

Obtención de dióxido de titanio dopado con hierro mediante lixiviación ácida de arenas negras de ilmenita para su potencial aplicación en procesos fotocatalíticos

Alejandro Vergara Arrieta y Cristian Fabián Parra Rangel

Trabajo de Grado para Optar al Título de Ingeniero Metalúrgico

Director

Elcy María Córdoba Tuta

PhD en Ciencia y Tecnología de Materiales

Codirector

José Antonio Henao Martínez

PhD en Química

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas

Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los materiales

Bucaramanga

2024

### **Dedicatoria**

A mi madre Diana Inés Arrieta Suarez que ha sido mi motor y motivación durante toda mi vida la persona que me ha forjado en lo que hoy día soy y seré y que me ha enseñado que a pesar de las dificultades y las adversidades siempre habrá un camino y una solución, gracias por el apoyo y amor incondicional querida madre, espero un día devolverle todo lo que ha hecho por mí

A mi padre Tomas de Aquino Vergara que siempre ha estado conmigo guiándome y ayudándome a construir mi proyecto de vida, brindándome lecciones y educándome para ser cada día un mejor ser humano, mi profunda admiración para él y le agradezco por creer en mi en todo momento él junto a mi madre ha hecho realidad este sueño

A mis hermanas Leidy y Valentina y mi hermano José con los que siempre he contado en los momentos más difíciles y me han brindado apoyo y cariño a lo largo de toda de mi vida. A mis sobrinos Tomas, Anahy, Liam y Alan quienes con su alegría inocencia y cariño me han brindado momentos de felicidad en medio de este arduo camino

A María Fernanda Dotor quien me ha brindado paciencia y apoyo en este desafiante camino gracias por creer en mí y brindarme su cariño hoy espero compartir este logro con ella

A todos mis amigos en especial a Juan Carlos Pinto, Dubán Suarez, Duván Naranjo, Cristian Parra, Luis Alvis y Pablo Rangel por haber compartido risas, desafíos y éxitos a lo largo de este trayecto. Juntos hemos superado obstáculos y festejados triunfos, creando memorias para toda la vida.

Agradezco a los profesores de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales por compartir su conocimiento, especialmente a la profesora Elcy María Córdoba, quien me guio con valiosos consejos y enseñanzas que influirán en mi vida profesional y personal.

*“Alejandro Vergara Arrieta”*

### **Dedicatoria**

A mi padre, Campo Elías Parra quien me ha educado con su ejemplo y al cual le debo todas las virtudes que me caracterizan como persona, gracias por enseñarme a nunca rendirme y que a pesar de las dificultades siempre hay que seguir adelante.

A mi madre, Mayerly Rangel quien me ha ensañado que solo el amor más puro sabe de los sacrificios más grandes, es la mujer que más admiro por sus valores y fortaleza, vivo inmensamente agradecido por la familia que me brindo, espero devolverle una parte del inmenso amor que a lo largo de mi vida me ha brindado.

A mi abuela, María Aliria Parra quien siempre ha sido mi ángel de la guarda, siempre me ha impulsado a realizar todos mis sueños, gracias a ella por estar a mi lado incondicionalmente y no permitir que me rindiera tantas veces que la meta parecía lejana, gracias por todo el amor.

A cada uno de los profesores de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales por aportarme sus grandes conocimientos. En especial a la profesora Elcy María Córdoba, quien me guio en este proceso con su consejo y me dejo muchas enseñanzas las cuales me servirán para mi vida profesional, pero sobre todo harán que en un futuro sea una mejor persona.

***“Cristian Fabián Parra Rangel”***

### **Agradecimientos**

Agradecer a la Universidad Industrial de Santander por brindar la oportunidad de realizar este proyecto, proporcionar el entorno académico propicio para crecer tanto en el ámbito personal como profesional.

Al grupo de investigación GIMBA, donde se llevaron a cabo la mayoría de los ensayos que contribuyeron significativamente al desarrollo de este trabajo. La colaboración y el apoyo constante de cada miembro del grupo en especial a la profesional Yury López cuyo asesoramiento y consejo fueron fundamentales para el éxito de este proyecto.

Agradecimiento inmenso a la profesora Elcy María Córdoba Tuta, directora de tesis, por su apoyo incondicional durante el desarrollo de este proyecto, su guía fue fundamental para alcanzar los objetivos propuestos. Gratitud con el profesor José Antonio Henao, codirector de tesis, quien aportó las herramientas y conocimiento necesarios para el desarrollo del proyecto.

A Minciencias, por la financiación del presente trabajo de grado a través del proyecto titulado “Producción de combustibles alternativos mediante la reducción fotoactivada de CO<sub>2</sub> empleando ilmenita obtenida a partir de arenas negras colombianas y valorización de los residuos minerales”, código: 82268, número de contrato: ICETEX 2022-0646.

A cada entidad y persona mencionada, gracias por su inestimable contribución. Este proyecto no habría sido posible sin el apoyo y la colaboración de todos ustedes.

## Contenido

	<b>Pág.</b>
Introducción .....	13
1. Objetivos .....	15
1.1 Objetivo General .....	15
1.2 Objetivos Específicos.....	15
2. Marco teórico y Estado del arte .....	16
2.1 Ilmenita .....	16
2.2 Lixiviación ácida.....	17
2.3 Fotocatálisis heterogénea .....	19
2.4 Estado del arte.....	20
3. Metodología .....	23
3.1 Concentración del mineral de ilmenita .....	23
3.2 Lixiviación de la ilmenita .....	23
3.3 Caracterización TiO <sub>2</sub> -Fe.....	24
3.3.1 Difracción de rayos x .....	24
3.3.2 Microscopia electrónica de barrido.....	25
3.3.3 Espectroscopia de energía dispersa.....	25
3.3.4 Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis .....	25
3.4 Evaluación fotocatalítica de los materiales sintetizados (TiO <sub>2</sub> -Fe) .....	26
4. Resultados y Discusión.....	27
4.1 Lixiviación de Ilmenita.....	27

4.2 Capacidad fotocatalítica de los polvos TiO <sub>2</sub> -Fe sintetizados.....	38
4.2.1 Capacidad fotocatalítica de la ilmenita .....	39
4.2.2 Capacidad fotocatalítica bajo luz visible de las muestras sintetizadas .....	40
4.2.3 Efecto de la adición de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> en la capacidad fotocatalítica de la muestra M11 .....	42
4.2.4 Efecto del pH en la capacidad fotocatalítica de la muestra M11 .....	43
4.2.5 Efecto de la temperatura de calcinación en la capacidad fotocatalítica de la muestra M11	45
4.2.6 Efecto del tiempo de lixiviación en la capacidad fotocatalítica de la muestra M11 .....	47
5. Conclusiones .....	48
6. Recomendaciones .....	49
Referencias Bibliográficas .....	51
Apéndices.....	55

**Lista de Tablas**

	<b>Pág.</b>
Tabla 1. Nomenclatura de muestras TiO <sub>2</sub> -Fe obtenidas del proceso de lixiviación. ....	27
Tabla 2. Registro fotográfico de las soluciones finales del proceso de lixiviación de la ilmenita para diferentes concentraciones de ácido y cantidades de agente reductor. ....	33
Tabla 3. Registro fotográfico de los sólidos finales del proceso de lixiviación de la ilmenita para diferentes concentraciones de ácido y cantidades de agente reductor. ....	34
Tabla 4. Análisis DRX cuantitativo de los sólidos claros obtenidos de los ensayos de lixiviación. ....	35
Tabla 5. Valores de ancho de banda prohibida (E <sub>g</sub> ) estimados para los materiales claros de TiO <sub>2</sub> -Fe sintetizados.....	38

**Lista de Figuras**

	<b>Pág.</b>
Figura 1. Estructura cristalina de la ilmenita. ....	17
Figura 2. Proceso de fotocatalisis heterogénea. ....	19
Figura 3. Curvas cinéticas de lixiviación de ilmenita. % de Fe y Ti disueltos a concentraciones de HCl de: a) y b) 2.5 M, c) y d) 5.0 M, e) y f) 7.5 M y distintas cantidades de agente reductor	30
Figura 4. Patrones de difracción de rayos x de los sólidos obtenidos de los ensayos de lixiviación: a) Muestras oscuras, b) Muestras claras. ....	35
Figura 5. Análisis DRX de los sólidos obtenidos del proceso de lixiviación de ilmenita bajo las condiciones de la muestra 11 (7.5 M de HCl y 1.5 g de Fe) y diferentes tiempos de lixiviación: a) Patrones de difracción, b) Análisis DRX cuantitativo. ....	36
Figura 6. Micrografías SEM de: a) ilmenita, b) muestra oscura (M6) y c) muestra clara (M11). 37	
Figura 7. Degradación fotocatalítica de naranja de metilo (5 ppm, pH =2.5) con ilmenita, bajo luz visible y UV, y en ausencia y presencia de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . Curvas C/Co vs tiempo.....	40
Figura 8. Degradación fotocatalítica de naranja de metilo (5 ppm y pH =2.5) con las muestras sintetizadas, bajo luz visible y en presencia de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . Curvas C/Co vs tiempo.....	42
Figura 9. Degradación fotocatalítica de naranja de metilo (5 ppm y pH =2.5) con la muestra M-11, bajo luz visible y UV y en presencia y ausencia de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . Curvas C/Co vs tiempo. ....	43
Figura 10. Degradación fotocatalítica de naranja de metilo (5 ppm) a diferentes valores de pH con la muestra M-11, bajo luz visible y en presencia de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . Curvas C/Co vs tiempo. ....	44

Figura 11. Degradación fotocatalítica de naranja de metilo (5 ppm, pH=2.5) con la muestra M-11 sin calcinar y calcinada a 500°C y 900°C, bajo luz visible y en presencia de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . Curvas C/Co vs tiempo. ....	46
Figura 12. Patrones de difracción de rayos x para la muestra M-11 sin calcinar y calcinada a 500°C y 900°C .....	46
Figura 13. Degradación fotocatalítica de naranja de metilo (5 ppm, pH=2.5) con las muestras M-11 obtenidas a diferentes tiempos de lixiviación y calcinadas a 500°C, bajo luz visible y en presencia de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . Curvas C/Co vs tiempo.....	47

**Lista de Apéndices**

	<b>Pág.</b>
Apéndice A . Análisis EDS de la Ilmenita y de las muestras M6 y M11 .....	55
Apéndice B. Gráficos de Tauc para la Ilmenita y las muestras TiO <sub>2</sub> -Fe claras.....	57
Apéndice C. Registro fotográfico de las soluciones del proceso fotocatalítico de la muestra M11 .....	58

## Resumen

**Título:** Obtención de dióxido de titanio dopado con hierro mediante lixiviación ácida de arenas negras de ilmenita para su potencial aplicación en procesos fotocatalíticos\*

**Autor:** Alejandro Vergara Arrieta, Cristian Fabián Parra Rangel\*\*

**Palabras Clave:** Lixiviación, fotocátalisis, TiO<sub>2</sub>, dopaje, hierro, ilmenita, naranja de metilo.

### Descripción:

Este trabajo de investigación aborda un estudio de lixiviación ácida de mineral de ilmenita para la obtención de dióxido de titanio dopado con hierro (TiO<sub>2</sub>-Fe) con el fin de evaluar su actividad fotocatalítica. La primera etapa consistió en la purificación de un pre-concentrado de arenas negras, provenientes de Barbacoas-Nariño, mediante separación por tamices; seguida de una etapa de concentración magnética en seco. Este concentrado fue sometido a un proceso de molienda por una hora donde se trabajó con todo el mineral pasante del tamiz con abertura de 75 µm. Posteriormente se llevó a cabo un proceso de lixiviación con ácido clorhídrico donde se estudió el efecto de las principales variables como: concentración de ácido, cantidad de agente reductor y tiempo de lixiviación. Las condiciones que permitieron obtener la mayor disolución de hierro corresponden a la mayor concentración de ácido clorhídrico (7.5 M) y la mayor cantidad de agente reductor agregado (0 g), de esta manera se obtuvo un sólido de TiO<sub>2</sub>-Fe con un alto grado de pureza. Posteriormente a los materiales sintetizados (TiO<sub>2</sub>-Fe) se les evaluó su actividad fotocatalítica mediante pruebas de oxidación de naranja de metilo bajo radiación de luz visible y UV; para esta etapa se partió de una solución con una concentración de 5 ppm con adición de peróxido de hidrógeno, los resultados demostraron que los sólidos obtenidos de TiO<sub>2</sub>-Fe eran fotoactivos bajo luz visible y se alcanzó un porcentaje de degradación de hasta 99.88% en un tiempo de 90 minutos. Finalmente, los sólidos obtenidos fueron caracterizados por diferentes técnicas como: difracción de rayos x (XRD), Microscopía electrónica de barrido (SEM), Espectroscopia de energía dispersa (EDS) y Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis; esta caracterización comprobó que se pudo obtener TiO<sub>2</sub>-Fe con un alto grado de pureza y como consecuencia se redujo el ancho de banda lo cual aumentó la actividad fotocatalítica de los sólidos obtenidos en comparación con la ilmenita.

---

\* Trabajo de Grado

\*\* Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales. Ingeniería Metalúrgica. Director: Elcy María Córdoba Tuta. Doctora en Ciencia y Tecnología de los Materiales. Codirector: José Antonio Henao Martínez. Doctor en Química

### Abstract

**Title:** Iron-doped titanium dioxide obtained by acid leaching of ilmenite black sands for potential application in photocatalytic processes\*

**Author(s):** Alejandro Vergara Arrieta, Cristian Fabián Parra Rangel\*\*

**Key Words:** Leaching, photocatalysis, TiO<sub>2</sub>, doping, iron, ilmenite, methyl orange

#### Description:

This research work addresses a study of acid leaching of ilmenite ore to obtain iron-doped titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>-Fe) in order to evaluate its photocatalytic activity. The first stage consisted of the purification of a preconcentrate of black sands from Barbacoas-Nariño by separation through sieves; followed by a dry magnetic concentration stage. This concentrate was subjected to a grinding process for one hour where all the mineral passing through the sieve with an opening of 75 μm was worked on. Subsequently, a leaching process with hydrochloric acid was carried out where the effect of the main variables such as: acid concentration, amount of reducing agent and leaching time were studied. The conditions that allowed obtaining the highest iron dissolution correspond to the highest concentration of hydrochloric acid (7.5 M) and the highest amount of reducing agent added (0 g), in this way a TiO<sub>2</sub>-Fe solid with a high degree of purity was obtained. Subsequently, the synthesized materials (TiO<sub>2</sub>-Fe) were evaluated for their photocatalytic activity by means of methyl orange oxidation tests under visible light and UV radiation; for this stage, a solution with a concentration of 5 ppm was started with the addition of hydrogen peroxide, the results showed that the obtained TiO<sub>2</sub>-Fe solids were photoactive under visible light and a degradation percentage of up to 99.88% was reached in a time of 90 minutes. Finally, the solids obtained were characterized by different techniques such as: X-ray diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), Dispersed Energy Spectroscopy (EDS) and UV-Vis Diffuse Reflectance Spectroscopy; This characterization confirmed that TiO<sub>2</sub>-Fe could be obtained with a high degree of purity and, as a consequence, the bandwidth was reduced, which increased the photocatalytic activity of the solids obtained compared to ilmenite.

---

\* Thesis Work.

\*\* Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales. Ingeniería Metalúrgica. Director: Elcy María Córdoba Tuta. Doctora en Ciencia y Tecnología de los Materiales. Codirector: José Antonio Henao Martínez. Doctor en Química

## Introducción

La contaminación ambiental ha escalado a niveles alarmantes, convirtiéndose en una de las mayores crisis de salud pública de nuestro tiempo. Millones de toneladas de sustancias tóxicas son liberadas anualmente en el aire, el agua y el suelo, poniendo en riesgo la vida de millones de personas. Esta situación, agravada por el creciente consumo y producción industrial, ha llevado a una búsqueda de soluciones innovadoras (Organización de Naciones Unidas, 2023). Un ejemplo de estas soluciones son los materiales fotocatalizadores, como el dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>). Estos materiales, al ser expuestos a la luz solar o luz UV, desencadenan reacciones químicas que descomponen una amplia variedad de contaminantes presentes en el ambiente. La aplicación de esta tecnología en diversas superficies, como recubrimientos para edificios o filtros para agua, representa una esperanza para mitigar los efectos de la contaminación y restaurar la calidad del aire y el agua en el planeta.

La ilmenita (FeTiO<sub>3</sub>) ha sido una de las principales fuentes del dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) que se utiliza ampliamente en pinturas, pigmentos, papeles, porcelana, plásticos y fibras (Zhang et al., 2011). La mayoría de los depósitos se encuentran a menudo en asociación con óxidos como la hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) o magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), los cuales se encuentran en depósitos de rocas ígneas y en arenas de playa titanífera, que han resultado de la erosión y los procesos de concentración natural (Pownceby et al., 2021). La extracción de dióxido de titanio presente en el mineral de ilmenita se realiza a través de procesos hidrometalúrgicos como lixiviación ácida del mineral. Mediante este proceso se puede controlar el avance de las reacciones de disolución del mineral y de precipitación del TiO<sub>2</sub>, esto con el fin de obtener un semiconductor dopado, en cierta medida, con hierro (Zhang

et al., 2005). Para lograr los resultados deseados durante la etapa de lixiviación, es necesario estudiar detalladamente variables como el tiempo de lixiviación, la temperatura, la concentración del agente lixiviante y la distribución granulométrica. De esta manera, se obtiene un material semiconductor con las propiedades adecuadas (Liang et al., 2005).

El semiconductor TiO<sub>2</sub> es uno de los óxidos metálicos más estudiados por su actividad fotocatalítica y sus propiedades; es considerado no tóxico, resistente a la corrosión y biocompatible (Zhang et al., 2014). En presencia de radiación UV, las reacciones que suceden en su superficie permiten generar especies reactivas como electrones (e<sup>-</sup>) y huecos (h<sup>+</sup>), que a su vez son capaces de provocar reacciones de reducción y oxidación, respectivamente, en el medio circundante. El dopaje de dióxido de titanio con hierro (TiO<sub>2</sub>-Fe) puede afectar las propiedades fotocatalíticas del semiconductor, reduciendo la banda prohibida y la tasa de recombinación de los portadores de carga, lo que permite la absorción en el rango del espectro visible (luz visible). Por otra parte, la presencia de hierro en la estructura del TiO<sub>2</sub> aumenta la conductividad eléctrica del material acelerando las reacciones de oxidación fotocatalíticas. Finalmente, el dopaje con hierro aporta estabilidad química al material aumentando significativamente la vida útil del semiconductor (Han *et al.*, 2009).

Con base en lo anterior, el alcance del presente trabajo de grado fue la obtención de dióxido de titanio dopado con hierro (TiO<sub>2</sub>-Fe) a partir de arenas negras del Pacífico colombiano mediante un proceso de lixiviación ácida. Posteriormente, se llevó a cabo una caracterización estructural y fisicoquímica detallada del material obtenido, con el objetivo de evaluar su potencial como fotocatalizador. Este material será empleado en el desarrollo del macroproyecto de investigación titulado “Producción de combustibles alternativos mediante la reducción fotoactivada de CO<sub>2</sub>

empleando ilmenita obtenida de arenas negras colombianas y valorización de los residuos minerales”, financiado por Minciencias.

## **1. Objetivos**

### **1.1 Objetivo General**

Obtener dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) dopado con hierro mediante lixiviación con HCl de arenas negras que contienen ilmenita para su aplicación en procesos fotocatalíticos.

### **1.2 Objetivos Específicos**

Sintetizar TiO<sub>2</sub> dopado con hierro en distintas concentraciones mediante un proceso de lixiviación ácida de arenas negras de ilmenita.

Caracterizar estructural y fisicoquímicamente las muestras de TiO<sub>2</sub>-Fe obtenidas del proceso de lixiviación de ilmenita.

Evaluar la actividad fotocatalítica de los materiales de TiO<sub>2</sub>-Fe desarrollados mediante pruebas de degradación de colorantes.

## 2. Marco teórico y Estado del arte

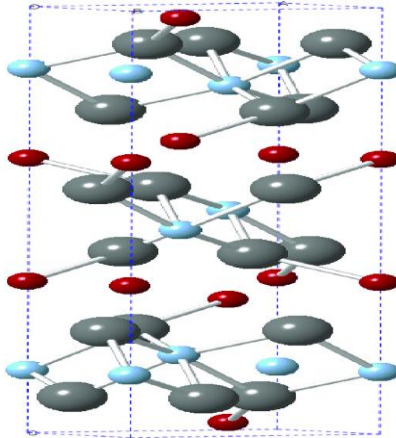
### 2.1 Ilmenita

La ilmenita es un mineral ampliamente distribuido en diversos entornos geológicos en todo el mundo y se caracteriza por estar compuesto principalmente de óxido de titanio e hierro, posee una densidad de 4.7 g/cm<sup>3</sup> y su fórmula química es FeTiO<sub>3</sub>. En las arenas negras, la ilmenita se encuentra acompañada de cantidades apreciables de minerales de hierro como magnetita y hematita, y contiene trazas de impurezas de magnesio (Mg) y manganeso (Mn). Se encuentra como un mineral secundario en rocas ígneas y en areniscas (Wilson, 2005). La creciente demanda de TiO<sub>2</sub> en las industrias farmacéutica, de cosméticos, pinturas y alimenticia ha impulsado la búsqueda de alternativas a la síntesis química, costosa, llevando a investigadores a explorar fuentes naturales como la ilmenita (Daba, 2022).

Este mineral posee una estructura cristalina trigonal (figura 1), lo que le confiere propiedades magnéticas y una alta densidad. Esta estructura cristalina, junto con la presencia de hierro y titanio, le otorga características únicas que la hacen valiosa para diversas aplicaciones (Wangk, 2017). La ilmenita posee un ancho de banda prohibida correspondiente a valores de 3-3,2 eV lo cual se ha demostrado es una desventaja para aplicaciones fotocatalíticas bajo luz visible, de igual manera la ilmenita es un mineral débilmente magnético (Cuervo K, 2019).

**Figura 1.**

*Estructura cristalina de la ilmenita.*



*Nota.* Tomado de: Esteban, (2015)

Para la obtención del  $\text{TiO}_2$ , la ilmenita es inicialmente concentrada y posteriormente tratada por dos diferentes métodos: vía pirometalúrgica y/o hidrometalúrgica. El primer proceso es el más común para obtener el  $\text{TiO}_2$  presente en la ilmenita el cual requiere previamente de una reducción carbotérmica seguida de lixiviación ácida; la reducción carbotérmica necesita una temperatura de hasta  $1650^\circ\text{C}$  (Trujillo D, 2015) lo que conlleva a altos costos de producción. Por otra parte, el método hidrometalúrgico no requiere procesos previos, sin embargo, durante el desarrollo de la lixiviación se debe utilizar un agente reductor, además es más económico ya que requiere menores condiciones energéticas y de presión.

## **2.2 Lixiviación ácida**

La lixiviación es un proceso hidrometalúrgico en el cual se extraen metales valiosos de un mineral mediante la disolución de estos en un solvente adecuado, como un ácido o una base.

Durante este proceso, el mineral triturado se pone en contacto con el solvente, el cual penetra a través de los poros del mineral lo que permite que los metales se disuelvan y luego se separen de los residuos insolubles (Marsden, 2006).

En la etapa de lixiviación, las principales variables que influyen en el proceso son: el tamaño de partícula, que está relacionado con el área superficial en contacto con la solución; la concentración del agente lixivante, que mejora la eficiencia de la disolución; la temperatura, que incrementa la cinética de la reacción; el tiempo de lixiviación, que prolonga el periodo de contacto entre la solución y el mineral, favoreciendo una mayor extracción; la velocidad de agitación, que mejora la transferencia de masa sólido-líquido y aumenta la tasa de lixiviación; y la relación sólido-líquido, que afecta la concentración de metales disueltos en la solución, entre otros factores (Marsden, 2006).

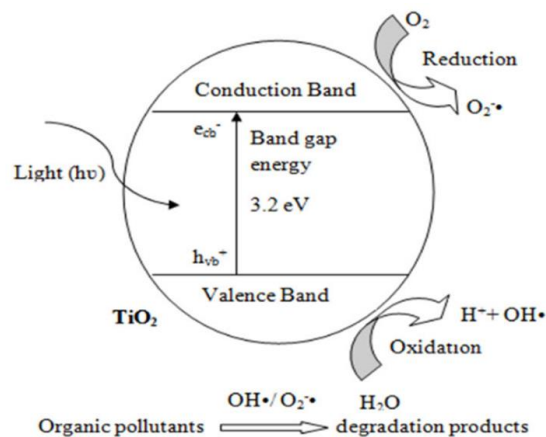
La hidrometalurgia del TiO<sub>2</sub> a partir de ilmenita se desglosa en dos variantes: en medios sulfatado y clorurado. En el primero, el agente lixivante utilizado para disolver la ilmenita es el ácido sulfúrico, lo que da como resultado una solución de sulfato de titanio, mientras que, en el segundo caso, se emplea ácido clorhídrico, generando una solución de cloruro de titanio (Jabit N, 2018). La lixiviación ácida se considera ventajosa principalmente porque permite el control preciso de la forma de las partículas, la distribución del tamaño y la cristalinidad del producto final mediante la manipulación de parámetros de reacción mencionados anteriormente. Esto es especialmente cierto para el proceso clorurado, debido a su excepcional capacidad para eliminar impurezas de manera eficiente produciendo rutilo de alta calidad, además es más sencillo recuperar iones metálicos de soluciones de ácido clorhídrico en comparación con soluciones de ácido sulfúrico (Farjana et al, 2018).

### 2.3 Fotocatálisis heterogénea

Este proceso avanzado de oxidación está definido como la aceleración de una fotorreacción mediante la presencia de un catalizador, el cual, al ser activado por la absorción de la luz, visible o UV, acelera el proceso e interacciona con la sustancia contaminante a través de un estado excitado (C\*) o bien mediante la aparición de pares de electrón-hueco (e<sup>-</sup> h<sup>+</sup>). Los electrones excitados son transferidos hacia la especie reducible, a medida que el catalizador acepta electrones de la especie oxidable que ocuparán los huecos (e<sup>-</sup> h<sup>+</sup>); de esta manera, el flujo neto de los electrones será nulo y el catalizador permanecerá inalterado (figura 2) y generará reacciones de óxido-reducción que provocan la degradación y la mineralización de la sustancia tratada (Blanco et al, 2001).

#### Figura 2.

*Proceso de fotocatálisis heterogénea.*



Los semiconductores de interés en fotocatálisis son sólidos (generalmente óxidos), en los cuales el solapamiento de los orbitales atómicos se extiende formando una red atómica

tridimensional, resultando una configuración de estados deslocalizados muy próximos entre sí que forman bandas de estados electrónicos permitidos. Entre las bandas hay intervalos de energía en los cuales no hay estados electrónicos “permitidos”. Cada uno de estos intervalos es una “banda de energía prohibida” o band gap. Para fines de la fotocatalisis y de la mayoría de las propiedades químicas y físicas de los sólidos, las bandas que limitan el gap de interés son la banda de valencia (BV) de menor energía, y la banda de conducción (BC) de mayor energía (Fujishima, 2000).

Algunos semiconductores que pueden ser usados como fotocatalizadores son: TiO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>, CdS, ZnO, ZnS, entre otros. De ellos el más utilizado para aplicaciones ambientales es el Dióxido de Titanio (TiO<sub>2</sub>), dado que es biológica y químicamente inerte, económico y resistente a la corrosión química y a la fotocorrosión. Además, oxida tanto los compuestos tóxicos iniciales como los intermediarios generados en las reacciones fotocatalíticas y no agota su fotoactividad tras una única utilización (Alberci, 1993; Ding, 2000).

## 2.4 Estado del arte

El dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) es un material ampliamente estudiado y utilizado en diversas aplicaciones tecnológicas debido a sus excelentes propiedades como semiconductores, su alta estabilidad química y su bajo costo. Entre sus usos más destacados se encuentran su aplicación en fotocatalisis, celdas solares, sensores y revestimientos autolimpiantes. Sin embargo, el TiO<sub>2</sub> presenta un limitante significativo para la absorción de luz visible, ya que posee un ancho de banda prohibida relativamente grande (~3.2 eV), lo que lo restringe principalmente a la absorción de luz en la región ultravioleta. (UV), que representa solo un porcentaje pequeño del espectro solar (Smith, 2018).

Con el fin de mejorar la eficiencia del TiO<sub>2</sub> en aplicaciones fotocatalíticas bajo luz visible, es necesario modificar su estructura o composición. Esto puede lograrse mediante diversos métodos, como el dopaje con metales de transición, en este sentido, el dopaje del TiO<sub>2</sub> con elementos como hierro (Fe) ha demostrado ser una estrategia efectiva para mejorar su respuesta a la luz visible, favoreciendo así su eficiencia en procesos fotocatalíticos. El dopaje del TiO<sub>2</sub> con hierro (TiO<sub>2</sub>-Fe) modifica la estructura electrónica del material, generando nuevos estados dentro de la banda prohibida. Esto permite la absorción de luz en la región visible y mejora la separación de cargas fotogeneradas, reduciendo la recombinación de pares electrón-hueco. Además, la presencia de iones de Fe puede actuar como centros de captura de electrones, promoviendo una mayor eficiencia en reacciones de oxidación-reducción (Liu X, 2012).

Una de las fuentes naturales más abundantes de TiO<sub>2</sub> es la ilmenita (FeTiO<sub>3</sub>), un mineral que contiene una mezcla de óxidos de hierro y titanio. En Colombia, se encuentran depósitos significativos de ilmenita en las llamadas arenas negras, las cuales constituyen una fuente potencial de TiO<sub>2</sub> y otros elementos valiosos. Un método económico y eficiente para la síntesis de TiO<sub>2</sub> dopado con Fe es la lixiviación ácida, un proceso que emplea ácidos, como el ácido clorhídrico (HCl), para disolver la ilmenita y extraer el TiO<sub>2</sub> junto con el Fe, aprovechando ambos elementos en un proceso en solitario. Este enfoque no solo permite obtener TiO<sub>2</sub> de manera rentable, sino que también introduce el dopaje de Fe de forma natural, optimizando las propiedades fotocatalíticas del material para su uso en diversas aplicaciones industriales y ambientales (Pérez et al, 2022).

Estudios previos demostraron que se puede obtener TiO<sub>2</sub> con pequeños porcentajes de hierro aumentando la pureza del sólido final, Mahmud y sus colegas, investigaron una estrategia distinta a procesos pirometalúrgicos para reducir el hierro presente en la ilmenita durante la síntesis de TiO<sub>2</sub>, la cual implicaba la incorporación de polvo de hierro metálico en la solución de ácido

clorhídrico durante el proceso de lixiviación. Los resultados de este estudio indicaron que, de hecho, el hierro metálico añadido cumplió la función de agente reductor de manera efectiva y apropiada, sin introducir impurezas adicionales en el sistema (Natarajan, 2021). En la lixiviación de ilmenita, variables como: temperatura, concentración de ácido, tamaño de partícula y velocidad de agitación son fundamentales para la obtención de TiO<sub>2</sub> con alto grado de pureza. Ketho Daba en 2022 estudió el efecto de la concentración del agente lixivante (HCl), determinando que cuando se trabaja con altas concentraciones de HCl (7,5 M) la eficiencia de lixivabilidad del Fe aumenta hasta un 64%. También encontró que al modificar las demás variables se podía aumentar la pureza del TiO<sub>2</sub>, alcanzando un porcentaje de 94,77% bajo las siguientes condiciones: concentración de HCl de 7,5 M, velocidad de agitación de 350 rpm y temperatura de 80°C. Por otra parte, cuando se modificó la temperatura a 90°C y la velocidad de agitación a 450 rpm se pudo recuperar TiO<sub>2</sub> con un porcentaje máximo de pureza igual a 95,42% (Ansari, 2015).

La investigación realizada por Mohammad Ghorbanpour en 2019 determinó que el TiO<sub>2</sub> con cierto porcentaje de hierro (Fe) como impureza puede mejorar la capacidad fotocatalítica; los resultados indicaron que el ancho de banda prohibida disminuye al aumentar el porcentaje de hierro (Fe) de 3,1 eV, como referencia para TiO<sub>2</sub> puro, a 3.0, 2.92 y 2.82 eV para 0.5, 1 y 3 % de Fe en las respectivas muestras (Ghorbanpour, 2020). Este fenómeno se debe a la formación de estados electrónicos adicionales a partir de electrones 3d de  $Fe^{+3}$  lo que ocasiona una interacción entre los electrones de banda de valencia y los electrones d reduciendo el ancho de banda. Por otra parte, la degradación fotocatalítica de naranja de metilo evidenció que las muestras dopadas con Fe tienen una mayor actividad fotocatalítica en comparación con el TiO<sub>2</sub> puro; la degradación máxima fue de 69.92 % en un periodo de 2 horas para la muestra con un porcentaje de 0.5% de Fe, esto se debe a que los iones  $Fe^{+3}$  podrían servir como atrapadores de electrones. Por tanto, en presencia de

pequeñas cantidades de  $Fe^{+3}$ , se mejoró la separación electrón/hueco y, en consecuencia, la actividad fotocatalítica. Sin embargo, cuando se maneja una muestra con una gran cantidad de  $Fe^{+3}$  dopante, la distancia de atrapamiento disminuye drásticamente y los iones  $Fe^{+3}$  se convierte en centros de recombinación (Joshi, 2001).

### **3. Metodología**

#### **3.1 Concentración del mineral de ilmenita**

Para la concentración del mineral de ilmenita se replicaron los resultados obtenidos por el ingeniero Juan Esteban Arrieta en su proyecto de grado titulado “PURIFICACIÓN DE ILMENITA CONTENIDA EN ARENAS NEGRAS COLOMBIANAS PARA SU POTENCIAL APLICACIÓN EN PROCESOS FOTOCATALÍTICOS”. El procedimiento utilizado incluyó concentración gravimétrica de las arenas negras, seguida de concentración magnética en seco y finalmente una etapa de molienda.

#### **3.2 Lixiviación de la ilmenita**

El concentrado de ilmenita obtenido en el anterior proceso fue sometido una etapa de lixiviación ácida mediante ácido clorhídrico, este proceso tuvo como variables operativas: concentración de ácido, con valor de 2.5, 5 y 7.5 M; cantidad de agente reductor agregado de 0,

0.5, 1.5 y 2.5 g. Por otra parte, mediante ensayos preliminares se determinó que la eficiencia de la lixiviación sería mayor con condiciones de: temperatura igual a 90 °C, fracción granulométrica de 100% -200# (74  $\mu\text{m}$ ), relación sólido-líquido de 10 %, velocidad de agitación de 450 rpm y tiempo de lixiviación de 8 horas. Para el desarrollo de esta etapa se preparó una solución de ácido clorhídrico con un volumen de 200 mL, el agente reductor se adicionó a la solución 30 minutos después de iniciada la lixiviación con el fin de optimizar el proceso. Para determinar la disolución de hierro y titanio durante la lixiviación se tomaron alícuotas de 5 mL cada 2 horas para ser analizadas mediante la técnica de espectroscopia de absorción atómica (AAS), el equipo utilizado fue el espectrofotómetro de absorción atómica Agilen 240 AAS. Posteriormente se filtraron las diferentes soluciones de lixiviación para separar el sólido final (TiO<sub>2</sub>-Fe) del licor rico en Fe. Finalmente, los sólidos se secaron en estufa a 70°C durante 12 horas y se calcinaron a 500°C con una velocidad de calentamiento de 5°C/min y un tiempo de sostenimiento de 4 horas, para así obtener TiO<sub>2</sub> con diferentes proporciones de hierro (TiO<sub>2</sub>-Fe).

### **3.3 Caracterización TiO<sub>2</sub>-Fe**

#### ***3.3.1 Difracción de rayos x***

Las fases cristalinas presentes en los sólidos obtenidos fueron identificadas mediante el estudio de patrones de difracción de rayos x (XRD), los difracto gramas fueron obtenidos en un difractómetro de polvo marca Bruker modelo D8 ADVANCE con geometría DaVinci con configuración Bragg- Brentano operado a 40 kV y 40 mA usando radiación CuK $\alpha$ 1 en un rango de

$2\theta$  entre 2 y 70°. Las proporciones de las diferentes fases se estimaron mediante refinamiento por el método Rietveld empleando el software Maud versión 2.5.

### ***3.3.2 Microscopia electrónica de barrido***

La técnica de microscopia electrónica de barrido (SEM) se utilizó para evaluar la morfología del TiO<sub>2</sub>-Fe. Las micrografías fueron tomadas a aumentos de 500X, 5000X y 30000X mediante un microscopio electrónico de barrido de alta resolución FEI modelo Quanta 200.

### ***3.3.3 Espectroscopia de energía dispersa***

Para determinar la composición elemental de las muestras obtenidas se realizó un análisis EDS mediante un microscopio electrónico de barrido (SEM) equipado con detectores EDS para análisis composicional y mapeo.

### ***3.3.4 Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis***

Esta técnica se utilizó para obtener los espectros de reflectancia difusa de las muestras de TiO<sub>2</sub>-Fe, posteriormente se realizó el cálculo de la energía de banda prohibida  $E_g$  mediante el método Kubelka- Munk y la gráfica de Tauc. Para llevar a cabo estos análisis se utilizó un espectrofotómetro SHIMADZU UV- 2401 PC.

### 3.4 Evaluación fotocatalítica de los materiales sintetizados (TiO<sub>2</sub>-Fe)

Para evaluar la actividad fotocatalítica de las diferentes muestras de TiO<sub>2</sub>-Fe sintetizadas, se llevaron a cabo pruebas de oxidación fotocatalítica de naranja de metilo. Las partículas del semiconductor se dispersaron en 50 mL de una solución con concentración de 5 ppm de naranja de metilo (NM), empleando una concentración de 1 g/L del fotocatalizador en polvo, posteriormente se agregó peróxido de hidrógeno a la solución en concentración de 3,6 % con el fin de favorecer la degradación fotocatalítica mediante la producción de radicales hidroxilos ( $\bullet\text{OH}$ ) y perhidroxilo ( $\text{HO}_2\bullet$ ) por reacción entre el  $\text{H}_2\text{O}_2$  y los iones  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ , respectivamente (proceso Fenton). Por otra parte, se agregó ácido nítrico para modificar el pH de la solución a un valor de 2.5 y mejorar la eficiencia del proceso. El tiempo de exposición de la solución con el catalizador fue de 90 minutos, como fuente de iluminación se utilizaron dos tipos de lámparas comerciales: un bombillo led de 100 W (luz visible) y una lámpara UV LED black light de 50 W (luz UV). Previamente a la exposición a la luz, la suspensión se mantuvo bajo agitación y en oscuridad durante un tiempo de 30 minutos, con el propósito de promover la adsorción del naranja de metilo en la superficie del catalizador (TiO<sub>2</sub>-Fe). Durante esta etapa se estudiaron variables como: Temperatura de calcinación del catalizador (TiO<sub>2</sub>-Fe), Tipo de luz irradiada (UV o visible) y pH de la solución. La eficiencia de las pruebas fotocatalíticas se determinó haciendo seguimiento, con el tiempo, a la concentración del colorante en la solución por medio de toma de alícuotas, las cuales fueron filtradas previamente para remover el sólido presente en solución. Finalmente se determinó la absorbancia de la solución a una longitud de onda de 464 nm mediante un espectrofotómetro Uv-vis de la marca Thermo Scientific modelo Genesys 10s Uv-vis.

#### 4. Resultados y Discusión

En primer lugar, en la tabla 1 se especifica la nomenclatura usada para denotar los sólidos obtenidos de los ensayos de lixiviación llevados a cabo bajo diferentes condiciones, esto para facilitar la discusión de los resultados a lo largo del presente documento.

**Tabla 1.**

*Nomenclatura de muestras TiO<sub>2</sub>-Fe obtenidas del proceso de lixiviación.*

<b>Nombre de la muestra</b>	<b>Concentración de ácido clorhídrico (M)</b>	<b>Cantidad de Agente Reductor (g)</b>
M-1	2.5	0
M-2	2.5	0.5
M-3	2.5	1.5
M-4	2.5	2.5
M-5	5.0	0
M-6	5.0	0.5
M-7	5.0	1.5
M-8	5.0	2.5
M-9	7.5	0
M-10	7.5	0.5
M-11	7.5	1.5
M-12	7.5	2.5

##### 4.1 Lixiviación de Ilmenita

En la figura 3 se comparan las curvas cinéticas de disolución de hierro y titanio de la ilmenita para las diferentes condiciones de concentración del agente lixivante (HCl) y de adición del agente reductor (Fe). Es evidente que la mayoría de las curvas no presentan un comportamiento

monótono, lo cual se explica por los procesos de hidrólisis y precipitación de los iones  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Ti}^{+4}$ . El paulatino aumento de la concentración de ion férrico en la solución (proveniente de la hematita) ocasiona su saturación y precipitación, probablemente como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  amorfo (G.N.T. Jayalath et al., 2024). Por otro lado, el ion titanio (IV) se hidroliza y precipita como dióxido de titanio hidratado  $\text{TiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$  (T. H. Nguyen and M. S. Lee, 2019). No obstante, se pueden identificar diferencias importantes entre las curvas; es así que, en general al aumentar la concentración de ácido, se incrementa la disolución del hierro, no sólo por la mayor reactividad de la solución sino también porque una mayor acidez en el medio aumenta la estabilidad de los iones de hierro en solución (M.H.H. Mahmoud et al., 2004). Por otro lado, para las menores concentraciones de HCl (2.5 y 5.0 M), se observa un efecto positivo en la disolución de hierro al aumentar la cantidad de agente reductor, pasándose de 32% a 68% de Fe disuelto, luego de 8 horas de lixiviación, al aumentar la cantidad de polvo de hierro de 0 a 2.5 g y para una concentración 5 M de ácido. Este comportamiento pone de manifiesto el papel del polvo de hierro como ayudante de la lixiviación de la ilmenita, al acelerar la disolución de la hematita, que está íntimamente asociada a la ilmenita (como un intercrecimiento). Adicionalmente el hierro reduce los iones férricos disueltos evitando, o disminuyendo, su hidrólisis y precipitación (T. H. Nguyen and M. S. Lee, 2019). Para el caso de la mayor concentración de ácido (7.5 M), se alcanza la máxima disolución de hierro (91.28%) para el ensayo sin adición de hierro, lo cual podría deberse al hecho de que la reacción de oxidación del  $\text{Fe}^0$  a  $\text{Fe}^{2+}$  (ver reacción 4) involucra el consumo de ácido de la solución, disminuyendo la disponibilidad del mismo para la disolución de la ilmenita (T. H. Nguyen and M. S. Lee, 2019). Para algunos ensayos se observa que a partir de las 6 horas se acelera la disolución del hierro, este comportamiento ya ha sido reportado en trabajos previos (T. H. Nguyen and M. S. Lee, 2019), y se explica por la hidrólisis de los iones titanio, reacción que genera una gran cantidad de iones  $\text{H}^+$ ,

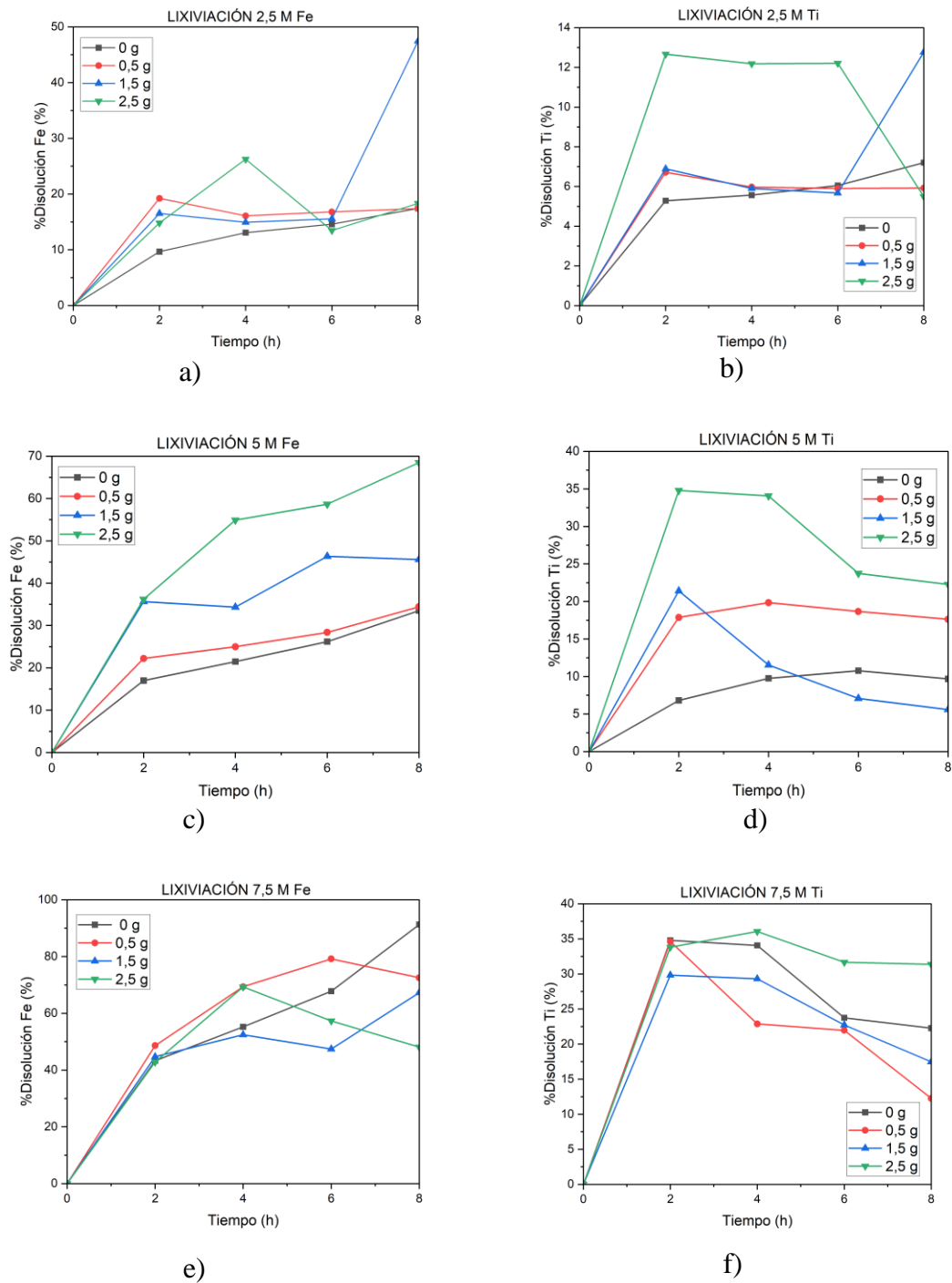
aumentando así la fuerza iónica de la solución y la reactividad de la solución de HCl, lo que se traduce en la aceleración de la disolución del hierro.

Por otro lado, para todas las condiciones estudiadas, se observa que la disolución del titanio es bastante menor a la del hierro, lo cual no se relaciona con una mayor selectividad de la disolución del hierro desde la ilmenita, sino con el hecho de que la solubilidad de los iones de titanio es baja en la solución y estos comienzan a precipitar, formando  $\text{TiO}_2$  mediante hidrólisis cuando la concentración de iones de titanio alcanza el punto crítico de sobresaturación (Q. Zhu et al., 2014). Esta etapa de hidrólisis de los iones Ti disueltos ocurre simultáneamente con el proceso de lixiviación de la ilmenita (L. Jia et al., 2014). Para casi todas las pruebas se alcanza la mayor concentración de titanio en solución entre las 2 y 4 horas de lixiviación, luego de tales tiempos hay una disminución paulatina del titanio en solución por efecto de su precipitación como  $\text{TiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$  (T. H. Nguyen and M. S. Lee, 2019). También se observa que para la menor concentración de ácido (2.5 M) se alcanza un valor máximo de ion titanio en solución a penas cercano al 14%, mientras que para las mayores concentraciones de HCl (5.0 y 7.5 M), dicho valor estuvo alrededor del 35%; es decir que la disolución del Ti de la ilmenita aumenta con la concentración de HCl, debido a que se acelera la ruptura de los enlaces químicos (G.N.T. Jayalath et al., 2024). Por otro lado, y de manera semejante a lo observado para la disolución del hierro, el efecto positivo de la adición de polvo de hierro pierde importancia al aumentar la concentración de ácido en la solución, pues para las menores concentraciones de HCl, la mayor concentración de titanio se alcanza en los ensayos con mayor adición de hierro, mientras que para la concentración de 7.5 M de HCl, la máxima disolución del titanio fue semejante con o sin adición de hierro.

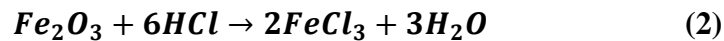
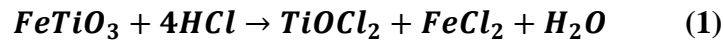
**Figura 3.**

Curvas cinéticas de lixiviación de ilmenita. % de Fe y Ti disueltos a concentraciones de HCl de:

a) y b) 2.5 M, c) y d) 5.0 M, e) y f) 7.5 M y distintas cantidades de agente reductor



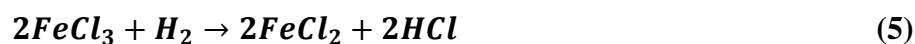
Las principales reacciones involucradas en el proceso de lixiviación del mineral de ilmenita en una solución de ácido clorhídrico son (M.H.H. Mahmoud et al., 2004):



Donde el Fe y el Ti de la ilmenita se convierte en cloruro ferroso y oxiclорuro de titanio; así mismo, el Fe que venía asociado a la impureza de hematita pasa directamente a cloruro férrico, el cual no es estable en la solución de ácido clorhídrico. Ahora bien, la cantidad total de Ti en solución empieza a disminuir después de alcanzar un máximo por efecto de su hidrólisis, según la siguiente reacción, la cual involucra la liberación de HCl (M.H.H. Mahmoud et al., 2004):

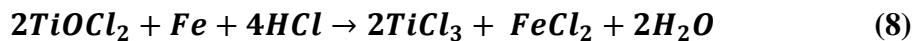
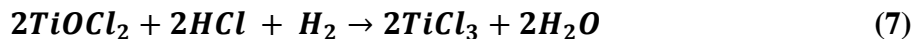


Al agregar polvo de hierro como agente reductor ocurren varios procesos simultáneos, en el primero el Fe en polvo agregado reacciona con los iones H<sup>+</sup> provenientes de la disociación del ácido clorhídrico para producir H<sub>2</sub> gaseoso, el cual reacciona con los iones férricos para producir iones ferrosos, también se da el caso en el que el Fe en polvo reduce directamente al ion férrico a ion ferroso, tal como lo indican las siguientes reacciones (M.H.H. Mahmoud et al., 2004):

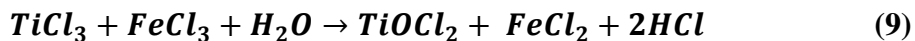


En la tabla 2 se comparan las fotografías de las soluciones finales obtenidas de los diferentes ensayos de lixiviación, evidenciándose marcadas diferencias en su color, es así que todas las soluciones de las pruebas realizadas a la menor concentración de HCl (2.5 M) presentan una tonalidad clara, haciéndose más amarilla al disminuir la cantidad de polvo de hierro agregado, esto demuestra la disolución de la hematita del mineral, la cual aporta ion férrico a la solución. La

reducción de los iones Fe<sup>3+</sup> a Fe<sup>2+</sup>, por la adición del agente reductor, hace que la solución pierda su coloración amarilla. Las soluciones obtenidas con una concentración 5.0 M de HCl presentan dos coloraciones, amarillo oscuro para los ensayos con adiciones de Fe de 0, 0.5 y 1.5 g, siendo más oscuro el color para la prueba en la que no se agregó agente reductor, nuevamente esta coloración se relaciona con la presencia de ion férrico en la solución y, en este caso, en una concentración mucho mayor que en las soluciones con concentración de HCl de 2.5 M. Por su parte la solución del ensayo realizado con adición de 2.5 g de Fe presentó una coloración violeta oscuro lo cual es indicador de la presencia tanto de ion Fe<sup>2+</sup> como de Ti<sup>3+</sup>; de acuerdo con Mahmoud et al., 2004, la reducción de todo el Fe<sup>3+</sup> presente en la solución a iones Fe<sup>2+</sup> se completa cuando el color de la solución cambia de amarillo rojizo a violeta. Es decir que la aparición del color violeta característico del Ti<sup>3+</sup> indica la reducción del Ti<sup>4+</sup> por reacción con el hidrógeno y/o el polvo de Fe, de acuerdo con las siguientes reacciones (M.H.H. Mahmoud et al., 2004):



El Ti<sup>3+</sup> formado ayuda a mantener las condiciones reductoras en la solución. Es decir, el Ti<sup>3+</sup> formado reducirá cualquier Fe<sup>3+</sup> que se disuelva adicionalmente al estado Fe<sup>2+</sup>, por lo que el Ti<sup>3+</sup> regresa al estado de oxidación de Ti<sup>4+</sup>, de acuerdo con la siguiente reacción (M.H.H. Mahmoud et al., 2004):

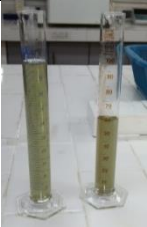
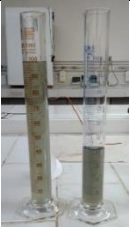
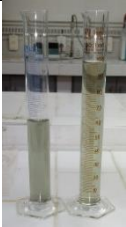


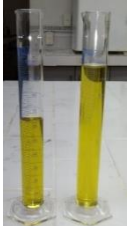




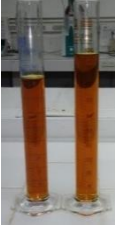



Finalmente, las soluciones de los ensayos realizados con la mayor concentración de ácido (7.5 M), evidencian aún más lo explicado para la concentración 5.0 M, es decir al aumentar la concentración de agente reductor de 0.5 g a 1.5 g la coloración vira de amarillo-rojizo a violeta oscuro, indicando la reducción de todo el ion férrico y la reducción de iones Ti<sup>4+</sup> a Ti<sup>3+</sup>.

En la tabla 3 se comparan los sólidos finales de los ensayos de lixiviación, las variaciones de coloración evidencian diferentes avances de las reacciones de lixiviación, no obstante, las muestras se pueden dividir en dos grupos: oscuras y claras. Las oscuras se relacionan con un alto contenido de ilmenita sin reaccionar, mientras que las claras indican alto contenido de TiO<sub>2</sub>. En tal sentido, es evidente que la cinética de lixiviación de la ilmenita es baja para todos los ensayos realizados con baja concentración de HCl (2.5 M), mientras que el proceso se acelera al aumentar la concentración de ácido a 5.0 M y con adición de por lo menos 1.5 g de Fe. Así mismo, el aumento de la concentración de HCl hasta 7.5 M hace menos importante la adición del agente reductor, obteniéndose un sólido claro incluso en el ensayo llevado a cabo en ausencia de agente reductor.

**Tabla 2.**













*Registro fotográfico de las soluciones finales del proceso de lixiviación de la ilmenita para diferentes concentraciones de ácido y cantidades de agente reductor.*

Concentración de la solución de HCl	Cantidad de agente reductor (Fe) adicionado			
	0 g	0.5 g	1.5 g	2.5 g
2.5 M	 M1	 M2	 M3	 M4
5.0 M	 M5	 M6	 M7	 M8

Concentración de la solución de HCl	Cantidad de agente reductor (Fe) adicionado			
	0 g	0.5 g	1.5 g	2.5 g
7.5 M	 M9	 M10	 M11	 M12

**Tabla 3.**

*Registro fotográfico de los sólidos finales del proceso de lixiviación de la ilmenita para diferentes concentraciones de ácido y cantidades de agente reductor.*

Concentración de la solución de HCl	Cantidad de agente reductor (Fe) adicionado			
	0 g	0.5 g	1.5 g	2.5 g
2.5 M	 M1	 M2	 M3	 M4
5.0 M	 M5	 M6	 M7	 M8
7.5 M	 M9	 M10	 M11	 M12

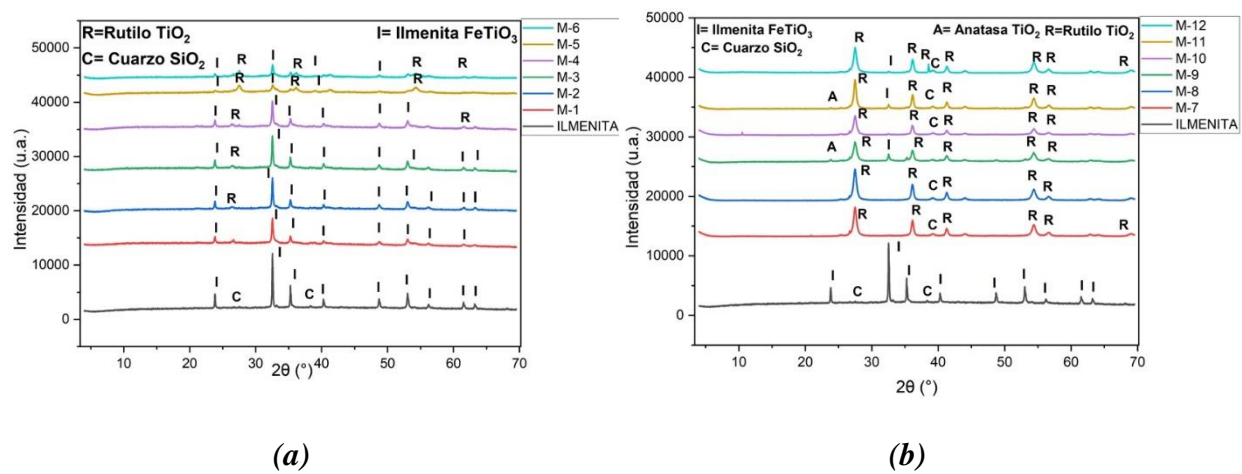
En la figura 4 se comparan los patrones de difracción de rayos x de los productos sólidos de lixiviación, mientras que en la tabla 4 se presentan los resultados del análisis DRX cuantitativo de las muestras claras. Los difractogramas corroboran lo descrito de las coloraciones de las

muestras, las oscuras contienen principalmente ilmenita, pero también rutilo en todos los casos; por el contrario, las muestras claras están compuestas principalmente de rutilo y contienen ilmenita residual en diferentes proporciones, siendo la muestra M9 la de mayor contenido de ilmenita (12.21%), mientras que no se detectó ilmenita en las muestras M7 y M8, en las cuales se obtuvo el máximo contenido de rutilo (alrededor del 98%).

**Figura 4.**

*Patrones de difracción de rayos x de los sólidos obtenidos de los ensayos de lixiviación: a)*

*Muestras oscuras, b) Muestras claras.*



**Tabla 4.**

*Análisis DRX cuantitativo de los sólidos claros obtenidos de los ensayos de lixiviación.*

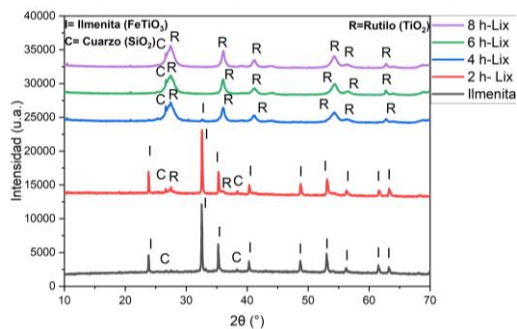
Fases cristalinas	Ilmenita	M-7	M-8	M-9	M-10	M-11	M-12
Ilmenita	90,57%	-	-	12,21%	1,15%	6,10%	2,42%
Hematita	6,59%	-	-	-	-	-	-
Ortoclasa	2,84%	-	-	-	-	-	-
Rutilo	-	97,67%	98,13%	86,14%	95,11%	92,38%	95,58%
Cuarzo	-	1,29%	0,94%	<1,00%	1,77%	0,76%	1,04%
Anatasa	-	1,04%	0,93%	<1,00%	1,57%	0,76%	<1,00%

Fases cristalinas	Ilmenita	M-7	M-8	M-9	M-10	M-11	M-12
Magnesio-ferri fluoro-hornblenda	-	-	-	-	-	<1,00%	<1,00%
Niobio	-	-	-	-	-	-	-

Adicionalmente, se analizaron por DRX los productos sólidos obtenidos durante el proceso de lixiviación de ilmenita bajo las condiciones de la muestra 11 y a diferentes tiempos de lixiviación. Los resultados presentados en la figura 5 indican que la disolución de la ilmenita es completa al cabo de 6 horas de lixiviación, pues en tal muestra ya no se detecta ilmenita residual.

### Figura 5.

*Análisis DRX de los sólidos obtenidos del proceso de lixiviación de ilmenita bajo las condiciones de la muestra 11 (7.5 M de HCl y 1.5 g de Fe) y diferentes tiempos de lixiviación: a) Patrones de difracción, b) Análisis DRX cuantitativo.*



(a)

Fases cristalinas	Ilmenita	Tiempo de lixiviación de M11			
		2 h	4 h	6 h	8 h
Ilmenita	90,57%	77,72%	5,07%	-	-
Hematita	6,59%	-	-	-	-
Ortoclasa	2,84%	-	-	-	-
Rutilo	-	20,07%	88,83%	94,26%	95,17%
Cuarzo	-	2,21%	4,08%	4,30%	3,11%
Cordierita	-	-	2,02%	1,44%	1,72%

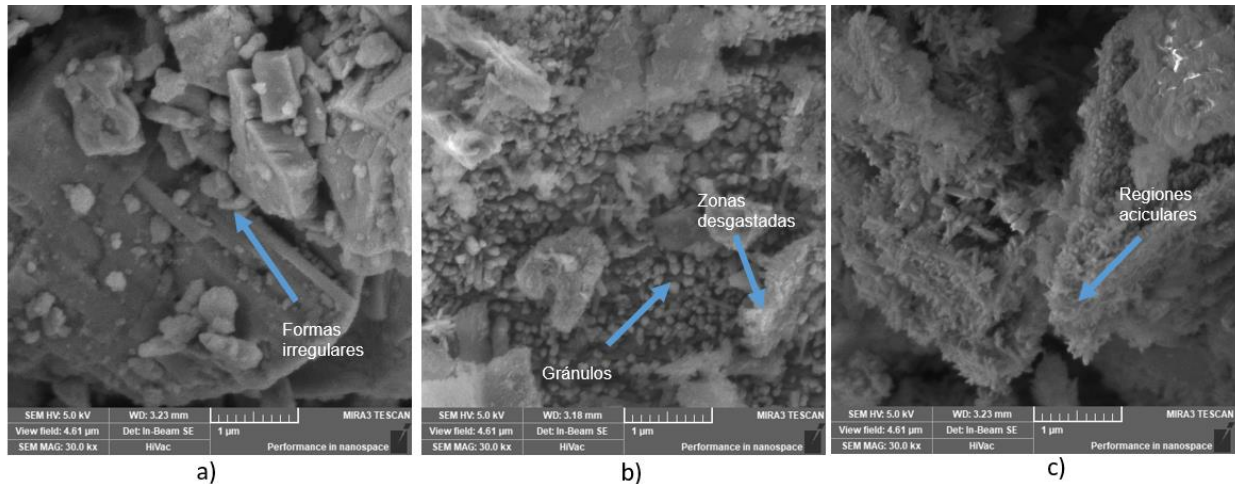
(b)

En la figura 6 se comparan las micrográficas SEM de la ilmenita y de una muestra oscura (M6) y una clara (M11); los cambios morfológicos son evidentes, las partículas de ilmenita son irregulares y densas, mientras que en la muestra M6 se observan aglomerados de partículas de

rutilo depositados sobre la superficie de las partículas de ilmenita, finalmente, en la muestra M11 se observan depósitos de partículas muy finas (nanométricas) de rutilo.

### Figura 6.

Micrografías SEM de: a) ilmenita, b) muestra oscura (M6) y c) muestra clara (M11).



Los análisis EDS presentados en el apéndice 1 indican que los contenidos iniciales de Fe y Ti en la ilmenita son aproximadamente 39.4% y 17.4% respectivamente; mientras que los contenidos en la muestra oscura M6 son 27.14% de Fe y 28.34% de Ti, lo que evidencia el poco avance de la disolución de la ilmenita en dicho ensayo; por su parte los contenidos en la muestra clara M11 son 2.73% de Fe y 43.68% de Ti, pudiéndose concluir que las muestras claras corresponden a  $\text{TiO}_2$  dopado con hierro ( $\text{TiO}_2\text{-Fe}$ ), el cual se espera que sea fotoactivo bajo luz visible.

#### 4.2 Capacidad fotocatalítica de los polvos TiO<sub>2</sub>-Fe sintetizados

La síntesis de TiO<sub>2</sub>-Fe es de interés para procesos fotocatalíticos dado que el dopaje con hierro de la titania permite un mayor aprovechamiento del espectro electromagnético, debido a la limitación que posee el TiO<sub>2</sub> prístino para absorber luz visible (Madadi et al., 2019). Para complementar la caracterización de los materiales claros de TiO<sub>2</sub>-Fe sintetizados, se estimaron los valores de ancho de banda prohibida mediante el método de Kubelka Munk; los gráficos de Tauc obtenidos se presentan en el apéndice 2, mientras que los valores del band gap (E<sub>g</sub>) se muestran en la tabla 5. El valor de E<sub>g</sub> calculado para la ilmenita fue de 3.07 eV, valor que se encuentra dentro de los reportados en la literatura, 2.8 a 3.2 eV (Hu, Ouyang, & Ye, 2012). Por su parte, todos los materiales claros TiO<sub>2</sub>-Fe, sintetizados a partir de la ilmenita, presentan un valor de E<sub>g</sub> menor a 3.0 eV, por lo que se esperaría que con ellos se mejore la capacidad de absorción de luz visible con respecto a la ilmenita original.

#### Tabla 5.

*Valores de ancho de banda prohibida (E<sub>g</sub>) estimados para los materiales claros de TiO<sub>2</sub>-Fe sintetizados.*

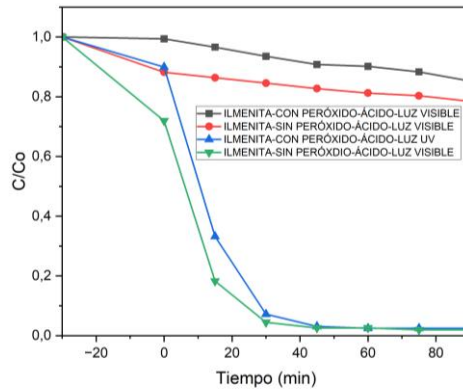
<b>Muestra</b>	<b>E<sub>g</sub> (eV)</b>
Ilmenita	3.07
M-7	2.95
M-8	2.98
M-9	2.96
M-10	2.91
M-11	2.92
M-12	2.91

#### ***4.2.1 Capacidad fotocatalítica de la ilmenita***

En la figura 7 se comparan los resultados de las pruebas de degradación fotocatalítica de naranja de metilo en medio ácido (pH = 2.5) con la ilmenita original, con y sin adición de peróxido de hidrógeno y con irradiación de luz UV y visible. Los resultados demuestran la baja capacidad de la ilmenita para fotooxidar el colorante al irradiar con luz visible, alcanzándose tan sólo una degradación del 20% al cabo de 90 minutos de reacción; la adición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no mejoró tal resultado, sino que por el contrario lo disminuyó a un 13%. Por su parte, al irradiar el semiconductor con luz UV se observa una buena respuesta, alcanzándose una degradación del colorante superior al 95% al cabo de 50 minutos, en ausencia y en presencia de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Estos resultados se explican teniendo en cuenta que la ilmenita tiene una banda prohibida suficientemente grande (3.07 eV) como para que los fotones de la luz visible no tengan suficiente energía para excitar electrones de la banda de valencia a la banda de conducción de manera efectiva. Sin embargo, los fotones de luz UV, que tienen más energía, son capaces de superar esta banda prohibida, lo que excita los electrones y genera pares electrón-hueco (portadores de carga) (García Muñoz, 2017).

**Figura 7.**

*Degradación fotocatalítica de naranja de metilo (5 ppm, pH =2.5) con ilmenita, bajo luz visible y UV, y en ausencia y presencia de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Curvas C/Co vs tiempo.*

**4.2.2 Capacidad fotocatalítica bajo luz visible de las muestras sintetizadas**

Una vez comprobada la baja actividad fotocatalítica de la ilmenita bajo luz visible, se procedió a evaluar la fotoactividad de los materiales sintetizados a partir de la lixiviación de la ilmenita, previamente calcinados a  $500^\circ\text{C}$  con el fin de eliminar residuos orgánicos. Los resultados se presentan en la figura 8, evidenciándose dos respuestas diferentes, una para los sólidos oscuros (M-1 a M-6) y otra para las muestras claras (M-7 a M-12). El comportamiento de las muestras oscuras fue sólo ligeramente superior al de la ilmenita, alcanzándose un máximo de 32% de degradación del colorante para M5. Llama la atención que las curvas para los ensayos con M1, ilmenita y fotólisis (iluminación de la solución sin presencia de catalizador alguno) se sobreponen, lo que permite inferir que realmente la respuesta fotocatalítica de la ilmenita bajo las condiciones de estudio (luz visible) es nula. Por su parte, las muestras claras tuvieron la capacidad de fotodegradar entre el 80% y el 98% del colorante, observándose una mayor velocidad de la

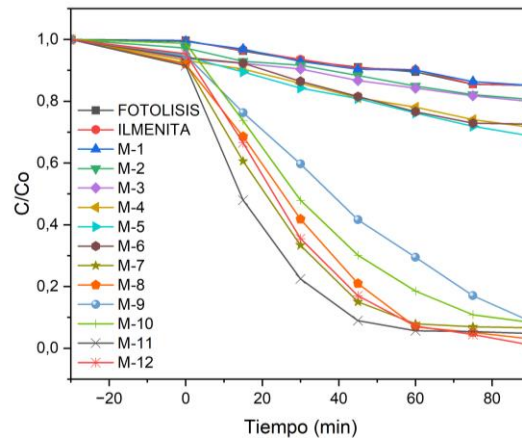
reacción para la muestra M11 (los cambios en la coloración de la solución con el tiempo pueden apreciarse en el apéndice 3). Estos resultados indican que el proceso de síntesis de TiO<sub>2</sub> dopado con hierro (TiO<sub>2</sub>-Fe) fue exitoso, obteniéndose un semiconductor con ancho de banda prohibida reducido con respecto al material de partida (ilmenita), tal como lo demostraron los valores de E<sub>g</sub> estimados previamente (Tabla 5), permitiéndoles así una mayor absorción de luz visible.

De acuerdo con los análisis DRX cuantitativos (ver tabla 4), las muestras M-7, M-8, M-10, M-11 y M-12 están compuestas en más del 90% de la fase rutilo, con pequeñas trazas de anatasa (<1%), y aunque la anatasa tiene tasas de transferencia de portadores foto inducidos muy rápidas, su amplio band gap (~3.2 eV) limita su eficacia con luz visible. En cambio, el rutilo (fase principal en las muestras claras) es más estable y tiene un band gap más estrecho (~3.0 eV), lo que le permite responder mejor a la luz visible (>410 nm) al facilitar la transferencia de electrones a la banda de conducción (Li et al., 2015). Por otro lado, entre las muestras claras, la M-9 es la que posee un menor contenido de fase rutilo (86.14%), así como un mayor contenido de ilmenita (12.21%), lo cual explica que presente la cinética de degradación más lenta entre las muestras claras.

Debido a que la muestra M-11 fue la que presentó una cinética de fotodegradación más rápida, fue escogida para el análisis de algunas variables del proceso fotocatalítico, tal como adición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, pH, temperatura de calcinación y tiempo de lixiviación.

**Figura 8.**

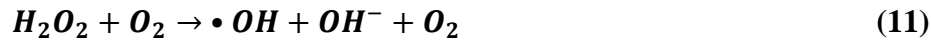
*Degradación fotocatalítica de naranja de metilo (5 ppm y pH =2.5) con las muestras sintetizadas, bajo luz visible y en presencia de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Curvas C/Co vs tiempo.*



#### **4.2.3 Efecto de la adición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en la capacidad fotocatalítica de la muestra M11**

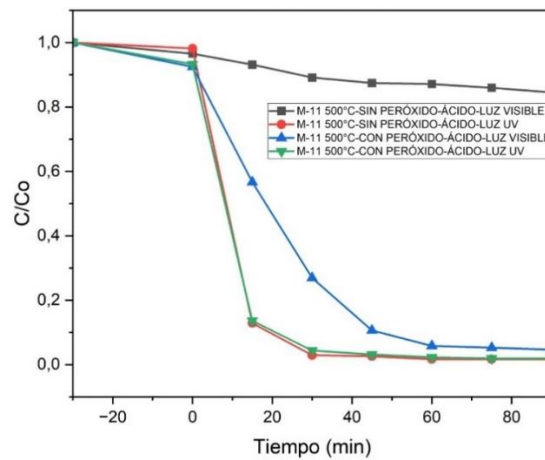
La figura 9 sintetiza el efecto de la adición de peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) en la fotodegradación del colorante naranja de metilo, irradiando la muestra M11 tanto con luz visible como UV. Los resultados indican claramente que el material TiO<sub>2</sub>-Fe sintetizado es altamente fotoactivo bajo luz UV, no requiriendo la adición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para el impulso de las reacciones, degradando cerca del 85% del colorante al cabo de 15 minutos de reacción y 95% luego de 90 minutos. Caso diferente ocurre con la irradiación visible, pues la respuesta del material es lenta en ausencia de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, fotodegradándose tan sólo un 12% del colorante al cabo de los 90 minutos. Sin embargo, la adición de peróxido de hidrógeno aceleró la reacción degradándose finalmente un 92% del colorante naranja de metilo (NM). El peróxido de hidrógeno cumple un doble papel durante el proceso fotocatalítico, por un lado, acepta un electrón de la banda de conducción, promoviendo así la separación de carga y, por otro, forma radicales hidroxilo (•OH), altamente

oxidantes (Ajmal et al., 2014, p. 9). Las reacciones químicas que representan este proceso son las siguientes:



### Figura 9.

*Degradación fotocatalítica de naranja de metilo (5 ppm y pH =2.5) con la muestra M-11, bajo luz visible y UV y en presencia y ausencia de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Curvas C/Co vs tiempo.*



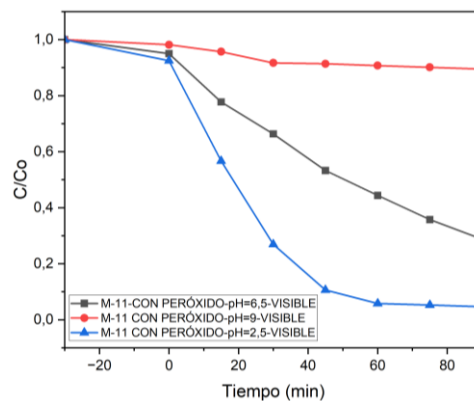
#### 4.2.4 Efecto del pH en la capacidad fotocatalítica de la muestra M11

Los resultados presentados en la figura 10 indican claramente que el pH de la solución de NM afecta drásticamente la respuesta fotocatalítica del semiconductor de estudio, acelerándose la reacción de fotooxidación del NM al disminuir el pH de la solución, obteniéndose porcentajes de degradación del colorante de 10.51%, 71.23% y 95.37% a valores de pH de 9.0, 6.5 y 2.5, respectivamente. El pH es un parámetro clave en la fotocatalisis heterogénea, ya que afecta la carga superficial de las partículas del catalizador. Por encima del punto de carga cero (PZC), el

catalizador se carga negativamente, mientras que a pH más bajo se carga positivamente, lo que afecta la capacidad de adsorción de los sustratos debido a interacciones electrostáticas (Garg & Chandra, 2023, p. 23); por ende, en un pH ácido, el TiO<sub>2</sub> dopado con Fe se carga positiva mente debido a que el pH está por debajo de su punto de carga cero (PZC) el cual es de 7.5 (Fernández-Nieves et al., 2008). Esta carga positiva favorece la adsorción de aniones, como es el caso de colorante naranja de metilo, en la superficie del catalizador, lo que puede mejorar la eficiencia de la fotocatalisis al aumentar la disponibilidad de reactivos para la reacción fotocatalítica. Las interacciones electrostáticas favorables facilitan la degradación del colorante naranja de metilo y, por otro lado, el peróxido de hidrógeno muestra una mayor estabilidad y capacidad para generar radicales hidroxilos durante la fotocatalisis con TiO<sub>2</sub> a pH bajo (Regraguy et al., 2022).

### Figura 10.

*Degradación fotocatalítica de naranja de metilo (5 ppm) a diferentes valores de pH con la muestra M-11, bajo luz visible y en presencia de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Curvas C/Co vs tiempo.*

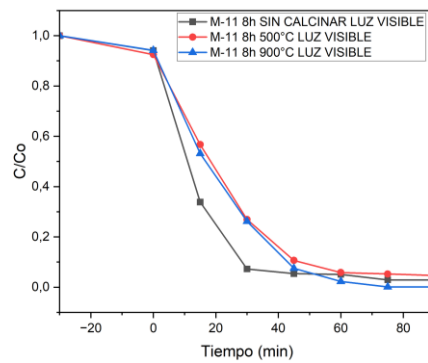


#### ***4.2.5 Efecto de la temperatura de calcinación en la capacidad fotocatalítica de la muestra M11***

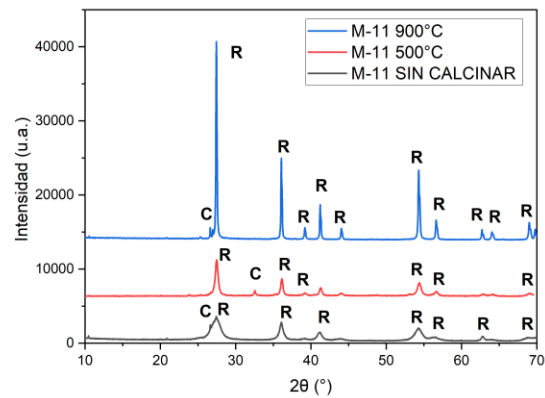
Con este estudio se pretendió determinar la necesidad de tratar térmicamente el material TiO<sub>2</sub>-Fe sintetizado mediante la lixiviación de la ilmenita, para ello se evaluó fotocatalíticamente la muestra M-11 bajo tres condiciones, sin calcinar, calcinada a 500°C y a 900°C. Los resultados comparados en la figura 11 indican que, al aumentar la temperatura de calcinación de 500 a 900°C, la respuesta fotocatalítica del semiconductor se aumenta de tal forma que se alcanza prácticamente un 100% de degradación del colorante a los 90 minutos de reacción. Por otro lado, a los tiempos iniciales, la cinética de reacción parece acelerarse ligeramente en la muestra sin calcinar, lo cual podría deberse a una mayor área superficial en el material en dicho estado. Tal como lo evidencian los patrones de difracción de rayos x presentados en la figura 12, para las tres condiciones, el TiO<sub>2</sub> se encuentra formando la fase rutilo; no obstante, el tratamiento térmico aumenta el grado de cristalinidad del rutilo, teniendo en cuenta que los picos se hacen más angostos e intensos al aumentar la temperatura hasta 900°C, lo cual explicaría la mayor respuesta del material bajo dicha condición.

**Figura 11.**

*Degradación fotocatalítica de naranja de metilo (5 ppm, pH=2.5) con la muestra M-11 sin calcinar y calcinada a 500°C y 900°C, bajo luz visible y en presencia de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Curvas C/Co vs tiempo.*

**Figura 12.**

*Patrones de difracción de rayos x para la muestra M-11 sin calcinar y calcinada a 500°C y 900°C*

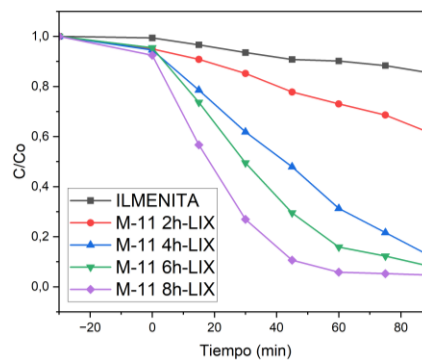


#### 4.2.6 Efecto del tiempo de lixiviación en la capacidad fotocatalítica de la muestra M11

Se estudió el efecto que tenía el tiempo de lixiviación sobre la fotocatalisis del TiO<sub>2</sub>-Fe (M-11), obteniéndose muestras a distintos tiempos de lixiviación (2 h, 4 h, 6 h y 8 h). Los ensayos fotocatalíticos se realizaron en medio ácido (pH=2.5), con peróxido de hidrógeno, bajo luz visible y con las muestras calcinadas a 500°C. Los resultados presentados en la figura 13 muestran claramente que a medida que aumenta el tiempo de lixiviación de la ilmenita, se incrementa la respuesta fotocatalítica del material, obteniéndose para los tiempos de 0 h, 2 h, 4 h, 6 h y 8 h de lixiviación, porcentajes de degradación de 14.75%, 38.83%, 88.08%, 92.01% y 95.37% respectivamente. Estos resultados se relacionan con el avance de las reacciones de lixiviación de la ilmenita, desapareciendo con el tiempo la fase ilmenita para dar paso al rutilo, tal como lo evidenciaron los análisis DRX de las muestras (ver Figura 5).

#### Figura 13.

*Degradación fotocatalítica de naranja de metilo (5 ppm, pH=2.5) con las muestras M- 11 obtenidas a diferentes tiempos de lixiviación y calcinadas a 500°C, bajo luz visible y en presencia de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Curvas C/Co vs tiempo.*



## 5. Conclusiones

A partir de los resultados del presente trabajo se puede concluir que la lixiviación ácida de la ilmenita es un método exitoso de síntesis de partículas de dióxido de titanio (en fase rutilo) dopado con hierro, con gran potencial para su uso en diversos procesos fotocatalíticos bajo luz visible.

Se comprobó la importancia de las dos variables de lixiviación estudiadas, encontrándose que el aumento de la concentración de HCl de 2.5 M a 7.5 M acelera las reacciones de disolución de la ilmenita; mientras que el polvo de hierro promueve la disolución de la hematita íntimamente asociada a la ilmenita, al reducir el ion férrico a ferroso. No obstante, también se encontró que la ilmenita se puede disolver en ausencia de agente reductor siempre y cuando la concentración de ácido sea alta.

La caracterización de los semiconductores obtenidos demostró que mediante lixiviación de ilmenita con HCl se favorece la cristalización del TiO<sub>2</sub> en la fase rutilo y no como anatasa; así mismo se pudo comprobar que el dopaje del semiconductor con el hierro disminuyó el ancho de banda prohibida a valores menores a 3.0 eV, confirmando el dopaje exitoso de TiO<sub>2</sub> con Fe.

Las pruebas fotocatalíticas mostraron que la respuesta fotocatalítica bajo luz visible de los materiales TiO<sub>2</sub>-Fe desarrollados es impulsada al adicionar H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, el cual promueve la formación de radicales hidroxilos, alcanzándose degradaciones del colorante superiores al 92% para la muestra M-11, obtenida bajo condiciones específicas de lixiviación (7.5 M de HCl y adición de 1.5 g de Fe como agente reductor).

Se determinó que el material TiO<sub>2</sub>-Fe desarrollado no requiere de una etapa de calcinación, ya que en su estado base, sin calcinación, se acelera levemente la velocidad de los procesos fotocatalíticos, posiblemente debido a su mayor área superficial con respecto a las muestras calcinadas a 500 o 900°C. Sin embargo, la muestra calcinada a 900°C mostró el mayor grado de degradación del colorante luego de 90 minutos (99.88%), lo que se explicaría por el aumento de la cristalinidad de la fase rutilo, reconocida por su fotoactividad bajo luz visible.

## 6. Recomendaciones

Se recomienda investigar variables como temperatura, tamaño de partícula y velocidad de agitación con el fin de optimizar el proceso de lixiviación y maximizar la remoción de Fe, manteniendo la estabilidad de las fases formadas.

Sería interesante evaluar el desempeño de otros agentes lixiviantes de la ilmenita (ácido sulfúrico, ácidos orgánicos, etc.) para la síntesis de TiO<sub>2</sub>-Fe, con el fin de determinar si es posible obtener TiO<sub>2</sub> en fase anatasa por este método e incluso modular la relación de anatas y rutilo en el material.

Se recomienda determinar el área superficial de las muestras M11, sin calcinar y las calcinadas, mediante la técnica BET, con el fin de determinar si la calcinación altera tal característica en el material, la cual tiene un impacto en el avance de las reacciones fotocatalíticas.

También se sugiere caracterizar los materiales desarrollados mediante las espectroscopias fotoelectrónica de rayos X (XPS) y Raman con el fin de analizar a fondo las interacciones entre el TiO<sub>2</sub> y el elemento dopante (Fe).

Dado que el material ha demostrado una alta eficiencia en la degradación de colorantes, sería útil enfocarse en aplicaciones específicas, como la descontaminación de aguas residuales o la eliminación de compuestos orgánicos persistentes en medios acuosos.

**Referencias Bibliográficas**

- Alfonso, C., Lima, O., Jr., Rocha Segundo, I., Landi, S., Jr., Margalho, É., Homem, N., Pereira, M., Costa, M. F. M., Freitas, E., & Carneiro, J. (2021). Effect of iron-doping on the structure and photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Materials*, *14*(1), 1234. <https://doi.org/10.3390/ma14051234>
- Ajmal, A., Majeed, I., Malik, R. N., Idriss, H., & Nadeem, M. A. (2014). Principles and mechanisms of photocatalytic dye degradation on TiO<sub>2</sub> based photocatalysts: A comparative overview. *RSC Advances*, *4*(70), 37003-37026. <https://doi.org/10.1039/c4ra06658h>
- Alberici, R. M., Jardim, W. F., & Nogueira, R. F. P. (1997). Heterogeneous photocatalysis: An emerging technology for remediation of VOC contaminated environments. *Ciencia e cultura: Journal of the Brazilian Association for the Advancement of Science*, *49*(1/2), 14-24.
- Ansari, S. A., Khan, M. M., Ansari, M. O., & Cho, M. H. (2015). Gold nanoparticles-sensitized wide and narrow band gap TiO<sub>2</sub> for visible light applications: A comparative study. *New Journal of Chemistry*, *39*(6), 4708-4715. <https://doi.org/10.1039/c5nj00556f>
- Bakar, S. A., & Ribeiro, C. (2016). Nitrogen-doped titanium dioxide: An overview of material design and dimensionality effect over modern applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, *27*, 1-29. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2016.05.001>

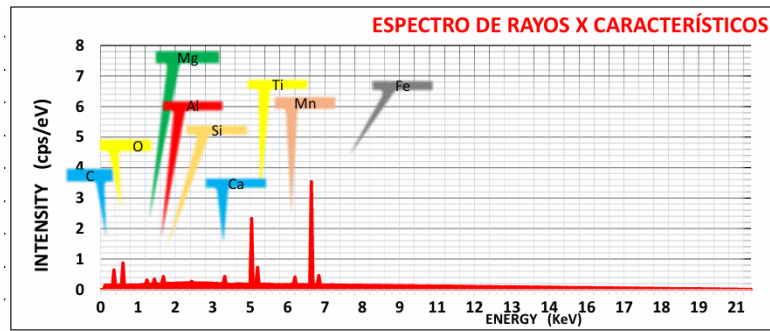
- Besheli, M. E., & Heidari-Golafzani, M. (Eds.). (2024). Uso de un método económico para preparar TiO<sub>2</sub> a partir de ilmenita natural para la eliminación de tintes fotodegradables. *Results in Chemistry*, 7.
- Cuervo, K. R. C. (2019). Evaluación del efecto de proporción de ilmenita/carbón activado sobre la remoción de azul de metileno en un fotorreactor a escala laboratorio. Fundación U.
- Daba, K., Ramakokovhu, M. M., Mojisola, T., Shongwe, M. B., & Ntholeng, N. (2022). Iron extraction from South African ilmenite concentrate leaching by hydrochloric acid (HCl) in the presence of reductant (metallic Fe) and additive (MgSO<sub>4</sub>). *Minerals*, 12(10), 1336. <https://doi.org/10.3390/min12101336>
- Ding, Z., Lu, G. Q., & Greenfield, P. F. (2000). Role of the crystallite phase of TiO<sub>2</sub> in heterogeneous photocatalysis for phenol oxidation in water. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104, 4815-4820.
- Efecto de la activación mecánica y pretratamiento con HNO<sub>3</sub> de ilmenita Pulmoddai para la extracción de Ti y TiO<sub>2</sub> usando H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl y lixiviación asistida por KOH. (2024). *Hydrometalurgia*, 226.
- Farjana, S. H., Huda, N., Mahmud, M., & Lang, C. I. (2018). Towards sustainable TiO<sub>2</sub> production: An investigation of environmental impacts of ilmenite and rutile processing routes in Australia. *Semantics Scholar*. <https://www.semanticscholar.org/paper/Towards-sustainable-TiO2-production%3A-An-of-impacts-Farjana-Huda/7abc770494cfd490d3b0e672d6acfc28e26c154f>
- Fu, J., Zhu, B., You, W., Jaroniec, M., & Yu, J. (2018). A flexible bio-inspired H<sub>2</sub>-production photocatalyst. *Applied Catalysis B*, 220, 148-160.

- Fuentes, K., Dominguez, O., Betancourt, P., Lanadeta, J., & Brito, J. (s. f.). Síntesis y caracterización de sólidos co-modificados de titania empleados en la degradación fotocatalítica de fenol. *SciELO Venezuela*.  
[https://ve.scielo.org/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0798-40652012000300006](https://ve.scielo.org/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0798-40652012000300006)
- García-Muñoz, R., Rodríguez, A., Martínez, J., & López, M. (2023). Use of ilmenite in photocatalytic processes.
- Garg, S., & Chandra, A. (Eds.). (2023). Green photocatalytic semiconductors: Recent advances and application. In *Green chemistry and sustainable technology* (p. 23).
- Ghorbanpour, M., & Feizi, A. (2020). Application of synthesizing tri-metallic Zn and Ag co-doped TiO<sub>2</sub> nano-photocatalyst by a one-step synthesis technique in treating water pollutants. *Desalination and Water Treatment*, 200, 187-195. <https://doi.org/10.5004/dwt.2020.26094>
- Guan, S. H., Zhao, K. F., Tong, Q., Rao, Q. X., Cheng, L., Song, W., Zhang, Q. C., Wang, X. L., & Song, W. G. (2021). A review of photocatalytic materials application on nonylphenol degradation. *Environmental Challenges*, 4(March), 100172.  
<https://doi.org/10.1016/j.envc.2021.100172>
- Hu, Z., Ouyang, S., & Ye, J. (2012). Electronic structure and visible-light photocatalytic activity of ilmenite FeTiO<sub>3</sub>. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(39), 20831-20838.
- Influencia de la fase y la microestructura en la tasa de lixiviación con ácido clorhídrico en ilmenita de Panzhihua pretratada. *Particuology*, 14.
- Jabit, N., & Senanayake, G. (2018). Characterization and leaching kinetics of ilmenite in hydrochloric acid solution for titanium dioxide production. *Journal of Physics: Conference Series*, 1082, 012089. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1082/1/012089>

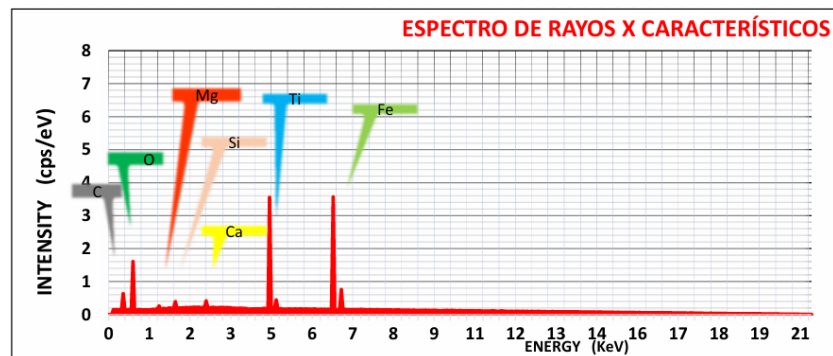
- Kaur, H., Kumar, S., Verma, N. K., & Singh, P. (2023). Role of pH on the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> tailored by W/T mole ratio. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*.
- Klein, C., & Hurlbut, M. S. (2001). *Manual of mineralogy* (21st ed.). John Wiley & Sons.
- La contaminación mata nueve millones de personas al año, el doble que el COVID-19. (2022, 4 marzo). *Noticias ONU*. <https://news.un.org/es/story/2022/02/1504162>
- Madadi, M., Ghorbanpour, M., & Feizi, A. (2019). Preparation and characterization of solar light-induced rutile Cu-doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst by solid-state molten salt method. *Desalination and Water Treatment*, 145, 257-261. <https://doi.org/10.5004/dwt.2019.23484>
- Mahmoud, H. H., Afifi, A. A., & Ibrahim, M. (Eds.). (2004). Reductive leaching of ilmenite ore in hydrochloric acid for preparation of synthetic rutile. *Hydrometallurgy*, 73, 99–109.
- Marsden, J. O., & House, C. I. (2006). *The chemistry of gold extraction* (2nd ed.). The Society for Mining Metallurgy and Exploration Inc.
- Nevárez-Martínez, M. C., Espinoza-Montero, P. J., Quiroz-Chávez, F. J., & Ohtani, B. (s. f.). Fotocatálisis: inicio, actualidad y perspectivas a través del TiO<sub>2</sub>. *Redalyc*. <https://www.redalyc.org/journal/933/93357608005/html/>
- Panigrahi, M., Shibata, E., Iizuka, A., & Nakamura, T. (2013). Fe-Ti alloy production from mixed ilmenite and titanium dioxide by direct electrolytic reduction in molten calcium chloride electrolyte. In *Springer eBooks* (pp. 2331-2343). <https://doi.org/10>

## Apéndices

## Apéndice A . Análisis EDS de la Ilmenita y de las muestras M6 y M11

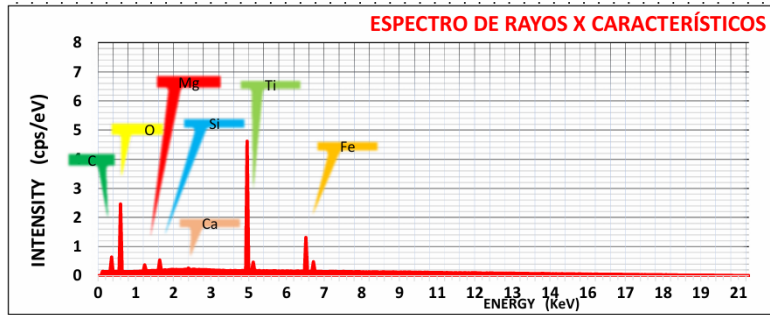


	At. No.	Line S.	Netto	Mass [%]	Mass Norm. [%]	Atom [%]	Abs. Error [%] 1 sigma	Abs. Error [%] 2 sigma	Abs. Error [%] 3 sigma
Carbono	6	K-serie	36065	2,87446	3,88	6,39	6,18	12,36	18,54
Oxígeno	8	K-serie	16914,3	11,8692	14,13	9,79	1,28	2,55	3,83
Cloro	17	K-serie	3582,6	0,01112	0,01	0,01	0,2	0,39	0,59
Titanio	22	K-serie	1889,14	17,4298	19,58	15,86	2,15424	4,30848	6,46272
Calcio	20	K-serie	2706,58	0,95572	1,24	3,53	0,285476	0,570952	0,856428
Aluminio	13	K-serie	6157,47	0,85562	1,21	1,55	0,349479	0,698958	1,048437
Hierro	26	K-serie	1369	39,40	56,29	59,67	16,89	33,77	50,66
Manganeso	25	K-serie	1567	0,29	0,37	0,37	0,09	0,17	0,26
Silicio	14	K-serie	4897	2,24	3,03	2,51	0,79	1,57	2,36
Magnesio	12	K-serie	6889,95	0,19481	0,25	0,32	0,35	0,7	1,05
				<b>76,12</b>	<b>100,00</b>	<b>100,00</b>			

*ILMENITA*

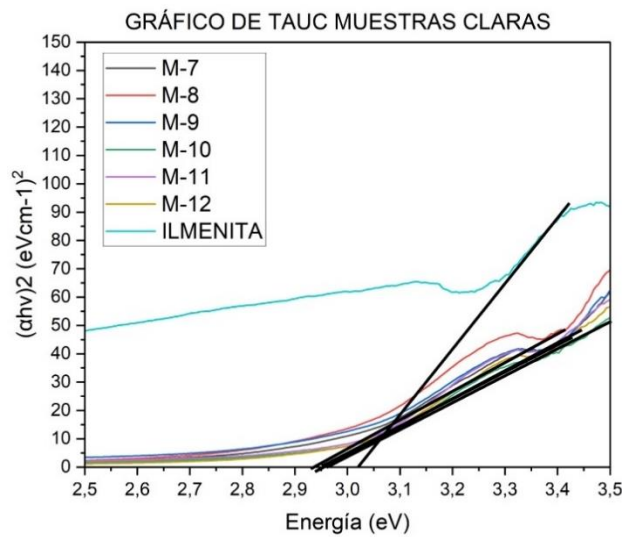
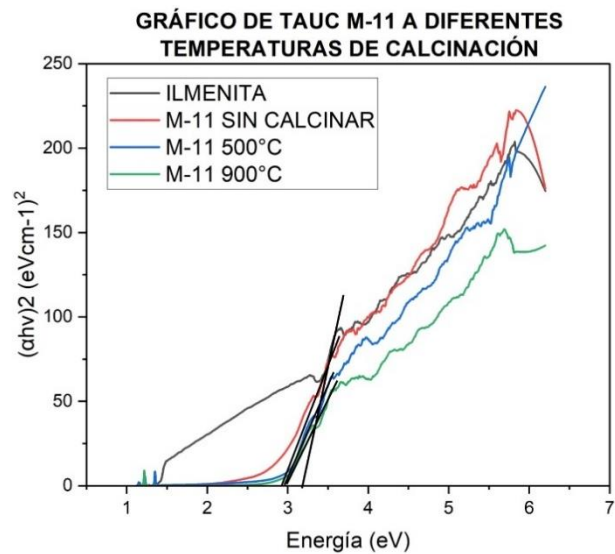
Element	At. No.	Line S.	Netto	Mass [%]	Mass Norm. [%]	Atom [%]	Abs. Error [%] 1 sigma	Abs. Error [%] 2 sigma	Abs. Error [%] 3 sigma
Carbono	6	K-serie	33682,3	10,4354	11,86	6,78	6,18	12,36	18,54
Oxígeno	8	K-serie	18457,1	14,8559	16,69	20,70	1,28	2,55	3,83
Cloro	17	K-serie	3479,59	1,64525	2,08	1,48	0,2	0,39	0,59
Titanio	22	K-serie	1968,96	28,343	32,21	31,24	3,86496	7,72992	11,59488
Hierro	26	K-serie	1429	27,14	32,70	34,55	5,56	11,12	16,68
Silicio	14	K-serie	5345	1,76	2,52	3,61	0,76	1,51	2,27
Magnesio	12	K-serie	7655,5	1,70914	1,94	1,64	0,35	0,7	1,05
				<b>85,89</b>	<b>100,00</b>	<b>100,00</b>			

*M-6*



Element	At. No.	Line S.	Netto	Mass [%]	Mass Norm. [%]	Atom [%]	Abs. Error [%] 1 sigma	Abs. Error [%] 2 sigma	Abs. Error [%] 3 sigma
Carbono	6	K-serie	32599,3	16,896	19,20	14,91	6,18	12,36	18,54
Oxigeno	8	K-serie	17485,7	17,6904	21,84	23,37	1,28	2,55	3,83
Cloro	17	K-serie	3536,82	3,6736	4,48	3,72	0,2	0,39	0,59
Titanio	22	K-serie	1962,31	43,677	48,53	52,43	4,853	9,706	14,559
Hierro	26	K-serie	1359	2,73	3,64	3,42	0,91	1,82	2,73
Silicio	14	K-serie	4948	0,66	0,87	0,70	0,21	0,42	0,63
Magnesio	12	K-serie	7177,03	1,296	1,44	1,44	0,35	0,7	1,05
				<b>86,62</b>	<b>100,00</b>	<b>100,00</b>			

*M-11*

Apéndice B. Gráficos de Tauc para la Ilmenita y las muestras  $\text{TiO}_2\text{-Fe}$  claras

**Apéndice C. Registro fotográfico de las soluciones del proceso fotocatalítico de la muestra****M11**

<b>-30 min (oscuridad)</b>	<b>0 min</b>	<b>15 min</b>	<b>30 min</b>	<b>45 min</b>	<b>60 min</b>	<b>75 min</b>	<b>90 min</b>
