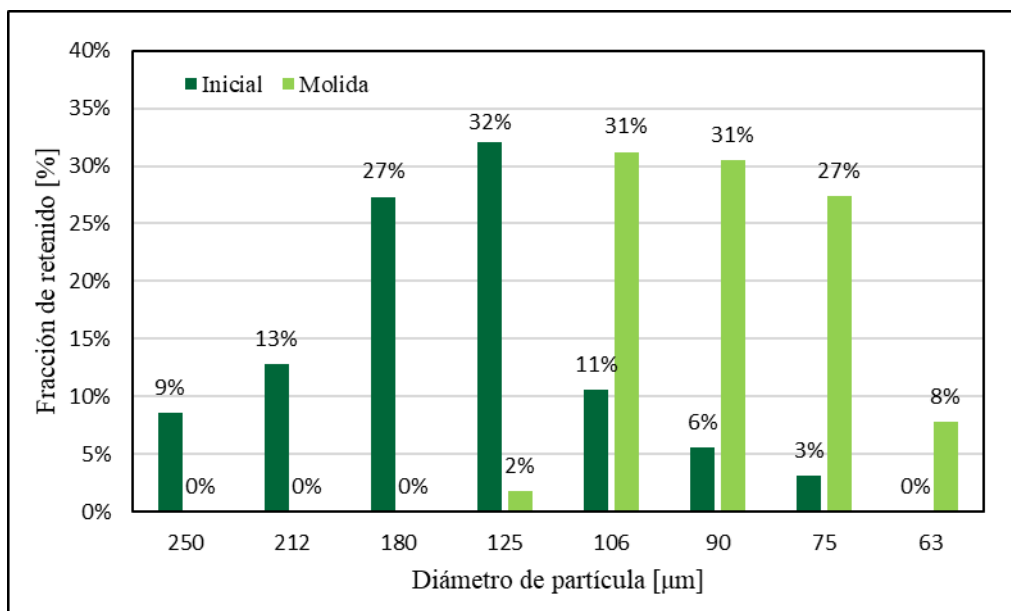


Figura 7 Distribuciones granulométricas antes y después de molienda de ilmenita

Caracterización de los materiales

TPD de amoníaco.

Se realiza la desorción a temperatura programada (TPD) de amoníaco de la ilmenita para determinar la presencia y fuerza de sitios ácidos en la superficie del material. El resultado del

análisis se presenta en la Figura 8. Los resultados del TPD muestran un pico de desorción a temperaturas sobre 400°C. El análisis se cuantificó utilizando la Ecuación 3 reportada para la cuantificación de TPD de amoníaco [35].

$$n_{Des} = 10^{-6} \frac{\dot{V}_{He}}{V_m \beta} \int_{T_0}^{T_f} C_i dT \quad (3)$$

Donde n_{Des} son las moles desorbidas de amoníaco, \dot{V}_{He} el flujo volumétrico de helio en mL/min, V_m el volumen molar de 1 mol de gas a 1 atm y 273.15 K, β es la velocidad de calentamiento en °C/min y C_i es la concentración de amoníaco en ppm.

El resultado indica que el pico de desorción reportado corresponde a la desorción de 1.533 μmol por gramo de ilmenita. La temperatura de desorción del amoníaco es un indicador de la fuerza de los sitios ácidos presentes. a menor temperatura se desorbe el amoníaco fisisorbido, a mayor temperatura se desorbe el amoníaco quimisorbido y a mayor temperatura, mayor la fuerza del enlace superficie-adsorbato [36]. Sin embargo Lu, G.Q. [37] que no es posible establecer unos rangos de temperatura fijos con los cuales clasificar la fuerza de los sitios ácidos; porque la temperatura de desorción también depende de otras condiciones del análisis como la velocidad de flujo de gas inerte y el tamaño de partícula del catalizador.

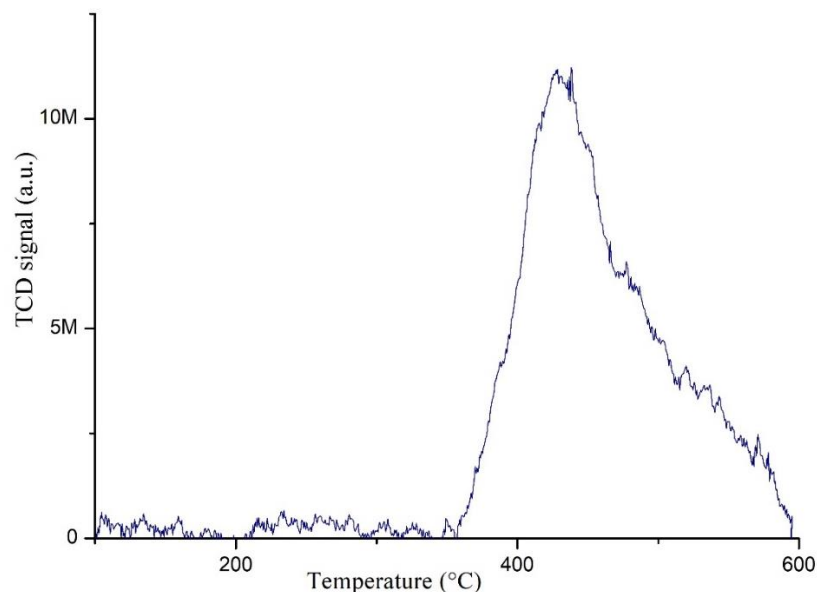


Figura 8 TPD de amoníaco de ilmenita

Isoterma de adsorción:

A partir de la isoterma de adsorción realizada a la ilmenita, se calcula, además del área superficial BET de un punto y de la isoterma completa, el área de microporos, el área superficial externa y el volumen de poro.

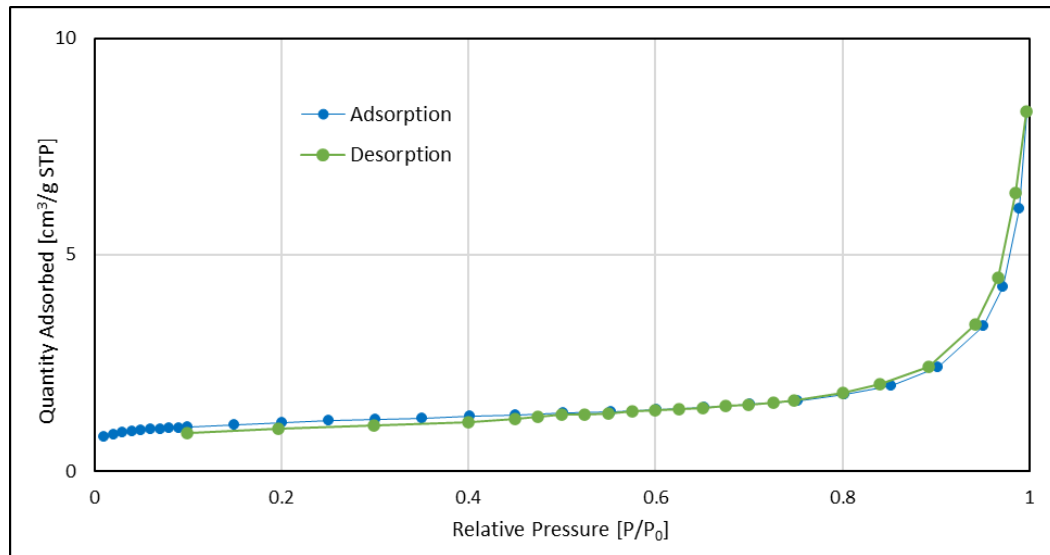


Figura 9 Isoterma de adsorción de la ilmenita

Sunil S. J. [38] explica que existen 6 tipos de isotermas de adsorción según la IUPAC, la forma de la isoterma está determinada por el tipo de porosidad del material. En el caso de la ilmenita, la forma de la isoterma de adsorción obtenida es característica de una isoterma tipo 2, la cual se asocia a materiales no porosos o macroporosos que presentan fuertes interacciones fluido-superficie [39]. Por otro lado, comparando la isoterma obtenida en la Figura 9 con las descripciones reportadas [38], se identifica una muy leve histéresis tipo III en el material. La histéresis tipo III se observa típicamente en materiales con poros amplios y abiertos, donde la curva de adsorción muestra un aumento gradual con la presión, mientras que la curva de desorción muestra disminución a una presión relativamente baja. La histéresis de tipo III sugiere que las moléculas del adsorbato se adsorben en la superficie y dentro de los poros del material adsorbente.

Tabla 9 Resumen de resultados de la isoterma de adsorción

Resumen Isoterma de adsorción	
Área superficial de un punto a $P/P_0 = 0.9879$	0.2872 m ² /g
Área superficial	3.8971 m ² /g
Área de microporos	1.5898 m ² /g

Área superficial externa	2.3073 m ² /g
Volumen de poro a P/Po = 0.9938	0.01143 cm ³ /g
Volumen de poro a P/Po = 0.9966	0.01274 cm ³ /g

Análisis SEM:

De la microscopía electrónica de barrido se obtiene una imagen de la **ilmenita** a escala micrométrica, en la imagen se pueden observar partículas que tienen tamaños alrededor de 10 μm y otras que tienen tamaños relativamente mayores. Además, se reporta la composición atómica de la muestra utilizando EDX.

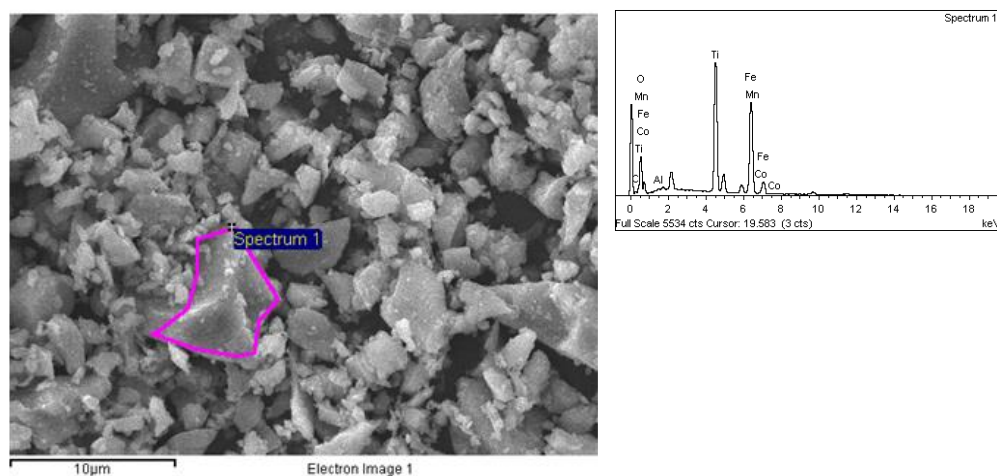


Figura 10 Imágenes SEM de la ilmenita

Se comparan las imágenes obtenidas con imágenes SEM de reportadas de ilmenita reducida de tamaño por métodos similares [40], se puede observar que las muestras presentan características similares en cuanto a distribución tamaño de partícula, que se encuentra en 5 μm o menor y también en homogeneidad de las partículas.

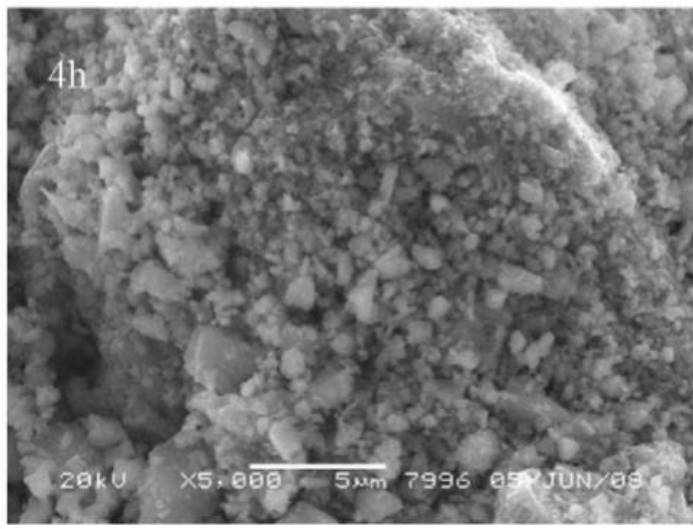


Figura 11 Ilmenita reducida de tamaño en molino de bolas por 4 horas [40]

Tabla 10 Composición másica por elemento de la ilmenita

Elemento	Composición p/p [%]
C	7.36
O	50.49
Al	0.46
Ti	18.20
Mn	1.79
Fe	21.41
Co	0.28

Análisis DRX.

El difractograma obtenido a partir del análisis de las muestras fue comparado con una base de datos de difracción de rayos X para determinar la composición mineralógica del material. Al comparar el patrón de difracción de las muestras con los patrones de la base de datos, se identificaron los picos de difracción correspondientes a los distintos minerales presentes en las muestras. Según los resultados, se determinó que el material analizado contiene un 31% de hematita, un 63.3% de ilmenita y un 5.7% de rutilo. Estos porcentajes se obtuvieron a partir del análisis cuantitativo de los picos de difracción correspondientes a cada mineral mediante software del equipo.

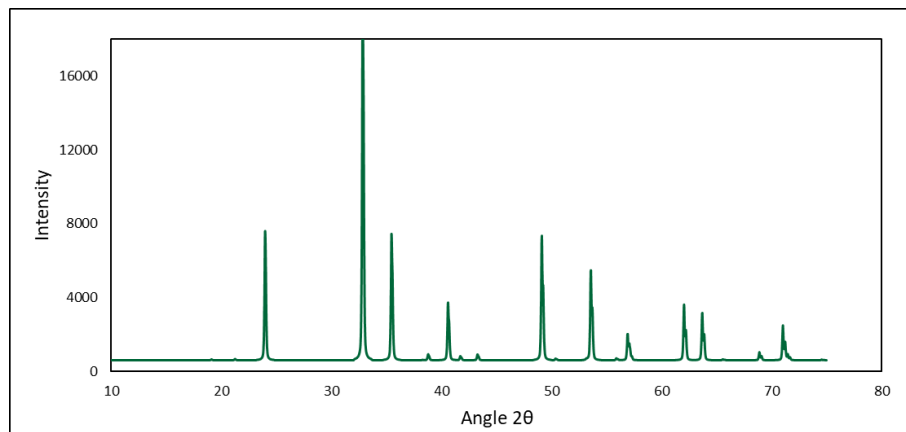


Figura 12 Difractograma de ilmenita

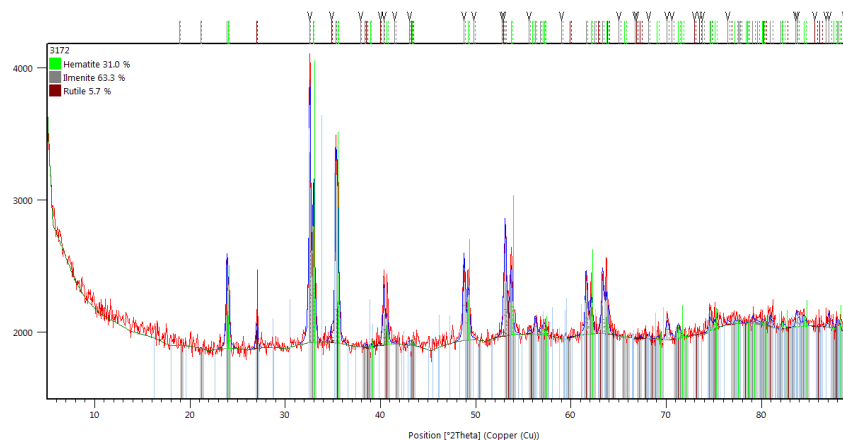


Figura 13 Comparación con difractogramas patrón para la cuantificación de las fases.

Espectroscopía FTIR

Se utiliza esta técnica de caracterización con el material base, que se nombró ilmenita, y con algunos de los materiales sintetizados con el propósito de analizar el efecto de los tratamientos sobre la composición del material.

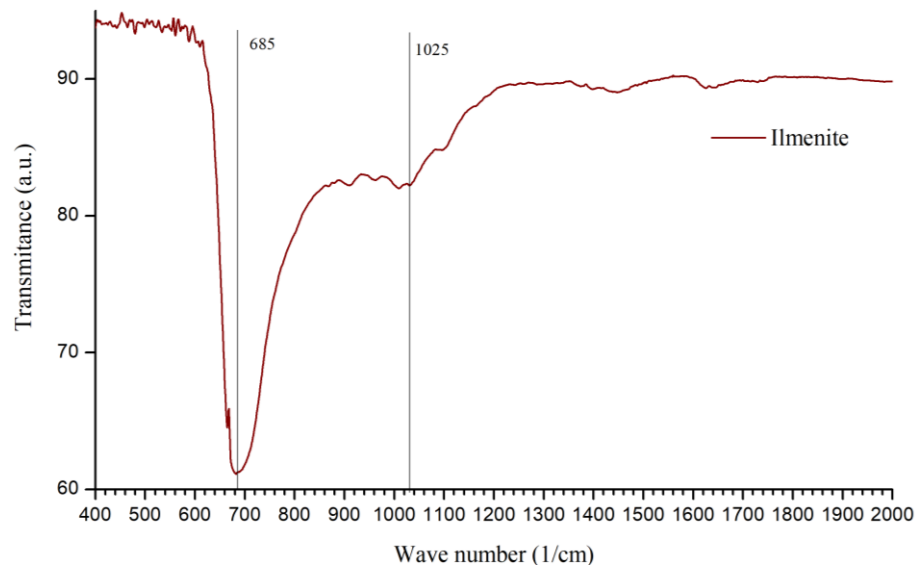


Figura 14 FTIR de Ilmenita

De la Figura 14 se identifican las principales bandas reportadas para el mineral, una banda que se estira entre 530 y 890 cm^{-1} y que sugiere vibraciones de los enlaces metálicos Ti-O-Ti y FeOTiO₂. Además de una banda entre 1020 y 1120 que indica la vibración por estiramiento del enlace Fe-O [10].

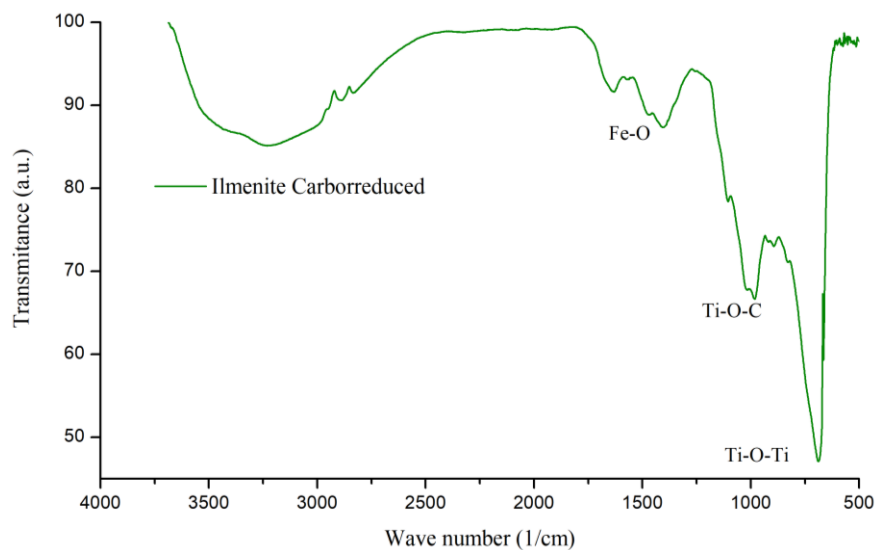


Figura 15 FTIR de CR-Ilmenite

El espectro de transmisión de la ilmenita carborreducida (CR-ilmenite) de la Figura 15 se compara con los resultados reportados en la publicación de la cual se basó la metodología. Allí se indica que la presencia de bandas metal-oxígeno se producen a longitudes de onda menores de 1500 cm^{-1} , se reporta la presencia de una banda intensa entre 600 y 900 cm^{-1} correspondiente a la vibración de enlaces Ti-O-Ti y una banda entre 1020 y 1120 cm^{-1} por los enlaces Ti-O-C.

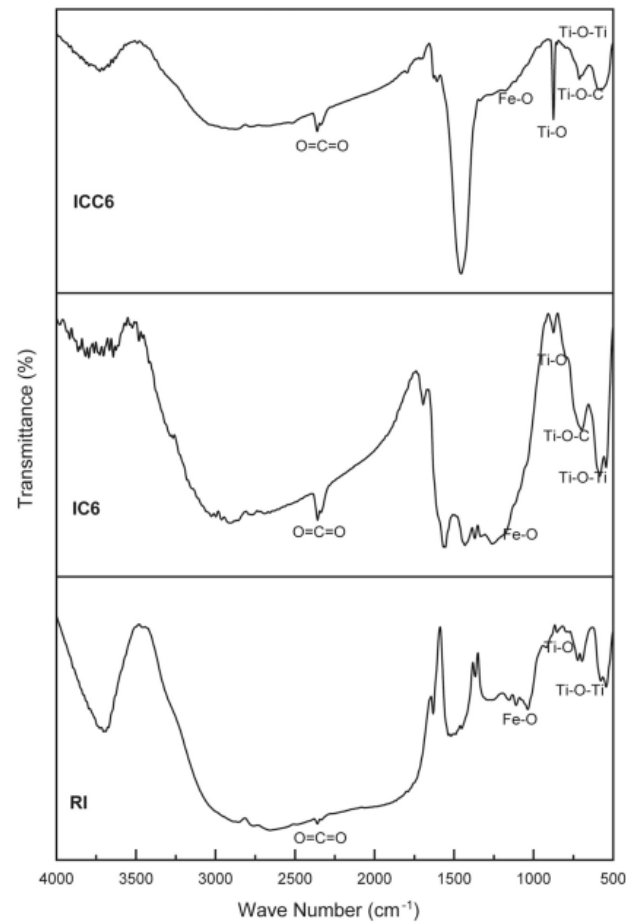


Figura 16 FTIRs de ilmenita carborreducida reportados en [10]

Se presentan en la Figura 17 los resultados de los FTIR realizados a las muestras de ilmenita tratadas con ácido sulfúrico y ácido nítrico. Se incluye el FTIR de ilmenita para comparar el efecto del tratamiento. De acuerdo publicaciones sobre este tipo de tratamiento sobre ilmenita [41], se espera una banda amplia a 1160 cm^{-1} debida a la vibración de los grupos sulfato, se esperan también bandas a 840, 940, 1050 y 1235 debidas al estiramiento simétrico y asimétrico de los enlaces S=O.

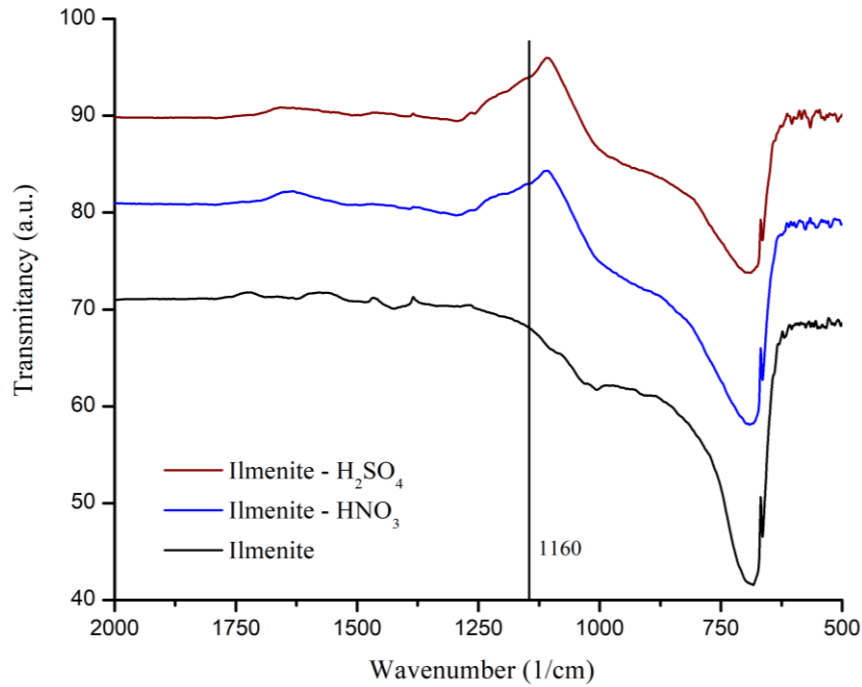


Figura 17 FTIR de tratamientos ácidos

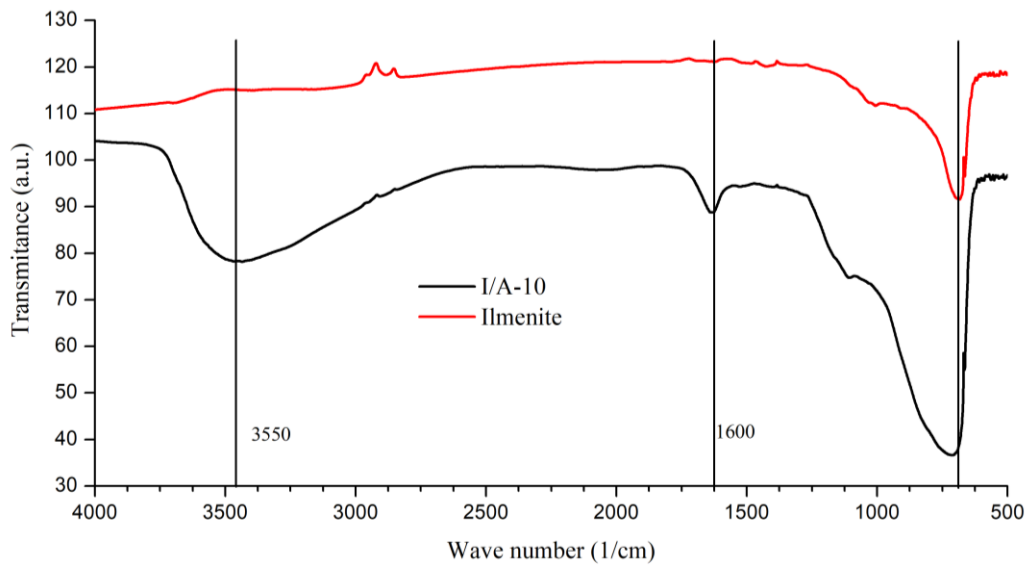


Figura 18 FTIR de ilmenita soportada en alúmina (I/A-10)

Al comparar el espectro infrarrojo del material que contiene 10% de ilmenita en alúmina se observa el mismo perfil de bandas entre 500 y 1500 cm⁻¹. Sin embargo, se observa en la ilmenita soportada la formación de una banda ancha de moderada intensidad alrededor de 3550 cm⁻¹ que usualmente se asocia a grupos hidroxilo en la superficie del material.

Evaluación de la actividad catalítica

Catalizadores de tratamientos ácidos, térmicos y mecano químicos. Se evaluó la actividad catalítica de los catalizadores sintetizados y los materiales calcinados del ITM, bajo diferentes condiciones de reacción. En la tabla 11 se resumen los experimentos de evaluación catalítica realizados a los materiales sintetizados mediante los tratamientos fisicoquímicos, térmicos y mecano-químicos sin alúmina.

Tabla 11 Resumen de evaluaciones catalíticas realizadas

Catalizador	Oxidante	Temperatura
Ilmenita	H ₂ O ₂	50
Ilmenita-H ₂ SO ₄	H ₂ O ₂	50
Ilmenita-HNO ₃	H ₂ O ₂	50
Ilmenita	TBHP	70
Ilmenita-H ₂ SO ₄	TBHP	70
Ilmenita-HNO ₃	TBHP	70
ITM1	H ₂ O ₂	50
ITM2	H ₂ O ₂	50
ITM3	H ₂ O ₂	50
ITM4	H ₂ O ₂	50
ITM5	H ₂ O ₂	50
ITM6	H ₂ O ₂	50
ITM7	H ₂ O ₂	50
ITM8	H ₂ O ₂	50
ITM9	H ₂ O ₂	50
ITM1	TBHP	70
ITM2	TBHP	70
ITM3	TBHP	70
ITM4	TBHP	70
ITM5	TBHP	70
ITM6	TBHP	70
ITM7	TBHP	70
ITM8	TBHP	70
ITM9	TBHP	70
ITM950	H ₂ O ₂	50
ITM950	TBHP	70
CR-Ilmenite	H ₂ O ₂	50
LI/MCM-41	H ₂ O ₂	50
CR-Ilmenite	TBHP	70
LI/MCM-41	TBHP	70

Nota: Condiciones: En reactores con 1 mL de solvente: 40 mg de catalizador, 0.25 mmol de limoneno, 0.5 mmol de agente oxidante, acetonitrilo como solvente y 24 horas de reacción

Los resultados de las reacciones, analizadas por cromatografía no evidencian actividad catalítica de los materiales evaluados

Catalizadores de ilmenita soportada en alúmina: Para los materiales sintetizados a partir de una mezcla 10% en peso de ilmenita y 90% p/p en alúmina se realiza la evaluación catalítica de la epoxidación de limoneno utilizando TBHP como agente oxidante.

Tabla 12 Evaluación catalítica con catalizadores de ilmenita en alúmina

Catalizador	Conversión [%]	Productos	Rendimiento [%]
I/A-10-4	0	-	-
I/A-10-4-C	0	-	-
I/A-10-6	0	-	-
I/A-10-6-C	0	-	-
I/A-35-4	0	-	-
I/A-35-4-C	39.4	Epóxido de limoneno	3.1
I/A-35-6	0	-	-
I/A-35-6-C	3.4	No identificados*	-

Nota: Condiciones: En reactores que contienen 1 mL de solvente: 40 mg de catalizador, 0.25 mmol de limoneno, relación molar 1:3.1 de sustrato a TBHP, acetonitrilo como solvente y 24 horas de reacción

Luego de realizar las pruebas de las reacciones, con los catalizadores que presentan resultados promisorios, se puede concluir que con los catalizadores I/A-35-4-C y I/A-35-6-C se obtiene conversión de limoneno a las condiciones de reacción reportadas. En la Tabla 13 se presentan los resultados de la evaluación de la actividad catalítica del material I/A-35-4-C con varios solventes y agentes oxidantes; además, se incluye la evaluación de los materiales que se prepararon a diferentes proporciones ilmenita/alúmina con las mismas condiciones de molienda

Tabla 13 Efecto del solvente en la oxidación de limoneno con I/A-35-4-C

Corrida	Catalizador	Solvente	Oxidante	T [°C]	Selectividad [%]		
					Epóxido Limoneno	Diepóxido Limoneno	Otros*
1	I/A-35-4-C	Acetonitrilo	TBHP	70	10.23	21.6	23.0
2	I/A-35-4-C	Acetonitrilo	H ₂ O ₂	50	0	-	-
3	I/A-35-4-C	Hexano	TBHP	50	0	-	-
4	I/A-35-4-C	Ac. de Etilo	TBHP	50	0	-	-

5	I/A-35-4-C	Metanol	TBHP	50	14.9	50.8	0
6	I/A-35-4-C	Metanol	H ₂ O ₂	50	27.6	20.3	56.3
7	CIA-10	Acetonitrilo	H ₂ O ₂	50	0	-	-
8	CIA	Acetonitrilo	TBHP	70	0	-	-
9	IA-90	Acetonitrilo	TBHP	70	0	-	-
10	IA-90	Acetonitrilo	H ₂ O ₂	50	20.0	22.5	34.1
11	Alúmina-C	Acetonitrilo	TBHP	70	0	-	-

Nota: no identificado

La corrida 11 indica que la actividad catalítica en las reacciones no debería atribuirse a la alúmina presente en los catalizadores. Sin embargo, debería prepararse un blanco de alúmina que incluya el proceso de molienda. Comparar las corridas 1 y 10 parece indicar que, a baja concentración de ilmenita, el agente oxidante adecuado es TBHP mientras que cuando la ilmenita se encuentra en mayor proporción, el peróxido de hidrógeno es el agente oxidante adecuado. En la corrida 3, el hexano impidió la difusión del catalizador en la mezcla de reacción por lo cual es descartado como posible solvente. Comparando las corridas 1 y 4 se puede considerar el acetato de etilo inhibe la reacción y por lo tanto tampoco es adecuado. Finalmente, aunque los resultados de la evaluación catalítica en las corridas 6 y 7 son promisorios con respecto de los demás, se descarta el uso de metanol por el riesgo para la salud que representa su manipulación.

En la Figura 19 se muestran los resultados de la oxidación de limoneno utilizando H₂O₂ como agente oxidante a las condiciones de reacción reportadas anteriormente con cada uno de los cinco catalizadores preparados. Los experimentos se realizaron por duplicado con excepción de la evaluación catalítica del I/A-35-4-C. Se observa que el catalizador que no contiene ilmenita también presenta actividad catalítica, que la conversión aumenta ligeramente con el aumento de la composición de ilmenita en el material y que el catalizador sin soporte (ilmenita pura) también presenta actividad. Se observa además que, a mayor cantidad de ilmenita en el catalizador, menor la selectividad de la reacción. Entre los catalizadores I/A-90 e I/A-100 se observa una conversión prácticamente igual pero la selectividad a diepóxido se hace superior con I/A-100 frente a I/A-90 donde todavía predomina el epóxido.

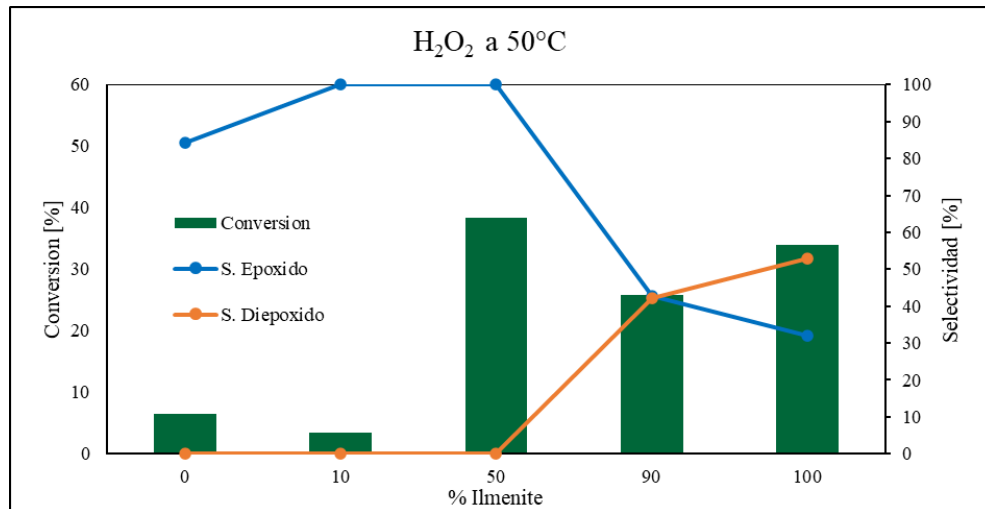


Figura 19 Efecto de la composición másica de la ilmenita con H₂O₂ como agente oxidante.

Nota: Las reacciones reportadas se realizan con 0.25 mmol de limoneno, 0.77 mmol de oxidante, 40 mg de catalizador y 1 mL de acetonitrilo por 24 horas a 50°C.

En la Figura 20 se presentan los resultados de la evaluación catalítica de los cinco materiales preparados utilizando TBHP como agente oxidante, se observa que la actividad catalítica del material es prácticamente nula en bajas proporciones de ilmenita, aunque en ningún caso la conversión supera el 10%. Sin embargo, se encuentra que la selectividad de la reacción a epóxido de limoneno es del 100% en los casos donde la conversión de limoneno resulta apreciable.

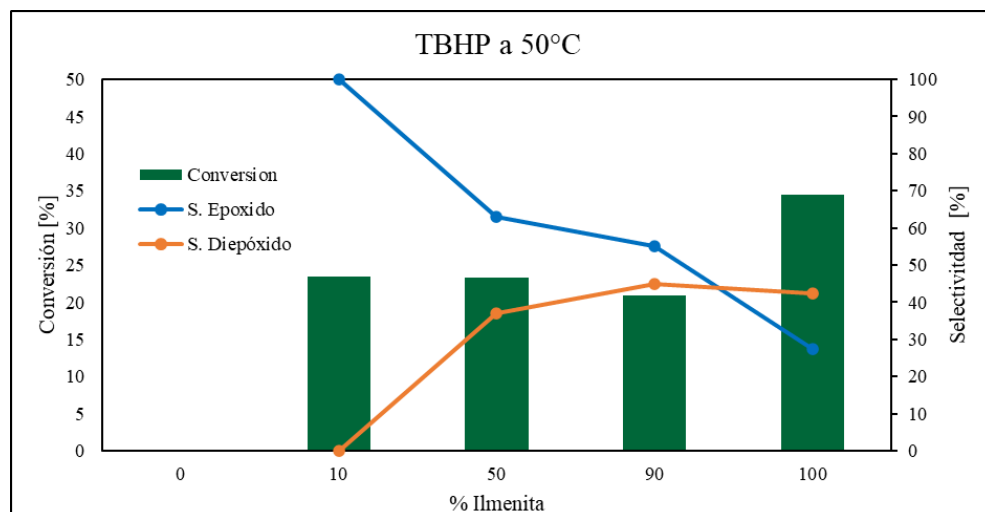


Figura 20 Efecto de la composición másica de la ilmenita con TBHP como agente oxidante.

Nota: Las reacciones reportadas se realizan con 0.25 mmol de limoneno, 0.77 mmol de oxidante, 40 mg de catalizador y 1 mL de acetonitrilo por 24 horas a 50°C.

En las reacciones que utilizan peróxido de hidrógeno como agente oxidante se observa un aumento de la actividad catalítica entre mayor es la composición de ilmenita en el material. Sin embargo, el aumento en la conversión viene acompañado con disminución en la selectividad de la reacción. Además, la formación de diepóxido es mayor con I/A-100 que con I/A-90.

Cuando se utiliza hidroperóxido terbutílico como agente oxidante se encuentra, en general, menos actividad que con el peróxido de hidrógeno, pero sigue aumentando la actividad catalítica al incrementar la carga de ilmenita. En este caso, se encuentran unas condiciones de reacción que permiten una selectividad del 100% a epóxido de limoneno, pero con una conversión menor al 10%.

VII. ANÁLISIS

Los análisis TPD de amoníaco de la muestra de mineral suministrada por el grupo de la Universidad Nacional para preparar los materiales a evaluar como catalizadores, mostraron un pico de desorción a temperaturas superiores a 400°C, lo que indica la presencia de sitios ácidos fuertes. La forma de la isoterma de adsorción de nitrógeno obtenida correspondió a una isoterma tipo 2, que se asocia a materiales no porosos o macroporosos; lo cual es consistente con los datos cuantitativos obtenidos del análisis ya que el área superficial y el área superficial de un punto fueron bajas. El análisis por difracción de rayos X muestra que, aunque el material contiene principalmente ilmenita, también existen cantidades no despreciables de hematita y rutilo; estas fases son también óxidos de hierro (hematita) y titanio (rutilo).

Los análisis por espectroscopía infrarroja demuestran que los diferentes tratamientos realizados al material tienen efecto en los grupos funcionales presentes en la muestra, la metodología de carborreducción es la que mayores cambios genera en el perfil del espectro debido a que en ella se añade un elemento y ocurre una reacción química que busca cambiar la composición del material. Por su lado, se observa que la metodología de soporte mecanoquímico muestra leves cambios en el perfil del espectro, indicando leves modificaciones en la estructura del material.

En las evaluaciones de actividad catalítica se observa que la ilmenita y los materiales de tratamientos químicos y térmicos no presentan actividad en la oxidación de limoneno, en el caso del catalizador CR-Ilmenite se identifica descomposición del agente oxidante. Se observa actividad en los catalizadores preparados con la metodología de soporte mecano-químico reportada. En todos los casos se utilizan condiciones de reacción similares a las reportadas en la literatura donde es común tiempos de reacción de hasta 48 h y relaciones sustrato : agente oxidante de hasta 1:6 y 1:8 [26] [27].

VIII. CONCLUSIONES

Se realizó una revisión de la literatura enfocada en las publicaciones que reportan oxidación de limoneno utilizando hierro y titanio como catalizadores. Esta revisión permitió identificar condiciones de reacción adecuadas para la evaluación de los materiales sintetizados, donde se incluye acetonitrilo como solvente, TBHP o peróxido de hidrógeno como agente oxidante, temperaturas de reacción entre 50 y 70°C y tiempos de reacción de 24 horas.

Se evaluaron diferentes metodologías reportadas en la literatura sobre el tratamiento de la ilmenita para modificar sus propiedades superficiales en busca de un catalizador activo en la oxidación de monoterpenos. Metodologías que incluyen tratamientos ácidos con H₂SO₄ y HNO₃, tratamientos térmicos que consisten en calcinaciones a diferentes tiempos y temperaturas, y tratamientos mecanoquímicos que se realizan mediante molienda de alta energía en un molino de bolas planetario.

Estas metodologías permiten obtener más de 20 materiales que son evaluados en la oxidación catalítica de limoneno.

Se caracteriza la ilmenita y se realizan algunas caracterizaciones a los materiales obtenidos con el objetivo de identificar las propiedades superficiales de la materia prima proporcionada y analizar el efecto de los tratamientos realizados en la misma. Se identifica que el sólido de trabajo presenta una baja área superficial y poca porosidad, que es un mineral compuesto principalmente por hierro, titanio y oxígeno, que tiene varias fases donde ilmenita es el principal componente

De la evaluación catalítica de los materiales se identifica actividad en la oxidación de limoneno cuando se somete la ilmenita a molienda de alta energía en un molino de bolas planetario y luego se somete a calcinación por 550°C.

Del análisis de resultados se concluye que los análisis realizados muestran que la muestra de mineral suministrada contiene sitios ácidos fuertes y está compuesta principalmente por ilmenita, aunque también se encuentran cantidades significativas de hematita y rutilo. Además, se observó que las metodologías de tratamiento del material tienen efectos en los grupos funcionales presentes en la muestra. Esto se puede deber a que tratamientos como la calcinación a alta temperatura produce el rompimiento de enlaces interatómicos produciendo así cambios en la estructura del material que se reflejan en los grupos funcionales que presenta.

A pesar de los tratamientos realizados al material, en las evaluaciones de actividad catalítica, se encontró que la ilmenita y los materiales tratados química y térmicamente no presentan actividad en la oxidación de limoneno, mientras que los catalizadores preparados con la metodología de soporte mecanoquímico reportada sí presentan actividad. Por lo tanto, se sugiere seguir explorando esta metodología para aprovechar los residuos mineros de ilmenita en la síntesis de catalizadores para la oxidación de compuestos orgánicos. Las mejores condiciones de reacción evaluadas en este trabajo consisten en la preparación de una mezcla de reacción con 0.25 mmol de limoneno, 0.77 mmol de H₂O₂, 40 mg de catalizador y 1 mL de acetonitrilo por 24 horas a 50°C.

IX. RECOMENDACIONES

Se recomienda explorar otras alternativas metodológicas adicionales a las reportadas en esta investigación, que permitan valorizar los residuos mineros para la oxidación de monoterpenos desde una perspectiva que no conlleve el empleo de la ilmenita como única fase activa del catalizador. Entre las opciones factibles a considerar, destacan aquellas que implican el uso de la ilmenita como precursor de un soporte al que se le adicione una fase activa distinta, dado que ya se han reportado metodologías que describen la síntesis de materiales porosos a partir de concentrados de ilmenita [42], [43]. Asimismo, otra alternativa que se puede considerar es la descomposición química del material para extraer el óxido de titanio, mediante metodologías ya reportadas [44], se podría obtener una fase que exhiba mayor actividad catalítica y que pueda ser soportada en otro material que presente mejores áreas superficiales y de porosidad.

REFERENCIAS

- [1] J.-A. Becerra, L.-M. González, y A.-L. Villa, «A bio-inspired heterogeneous catalyst for the transformation of limonene from orange peel waste biomass into value-added products», *Catal. Today*, vol. 302, pp. 250-260, mar. 2018, doi: 10.1016/j.cattod.2017.07.012.
- [2] P. García-Muñoz, G. Pliego, J. A. Zazo, A. Bahamonde, y J. A. Casas, «Ilmenite (FeTiO₃) as low cost catalyst for advanced oxidation processes», *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 4, n.º 1, pp. 542-548, mar. 2016, doi: 10.1016/j.jece.2015.11.037.
- [3] H. N. T. Nguyen, N. Berguerand, G. L. Schwebel, y H. Thunman, «Importance of Decomposition Reactions for Catalytic Conversion of Tar and Light Hydrocarbons: An Application with an Ilmenite Catalyst», *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 55, n.º 46, pp. 11900-11909, nov. 2016, doi: 10.1021/acs.iecr.6b03060.
- [4] V. V. Costa, K. A. da S. Rocha, I. V. Kozhevnikov, E. F. Kozhevnikova, y E. V. Gusevskaya, «Heteropoly acid catalysts for the synthesis of fragrance compounds from biorenewables: isomerization of limonene oxide», *Catal. Sci. Technol.*, vol. 3, n.º 1, pp. 244-250, dic. 2012, doi: 10.1039/C2CY20526B.
- [5] J. E. Sánchez-Velandia y A. L. Villa, «Selective synthesis of high-added value chemicals from α -pinene epoxide and limonene epoxide isomerization over mesostructured catalysts: Effect of the metal loading and solvent», *Catal. Today*, vol. 394-396, pp. 208-218, 2022, doi: 10.1016/j.cattod.2021.09.011.
- [6] P. Mäki-Arvela *et al.*, «Isomerization of β -pinene oxide over Sn-modified zeolites», *J. Mol. Catal. Chem.*, vol. 366, pp. 228-237, ene. 2013, doi: 10.1016/j.molcata.2012.09.028.
- [7] D. M. Cañas-Martínez, G. H. Gauthier, y J. A. Pedraza-Avella, «Photo-oxidative and photo-reductive capabilities of ilmenite-rich black sand concentrates using methyl orange as a probe molecule», *Photochem. Photobiol. Sci.*, vol. 18, n.º 4, pp. 912-919, abr. 2019, doi: 10.1039/c8pp00315g.
- [8] M. V. Cagnoli *et al.*, «“Clean” limonene epoxidation using Ti-MCM-41 catalyst», *Appl. Catal. Gen.*, vol. 287, n.º 2, pp. 227-235, jun. 2005, doi: 10.1016/j.apcata.2005.04.001.
- [9] A. Wróblewska, E. Makuch, J. Młodzik, Z. C. Koren, y B. Michalkiewicz, «Fe/Nanoporous Carbon Catalysts Obtained from Molasses for the Limonene Oxidation Process», *Catal. Lett.*, vol. 147, n.º 1, pp. 150-160, ene. 2017, doi: 10.1007/s10562-016-1910-7.
- [10] T. Dilmi. U. Wijewardhana, H. C. S. Subasinghe, y A. S. Ratnayake, «Value Addition to Ilmenite Using Carbonized Waste Coconut Shells: a Mechanochemical Approach Aided with Powdered Seashells as a Rate Raiser», *Min. Metall. Explor.*, vol. 38, n.º 3, pp. 1573-1587, jun. 2021, doi: 10.1007/s42461-021-00420-z.
- [11] A. Y. Pataquiva-Mateus, H. R. Zea, y J. H. Ramirez, «Degradation of Orange II by Fenton reaction using ilmenite as catalyst», *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 24, n.º 7, pp. 6187-6194, mar. 2017, doi: 10.1007/s11356-016-7263-3.
- [12] D. García, M. Jaramillo, F. Bustamante, A. L. Villa, y E. Alarcón, «Epoxidation of β -pinene with a highly-active and low-cost catalyst», *Braz. J. Chem. Eng.*, vol. 38, n.º 1, pp. 89-100, mar. 2021, doi: 10.1007/s43153-020-00078-y.
- [13] O. A. M. Ebyan, M. R. Khattab, y M. A. E. Abdel-Rahman, «Mineralogical and Radiological Micro-Analysis of Raw Sands and Their Processed By-Products for Land Reclamation Applications», *Nucl. Sci.*, vol. 2, n.º 2, Art. n.º 2, mar. 2017, doi: 10.11648/j.ns.20170202.13.

- [14] N. C. Wilson, J. Muscat, D. Mkhonto, P. E. Ngoepe, y N. M. Harrison, «Structure and properties of ilmenite from first principles», *Phys. Rev. B*, vol. 71, n.º 7, p. 075202, feb. 2005, doi: 10.1103/PhysRevB.71.075202.
- [15] A. Mehdilo, M. Irannajad, y B. Rezai, «Chemical and mineralogical composition of ilmenite: Effects on physical and surface properties», *Miner. Eng.*, vol. 70, pp. 64-76, ene. 2015, doi: 10.1016/j.mineng.2014.09.002.
- [16] J. Sk, Ms. Sunita Pathak, y A. Sengupta, «A Comprehensive Investigation alongwith the Statistical Evaluation for the Characterization of Ilmenite Mineral by X-ray Fluorescence Spectrometry and Optical Emission Spectrometry», *ChemistrySelect*, vol. 6, n.º 8, pp. 1911-1919, 2021, doi: 10.1002/slct.202004205.
- [17] Z. Zhou *et al.*, «Electrolytic synthesis of ferrotitanium powders from ilmenite in CaCl₂-NaCl melts at a lower temperature of 700 °C», *J. Alloys Compd.*, vol. 726, pp. 1124-1131, dic. 2017, doi: 10.1016/j.jallcom.2017.08.102.
- [18] G. Teyssié, H. Leion, G. L. Schwebel, A. Lyngfelt, y T. Mattisson, «Influence of Lime Addition to Ilmenite in Chemical-Looping Combustion (CLC) with Solid Fuels», *Energy Fuels*, vol. 25, n.º 8, pp. 3843-3853, ago. 2011, doi: 10.1021/ef200623h.
- [19] F. Liu *et al.*, «Investigation of a Canadian Ilmenite as an Oxygen Carrier for Chemical Looping Combustion», *Energy Fuels*, vol. 27, n.º 10, pp. 5987-5995, oct. 2013, doi: 10.1021/ef401513p.
- [20] D. M. Cañas-Martínez, S. Cipagauta-Díaz, M. Manrique, R. Gómez, y J. A. Pedraza-Avella, «Photocatalytic hydrogen production using FeTiO₃ concentrates modified by high energy ball milling and the presence of Mg precursors», *Top. Catal.*, vol. 64, n.º 1, pp. 2-16, ene. 2021, doi: 10.1007/s11244-020-01396-8.
- [21] A. L. Butt, J. K. Mpinga, y S. M. Tichapondwa, «Photo-Fenton Oxidation of Methyl Orange Dye Using South African Ilmenite Sands as a Catalyst», *Catalysts*, vol. 11, n.º 12, Art. n.º 12, dic. 2021, doi: 10.3390/catal11121452.
- [22] P. Acosta-Santamaría, A. Ibatá-Soto, y A. López-Vásquez, «Evaluation of the Discoloration of Methyl Orange Using Black Sand as Semiconductor through Photocatalytic Oxidation and Reduction», *Int. J. Chem. Mol. Eng.*, vol. 10, n.º 10, pp. 1349-1353, oct. 2016.
- [23] A. López-Vásquez, A. Suárez-Escobar, y J. H. Ramírez, «Effect of Calcination Temperature on the Photocatalytic Activity of Nanostructures Synthesized by Hydrothermal Method from Black Mineral Sand», *ChemistrySelect*, vol. 5, n.º 1, pp. 252-259, 2020, doi: 10.1002/slct.201903560.
- [24] M. Firdaus y M. A. R. Meier, «Renewable polyamides and polyurethanes derived from limonene», *Green Chem.*, vol. 15, n.º 2, pp. 370-380, ene. 2013, doi: 10.1039/C2GC36557J.
- [25] R. Tomar, S. Jain, P. Yadav, T. Bajaj, F. Mohajer, y G. M. Ziarani, «Conversion of Limonene over Heterogeneous Catalysis: An Overview», *Curr. Org. Synth.*, vol. 19, n.º 3, pp. 414-425.
- [26] A. Gawarecka y A. Wróblewska, «Limonene oxidation over Ti-MCM-41 and Ti-MWW catalysts with t-butyl hydroperoxide as the oxidant», *React. Kinet. Mech. Catal.*, vol. 124, n.º 2, pp. 523-543, ago. 2018, doi: 10.1007/s11144-018-1401-5.
- [27] P. Oliveira, M. L. Rojas-Cervantes, A. M. Ramos, I. M. Fonseca, A. M. B. do Rego, y J. Vital, «Limonene oxidation over V₂O₅/TiO₂ catalysts», *Catal. Today*, vol. 118, n.º 3, pp. 307-314, dic. 2006, doi: 10.1016/j.cattod.2006.07.032.
- [28] A. Wróblewska, «The Epoxidation of Limonene over the TS-1 and Ti-SBA-15 Catalysts», *Molecules*, vol. 19, n.º 12, Art. n.º 12, dic. 2014, doi: 10.3390/molecules191219907.

- [29] A. Calogirou, B. R. Larsen, y D. Kotzias, «Gas-phase terpene oxidation products: a review», *Atmos. Environ.*, vol. 33, n.º 9, pp. 1423-1439, abr. 1999, doi: 10.1016/S1352-2310(98)00277-5.
- [30] Y.-W. Suh, N.-K. Kim, W.-S. Ahn, y H.-K. Rhee, «One-pot synthesis of campholenic aldehyde from α -pinene over Ti-HMS catalyst II: effects of reaction conditions», *J. Mol. Catal. Chem.*, vol. 198, n.º 1-2, pp. 309-316, may 2003, doi: 10.1016/S1381-1169(02)00733-1.
- [31] A. L. Cánepa, E. R. Herrero, M. E. Crivello, G. A. Eimer, y S. G. Casuscelli, «H₂O₂ based α -pinene oxidation over Ti-MCM-41. A kinetic study», *J. Mol. Catal. Chem.*, vol. 347, n.º 1-2, pp. 1-7, ago. 2011, doi: 10.1016/j.molcata.2011.06.006.
- [32] M. Marosz, A. Kowalczyk, B. Gil, y L. Chmielarz, «Acid-treated Clay Minerals as Catalysts for Dehydration of Methanol and Ethanol», *Clays Clay Miner.*, vol. 68, n.º 1, pp. 23-37, feb. 2020, doi: 10.1007/s42860-019-00051-y.
- [33] C. Li, B. Liang, H. song, J. Xu, y X. Wang, «Preparation of porous rutile titania from ilmenite by mechanical activation and subsequent sulfuric acid leaching», *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 115, n.º 3, pp. 293-300, nov. 2008, doi: 10.1016/j.micromeso.2008.01.045.
- [34] J. E. Sánchez-Velandia, A. Agudelo-Cifuentes, y A. L. Villa, «Kinetics of the isomerization of α -pinene epoxide over Fe supported MCM-41 and SBA-15 materials», *React. Kinet. Mech. Catal.*, vol. 128, n.º 2, pp. 1005-1028, dic. 2019, doi: 10.1007/s11144-019-01656-z.
- [35] L. A. Gallego Villada, *Efecto de las características de las materias primas nacionales en la eficiencia de la producción de nopol*. Universidad Internacional de Andalucía, 2022. doi: 10.56451/10334/6256.
- [36] K. J. Lee, M. S. Maqbool, P. A. Kumar, K. H. Song, y H. P. Ha, «Production from ilmenite of TiO₂-supported catalysts for selective catalytic reduction of NO with NH₃», *Res. Chem. Intermed.*, vol. 39, n.º 7, pp. 3265-3277, sep. 2013, doi: 10.1007/s11164-012-0838-9.
- [37] G. Q. Lu y X. S. Zhao, «15.3 Thermodynamic Methods», en *Nanoporous Materials - Science and Engineering*, World Scientific. [En línea]. Disponible en: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt003VOT92/nanoporous-materials/thermodynamic-methods>
- [38] S. S. Joshi y V. V. Ranade, «3.2.2.4 Types of Adsorption Isotherms», en *Industrial Catalytic Processes for Fine and Specialty Chemicals*, Elsevier. [En línea]. Disponible en: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt01101YN1/industrial-catalytic/types-adsorption-isotherms>
- [39] M. R. Balys, «Some generalization of Langmuir adsorption isotherm».
- [40] L. Zhang, H. Hu, L. Wei, Q. Chen, y J. Tan, «Hydrochloric acid leaching behaviour of mechanically activated Panxi ilmenite (FeTiO₃)», *Sep. Purif. Technol.*, vol. 73, n.º 2, pp. 173-178, jun. 2010, doi: 10.1016/j.seppur.2010.03.022.
- [41] Y. R. Smith, K. Joseph Antony Raj, V. (Ravi) Subramanian, y B. Viswanathan, «Sulfated Fe₂O₃-TiO₂ synthesized from ilmenite ore: A visible light active photocatalyst», *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 367, n.º 1, pp. 140-147, sep. 2010, doi: 10.1016/j.colsurfa.2010.07.001.
- [42] C. Thambiliyagodage y R. Wijsekera, «Ball milling – A green and sustainable technique for the preparation of titanium based materials from ilmenite», *Curr. Res. Green Sustain. Chem.*, vol. 5, p. 100236, ene. 2022, doi: 10.1016/j.crgsc.2021.100236.
- [43] Y. Han, S. Park, S. Kim, S. Han, Y. Kim, y H.-S. Jeon, «Enhanced photocatalytic activity of ultrahigh-surface-area TiO₂@C nanorod aggregates with hierarchical porosities synthesized

from natural ilmenite», *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 9, n.º 1, p. 104438, feb. 2021, doi: 10.1016/j.jece.2020.104438.

- [44] C. Li, B. Liang, H. song, J. Xu, y X. Wang, «Preparation of porous rutile titania from ilmenite by mechanical activation and subsequent sulfuric acid leaching», *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 115, n.º 3, pp. 293-300, nov. 2008, doi: 10.1016/j.micromeso.2008.01.045.

ANEXOS

Curva de Calibración TPD de amoníaco

Tabla 14 Calibración NH₃ - TPD

Señal TCD	Concentracion V/V de NH ₃
1.16E-03	0
8.12E-03	0.03
1.49E-02	0.06
2.08E-02	0.09
2.62E-02	0.12
3.15E-02	0.15
3.62E-02	0.18
4.09E-02	0.21
4.55E-02	0.24
4.98E-02	0.27
5.43E-02	0.3