

Alternativas de modificación superficial del mineral ilmenita, para el incremento de su actividad fotocatalítica.

Shirly de Jesús Oñate Castro y Jennifer Ximena Vera Peña

Trabajo de Grado para Optar al Título de Ingeniera Química

Director

Julio Andrés Pedraza Avella

Doctor en Química

Codirectora

Diana Marcela Cañas Martínez

Magíster en Ingeniería Química

Universidad Industrial de Santander
Facultad de Ingenierías Físicoquímicas
Escuela de Ingeniería Química
Bucaramanga

2021

Dedicatoria

A mis padres, Gregorio y Lucely. Por ser la guía de mi vida y la fuente de mi inspiración.

A Douglas. Por su constante apoyo, consejos y motivación durante todo mi proceso académico. Siempre en mi corazón.

A mi compañero Harold, por permitirme ganar un amigo para toda la vida.

A los profesores que marcaron mi estancia por la universidad y la llenaron de recuerdos y enseñanzas invaluable.

A la ingeniera que nace con este libro, porque superó cada dificultad y logró su objetivo.

Shirly Oñate Castro

Dedicatoria

A Dios, por todas las bendiciones en mi vida.

*A mis padres, Jairo y Cecilia. Por su invaluable apoyo, esfuerzos y amor incondicional
para lograr ser la persona que soy hoy.*

*A mi hermana Kleisdyth, por todo su apoyo, sus consejos y por ser motivo de mi
felicidad.*

*A mi hermano Osmer y abuela Teresa, por ser la luz y esperanza para continuar de pie.
Por enseñarme que el significado de la vida trasciende y el querer permanece en los
imborrables recuerdos de la existencia.*

A mis familiares, especialmente a mis tíos por ser parte fundamental de mi vida.

A mis amigos y compañeros de pregrado, por su valiosa compañía en todo momento.

Jennifer Ximena Vera Peña

Agradecimientos

Al Dr. Julio Andrés Pedraza Avella, por su confianza, dirección y valioso acompañamiento para el desarrollo del presente trabajo de investigación.

A Mg. Diana Marcela Cañas Martínez, por su amabilidad, paciencia, disponibilidad y sincera asesoría durante la elaboración de nuestro trabajo de grado.

A los miembros del grupo de Investigación GIMBA - UIS y Semillero de Investigación de Materiales, Electroquímica y Ambiente - UIS, por su colaboración.

A cada uno de los docentes de la Universidad Industrial de Santander que hicieron parte de nuestra formación académica.

Tabla de Contenido

	Pág.
Introducción	11
1. Objetivos	16
1.1 Objetivo general	16
1.2 Objetivos específicos	16
2. Revisión monográfica	16
2.1 Generalidades de la fotocatalisis heterogénea	16
2.2 Métodos de modificación superficial	18
2.3 Tipos de modificación superficial	22
2.3.1 Cambios en las propiedades ácido-base	22
2.3.2 Cambio en las propiedades electrónicas	29
2.3.3 Aumento del área superficial	38
2.3.4 Influencia de los defectos superficiales	41
3. Conclusiones	44
4. Recomendaciones	45
Referencias Bibliográficas	47
Apéndices	59

Lista de Tablas

	Pág.
Tabla 1. Resumen de trabajos sobre tratamiento por microondas y ultrasonido en la ilmenita ...	22
Tabla 2. Investigaciones sobre la influencia del pH en el mineral ilmenita	26
Tabla 3. Cambio en el punto isoelectrico de la superficie del mineral ilmenita.....	28

Lista de Figuras

	Pág.
Figura 1. Esquemas de la estructura cristalina de la ilmenita	13
Figura 2. Cronología de trabajos realizados por integrantes del grupo GIMBA en relación con la ilmenita	14
Figura 3. Esquemas sobre la fotocatalisis heterogénea.....	18
Figura 4. Esquema sobre la disolución superficial en un mineral	20
Figura 5. Potencial Z en función del pH.....	29
Figura 6. Entalpías estimadas para MO y MO ₂	31
Figura 7. Esquema modificación superficial mediante Cu(II).....	33
Figura 8. Esquema dopaje con iones Pb(II) sobre la ilmenita	34
Figura 9. La fotosensibilización de un semiconductor	35
Figura 10. Esquema de transferencia de carga entre el fotocatalizador y el cocatalizador	37
Figura 11. Esquema que ilustra los defectos en diferentes ubicaciones	41

Lista de Apéndices

	Pág.
Apéndice A. Resultados de búsqueda en bases de datos	62
Apéndice B. Marco teórico y estado del arte	65

Resumen

Título: Alternativas de modificación superficial del mineral ilmenita, para el incremento de su actividad fotocatalítica.*

Autor: Shirly de Jesús Oñate Castro y Jennifer Ximena Vera Peña**

Palabras Clave: ilmenita, FeTiO_3 , modificación superficial, fotocátalisis, adsorción, superficie, técnicas.

Descripción:

La modificación superficial de los minerales mediante diversos métodos, como: la molienda de alta energía, la disolución ácida, el pretratamiento por microondas y/o ultrasonido; permiten mejorar de forma significativa las propiedades fisicoquímicas de la superficie, y resultan ser una manera útil, viable y relevante para favorecer el desempeño fotocatalítico de los materiales semiconductores, en este caso del mineral ilmenita (FeTiO_3). Dichos métodos promueven mayor cantidad de sitios activos, evitan la recombinación del par electrón-hueco, extienden el rango de absorción de luz del fotocatalizador hacia la región del espectro visible, ajustan el área superficial y el ancho de banda prohibida (E_g). Por lo anterior, tras la revisión bibliográfica se analizaron los tipos de modificación superficial del mineral ilmenita (cambios en las propiedades ácido-base, cambio en las propiedades electrónicas, aumento del área superficial y la influencia de los defectos superficiales) y se describieron los métodos empleados para ello, con el fin de proporcionar una visión general sobre los avances en esta línea de investigación aún en auge, para su aplicación en la reducción de CO_2 , generación de H_2 y degradación de contaminantes mediante la fotocátalisis heterogénea.

Adicionalmente, se presentaron los resultados de algunas publicaciones que guardan relación con los tipos de modificación superficial identificados y que fueron evaluados en otros materiales semiconductores, como marco de referencia para futuros trabajos de investigación donde sea empleada la ilmenita ya sea en su forma natural o sintética.

* Trabajo de Grado

** Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Julio Andrés Pedraza Avella. Doctor en Química. Codirectora: Diana Marcela Cañas Martínez. Magister en Ingeniería Química.

Abstract

Title: Surface modification alternatives of Ilmenite ore for the increment of its photocatalytic activity*

Authors: Shirly de Jesús Oñate Castro, Jennifer Ximena Vera Peña**

Key Words: ilmenite, FeTiO_3 , Surface modification, photocatalysis, adsorption, surface, techniques.

Description:

Surface modification of minerals through various methods such as High-Energy Ball Milling, Surface Dissolution, Microwaves, and Ultrasound pretreatment allows improving the physicochemical properties of the surface significantly.

Furthermore, it is a useful, viable, and outstanding alternative to promote the photocatalytic performance of semiconductors (Ilmenite (FeTiO_3) in this work).

These methods promote a higher quantity of active sites, avoid electron-hole pair recombination, expand the absorption light range of the photocatalyst towards the visible light spectrum, modify surface area and the bandgap width (E_g).

We perform a bibliography review, including the analysis of the surface modification types of Ilmenite, such as the acid-base properties, changes of electronic properties, surface area increment, and influence of surface defects.

Later, we described the methods used to provide a general perspective concerning advancements in this research field and their applicability for CO_2 reduction, H_2 generation, and degradation of pollutants by heterogeneous photocatalysis.

Finally, we present the results of relevant papers related to the surface modification methods studied in this work but evaluated in other semiconductor materials as reference for future research works where Ilmenite could be used whether in its natural or synthetic form.

* Degree Work

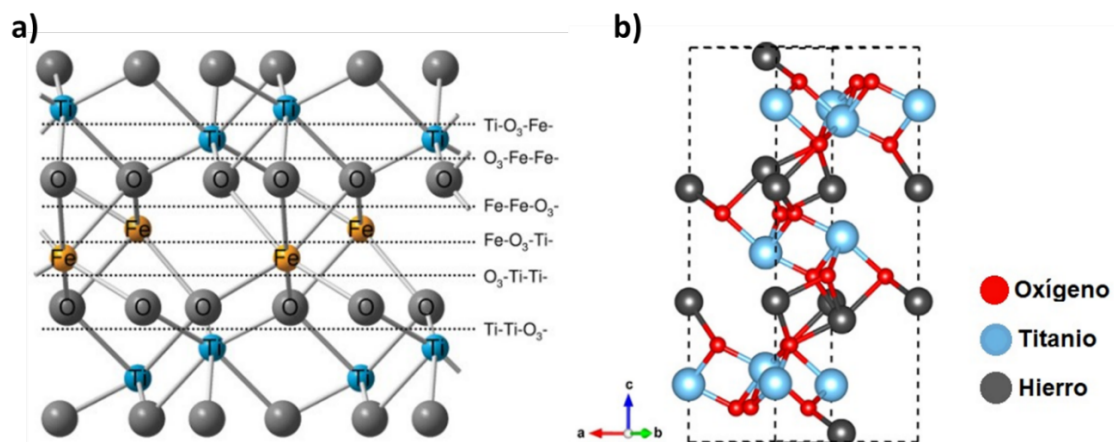
**Faculty of Physicochemical Engineerings. School of Chemical Engineering. Director: Julio Andres Pedraza Avella. Doctor in Chemistry. Co-Director: Diana Marcela Cañas Martinez. Master in Chemical Engineering.

Introducción

Una de las primeras referencias que despertó el interés por la aplicación de la fotocatalisis heterogénea data del año 1972 cuando Honda y Fujishima reportaron la producción fotocatalítica de hidrógeno en su trabajo titulado “*Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode*”, desde entonces, el número de publicaciones asociadas a la fotocatalisis ha venido incrementando de manera exponencial, llegando a 5400 publicaciones aproximadamente en el año 2016 (Nevárez Martínez et al., 2017) y cerca de 7650 publicaciones totales al año 2021, de acuerdo con la base de datos Scopus (ver Apéndice A). Lo anterior se atribuye a las múltiples aplicaciones de las reacciones redox que tienen lugar en el proceso fotocatalítico, las cuales, por un lado, permiten la degradación de compuestos contaminantes en agua o aire (NO_x , COVs , SO_x) (J. Zhang et al., 2018), por otro lado, representan una opción atractiva para la producción de energía alternativa como el hidrógeno y los combustibles con huella de carbono cero producidos a partir de la reducción del dióxido de carbono (CO_2), entre los cuales se tienen el metano (CH_4), ácido fórmico (HCO_2H), formaldehído (CH_2O) y metanol (CH_3OH) (Low et al., 2017).

Una de las variables determinantes en los procesos fotocatalíticos es el material semiconductor empleado como fotocatalizador, dado que en él radica la eficiencia general del proceso. La ilmenita (FeTiO_3) en su forma natural y sintética obtenida por métodos de síntesis (sol gel, emulsión hidrotermal, reacción en estado sólido), ha sido estudiada durante los últimos años y diferentes artículos evidencian su alto potencial en los campos de ciencia e ingeniería de materiales, principalmente en la fotocatalisis heterogénea (Lee et al., 2017).

En su forma natural, se caracteriza por ser un mineral que se encuentra disponible como la fase $\text{Fe}^{2+}\text{Ti}^{4+}\text{O}_3$ (Wilson & Russo, 2011) considerado como el segundo mineral de titanio más importante (Irannajad et al., 2019) por su abundante presencia en la corteza terrestre. Su costo está alrededor de 100 USD por tonelada tal que, se estiman reservas de 680 millones de toneladas a nivel mundial (Tao et al., 2011) y puede hallarse en alta concentración en los depósitos de arenas negras (Cañas Martínez et al., 2015) de las cuales, Colombia cuenta con importantes fuentes ubicadas en distintos municipios (Torres-Luna et al., 2016). De acuerdo con la clasificación de los minerales respecto a su composición química, la ilmenita hace parte de los minerales de tipo óxidos e hidróxidos (Irannajad et al., 2019), su estructura se basa en una red de oxígeno hexagonal compacta (Wilson & Russo, 2011) con dos tercios de posición octaédrica ocupada por cationes tal que el hierro y titanio están ubicados en capas alternas (García-Muñoz et al., 2016) como se muestra en la Figura 1. Entre sus características físicas, se tienen: es de color negro, su sistema cristalino es trigonal, de cristales opacos, dureza entre 5 y 6, posee una gravedad específica de 4,5 – 5,0 en promedio (Samal, 2018), su estructura cristalina es romboédrica con grupo espacial R3 (Liferovich & Mitchell, 2006), y posee un ancho de banda prohibida (E_g) de 2,59 a 2,9 eV (Cañas-Martínez et al., 2021; García-Muñoz et al., 2016; Wilson & Russo, 2011) lo que ha favorecido su utilización para distintas aplicaciones, entre ellas: la fabricación de materiales electrónicos incluyendo los electrodos de celdas de combustible sólido, en sensores de gas y su uso como fotocatalizador; por sus altas constantes dieléctricas, su actividad semiconductor y su débil magnetismo (Xiaochao Zhang et al., 2015).

Figura 1.*Esquemas de la estructura cristalina de la ilmenita*

Nota. a) Representación de la organización por capas de la ilmenita, plano (0001). Tomado de (Wilson & Russo, 2011). b) Celda unitaria. Adaptado de (Silveira et al., 2017)

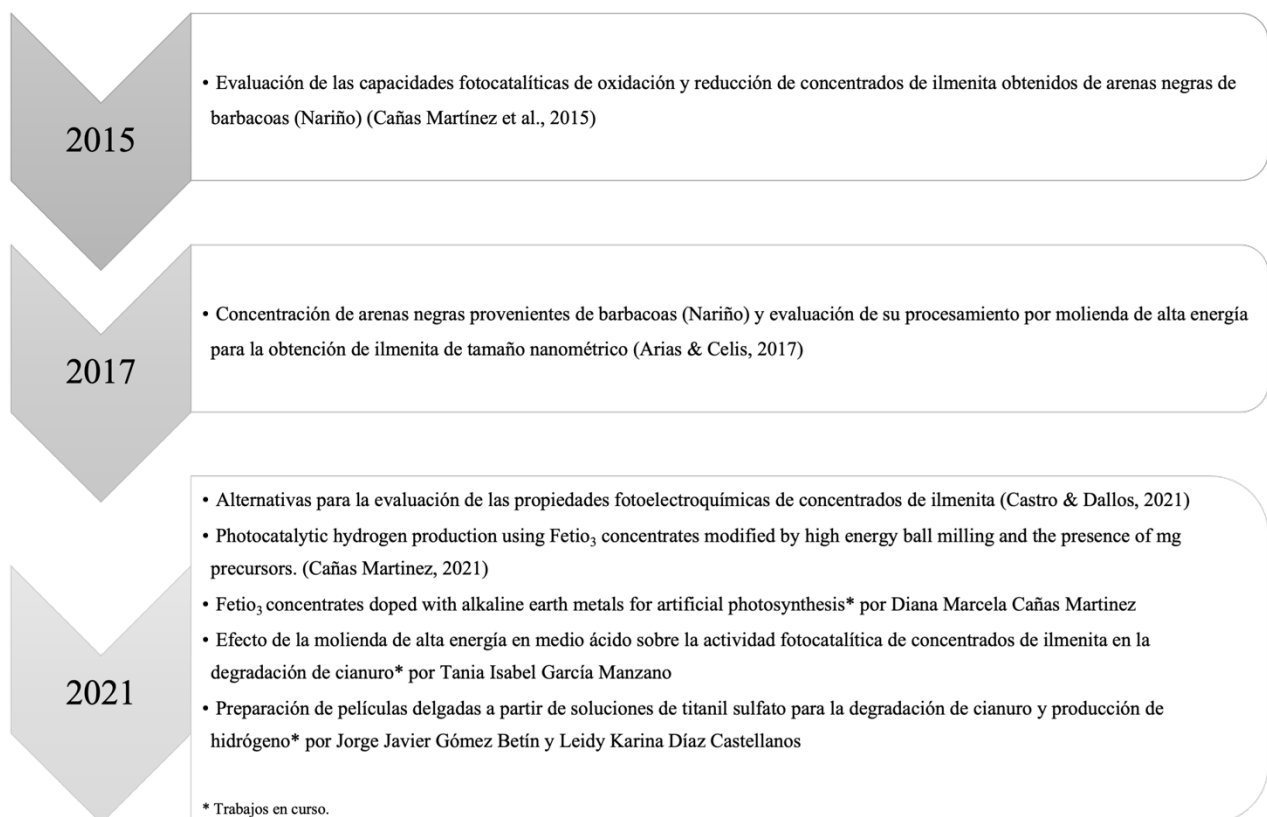
En su forma sintética también ha sido evidenciada su capacidad fotocatalítica, como lo demuestra el trabajo realizado por (Truong et al., 2012), quienes utilizaron nanopartículas de $\text{FeTiO}_3/\text{TiO}_2$ sintetizadas por método hidrotérmal, logrando la reducción de dióxido de carbono a metanol con un rendimiento máximo de $0.46 \mu\text{mol}/\text{gh}$ bajo la incidencia tanto de radiación ultravioleta como de luz visible. De igual modo, (Kim et al., 2009) concluyen en su trabajo que, la heterounión conformada por los nanodiscos de ilmenita (FeTiO_3) y nanopartículas de dióxido de titanio (TiO_2) mostró una alta actividad fotocatalítica para degradar el compuesto 2-propanol en fase gaseosa, bajo irradiación de luz visible (Lee et al., 2017).

Respecto a la investigación sobre el uso de este material en el campo de la fotocatalisis, según la base de datos Web of Science, dentro del contexto nacional se cuentan con 23 publicaciones que datan del año 2004 al 2021, mientras que, a nivel internacional el total de

publicaciones corresponde a 5307 durante los años 2001 - 2021, respectivamente (ver Apéndice A). En concordancia, desde el Grupo de Investigaciones en Minerales, Biohidrometalurgia y Ambiente (GIMBA) de la Universidad Industrial de Santander se han realizado una serie de trabajos de grado que han sentado un precedente acerca del uso de la ilmenita y la evaluación de su capacidad fotocatalítica (ver figura 2).

Figura 2.

Cronología de trabajos realizados por integrantes del grupo GIMBA en relación con la ilmenita



Cabe destacar que, la mayoría de las tecnologías de aplicación relacionadas con la ilmenita se ocupan de reacciones en su superficie, por lo que es necesario mejorar su reactividad mediante las modificaciones superficiales, tales como: el aumento del área superficial, el cambio en las propiedades ácido-base, cambio en sus propiedades electrónicas, dopaje y el uso de cocatalizadores.

Las ventajas de estas modificaciones se centran en el enriquecimiento de los sitios activos y en el cambio del estado de valencia o la estructura de los elementos superficiales iniciales, facilitando la interacción entre la superficie mineral y las moléculas adsorbidas. Respecto a ello, en la literatura se encuentran algunos trabajos relacionados con el uso de la ilmenita y su estudio en las líneas de aplicación seleccionadas para el presente trabajo, las cuales son: la reducción de CO₂, la producción de H₂ y la degradación de contaminantes (ver tabla B.1. del Apéndice B).

Por lo anterior, el presente trabajo tiene como objetivo la recopilación, presentación y síntesis de los hallazgos y avances recientes disponibles en la literatura, relacionados con la modificación superficial de la ilmenita para la mejora de sus propiedades fisicoquímicas que conllevan a favorecer su desempeño en los campos de aplicación mencionados y asociados con la fotocatalisis heterogénea.

1. Objetivos

1.1 Objetivo general

Analizar las distintas alternativas de modificación superficial a la ilmenita en su forma natural o sintética para el aumento de su actividad fotocatalítica.

1.2 Objetivos específicos

Documentar los tipos de modificación superficial realizados en la ilmenita aplicables a la reducción y oxidación fotocatalítica.

Clasificar los distintos métodos utilizados para lograr las modificaciones superficiales identificadas en el mineral ilmenita.

2. Revisión monográfica

2.1 Generalidades de la fotocatalisis heterogénea

La actividad fotocatalítica según (Nevárez-Martínez et al., 2017) se define como la propiedad que posee un material sólido, la cual es inducida mediante la irradiación de fotones con

una energía igual o superior respecto a la energía de la banda prohibida del material en su superficie. Durante la activación del material, se logra la excitación de los electrones (e^-) de la banda de valencia (BV) y su transición hacia la banda de conducción (BC), dejando huecos (h^+) en la primera (ver figura 3a). Así, los pares electrón-hueco, también conocidos como excitones, son generados y pueden llevar a cabo las reacciones redox con la especie adsorbida o pueden recombinarse rápidamente en un rango de tiempo desde 10 a 100 nanosegundos (Hoffmann et al., 1995; J. Zhang et al., 2018) liberando la energía en exceso en forma de calor (recombinación no radiativa) o con emisión de fotones (recombinación radiativa) cuando están en ausencia de un campo eléctrico (Candal et al., 2001). Este último aspecto, tiene un impacto en la eficiencia cuántica del fotocatalizador (J. Zhang et al., 2018).

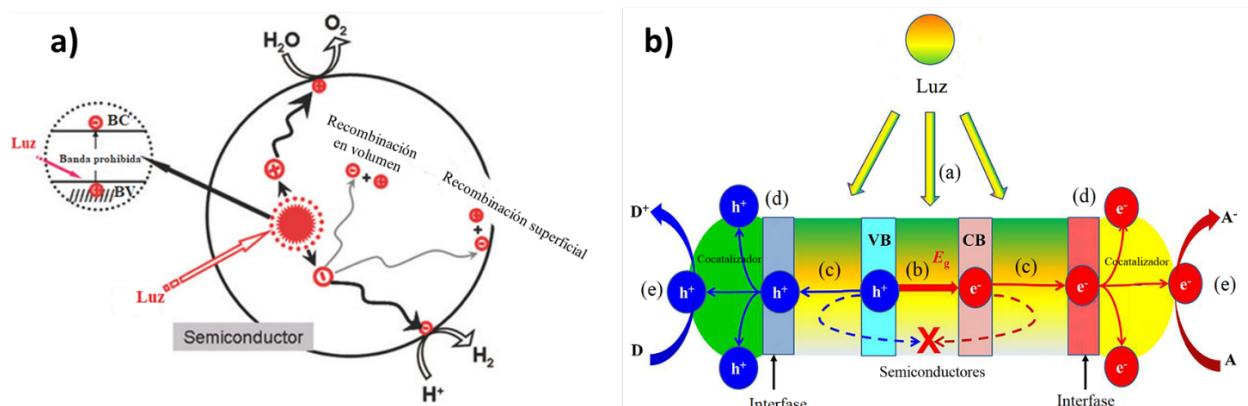
En las ecuaciones 1 y 2, se denotan las reacciones de activación tras la absorción de fotones por un material semiconductor (SC) como fotocatalizador:



El proceso fotocatalítico heterogéneo se compone de las siguientes cinco etapas, esquematizadas en la figura 3b: a) Fotocaptación, b) la excitación/separación de la carga, c) la migración/transporte de la carga, d) la transferencia interfacial de la carga, e) el uso de la carga (electrocatalisis superficial) (Shen et al., 2019). Consultar Apéndice B para información complementaria.

Figura 3.

Esquemas sobre la fotocatalisis heterogénea



Nota. a) Actividad fotocatalítica en la superficie de un semiconductor. Adaptado de (J. Zhang et al., 2018). b) Etapas de la fotocatalisis heterogénea. Adaptado de (Shen et al., 2019)

2.2 Métodos de modificación superficial

La modificación de la superficie de un mineral es una manera de mejorar sus propiedades mediante la implementación de técnicas ya sean físicas, químicas o una combinación entre ellas, con el fin de ajustar: la mojabilidad (superficies hidrófilas o hidrofóbicas), la energía de su superficie, la adsorción de compuestos deseados, la cristalinidad o rugosidad de la superficie, resistencia a la corrosión, el área superficial, y el tamaño de poro (Bao, 2021).

Entre los distintos métodos encontrados para lograr las modificaciones superficiales en el mineral ilmenita, se tienen: la molienda de alta energía, disolución ácida, el tratamiento con irradiación de microondas y ultrasonido.

El proceso de molienda de alta energía consiste en fracturar repetidamente las partículas de polvo, deformándolas activamente bajo una fuerza de impacto de alta energía, que introduce tensión en la red y fractura el cristal en pedazos más pequeños provocando variaciones en su tamaño y cambios en su forma (Akkouche et al., 2011; Guessasma & Fenineche, 2008; Moumeni et al., 2010). Es un proceso ventajoso en relación con su relativa facilidad y economía logrando incrementos en el área superficial y la reactividad de los materiales, además de la modificación de su microestructura (Damonte et al., 2007; Rojas-Blanco et al., 2011; Suryanarayana, 2001).

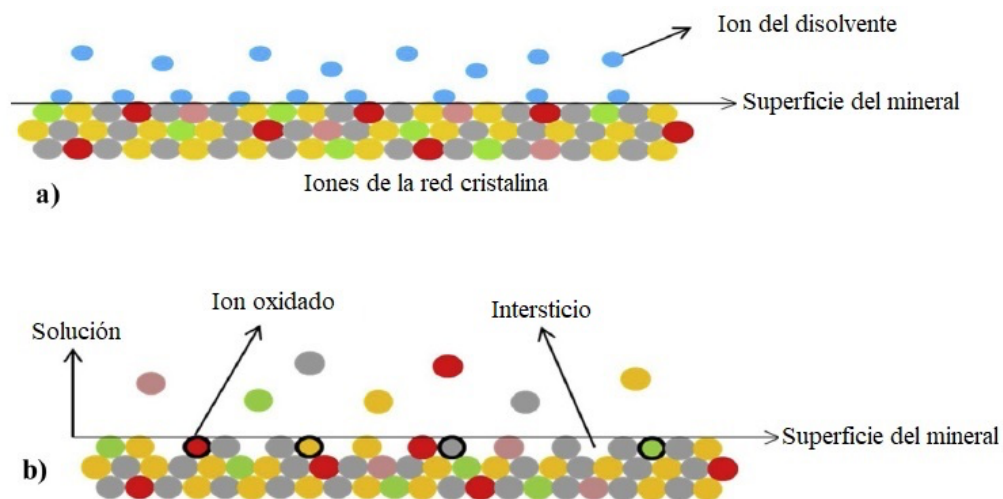
Dentro de las variables más influyentes en el proceso de molienda se tienen, el tipo de molino, el material y tamaño de los cuerpos moledores, la velocidad de la molienda, el tiempo de procesamiento y la atmósfera del proceso (Cañas Martínez, 2018). Este método ha sido ampliamente utilizado con la ilmenita y es reconocido por su efectividad para cooperar con el proceso de lixiviación ácida para la activación del mineral de ilmenita, gracias a su operación de bajo costo a temperatura ambiente y escalable a nivel industrial (Phoohinkong et al., 2017). Diversas investigaciones demuestran que el tratamiento de molienda de alta energía aumenta la reactividad química de la ilmenita antes de realizar cualquier disolución ácida (Y. Chen, 1998).

En contraste, el método de disolución ácida permite cambiar la distribución de los sitios activos y su valencia en la superficie del mineral (Du et al., 2020). Este ha sido usado en innumerables industrias para la limpieza de superficies con disolventes, como en el sector de procesamiento de minerales, donde se busca mejorar la flotabilidad del material y de esta manera separar de forma selectiva su parte valiosa de los minerales de ganga (Irannajad et al., 2019). En este método, se deben tener en cuenta cuatro factores clave: el tipo de mineral; el tipo de disolvente ya sea ácidos orgánicos o inorgánicos; la concentración del disolvente, que hace referencia al valor de pH al que ocurre la activación del mineral; y el tiempo de disolución, el cual debe ser lo más

rápido posible para evitar la pérdida de los sitios activos (Parapari et al., 2016; Zhai et al., 2017; Zhu et al., 2011). La superficie del mineral es intervenida en dos pasos (ver figura 4): primero, es expuesta a los iones del disolvente donde los cationes o aniones se pueden disolver y/o transferir cambiando así la distribución iónica sobre ella; segundo, la superficie del mineral se oxida, evidenciado por el cambio en la valencia de los iones (Du et al., 2020).

Figura 4.

Esquema sobre la disolución superficial en un mineral



Nota. a) Exposición de los iones de disolvente sobre la superficie. b) Oxidación y transferencia iónica entre la superficie y la solución. Adaptado de (Du et al., 2020)

El procedimiento de disolución ácida se puede realizar sobre el mineral de tres maneras: antes de los ensayos de flotabilidad, donde el material es inmerso en la solución ácida y luego es lavado con agua; después del proceso de flotabilidad tal que el producto derivado de allí es tratado

con la solución ácida para recuperar el mineral valioso al separarlo del mineral de ganga; o durante el ensayo de flotabilidad (Du et al., 2020).

Finalmente, tanto el tratamiento por irradiación de microondas y tratamiento por ultrasonido han sido utilizados experimentalmente en el mineral ilmenita como técnicas de mejora en cuanto a su flotabilidad (ver tabla 1). El método por irradiación de microondas facilita el ajuste de las propiedades ópticas, estructurales y magnéticas de un mineral (Nuri et al., 2014), ocurre dentro un horno donde el material entra en contacto y absorbe las microondas, que generan en él un calentamiento interno de adentro hacia afuera, es decir en dirección a la superficie (Mehdilo & Irannajad, 2016). Por su parte, el tratamiento por ultrasonido cambia las propiedades superficiales previo a los ensayos de flotación, pues incrementa la selectividad entre un mineral valioso y un mineral no valioso (Fang et al., 2020) y se ha demostrado su eficacia en la oxidación de superficies y emulsificación de reactivos en el campo del procesamiento de minerales (Cao et al., 2017). Estos métodos permiten modificar la estructura atómica o la valencia del mineral para la conversión del ion ferroso (Fe^{2+}) a ion férrico (Fe^{3+}) pero su principal desventaja radica en el alto consumo de energía que limita su aplicación a nivel industrial, siendo el tratamiento por disolución acida o por la adición de un agente oxidante las técnicas económicamente viables que permiten la activación superficial del mineral ilmenita (Cai, Deng, Wen, et al., 2020). A continuación, se describen a detalle las diversas modificaciones a las que es posible someter el mineral ilmenita, con el fin de mejorar sus propiedades superficiales.

Tabla 1.*Resumen de trabajos sobre tratamiento por microondas y ultrasonido en la ilmenita*

Tipo de tratamiento	Frecuencia [GHz]	Equipo	Tiempo [min]	Contenido relativo Fe ³⁺ [%]	Referencia
Microondas	2,45	Black & Dicker MG34EP-B1 (1000W)	2,5	66	(Mehdilo & Irannajad, 2016)
Microondas	2,45	Black & Dicker MG34EP-B1 (1000W)	2,5	66	(Nuri et al., 2014)
Microondas	2,45	Panasonic Pro II 2600 (2600W)	3	-	(Fan et al., 2009)
Microondas	2,45	Deltawave (650W)	5	-	(Fan & Rowson, 2000)
Ultrasonido	$2 \times 10^{-5} - 2,5 \times 10^{-5}$	HX-IID (500 W)	5	61,84	(Shu, Xu, Wu, Fang, et al., 2019)
Ultrasonido	$2 \times 10^{-5} - 2,5 \times 10^{-5}$	HX-IID (500 W)	3	70,52	(Shu, Xu, Wu, Wang, et al., 2019)
Ultrasonido	$2 \times 10^{-5} - 2,5 \times 10^{-5}$	HX-IID (500 W)	5	-	(Fang et al., 2020)

2.3 Tipos de modificación superficial

2.3.1 Cambios en las propiedades ácido-base

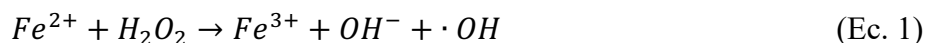
La modificación de minerales mediante el tratamiento con ácidos inorgánicos (ácido sulfúrico, ácido clorhídrico o ácido nítrico) también llamada activación ácida, se utiliza generalmente para incrementar la capacidad de adsorción por la alteración tanto en el volumen de poro como de la composición química del material (Bao, 2021; Ravichandran & Sivasankar, 1997). Este parámetro es clave durante el proceso fotocatalítico, pues es el primer paso para propiciar la degradación del componente sobre la superficie del fotocatalizador, en este caso, la ilmenita en su forma natural.

Es así, como distintos autores han evaluado la influencia del pH sobre la capacidad de adsorción de compuestos en la superficie del mineral ilmenita, tras su activación mediante el uso del pretratamiento ácido, o por la combinación de éste con la adición de agentes oxidantes, como: el hipoclorito de sodio (NaClO), peróxido de hidrógeno (H_2O_2), permanganato de potasio (KMnO_4).

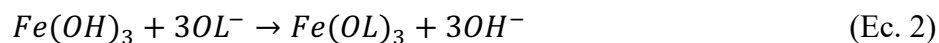
Respecto al uso del pretratamiento por disolución ácida, el estudio elaborado por Lee y colaboradores determinó la concentración óptima de ácido clorhídrico (HCl) en un rango de 15 a 35 % v/v con incremento de 5% v/v para la fotodegradación del colorante azoico reactivo negro 5 (RB5) utilizando ilmenita natural bajo la radiación UV. Allí, se estableció que con un pretratamiento a un pH de 3 y concentración de HCl equivalente a 25% v/v, se obtiene un material capaz de degradar totalmente el colorante RB5 (5 mg/L) porque presenta la mayor área superficial (37,31 m^2/g vs 16,20 m^2/g ilmenita sin tratar), es decir, que cuenta con mayor cantidad de sitios fotoactivos y de adsorción, además, induce la formación de defectos en la estructura cristalina lo que facilita la separación del par electrón-hueco (Lee et al., 2018). Así mismo, el pretratamiento con ácido sulfúrico (H_2SO_4) en concentración de 10% v/v y pH equivalente a 6,3 permite la mayor adsorción de oleato de sodio, pues según el análisis morfológico realizado mediante microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés), el ácido limpia la superficie de los granos internos y externos en las grietas dada la uniformidad de los granos, lo que favorece la generación de sitios activos en forma iones férricos (Parapari et al., 2016). Sin embargo, un trabajo de pregrado en Ingeniería Química elaborado en Colombia evaluó la actividad fotocatalítica bajo radiación UV como luz visible del mineral ilmenita sin tratar, tratada químicamente con ácido sulfúrico (H_2SO_4) y tratada térmicamente, y se encontró que, la modificación con este ácido no representó una mejora en la degradación de H_2S (77,81% en radiación ultravioleta y 76,93% en luz visible) respecto al

mineral ilmenita sin modificar (85,57% en radiación ultravioleta y 79,81% en luz visible) debido a la formación del enlace entre el ion sulfato con el hierro en la superficie de la ilmenita, que disminuye el área superficial y con ello la adsorción del contaminante (González Freire & Naisa Diaz, 2018; Lee et al., 2017).

Adicionalmente, se encontraron tres trabajos que a su vez contemplan el efecto de un agente oxidante sobre el grado de adsorción de adsorbato Oleato de sodio (NaOL) [$1,75 \times 10^{-4}$ M] sobre la superficie del mineral ilmenita originaria de China (Cai, Deng, Wen, et al., 2020; Cai, Deng, Yang, et al., 2020; Miao et al., 2021), y tienen como principal objetivo la mejora de la flotabilidad. En general, los resultados derivados de la Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS por sus siglas en inglés) corroboran el incremento en la densidad de iones Fe^{3+} presentes, mayoritariamente en forma de $Fe(OH)_3$, por intercambio electrónico entre los iones de hierro y el agente oxidante en un medio débilmente ácido (ver tabla 2), siendo el peróxido de hidrógeno el que proporciona el contenido relativo de iones férricos más alto en el sistema *ilmenita + oxidante + NaOL*. Siendo así, la reacción entre el ion ferroso y el peróxido de hidrógeno corresponde a (Miao et al., 2021):



Y, el mecanismo de adsorción del oleato de sodio en la superficie propuesto es el siguiente:



Como manera de corroborar la adsorción del oleato de sodio, los autores realizaron la medición del potencial Z de la muestra activada (ver figura 5), donde identificaron que el grado de hidroxilación de la superficie se hacía mayor con el incremento del pH del medio, causando que el potencial Z fuese menor respecto al de la muestra de la ilmenita tratada únicamente con el agente oxidante, es decir, éste se tornó más negativo. También, se evidenciaron cambios en el punto

isoelectrico de la superficie (IEP), resultando un valor menor comparado con el estimado para la ilmenita sin pretratamiento (Cai, Deng, Wen, et al., 2020; Cai, Deng, Yang, et al., 2020; Lee et al., 2018; Miao et al., 2021; Parapari et al., 2016).

En la tabla 2, se muestra un resumen sobre las condiciones experimentales usadas para la ilmenita reportadas en los artículos mencionados, con el fin de destacar los resultados de las variables clave, tales como: el pH óptimo, el contenido relativo final de iones Fe^{3+} en la superficie, y se incluyen aspectos relevantes desde el punto de vista experimental en la sección denominada “observaciones”. Para las mediciones del potencial Z, se denotó que en todos los artículos utilizaron H_2SO_4 y NaOH como modificadores de pH, y agua desionizada con KCl como electrolito de apoyo en una concentración de 10^{-3} mol/L.

Tabla 2.

Investigaciones sobre la influencia del pH en el mineral ilmenita

Características del mineral ilmenita		Datos experimentales		Adsorbato usado	pH óptimo	Contenido relativo de Fe ³⁺ [%]	Observaciones	Referencia
Lugar	Tamaño de partícula [μm]	Ácido usado	Concentración [%]					
Qarah Aghaj, Irán	< 15	H ₂ SO ₄	10	Oleato de sodio (NaOL) 3,65 × 10 ⁻⁴ M	6,3	59,8	La muestra inicialmente se sometió a separación magnética, lavado con agua destilada y secado a temperatura ambiente. H ₂ SO ₄ (97%) y NaOH (98%) como modificadores de pH.	(Parapari et al., 2016)
Barbacoas, Nariño, Colombia	~100	H ₂ SO ₄	18 M	N/A	-	N/A	Contenido relativo Fe ³⁺ I.S.M. = 48,5 % Mezcla: Ácido sulfúrico de 95-98% de pureza (131 g) con ilmenita (120 g) por 20 min, mediante agitación mecánica. Filtrado al vacío y secado en mufla a 100 °C por 24h. Se logra la degradación de H ₂ S _(g) (100 ppm) en un 77,81% durante 3 h, usando radiación UV, y en un 76,93% bajo luz visible.	(González Freire & Naisa Diaz, 2018)
Malasia	< 45	HCl	25	N/A	3	-	Se muestra la concentración de HCl apropiada para la degradación total de colorante RB5 (5 mg/L). Fuente lumínica: Lámpara de Xenón (150W)	(Lee et al., 2018)

Fumin, Yunnan. China	< 2	-	-	Oleato de sodio (NaOL) $1,75 \times 10^{-4}$ M	3,5 – 6	73,97*	El pH se ajustó usando 1M de ácido nítrico (HNO ₃). Baño previo de la muestra en aceite de silicona (450 rpm) a 100 °C, 24h para disminuir los defectos superficiales. Oxidante: H ₂ O ₂ en concentración 1×10^{-4} M Contenido relativo Fe ³⁺ I.S.M.= 43,02 %	(Miao et al., 2021)
Panzhihua. China	< 2	-	-	Oleato de sodio (NaOL) $1,75 \times 10^{-4}$ M	7 – 8	67,29*	Se realizó previa purificación de la muestra por separación gravimétrica y magnética. Oxidante: NaClO en concentración 5×10^{-4} M Contenido relativo Fe ³⁺ I.S.M. = 42,15 %.	(Cai, Deng, Wen, et al., 2020)
Panzhihua China	< 2	-	-	Oleato de sodio (NaOL) $1,75 \times 10^{-4}$ M	5 – 8	70,45*	Oxidante: KMnO ₄ en concentración 1×10^{-4} M Contenido relativo Fe ³⁺ I.S.M. = 43,25 %.	(Cai, Deng, Yang, et al., 2020)

Nota. I.S.M. se utilizó como abreviatura para “ilmenita sin modificar”. N/A: No aplica. *Indica el contenido relativo iones férricos en el sistema ilmenita+oxidante+adsorbato.

En síntesis, las anteriores publicaciones comprueban que la adsorción de los adsorbatos en la superficie del fotocatalizador se incrementa mediante la variación del pH, ya que el estado ionizante de la superficie se ve afectado (Lee et al., 2017) como consecuencia del aumento en la densidad de iones férricos presentes mayormente en forma de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ en un rango de pH débilmente ácido; este último aspecto es común entre los trabajos seleccionados, y termina favoreciendo la hidrofobicidad del mineral por la formación del oleato de hierro (III) ($\text{Fe}(\text{OL})_3$) en aquellos donde se usó oleato de sodio como adsorbato para los ensayos de flotabilidad (Cai, Deng, Wen, et al., 2020; Cai, Deng, Yang, et al., 2020; Mehdilo & Irannajad, 2016; Miao et al., 2021; Parapari et al., 2016). Sumado a esto, gran parte de los artículos presentados evidencian que tras la medición del potencial Z, el tratamiento por disolución ácida permite el ajuste del punto isoeléctrico (IEP) de la superficie de la ilmenita al tener como valor de referencia el punto isoeléctrico de la ilmenita sin modificar (ver tabla 3). Este aspecto representa una ventaja para la selección del compuesto a degradar teniendo en cuenta la atracción electrostática entre éste y la superficie del fotocatalizador, ya que puede estar cargada positiva ($\text{pH} < \text{IEP}$) o negativamente ($\text{pH} > \text{IEP}$).

Tabla 3.

Cambio en el punto isoeléctrico de la superficie del mineral ilmenita

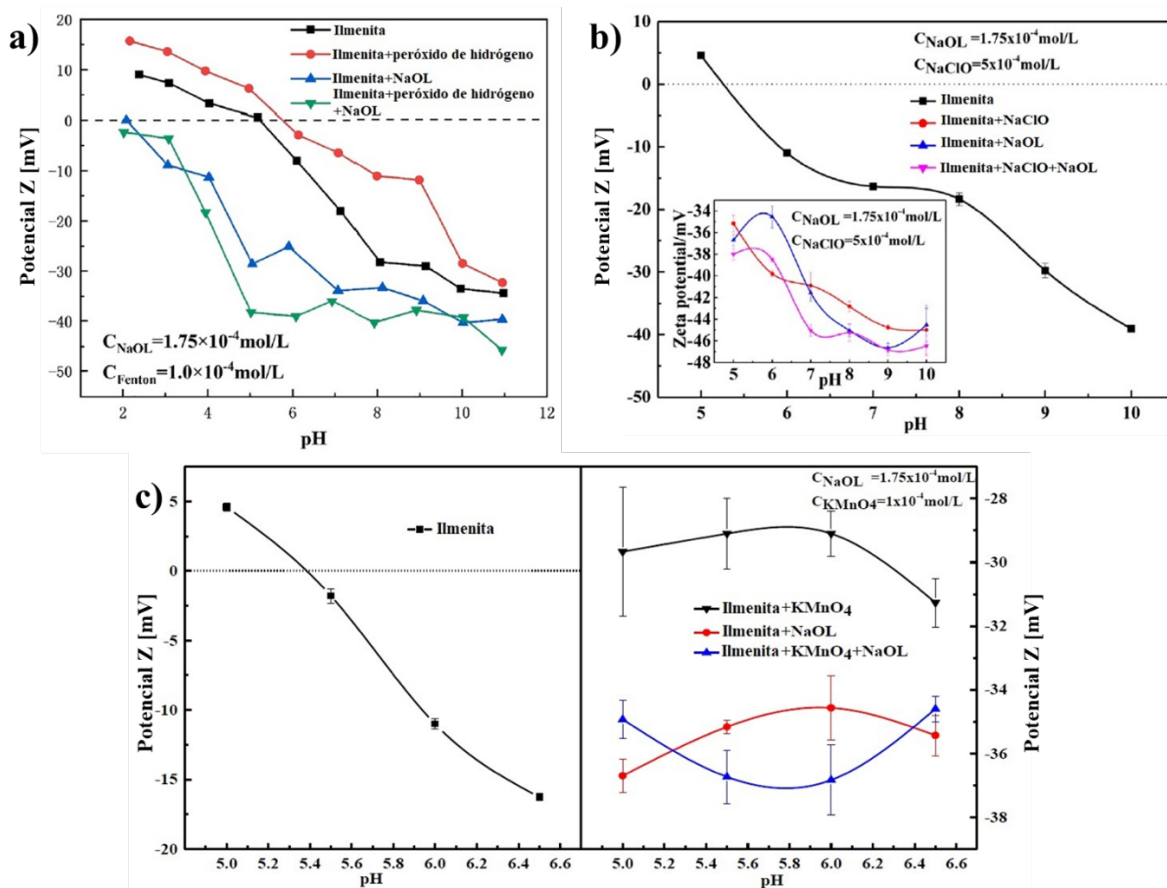
Punto isoeléctrico ilmenita sin modificar	Punto isoeléctrico ilmenita tras la modificación	Referencia
5,4	2,9	(Parapari et al., 2016)
4,5	~3,3*	(Lee et al., 2018)
5,2	~2,5	(Miao et al., 2021)
5,2	V.N.R.	(Cai, Deng, Wen, et al., 2020)
5,4	V.N.R.	(Cai, Deng, Yang, et al., 2020)

Nota. * Indica el valor para la ilmenita tras tratamiento con HCl en concentración de 25%. V.N.R.:

Valor no reportado, sin embargo, se ilustran las gráficas de medición de potencial Z en la figura 5.

Figura 5.

Potencial Z en función del pH



Nota. a) Medición del potencial Z realizada por Miao y colaboradores. b) Medición del potencial Z realizada por Cai, Deng, Wen y colaboradores. c) Medición de potencial Z realizada por Cai, Deng, Yang y colaboradores. Adaptado de (Cai, Deng, Wen, et al., 2020; Cai, Deng, Yang, et al., 2020; Miao et al., 2021)

2.3.2 Cambio en las propiedades electrónicas

Dados los inconvenientes que se presentan en los materiales semiconductores durante el proceso fotocatalítico, como: el rango estrecho de absorción de luz, la alta velocidad de

recombinación de los portadores de carga antes de que alcancen la superficie para participar en reacciones fotoquímicas, y la baja eficiencia cuántica de los fotones; distintos artículos se enfocan principalmente en el dióxido de titanio como fotocatalizador (TiO_2) describiendo las alternativas que mejoran la eficiencia fotocatalítica, mediante el dopaje con elementos metálicos y no metálicos, fotosensibilización por colorantes y el uso de cocatalizadores (Devi & Kavitha, 2016; F. Zhang et al., 2019).

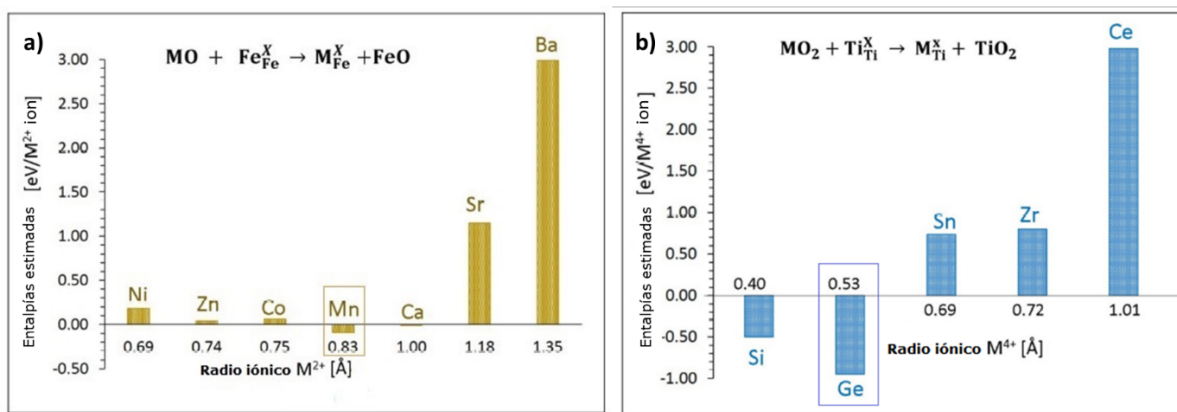
El dopaje con elementos metálicos es la forma más común de modificación de un material semiconductor, ya que puede reducir el ancho de banda prohibida, favorecer la transferencia interfacial y suprimir la recombinación de los electrones y huecos fotogenerados, siempre y cuando se utilice el elemento químico a la concentración propicia (Low et al., 2017; F. Zhang et al., 2019). Por lo general, se utilizan metales de transición pues se ha evidenciado que su presencia mejora la actividad fotocatalítica del TiO_2 en la degradación de compuestos como el azul de metileno y fenol. Dentro de los dopantes empleados se encuentran: Ag^+ , Rb^+ , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , V^{3+} , Ru^{3+} , Fe^{3+} , Os^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} , Pt^{3+} , Pt^{3+} y Cr^{3+} (Choi et al., 2010; Devi & Kavitha, 2013). Respecto a la adición de elementos no metálicos en este semiconductor evita el crecimiento del cristalito, mejora el área superficial específica e incrementa el porcentaje de la fase anatasa (Khaki et al., 2017), sin embargo, no es la forma más propicia para modificar superficialmente el material, teniendo en cuenta la mala estabilidad térmica, la mayor recombinación de los portadores y su baja velocidad reacción al ser irradiado con luz visible comparada con la velocidad bajo radiación UV; a pesar de ello, en la literatura se disponen de trabajos que involucran el dopaje con yodo (I), boro (B), cloro (Cl), fósforo (P), azufre (S), y carbono (C) (Zangeneh et al., 2015).

En el mineral ilmenita en su forma natural, se disponen de cuatro trabajos asociados con la adición de elementos dopantes, donde el primero de ellos consiste en definir mediante simulación

aqueellos dopantes prometedores que puedan ser útiles para futuros estudios experimentales dada la influencia de este procedimiento sobre las propiedades electrónicas y mecánicas del material. Allí, se analizó el dopaje con elementos bivalentes (Ni, Zn, Co, Mn, Ca, Sr, y Ba) en los sitios del hierro, trivalentes (Al, Mn, Ga, Sc, In, Yb, Y, Ga, y La) en los sitios del Ti, y tetravalentes (Si, Ge, Sn, Zr, y Ce), tal que, mediante la comparación entre los valores de entalpía del óxido metálico en forma MO para el caso de los iones bivalentes y MO₂ para los elementos tetravalentes, donde M representa el elemento dopante analizado (ver figura 6) fue posible concluir que el ion de manganeso (Mn²⁺) y el ion de germanio (Ge⁴⁺) son los isoivalentes adecuados para ocupar los sitios Fe²⁺ y Ti⁴⁺, respectivamente (Kuganathan et al., 2019).

Figura 6.

Entalpías estimadas para MO y MO₂



Nota. M: Hace referencia al elemento dopante. a) sustitución sitio Fe²⁺. b) sustitución sitio Ti⁴⁺.

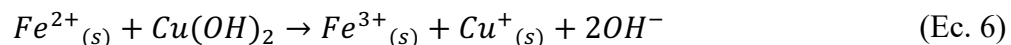
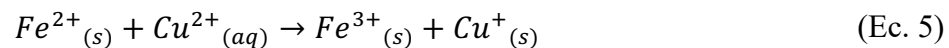
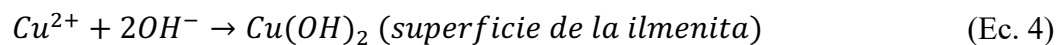
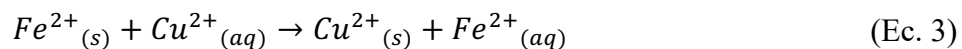
Adaptado de (Kuganathan et al., 2019)

Por su parte, en la literatura se dispone de la evaluación de la actividad fotocatalítica de la ilmenita modificada con Mg metálico y MgO en la generación de H₂, la cual fue sometida a proceso

de molienda de alta energía durante 2h. Se determinó que la inclusión de un precursor de magnesio ya sea Mg o MgO a una concentración de 1% p/p sí tiene un efecto positivo en la producción de H₂ cuando el mineral ilmenita fue irradiado con radiación UV, siendo el óxido de magnesio el que favorece la mayor cantidad de H₂ generado entre ellos. Sin embargo, las muestras no presentaron actividad bajo la irradiación de luz visible, debido a que ocurren fenómenos diferentes a la formación del par electrón-hueco cuando los fotones inciden sobre el semiconductor limitando la respuesta óptica de la ilmenita, como la transición fonónica por la formación de fonones (vibraciones atómicas) que conlleva a una pérdida de energía, y/o por transiciones interbanda donde es posible que los electrones sean desplazados a niveles energéticos superiores dentro de la misma banda. A concentración de 3% p/p de precursor (MgO, Mg), la actividad fotocatalítica decayó, definiéndose por análisis de difracción de rayos X que existe un límite de solubilidad del agente dopante en la estructura, siendo 1% p/p el valor óptimo de precursor dentro de las concentraciones evaluadas por Cañas Martínez. Además, se evidenció que tanto el aumento de velocidad del proceso de molienda como la relación de peso cuerpos moledores-polvo (BPR) no influyen en propiciar mayor producción de H₂ ni en la incorporación de mayor cantidad de Mg en la estructura de la ilmenita (Cañas Martínez, 2018).

Los dos artículos restantes están enfocados en la mejora de la flotabilidad del mineral ilmenita al adicionar iones Cu²⁺ (F. Li et al., 2016) e iones Pb²⁺ (Xu et al., 2017) sobre su superficie. Fangxu Li y colaboradores realizaron el tratamiento por inmersión de la ilmenita originaria de China (10 g) en 50 mL de solución de iones de cobre 0,05 M, allí utilizaron ácido clorhídrico y/o ácido sulfúrico para ajustar el pH de las muestras las cuales fueron agitadas a temperatura constante (25 °C) por una hora, posteriormente fueron centrifugadas- lavadas con agua destilada para remover el exceso de iones de cobre y secadas en una estufa de vacío; tal que mediante análisis

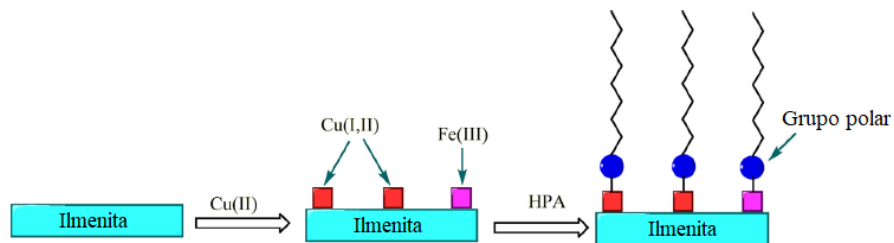
XPS, se evidenció que posterior a la adsorción de los iones en la superficie, se reduce su valencia a ion cuproso Cu(I) en condiciones ácidas (pH=5 , Cu(I) = 51,4%); a su vez, se favoreció la oxidación de ion ferroso a ion férrico a las mismas condiciones de pH resultando un valor de 32%, comparada con 25% en pH igual a 9. Como conclusión, se encontró que la modificación por adición de Cu (II) en condiciones ácidas logra mejorar la adsorción del HPA (ácido hipofosforoso), donde en primer lugar el ion Cu (II) se adhiere a la superficie por el intercambio iónico, la precipitación del hidróxido metálico y la reacción de reducción:



Las moléculas de HPA reaccionan con las especies Cu y Fe en la superficie mediante un enlace covalente, de acuerdo con el siguiente esquema propuesto por los autores (F. Li et al., 2016).

Figura 7.

Esquema modificación superficial mediante Cu(II)

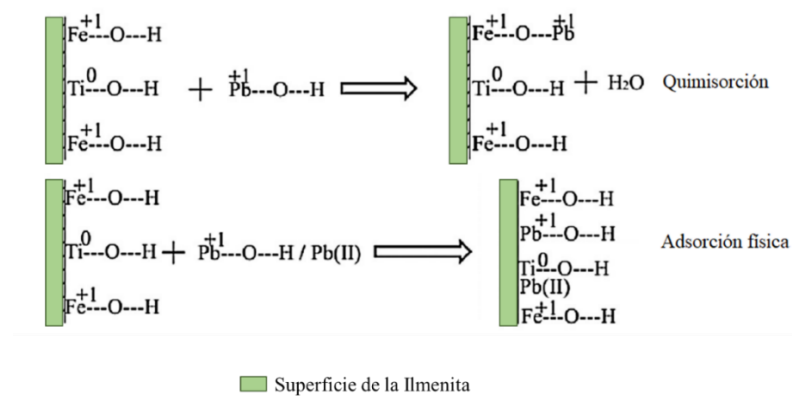


Nota. Adaptado de (F. Li et al., 2016)

Por otra parte, Longhua Xu y colaboradores evaluaron el efecto de la inclusión de iones Pb^{2+} en las propiedades de la ilmenita empleando nitrato de plomo (II) ($Pb(NO_3)_2$) como agente activador de la superficie y ácido antranílico ($C_7H_7NO_2$) también denominado BHA, como adsorbato en concentración de 2×10^{-4} M. En este caso, la adsorción química de los iones se ve favorecida en condiciones débilmente básicas, específicamente a pH equivalente a 8,25 donde predominan las especies $Pb(OH)^2_{(s)}$ y $Pb(OH)^{3-}$ con alta reactividad (Xu et al., 2017). La figura 9, representa la forma en que los iones de plomo se adsorben sobre la superficie del mineral ilmenita en forma de Pb^{2+} , $Pb(OH)^+$ o Fe-O-Pb (P. Chen et al., 2017), favoreciendo así el incremento de los sitios activos, donde el complejo Fe-O-Pb es de vital importancia en el proceso de activación.

Figura 8.

Esquema dopaje con iones Pb(II) sobre la ilmenita



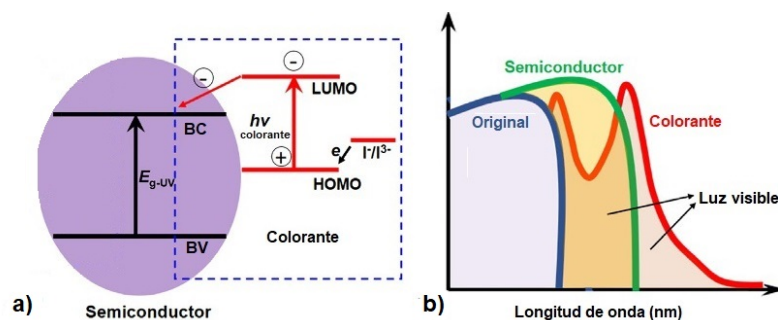
Nota. Adaptado de (P. Chen et al., 2017)

Ahora, a diferencia del dopaje que cambia la estructura de las bandas del fotocatalizador, la fotosensibilización por su parte busca mejorar la absorción de luz visible mediante el depósito de colorantes, los cuales son adsorbidos por el fotocatalizador (adsorción fisicoquímica) o se

adhieren a él para dar lugar al esquema: *colorante sensibilizador* + *fotocatalizador* (Chatterjee & Mahata, 2001). En general, el proceso consiste en que el fotosensibilizador se adhiere a la superficie del semiconductor, absorbe la luz en el rango de longitud de onda que el semiconductor no puede, e inyecta los electrones fotogenerados (por la irradiación sobre el fotosensibilizador) hacia la banda de conducción del semiconductor (ver figura 9); para ello, desde el punto de vista termodinámico la energía del orbital molecular desocupado más bajo (LUMO por sus siglas en inglés) del fotosensibilizador debe ser mayor que la de la banda de conducción del semiconductor, mientras que, la energía del orbital molecular ocupado más alto (HOMO por sus siglas en inglés) del fotosensibilizador debe estar entre la energía de la banda de valencia del semiconductor y el potencial de reacción de oxidación (Lin et al., 2018).

Figura 9.

La fotosensibilización de un semiconductor



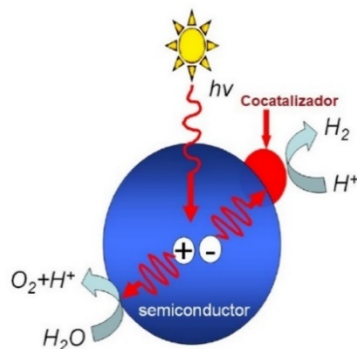
Nota. a) Alineamiento de las bandas entre el fotosensibilizador y la banda prohibida del semiconductor. b) Noción gráfica sobre la posible extensión del rango de absorción de radiación UV a visible tras la fotosensibilización. Adaptado de (Lin et al., 2018)

Como resultado de la búsqueda bibliográfica, se evidenció que el mineral ilmenita aún no ha sido objeto de estudio en relación con este tipo de modificación, no obstante, se realizó la colección de algunos de los trabajos correspondientes al dióxido de titanio dentro de la amplia variedad de publicaciones disponibles para éste, como referencias de consulta para futuros trabajos experimentales aplicables a la ilmenita (ver tabla B.2. del Apéndice B), donde emplean comúnmente colorantes orgánicos (F. Zhang et al., 2019). En ellos, hacen mención que la adsorción del colorante sobre la superficie se ve afectada por su rápida disolución en el medio acuoso lo que disminuye su actividad fotocatalítica, sin embargo, existe la posibilidad de mejorar este aspecto al sintetizar el fotocatalizador incluyendo la formación de los enlaces químicos con el fotosensibilizador deseado. Además, infieren que el cambio en la degradación inducida por el ajuste de pH es lineal respecto a la concentración del colorante en la superficie del semiconductor (Song et al., 2011; Zangeneh et al., 2015).

Por otra parte, se tiene el uso de cocatalizadores. Un cocatalizador resulta de la adición de un metal noble, como: el platino (Pt), rodio (Rh), paladio (Pd), oro (Au), rutenio (Ru) y plata (Ag); o un metal óxido, como: el óxido de níquel (II) (NiO), dióxido de rutenio (RuO₂); sobre la superficie del fotocatalizador en forma de nanopartículas dispersas para generar más sitios activos (Suib, 2013).

Figura 10.

Esquema de transferencia de carga entre el fotocatalizador y el cocatalizador



Nota. Adaptado de (Suib, 2013)

Si bien, aún no se disponen de publicaciones donde la ilmenita ($FeTiO_3$) sea modificada de esta forma, se plantea el sulfuro de cadmio (CdS) como fotocatalizador para ejemplificar la forma en que la adición de los cocatalizadores influyen en la mejora del desempeño fotocatalítico, pues ha sido empleado en la reducción de CO_2 , la generación de H_2 y la degradación de contaminantes. En el primer caso de aplicación, la adición de cocatalizadores promueve la separación de cargas, reduce la barrera energética para la activación del dióxido de carbono, influye en la selectividad de los productos derivados de la reducción fotocatalítica, inhibe la reacción de recombinación reversible evitando que se produzca nuevamente la oxido-reducción, y favorece la absorción de luz visible (Tu et al., 2014); para el caso de la generación de H_2 , su uso es favorable porque presentan mejor conductividad, menor sobretensión y mayor actividad fotocatalítica que los semiconductores sin modificar (Yang et al., 2013); mientras que, en la degradación de contaminantes presentes en agua facilita que los electrones fotogenerados sean capturados por las sustancias oxidantes u otro sitio activo para la producción del radical superóxido ($\bullet O_2^-$), al mismo tiempo, los huecos oxidan los contaminantes orgánicos o las moléculas de agua resultando la

formación de radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$), radicales oxidantes que cuentan con altas eficiencias de oxidación y excelente actividad química (Cheng et al., 2018).

En la tabla B.3., se adjuntan algunos de los artículos relacionados con el uso de cocatalizadores en el sulfuro de cadmio (CdS) como fotocatalizador y su efectividad respecto a las tres líneas de aplicación fotocatalíticas mencionadas (ver Apéndice B).

2.3.3 Aumento del área superficial

El tamaño de partícula es de importancia primordial en catálisis heterogénea, porque está directamente relacionado con la eficiencia de un catalizador a través de la definición de su superficie específica. Un tamaño de partícula menor aumenta la superficie específica y, por lo tanto, aumenta el número de sitios activos en superficie por metro cuadrado, lo que conduce a una mayor actividad (Zangeneh et al., 2015).

Para el mecanismo fotocatalítico, la superficie de ilmenita es un parámetro principal. En procesos de oxidación avanzada, la ilmenita se utiliza como catalizador que produce radicales reactivos en el sitio del hierro por descomposición de distintas especies en su superficie. Las especies de hierro en la superficie de la ilmenita en forma de iones Fe^{2+} y Fe^{3+} son importantes, ya que el sitio activo en la reacción oxidada depende del estado de oxidación y la estructura reticular del componente de hierro en la superficie de la ilmenita está directamente relacionada con la cinética catalítica (Phoohinkong et al., 2018).

El trabajo presentado por Phoohinkong y colaboradores, permite demostrar que, es posible lograr un aumento del área superficial tras someter el material a procesos de molienda de alta energía asistida por ácido. En dicho trabajo se cargaron 200 g de mineral de ilmenita en un

molino de 1400 ml que contenía bolas de zirconia. La molienda húmeda se realizó en presencia de H_2SO_4 y agua desionizada, con fines comparativos. En este estudio se concluyó que, la muestra de ilmenita molida con H_2SO_4 presenta las especies de Fe^{3+} y Fe^{2+} en la superficie con un área de superficie alta, mientras que la molida en agua DI muestra principalmente el componente Fe^{2+} con una cantidad muy pequeña de la especie Fe^{3+} .

La molienda húmeda en presencia de un ácido contribuye de manera significativa a disminuir el tamaño de partícula alcanzando un área superficial mayor (Cañas-Martínez et al., 2021), debido a las fuerzas mecánicas y el esfuerzo aplicado, así como a la reducción de la tensión superficial. Otros estudios han utilizado tensioactivos para lograr mejores efectos en la molienda. Estos pueden estabilizar las partículas en la molienda minimizando la fractura incontrolada y reduciendo el efecto de los fenómenos de soldadura en frío. Todo lo anterior permite obtener partículas más pequeñas controlando el tamaño, la forma y la pureza del material obtenido (Saravanan et al., 2015; Suryanarayana, 2001).

Por otro lado, las técnicas de síntesis de materiales pueden ser una alternativa para la obtención de ilmenita (sintética) con alta área superficial. El trabajo presentado por Palanisamy y colaboradores (Palanisamy et al., 2019), explica el efecto del cambio en la estructura de la ilmenita sobre la reducción electroquímica de dióxido de carbono (CO_2) al utilizar nanopartículas de FeTiO_3 preparadas mediante métodos sol-gel e hidrotérmal.

El aumento observado de aproximadamente un 10% en el área superficial de las nanopartículas de FeTiO_3 -HT (método hidrotérmal) se debe a la disminución del tamaño de las partículas (más del 45%) preparadas mediante este método. Los resultados observados de las mediciones de BET (Brunauer- Emmett – Teller) y PSD (Particle Size Distribution) muestran un

tamaño de partícula más bajo con un área de superficie alta para la estructura de nanoflores de FeTiO_3 obtenidas mediante el método hidrotermal.

La muestra de FeTiO_3 -HT tuvo un área de superficie alta ($197,1 \text{ m}^2/\text{g}$) y un tamaño de partícula promedio bajo (39 nm), con una estructura similar a una nanoflor que conduce a una mayor conductividad iónica y baja resistencia en comparación con FeTiO_3 -SG que se preparó por el método sol-gel, obtenida con mayor tamaño de partícula (50 nm) y baja área superficial ($178,5 \text{ m}^2/\text{g}$) no uniforme (aglomerado).

Adicionalmente, autores como Han y colaboradores han expuesto que, a pesar del bajo costo de la ilmenita natural, los catalizadores de TiO_2 basados en ilmenita tienen un rendimiento significativamente inferior en comparación con los catalizadores de TiO_2 sintetizados por reactivos químicos (Han et al., 2021). Esto puede deberse a que los catalizadores de TiO_2 basados en ilmenita no solo tienen una baja porosidad (es decir, un área superficial y un volumen de poros bajos) sino también impurezas impredecibles en comparación con los catalizadores preparados por los reactivos.

En su trabajo (Han et al., 2021), los autores lograron sintetizar catalizadores de nanobarra agregados de $\text{TiO}_2 @\text{C}$ con área superficial ultra alta, logrando obtener materiales eficaces para la fotodegradación de azul de metileno en soluciones acuosas. Después de la lixiviación con HCl , el $\text{TiO}_2 @\text{C}$ se obtuvo en forma de nanovarillas que contenían principalmente microporos con una gran superficie específica ($876 \text{ m}^2/\text{g}$), formándose luego mesoporos pequeños mediante la agregación de estas nanovarillas a través de calcinación. A pesar de la calcinación a 700°C , la superficie específica del catalizador calcinado no disminuyó significativamente, sino que permaneció en $673 \text{ m}^2/\text{g}$. Este artículo en particular demuestra que, es posible la producción de catalizadores de alto rendimiento a partir de un material de bajo costo como la ilmenita y allana el

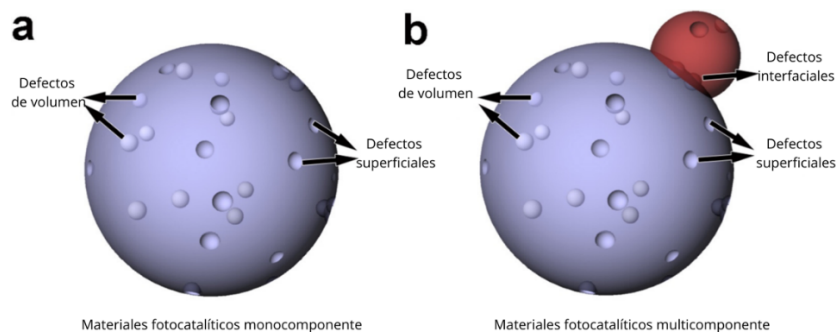
camino para el uso generalizado de estos catalizadores que tienen ventajas económicas sobre los existentes, gracias al aumento considerable de su área superficial.

2.3.4 Influencia de los defectos superficiales

Recientemente, la ingeniería de defectos en fotocatalizadores se considera uno de los medios más ilustrados y extensos para superar las limitaciones de los materiales semiconductores. Por lo tanto, es un enfoque práctico para comprender las propiedades electrónicas, geométricas y químicas y sus relaciones sinérgicas con el fin de modificar la actividad fotocatalítica de dichos materiales. Es importante aclarar que, los defectos pueden localizarse en la fase global o en la superficie del semiconductor, denominándose defectos globales y defectos superficiales (ubicados aproximadamente a 1 nm de la capa atómica superior), respectivamente (Kong et al., 2011; Wu et al., 2017; Yan et al., 2013).

Figura 11.

Esquema que ilustra los defectos en diferentes ubicaciones



Nota. a) Defectos en materiales fotocatalíticos monocomponente. b) Defectos en materiales multicomponente. Adaptado de (Bai et al., 2018)

La actividad fotocatalítica de los semiconductores se encuentra muy limitada por las malas capacidades de adsorción y activación de los reactivos en la superficie. Como tal, los electrones y huecos no consumidos se recombinan en la superficie de los fotocatalizadores o inducen la fotocorrosión no deseada de los semiconductores (Bai et al., 2015). Algunos defectos superficiales se encuentran en cargas positivas o negativas, que también promueven la adsorción de reactivos con carga negativa o positiva a través de la interacción electrostática, respectivamente (F. Liu et al., 2013). Adicional a esto, algunos defectos puntuales, como las vacancias y los dopantes, pueden participar directamente en las reacciones de activación de la superficie, mientras que los abundantes portadores de carga localizados en los defectos de la superficie también facilitan la activación de las moléculas adsorbidas (L. Liu et al., 2012). Debido a los diferentes modos de adsorción y disociación, varios defectos superficiales pueden dar lugar a diferentes vías de reacción, lo que lleva a la selectividad por productos específicos (H. Li et al., 2016).

Las vacancias en la superficie, por su parte, juegan un papel importante en el ajuste de la adsorción y activación de los reactivos durante el proceso fotocatalítico. Se encuentra ampliamente aceptado que las vacancias de volumen son perjudiciales para la transferencia y separación de cargas, mientras que las vacancias en la superficie pueden promover la separación de los portadores de carga (Kong et al., 2011; Yan et al., 2013). Por ejemplo, se encontró que la reducción de la relación de concentración relativa de vacancias de oxígeno volumétricas a vacancias superficiales en TiO_2 mejoró significativamente la eficiencia de separación de electrones y huecos fotogenerados, mejorando así la eficiencia fotocatalítica (Kong et al., 2011). Las vacancias en la superficie no solo promueven la transferencia y separación de los portadores de carga fotoinducidos en la superficie del semiconductor captador de luz, sino que también aumentan

la transferencia de carga interfacial del semiconductor a las moléculas reactivas adsorbidas debido a su fuerte interacción (Bai et al., 2018).

Finalmente, también se han reportado vacancias de cationes como bismuto y titanio para materiales fotocatalíticos, que se comentan con más detalle en el Apéndice B, sección B.3.

De manera similar a las vacancias, los dopantes en la superficie del semiconductor también pueden actuar como centros de reacción durante el proceso fotocatalítico. El dopaje superficial no solo crea estados localizados para atrapar los portadores de carga, sino que también produce varias estructuras de superficie que pueden alterar la transferencia. Los dopantes juegan un papel como sitios para atrapar temporalmente electrones y huecos fotogenerados, lo que puede facilitar la separación de los portadores de carga fotogenerados, además de ser lo más prometedores para separar los electrones de los huecos, ya que los electrones o huecos atrapados en los estados de la superficie de la impureza pueden reaccionar con aceptores o donantes de electrones en un sistema fotocatalítico.

Un estudio realizado por Kuganathan y colaboradores en 2019 (Kuganathan et al., 2019), quienes aplicaron técnicas de modelado por computadora para examinar los defectos, la difusión de iones y las estructuras electrónicas de las configuraciones dopadas en FeTiO_3 encontraron que un anti-sitio (intercambio de posición de los átomos) de Fe/Ti es el defecto intrínseco más favorable, lo que lleva a la formación de una configuración desordenada. El segundo defecto más estable encontrado fue el Fe Frenkel, aunque este defecto sólo se pudo observar a altas temperaturas. Los autores además calcularon la rápida difusión de iones Fe^{2+} con la energía de activación de 0,52 eV. La introducción de iones Fe^{2+} adicionales y vacancias de O en el material preparado fue posible dopando Ga^{3+} en el sitio de Ti, tal que introdujo un electrón en la banda prohibida.

Finalmente, son pocas las publicaciones dedicadas a reportar el uso de defectos superficiales en la ilmenita para las aplicaciones fotocatalíticas, las cuales fueron descritas anteriormente. Sin embargo, en el Apéndice B se presentan distintos trabajos realizados con otros materiales fotocatalíticos distintos a la ilmenita y se adjunta una tabla resumen con los artículos principales que reportan el uso de algunos defectos superficiales estos fotocatalizadores y que pueden servir como punto de referencia para replicar los experimentos empleando la ilmenita en futuras investigaciones (ver Apéndice B, sección B.3).

3. Conclusiones

La disolución ácida, el dopaje iónico, el pretratamiento por microondas y ultrasonido; son los métodos que han sido implementados para modificar la superficie de la ilmenita con un propósito distinto a la evaluación de su actividad fotocatalítica, sin embargo, permiten incrementar los sitios activos por la oxidación los iones Fe^{2+} a Fe^{3+} presentes en su superficie.

El ajuste en las propiedades ácido-base de la ilmenita mediante la disolución ácida o por la adición de agentes oxidantes promueve la activación e hidroxilación de la superficie, resultando de utilidad para la oxidación de contaminantes.

Se identificó que el dopaje es una de las alternativas que se ha evaluado tanto teórica (iones Mn, Ge) como experimentalmente (iones Mg, Cu, Pb) en el mineral ilmenita, siendo la adición de iones de Pb^{2+} en su superficie una opción viable para la reducción de dióxido de carbono dada la afinidad de esta molécula por superficies con pH alcalino.

Se reconoció que el aumento del área superficial en la ilmenita contribuye notablemente en la mejora de su actividad fotocatalítica al incrementar la presencia de sitios activos a concentraciones mayores que contribuyen a la formación de especies hidroxilo. La molienda de alta energía en presencia ácida se presenta como una técnica por explorar, mientras que la ilmenita sintética logra de manera efectiva grandes áreas.

La presente revisión contribuye en proporcionar una visión hacia posibles rutas de investigación de la ilmenita como fotocatalizador, que conlleven a que sea un material eficiente para la reducción de CO₂, generación de H₂ y degradación de contaminantes.

4. Recomendaciones

De acuerdo con la revisión bibliográfica, durante los últimos años distintos autores han estudiado las formas de modificar el mineral ilmenita con el propósito de mejorar sus propiedades fisicoquímicas. En primer lugar, de la sección 2.3.1 sobre los estudios enfocados en la mejora de la flotabilidad mediante la incorporación de un agente oxidante aún queda por evaluar el comportamiento del mineral ilmenita bajo estas condiciones desde el punto de vista de su aplicabilidad en la fotocatálisis como alternativa para reducir la recombinación de los electrones y huecos fotogenerados (F. Zhang et al., 2019), ya que los estudios mostrados (ver tabla 2) conllevaron al aumento en la densidad de iones Fe³⁺; este mismo aspecto ha sido incorporado en

ensayos usando TiO_2 , los cuales evidencian que actividad fotocatalítica se ve favorecida como es el caso del trabajo realizado Zhang y colaboradores, quienes indican que dicha modificación logra la disminución del “band-gap” por la sustitución del Fe^{3+} en los sitios del ion Ti^{4+} (X. Zhang et al., 2006), y actúan como trampas sobre la superficie evitando la recombinación del par electrón-hueco (Torres Luna & Carriazo, 2017).

Respecto a las publicaciones analizadas para el ajuste de las propiedades electrónicas, se denota la necesidad de evaluar experimente la influencia del dopaje con los elementos sugeridos por Kuganathan y colaboradores (Mn,Ge) además de estudiar la influencia del desempeño fotocatalítico de la ilmenita en su forma natural luego de adicionar iones de Cobre (Cu^{2+}) e iones de plomo bivalentes (Pb^{2+}), ya que la adición de cobre por el método sol gel en forma de películas delgadas sobre el TiO_2 ha sido efectivo para la oxidación fotocatalítica de fenol (Colón et al., 2006), de igual manera tras la adición de plomo por esta ruta resultó en la formación de un material fotoactivo para la degradación del insecticida 2-diclorovinil dimetil fosfato o también conocido por sus siglas en ingles DDVP (Yu et al., 2002).

Adicionalmente, se ha demostrado que la construcción de heterouniones superficiales es otra estrategia prometedora para promover las actividades fotocatalíticas de nanomateriales basados en Titanio. En general, se cree que las uniones bien definidas facilitan eficazmente la transferencia de carga y suprimen la recombinación de electrones y huecos fotogenerados, lo que conduce a una actividad y estabilidad extremadamente altas (Kronawitter et al., 2011; X. Li et al., 2015; Wang et al., 2014). Ante la nula existencia de estudios realizados con ilmenita se recomienda ahondar en esta modificación incluyendo las uniones n-n y p-n, que se han construido ampliamente para mejorar la separación de cargas y prolongar la vida útil de los portadores de carga fotoexcitados.

Referencias Bibliográficas

- Bai, S., Jiang, J., Zhang, Q., & Xiong, Y. (2015). Steering charge kinetics in photocatalysis: Intersection of materials syntheses, characterization techniques and theoretical simulations. *Chemical Society Reviews*, 44(10), 2893–2939. <https://doi.org/10.1039/C5CS00064E>
- Bai, S., Zhang, N., Gao, C., & Xiong, Y. (2018). Defect engineering in photocatalytic materials. *Nano Energy*, 53, 296–336. <https://doi.org/10.1016/J.NANOEN.2018.08.058>
- Bao, S. (2021). Modification of Mineral Surfaces and Microstructures. In S. Shaoxian & L. Bowen (Eds.), *Adsorption at Natural Minerals/Water Interfaces* (pp. 93–143). Springer. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-54451-5>
- Cai, J., Deng, J., Wen, S., Zhang, Y., Wu, D., Luo, H., & Cheng, G. (2020). Surface modification and flotation improvement of ilmenite by using sodium hypochlorite as oxidant and activator. *Journal of Materials Research and Technology*, 9(3), 3368–3377. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.01.031>
- Cai, J., Deng, J., Yang, H., Tong, L., Wu, D., Wen, S., Liu, Z., & Zhang, Y. (2020). A novel activation for ilmenite using potassium permanganate and its effect on flotation response. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 604. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125323>
- Cañas Martínez, D. M. (2015). *EVALUACIÓN DE LAS CAPACIDADES FOTOCATALÍTICAS DE OXIDACIÓN Y REDUCCIÓN DE CONCENTRADOS DE ILMENITA OBTENIDOS DE ARENAS NEGRAS DE BARBACOAS (NARIÑO) (Tesis de pregrado)*.

http://tangara.uis.edu.co/biblioweb/pags/cat/popup/pa_detalle_matbib.jsp?parametros=171135%20|4|11

Cañas Martínez, D. M. (2018). *MODIFICACION CON Mg DE CONCENTRADOS DE FeTiO3 PARA APLICACIONES FOTOCATALITICAS* (Tesis de maestría).

http://tangara.uis.edu.co/biblioweb/pags/cat/popup/pa_detalle_matbib.jsp?parametros=183398%20|1|2

Cañas-Martínez, D. M., Cipagauta-Díaz, S., Manrique, M., Gómez, R., & Pedraza-Avella, J. A. (2021). Photocatalytic hydrogen production using FeTiO₃ concentrates modified by high energy ball milling and the presence of Mg precursors. *Topics in Catalysis*, 64(1–2), 2–16. <https://doi.org/10.1007/s11244-020-01396-8>

Candal, R. J., Bilmes, S. A., & Blesa, M. A. (2001). Semiconductores con actividad fotocatalítica. In M. Blesa & Red CYTED VIII-G (Eds.), *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea* (pp. 79–101).

Cao, Q., Cheng, J., Feng, Q., Wen, S., & Luo, B. (2017). Surface cleaning and oxidative effects of ultrasonication on the flotation of oxidized pyrite. *Powder Technology*, 311, 390–397. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.01.069>

Chatterjee, D., & Mahata, A. (2001). Demineralization of organic pollutants on the dye modified TiO₂ semiconductor particulate system using visible light. In *Applied Catalysis B: Environmental* (Vol. 33).

Chen, P., Zhai, J., Sun, W., Hu, Y., Yin, Z., & Lai, X. (2017). Adsorption mechanism of lead ions at ilmenite/water interface and its influence on ilmenite flotability. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 53, 285–293. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.04.037>

- Chen, Y. (1998). Different oxidation reactions of ilmenite induced by high energy ball milling. *Journal of Alloys and Compounds*, 266, 150–154.
- Cheng, L., Xiang, Q., Liao, Y., & Zhang, H. (2018). CdS-Based photocatalysts. In *Energy and Environmental Science* (Vol. 11, Issue 6, pp. 1362–1391). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/c7ee03640j>
- Choi, J., Park, H., & Hoffmann, M. R. (2010). Effects of single metal-ion doping on the visible-light photoreactivity of TiO₂. *Journal of Physical Chemistry C*, 114(2), 783–792. <https://doi.org/10.1021/jp908088x>
- Colón, G., Maicu, M., Hidalgo, M. C., & Navío, J. A. (2006). Cu-doped TiO₂ systems with improved photocatalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, 67(1–2), 41–51. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.03.019>
- Damonte, L. C., Hernandez-Fenollosa, M. A., & Mari, B. (2007). Cation substitution in ZnO obtained by mechanical milling. *Journal of Alloys and Compounds*, 434–435(SPEC. ISS.), 813–815. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2006.08.202>
- Devi, L. G., & Kavitha, R. (2013). A review on non metal ion doped titania for the photocatalytic degradation of organic pollutants under UV/solar light: Role of photogenerated charge carrier dynamics in enhancing the activity. In *Applied Catalysis B: Environmental* (Vols. 140–141, pp. 559–587). <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.04.035>
- Devi, L. G., & Kavitha, R. (2016). A review on plasmonic metal-TiO₂ composite for generation, trapping, storing and dynamic vectorial transfer of photogenerated electrons across the Schottky junction in a photocatalytic system. In *Applied Surface Science* (Vol. 360, pp. 601–622). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.11.016>

- Du, Y., Meng, Q., Yuan, Z., Zhao, X., & Xu, Y. (2020). Impact of acid surface pretreatment on the flotation of ilmenite and titanite and its functional mechanism. *Powder Technology*, 376, 622–630. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2020.08.057>
- Fan, X., & Rowson, N. A. (2000). Fundamental Investigation of Microwave Pretreatment on the Flotation of Massive Ilmenite Ores. In *Dev. Chem. Eng. Mineral Process* (Vol. 8).
- Fan, X., Waters, K. E., Rowson, N. A., & Parker, D. J. (2009). Modification of ilmenite surface chemistry for enhancing surfactants adsorption and bubble attachment. *Journal of Colloid and Interface Science*, 329(1), 167–172. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.09.064>
- Fang, S., Xu, L., Wu, H., Xu, Y., Wang, Z., Shu, K., & Hu, Y. (2020). Influence of surface dissolution on sodium oleate adsorption on ilmenite and its gangue minerals by ultrasonic treatment. *Applied Surface Science*, 500. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144038>
- García-Muñoz, P., Pliego, G., Zazo, J. A., Bahamonde, A., & Casas, J. A. (2016). Ilmenite (FeTiO₃) as low cost catalyst for advanced oxidation processes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(1), 542–548. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.11.037>
- González Freire, D. C., & Naisa Diaz, L. M. (2018). *EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE PELÍCULAS DE ILMENITA PARA LA DEGRADACIÓN DE H₂S (Tesis de pregrado)*. <https://hdl.handle.net/20.500.11839/6715>
- Han, Y., Park, S., Kim, S., Han, S., Kim, Y., & Jeon, H. S. (2021). Enhanced photocatalytic activity of ultrahigh-surface-area TiO₂@C nanorod aggregates with hierarchical porosities synthesized from natural ilmenite. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(1), 104438. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2020.104438>

- Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W., & Bahnemann, D. W. (1995). Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. In *Chem. Rev* (Vol. 95). <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>
- Irannajad, M., Salmani Nuri, O., & Mehdilo, A. (2019). Surface dissolution-assisted mineral flotation: A review. In *Journal of Environmental Chemical Engineering* (Vol. 7, Issue 3). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103050>
- Khaki, M. R. D., Shafeeyan, M. S., Raman, A. A. A., & Daud, W. M. A. W. (2017). Application of doped photocatalysts for organic pollutant degradation - A review. *Journal of Environmental Management*, 198, 78–94. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2017.04.099>
- Kim, Y. J., Gao, B., Han, S. Y., Jung, M. H., Chakraborty, A. K., Ko, T., Lee, C., & Lee, W. I. (2009). Heterojunction of FeTiO₃ nanodisc and TiO₂ nanoparticle for a novel visible light photocatalyst. *Journal of Physical Chemistry C*, 113(44), 19179–19184. <https://doi.org/10.1021/jp908874k>
- Kong, M., Li, Y., Chen, X., Tian, T., Fang, P., Zheng, F., & Zhao, X. (2011). Tuning the relative concentration ratio of bulk defects to surface defects in TiO₂ nanocrystals leads to high photocatalytic efficiency. *Journal of the American Chemical Society*, 133(41), 16414–16417. <https://doi.org/10.1021/JA207826Q>
- Kuganathan, N., Srikanan, R., Fossati, P. C. M., & Chroneos, A. (2019). Theoretical modeling of defects, dopants, and diffusion in the mineral ilmenite. *Minerals*, 9(10). <https://doi.org/10.3390/min9100610>

- Lee, R. bin, Juan, J. C., Lai, C. W., & Lee, K. M. (2017). Ilmenite: Properties and photodegradation kinetic on Reactive Black 5 dye. *Chinese Chemical Letters*, 28(7), 1613–1618. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2017.03.006>
- Lee, R. bin, Lee, K. M., Lai, C. W., Pan, G. T., Yang, T. C. K., & Juan, J. C. (2018). The relationship between iron and Ilmenite for photocatalyst degradation. *Advanced Powder Technology*, 29(8), 1779–1786. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2018.04.013>
- Li, F., Zhong, H., Wang, S., & Liu, G. (2016). The activation mechanism of Cu(II) to ilmenite and subsequent flotation response to α -hydroxyoctyl phosphinic acid. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 37, 123–130. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.03.011>
- Li, H., Shang, J., Zhu, H., Yang, Z., Ai, Z., & Zhang, L. (2016). Oxygen Vacancy Structure Associated Photocatalytic Water Oxidation of BiOCl. *ACS Catalysis*, 6(12), 8276–8285. <https://doi.org/10.1021/ACSCATAL.6B02613>
- Liferovich, R. P., & Mitchell, R. H. (2006). Mn, Mg, and Zn ilmenite group titanates: A reconnaissance rietveld study. *Crystallography Reports*, 51(3), 383–390. <https://doi.org/10.1134/S1063774506030047>
- Lin, Z., Ye, M., & Wang, M. (2018). 4.5.3 Photosensitizer-Oxide Heterostructures. In *Multifunctional Photocatalytic Materials for Energy* (p. 482). Elsevier Science & Technology. <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt011PSSG1/multifunctional-photocatalytic/photosensitizer-oxide>
- Liu, F., Leung, Y. H., Djurišić, A. B., Ng, A. M. C., & Chan, W. K. (2013). Native defects in zno: Effect on dye adsorption and photocatalytic degradation. *Journal of Physical Chemistry C*, 117(23), 12218–12228. <https://doi.org/10.1021/JP403478Q>

- Liu, L., Zhao, C., & Li, Y. (2012). Spontaneous dissociation of CO₂ to CO on defective surface of Cu(I)/TiO_{2-x} nanoparticles at room temperature. *Journal of Physical Chemistry C*, 116(14), 7904–7912. <https://doi.org/10.1021/JP300932B>
- Low, J., Cheng, B., & Yu, J. (2017). Surface modification and enhanced photocatalytic CO₂ reduction performance of TiO₂: a review. *Applied Surface Science*, 392, 658–686. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.09.093>
- Mehdilo, A., & Irannajad, M. (2016). Comparison of microwave irradiation and oxidation roasting as pretreatment methods for modification of ilmenite physicochemical properties. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 33, 59–72. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.09.018>
- Miao, Y., Wen, S., Feng, Q., & Liao, R. (2021). Surface modification of ilmenite and flotation improvement using Fenton as an oxidant. *Applied Surface Science*, 555. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149749>
- Nevárez Martínez, M. C., Espinoza Montero, P. J., Quiroz Chávez, F. J., & Ohtani, B. (2017). Fotocatálisis: inicio, actualidad y perspectivas a través del TiO₂. *Avances En Química*, ISSN-e 1856-5301, Vol. 12, N°. 2-3, 2017 (Ejemplar Dedicado a: Mayo- Diciembre 2017), Págs. 45-59, 12(2), 45–59. <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=6274258&info=resumen&idioma=ENG>
- Nuri, O. S., Mehdilo, A., & Irannajad, M. (2014). Influence of microwave irradiation on ilmenite surface properties. *Applied Surface Science*, 311, 27–32. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.04.187>

- Palanisamy, S., Srinivasan, S., Shyma, A. P., Rajendhran, N., Subramani, K., Murugan, V., & Venkatachalam, R. (2019). Influence of nanoflower FeTiO₃ in carbon dioxide reduction. *SN Applied Sciences* 2019 1:10, 1(10), 1–10. <https://doi.org/10.1007/S42452-019-1275-9>
- Parapari, P. S., Irannajad, M., & Mehdilo, A. (2016). Modification of ilmenite surface properties by superficial dissolution method. *Minerals Engineering*, 92, 160–167. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2016.03.016>
- Phoohinkong, W., Pavasupree, S., Boonyarattanakalin, K., Mekprasart, W., & Pecharapa, W. (2018). ACTIVE-ILMENITE SURFACE STRUCTURE INFLUENCE ON ACID-ASSISTED BALL MILLING. *Surface Review and Letters*, 25. <https://doi.org/10.1142/S0218625X18400061>
- Phoohinkong, W., Pavasupree, S., Wannagon, A., Sanguanpak, S., Boonyarattanakalin, K., Mekprasart, W., & Pecharapa, W. (2017). Characterization and x-ray absorption spectroscopy of ilmenite nanoparticles derived from natural ilmenite ore via acid-assisted mechanical ball-milling process*. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 8(3), 035012. <https://doi.org/10.1088/2043-6254/AA7711>
- Ravichandran, J., & Sivasankar, B. (1997). Properties and Catalytic Activity of Acid-Modified Montmorillonite and Vermiculite. *Clays and Clay Minerals*, 45(6), 854–858.
- Rojas-Blanco, L., Espinoza-Beltrán, F. J., Mani-González, P. G., Ramírez-Bon, R., Zambrano, G., & Velásquez-Salazar, J. (2011). Photocatalytic activity in the visible region of high energy milled TiO₂:N nanopowders. *Revista Mexicana de Física, ISSN-e 0035-001X, Vol. 57, N° Extra 2, 2011 (Ejemplar Dedicado a: VI International Topical Meeting on Nanostructured Materials and Nanotechnology, Nanotech 2009)*, Págs. 36-40, 57(2), 36–40. <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=4838730&info=resumen&idioma=SPA>

- Samal, S. (2018). *Thermal Plasma Processing of Ilmenite*. Springer International Publishing.
<https://doi.org/10.1007/978-3-319-70733-4>
- Saravanan, P., Deepika, D., Hsu, J.-H., Vinod, V. T. P., Černík, M., & Kamat, S. v. (2015). A surfactant-assisted high energy ball milling technique to produce colloidal nanoparticles and nanocrystalline flakes in Mn–Al alloys. *RSC Advances*, 5(112), 92406–92417.
<https://doi.org/10.1039/C5RA16550D>
- Shen, R., Jiang, C., Xiang, Q., Xie, J., & Li, X. (2019). Surface and interface engineering of hierarchical photocatalysts. *Applied Surface Science*, 471, 43–87.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.11.205>
- Shu, K., Xu, L., Wu, H., Fang, S., Wang, Z., Xu, Y., & Zhang, Z. (2019). Effects of ultrasonic pre-treatment on the flotation of ilmenite and collector adsorption. *Minerals Engineering*, 137, 124–132. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.04.001>
- Shu, K., Xu, L., Wu, H., Wang, Z., Xu, Y., & Fang, S. (2019). Influence of ultrasound pre-treatment on ilmenite surface chemical properties and collectors' adsorption behaviour. *Ultrasonics Sonochemistry*, 57, 98–107. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.05.017>
- Silveira, J. E., Paz, W. S., Garcia-Muñoz, P., Zazo, J. A., & Casas, J. A. (2017). UV-LED/ilmenite/persulfate for azo dye mineralization: The role of sulfate in the catalyst deactivation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 219, 314–321.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.07.072>
- Song, L., Zhang, X., & Zeng, X. (2011). Application of poly(fluorene-co-bithiophene) as a novel sensitizer for TiO₂ in the photodegradation of phenol under irradiation of GaN LED clusters. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 102(2), 295–302.
<https://doi.org/10.1007/s11144-011-0283-6>

- Suib, S. L. (2013). *New and Future Developments in Catalysis: Batteries, Hydrogen Storage and Fuel Cells*. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/C2010-0-68687-1>
- Suryanarayana, C. (2001). Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science*, 46(1–2), 1–184. [https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(99\)00010-9](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(99)00010-9)
- Tao, T., Glushenkov, A. M., Liu, H., Liu, Z., Dai, X. J., Chen, H., Ringer, S. P., & Chen, Y. (2011). Ilmenite FeTiO₃ nanoflowers and their pseudocapacitance. *Journal of Physical Chemistry C*, 115(35), 17297–17302. <https://doi.org/10.1021/jp203345s>
- Torres Luna, J. A., & Carriazo, J. G. (2017). Degradación fotocatalítica del colorante amarillo reactivo 145 empleando estructuras de Fe(iii)-TiO₂ sintetizadas del mineral ilmenita. *Revista Facultad de Ciencias Básicas*, 13(1), 42–49. <https://doi.org/10.18359/rfcb.2752>
- Torres-Luna, J. A., Sanabria, N. R., & Carriazo, J. G. (2016). Powders of iron(III)-doped titanium dioxide obtained by direct way from a natural ilmenite. *Powder Technology*, 302, 254–260. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2016.08.056>
- Truong, Q. D., Liu, J. Y., Chung, C. C., & Ling, Y. C. (2012). Photocatalytic reduction of CO₂ on FeTiO₃/TiO₂ photocatalyst. *Catalysis Communications*, 19, 85–89. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2011.12.025>
- Tu, W., Zhou, Y., & Zou, Z. (2014). Photocatalytic conversion of CO₂ into renewable hydrocarbon fuels: State-of-the-art accomplishment, challenges, and prospects. *Advanced Materials*, 26(27), 4607–4626. <https://doi.org/10.1002/adma.201400087>
- Wilson, N. C., & Russo, S. P. (2011). Ilmenite (0001) surface investigated using hybrid density functional theory. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 84(7). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.075310>

- Wu, Z., Cao, S., Zhang, C., & Piao, L. (2017). Effects of bulk and surface defects on the photocatalytic performance of size-controlled TiO₂ nanoparticles. *Nanotechnology*, 28(27). <https://doi.org/10.1088/1361-6528/AA7374>
- Xie, K., Umezawa, N., Zhang, N., Reunchan, P., Zhang, Y., & Ye, J. (2011). Self-doped SrTiO₃- δ photocatalyst with enhanced activity for artificial photosynthesis under visible light. *Energy & Environmental Science*, 4(10), 4211–4219. <https://doi.org/10.1039/C1EE01594J>
- Xu, L., Tian, J., Wu, H., Lu, Z., Yang, Y., Sun, W., & Hu, Y. (2017). Effect of Pb²⁺ ions on ilmenite flotation and adsorption of benzohydroxamic acid as a collector. *Applied Surface Science*, 425, 796–802. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.07.123>
- Yan, J., Wu, G., Guan, N., Li, L., Li, Z., & Cao, X. (2013). Understanding the effect of surface/bulk defects on the photocatalytic activity of TiO₂: Anatase versus rutile. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(26), 10978–10988. <https://doi.org/10.1039/C3CP50927C>
- Yang, J., Yan, H., Zong, X., Fuyuwen, Liu, M., & Li, C. (2013). Roles of cocatalysts in semiconductor-based photocatalytic hydrogen production. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 371(1996). <https://doi.org/10.1098/rsta.2011.0430>
- Yu, J., Yu, J. C., Cheng, B., & Zhao, X. (2002). Photocatalytic Activity and Characterization of the Sol-Gel Derived Pb-Doped TiO₂ Thin Films. In *Journal of Sol-Gel Science and Technology* (Vol. 24).
- Zangeneh, H., Zinatizadeh, A. A. L., Habibi, M., Akia, M., & Hasnain Isa, M. (2015). Photocatalytic oxidation of organic dyes and pollutants in wastewater using different modified titanium dioxides: A comparative review. In *Journal of Industrial and*

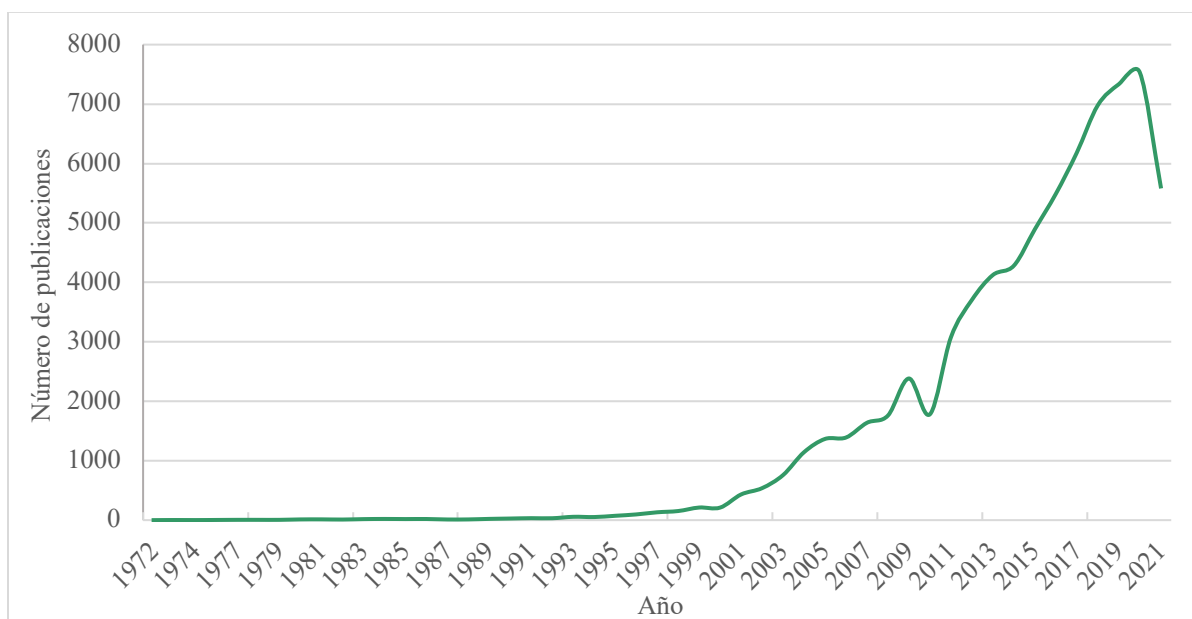
- Engineering Chemistry* (Vol. 26, pp. 1–36). Korean Society of Industrial Engineering Chemistry. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.10.043>
- Zhai, J., Chen, P., Wang, H., Hu, Y., & Sun, W. (2017). Flotability improvement of ilmenite using attrition-scrubbing as a pretreatment method. *Minerals*, 7(1). <https://doi.org/10.3390/min7010013>
- Zhang, F., Wang, X., Liu, H., Liu, C., Wan, Y., Long, Y., & Cai, Z. (2019). Recent advances and applications of semiconductor photocatalytic technology. In *Applied Sciences (Switzerland)* (Vol. 9, Issue 12). MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/app9122489>
- Zhang, J., Tian, B., Wang, L., Xing, M., & Lei, J. (2018). *Photocatalysis (Vol. 100)*. <https://doi.org/10.1007/978-981-13-2113-9>
- Zhang, X., Lu, B., Li, R., Fan, C., Liang, Z., & Han, P. (2015). Structural, electronic and optical properties of Ilmenite $ATiO_3$ (A=Fe, Co, Ni). *Materials Science in Semiconductor Processing*, 39, 6–16. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.04.041>
- Zhang, X., Zhou, M., & Lei, L. (2006). Co-deposition of photocatalytic Fe doped TiO_2 coatings by MOCVD. *Catalysis Communications*, 7(7), 427–431. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2005.12.023>
- Zhu, Y. G., Zhang, G. F., Feng, Q. M., Yan, D. C., & Wang, W. Q. (2011). Effect of surface dissolution on flotation separation of fine ilmenite from titanite. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, 21(5), 1149–1154. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(11\)60835-2](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(11)60835-2)

Apéndices

Apéndice A. Resultados de búsqueda en bases de datos

Figura A.1.

Resultados de búsqueda en Scopus para el término "photocatalysis" [fotocatálisis]



En las figuras y tabla dadas a continuación, se ilustran el número de publicaciones por año asociadas con el mineral ilmenita y su uso en el campo de la fotocatalisis tanto en Colombia como a nivel internacional, mediante las herramientas de análisis disponibles en la base de datos “Web of Science” y a partir de la siguiente ecuación de búsqueda avanzada: **Photocatalysis** (Topic) and **FeTiO₃** (All Fields) or **Ilmenite** (All Fields).

Para la obtención de resultados correspondientes a Colombia, se adicionó a la ecuación de búsqueda anterior la opción de refinación de resultados por Países/Regiones, disponible como “Countries/Regions” en dicha plataforma web.

Figura A.2.

Publicaciones internacionales sobre el mineral ilmenita en la fotocatalisis

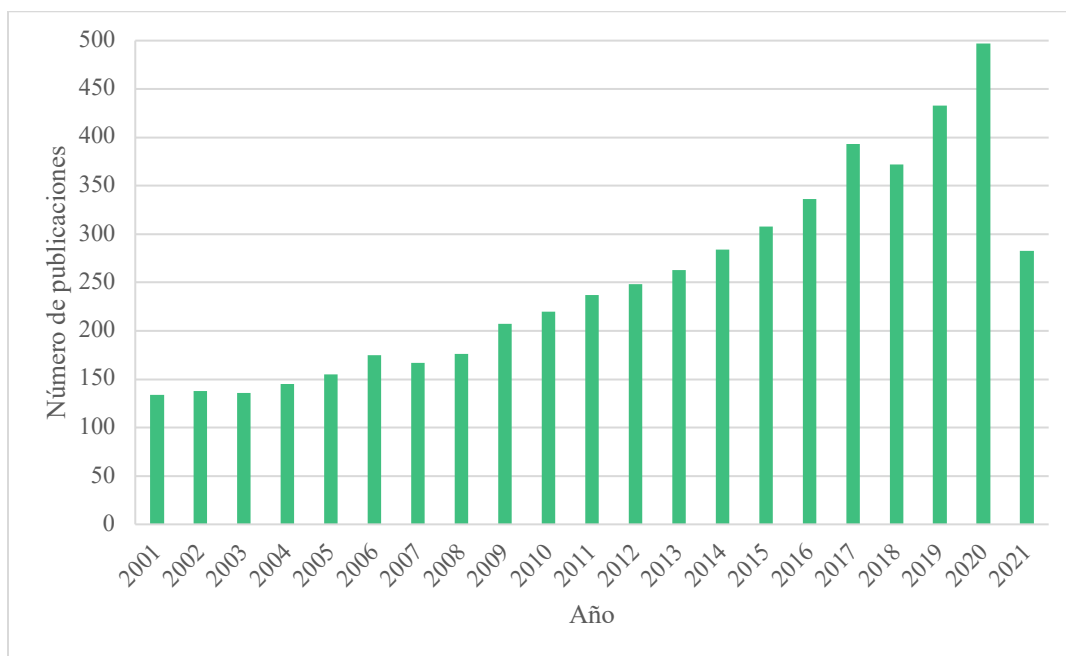
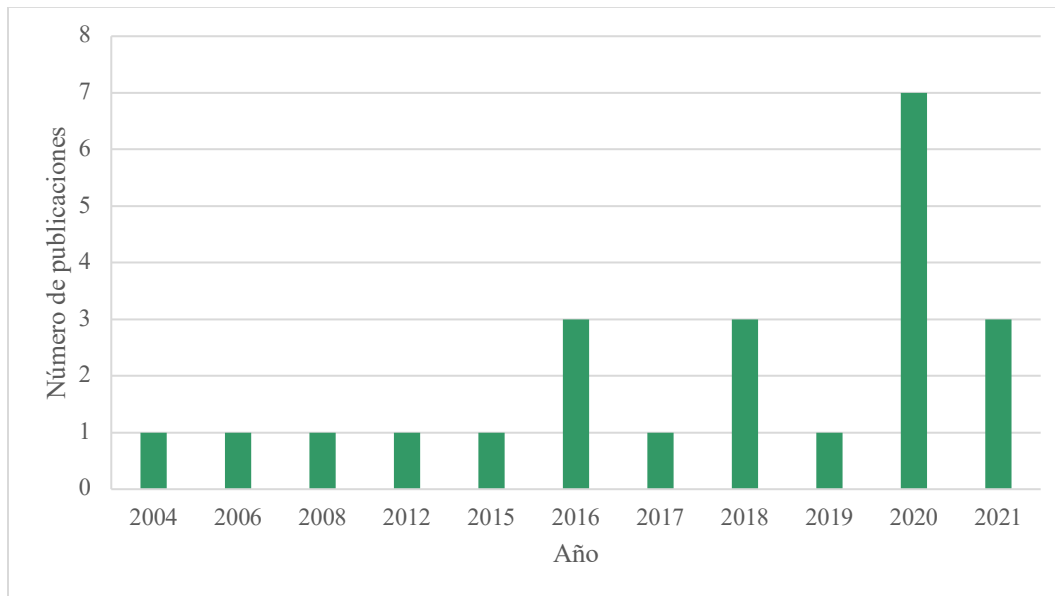


Figura A.3.*Publicaciones colombianas sobre el mineral ilmenita en la fotocatalisis***Tabla A.1.***Clasificación de publicaciones colombianas por Institución de Educación Superior (IES)*

Institución de Educación Superior (IES)	Número de publicaciones
Universidad Nacional de Colombia	11
Universidad Industrial de Santander	4
Universidad del Valle	3
Universidad de los Andes	3
Universidad de Caldas	2
Total	23

Apéndice B. Marco teórico y estado del arte

B.1 Terminología de aspectos clave en la fotocatalisis heterogénea

B.1.1 Teoría de bandas

Los electrones de un átomo aislado ocupan los orbitales atómicos formando un conjunto niveles discretos de energía. Cuando varios átomos forman una molécula, sus orbitales atómicos se dividen como una oscilación acoplada, lo cual produce un número de orbitales moleculares proporcional al número de átomos. Para una cantidad de átomos del orden $\geq 10^{20}$, éstos se agrupan para dar lugar a un sólido, donde el número de orbitales se torna excesivamente grande, y en consecuencia la diferencia de energía entre dichos orbitales disminuye. Por lo anterior, en los materiales sólidos los niveles de energía forman bandas continuas de energía en lugar de niveles de energía discretos de átomos aislados, tal que, se tienen diferentes anchos de banda de energía dependiendo de las propiedades de los orbitales atómicos de las cuales éstas provienen (Roy Choudhury & Prayagi, 2014).

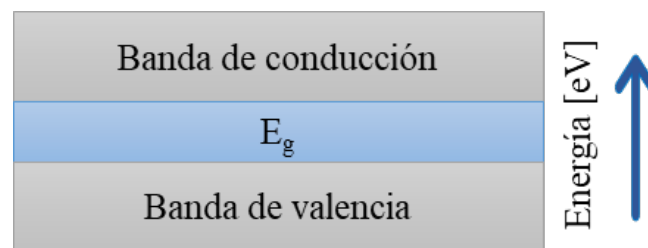
Así, la banda de valencia es aquella donde están ubicados los electrones disponibles para causar una reacción química, y sobre estas bandas se tienen estados de energía vacíos que forman las bandas de conducción (E_c), de ahí que, la zona donde la probabilidad de hallar electrones es nula se denomina la banda prohibida o band gap y simbolizada por E_g , o también descrita como la brecha de energía entre la banda valencia y la banda de conducción (Falla Arboleda, 2016).

La longitud de onda del fotón absorbido está dada por la ecuación B.1, donde, la velocidad de la luz se denota como c , y la constante de Planck se simboliza como h :

$$\lambda = \frac{E_g}{hc} \quad (\text{Ec. B.1})$$

Figura B.1.

Esquema bandas de energía de un semiconductor



Es posible distinguir los materiales, teniendo en cuenta la configuración de las bandas de energía basados en su conductividad: en los metales o materiales conductores, tanto la banda de valencia como la banda de conducción se superponen, en un material aislante la brecha energética entre ellas se encuentra entre 5 – 15 eV, mientras que en un material semiconductor la energía de la banda prohibida está entre 1 – 5 eV (Bhattacharya & Tandon, 2015; Travisano et al., 2002). Adicionalmente, para estos dos últimos tipos de materiales no es posible causar la conducción electrónica a temperatura de cero absoluto (0 K) ya que, con el incremento de este parámetro los electrones adquieren la energía suficiente para sobrepasar el intervalo energético de la banda prohibida (Eisberg et al., 1994).

B.1.2 Semiconductores extrínsecos

Son materiales sólidos covalentes (Eisberg et al., 1994) a los que se les añade átomos como impurezas, con el propósito de incrementar su conductividad eléctrica (σ), a este procedimiento se le atribuye el término de dopaje (Falla Arboleda, 2016; Farrera G, 2008; Malvino & Bates, 2007).

Los átomos agregados al semiconductor pueden ser de dos tipos: impureza donadora o aceptora de electrones. En el primer caso, el semiconductor actuará como un portador de carga negativa, ya que se favorece en mayor medida la presencia de electrones (e^-) comparada con los huecos, en contraposición del segundo caso donde se tiene una impureza aceptora de electrones, la cual hace que el semiconductor se comporte como un portador de carga positiva al contar con huecos (h^+) en mayor proporción (Farrera G, 2008).

Estos materiales actúan como fotoconductores, cuando son irradiados por una fuente de luz con una intensidad tal que guarda una proporcionalidad directa respecto a la conductividad del material, pues desde el punto de vista térmico la distribución normal de los electrones en equilibrio se reestablece, una vez el material no está expuesto a la fuente lumínica (Eisberg et al., 1994).

B.1.3 Potencial Redox

El potencial redox (E_h) corresponde a la capacidad de una especie química para ceder (especie reductora) y/o aceptar electrones (especie oxidante) (Zúñiga-Bañuelos & Palomares, 2016). (Ríos-Mendoza et al., 2003) lo definen como “la tendencia de la reversibilidad del sistema redox a ser oxidado o reducido” (p.510).

La especie oxidante (O_x) puede ser reducida de manera reversible mediante la transferencia de n número de electrones, tal y como se muestra en las siguientes ecuaciones (Ghose et al., 1977):



causando una variación en la energía eléctrica y una diferencia de potencial. El potencial redox es calculado mediante la ecuación de Nernst (Ghose et al., 1977; Ríos-Mendoza et al., 2003):

$$E_h = E^0 + \frac{1}{n} \frac{RT}{F} 2,303 \log_{10} \left(\frac{[O_x]}{[R_{ed}]} \right) \quad (\text{Ec. B.4})$$

donde,

E^0 : potencial redox estándar de la reacción a 25 °C.

n : número de electrones

T : temperatura absoluta

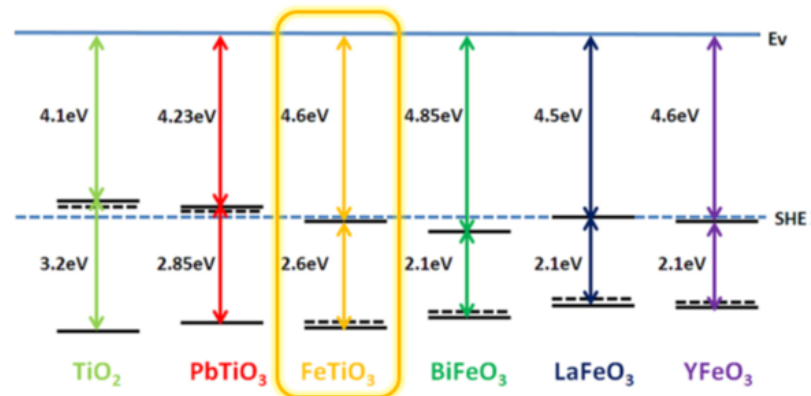
R : constante universal de los gases ($R = 1,987 \text{ cal/mol K}$)

F : constante de Faraday ($F = 9,649 \times 10^4 \text{ C/mol}$)

El valor el término $2,303 RT/F$ es equivalente a 0,059 V, para una temperatura de 25 °C (Ríos-Mendoza et al., 2003).

Figura B.2.

Ancho de banda prohibida y niveles de energía de la ilmenita (FeTiO_3), entre otros fotocatalizadores



Nota. El acrónimo SHE en inglés hace referencia a “*Standard Hydrogen Electrode*” [Electrodo estándar de hidrógeno], que corresponde al nivel igual a 0 eV. Adaptado de (L. Li et al., 2013)

B.2 Líneas de aplicación de las fotocatalisis

B.2.1 Producción de hidrógeno

El hidrógeno es un gas compuesto de moléculas diatómicas, incoloro e inodoro. Es el primer elemento de la tabla periódica. Consta de un solo electrón y de una unidad de carga positiva. Su peso atómico corresponde a 1,0079 UMA y constituye toda la materia orgánica. Se encuentra ampliamente distribuido en toda la tierra, e inclusive en todo el universo. Es considerado como vector energético, debido a que puede proporcionar gran capacidad de energía por unidad de masa (Cid Jiménez, 2014).

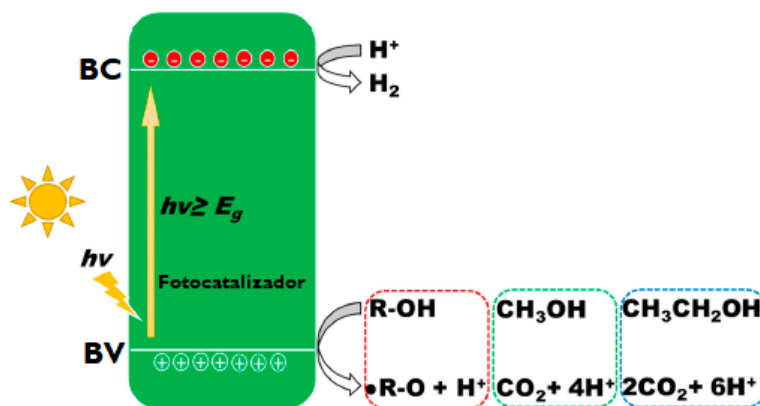
En la actualidad juega un papel crucial en el escenario de un sistema energético libre de carbono (CO_2). El agua es la mayor fuente de hidrógeno libre de carbono que existe, y la luz solar es la fuente de energía limpia más abundante. A nivel mundial expertos coinciden en que, la rotura de la molécula de agua, haciendo uso de la energía solar como fuente de energía es la alternativa más realista para la producción de hidrógeno a gran escala en los próximos años (Ares et al., 2019).

La producción de H_2 a partir de la descomposición del agua tiene lugar desde 1972 cuando Fujishima y Honda usaron una celda electroquímica con un electrodo de TiO_2 conectado a un electrodo de Platino a través de un circuito externo, y observaron que cuando el electrodo de TiO_2 era expuesto a la luz ultravioleta se creaba una corriente desde el electrodo del TiO_2 al del platino, debido a la formación de los pares electrón-hueco (Honda & Fujishima, 1972). Este descubrimiento se convirtió en el punto de partida para situar a la fotocatalisis heterogénea como una prometedora alternativa para el desarrollo de nuevas aplicaciones catalíticas activadas por luz, presentando ventajas como su sencillez conceptual y su bajo costo (Castedo Rodríguez, 2018)

En la actualidad, el H_2 se produce principalmente a partir de CO y CH_4 mediante una reacción de reformado con vapor que se logra mediante el acoplamiento con las reacciones de purificación de hidrógeno y desplazamiento de gas de agua (Colón, 2016). Sin embargo, se pretenden desarrollar mecanismos para la producción fotocatalítica de H_2 mediante el empleo de fotocatalizadores que requieran solamente energía solar para su funcionamiento que, a su vez, sean estables, económicos y altamente eficientes bajo las condiciones de proceso a las que vayan a ser expuestos con el fin de facilitar su implementación a nivel industrial (Miguel Tejedor, 2010).

Figura B.3.

Producción fotocatalítica de H₂



Nota. Adaptado de (Yao et al., 2020)

Yamaguchi en 2017, utilizó ilmenita como portador de oxígeno en el proceso redox cíclico de Metano – Vapor para la producción de H₂. Se encontró que, la ilmenita preoxidada a una temperatura de 1000° C mejoró la capacidad de transferencia de oxígeno, dando como resultado una actividad redox mayor, aumentando la producción de H₂ cuatro veces más en comparación con las muestras sin preoxidación o preoxidadas a 800° C (Yamaguchi et al., 2017).

B.2.2 Reducción de dióxido de carbono

La reducción fotocatalítica del dióxido de carbono (CO₂) ha surgido como una solución tecnológica frente al cambio climático, pues de acuerdo con un estudio realizado por “*The U.S. Energy Information Administration*” [La administración de la información energética de Estados Unidos], en el año 2020 se consumieron más de 600 billones de BTU de energía, donde cerca de

30 mil millones de toneladas métricas de CO₂ se acumulan anualmente en la atmósfera terrestre. Este incremento en las emisiones de CO₂ se relaciona directamente con el aumento en la demanda de energía durante los últimos años, dada la dependencia por las fuentes de energía no renovables, en este caso, por los combustibles fósiles entre los cuales se tienen el carbón, el gas natural y el petróleo (Omr et al., 2021).

El dióxido de carbono es una molécula lineal y estable ($\Delta G^\circ = -400$ kJ/mol) (Karamian & Sharifnia, 2016; Omr et al., 2021), pues cuenta con el máximo estado de oxidación posible del carbono: C⁴⁺ y es uno de los principales gases efecto invernadero (no condensable), además, se afirma que es una molécula ácida caracterizada por su fuerte afinidad hacia las superficies básicas (Yong et al., 2002).

Esta molécula está conformada por dos enlaces tipo C=O con energía de disociación de aproximadamente 750 kJ/mol, que al ser comparada con la energía asociada para los enlaces tipo C-H (430 kJ/mol) y C-C (336 kJ/mol) es significativamente superior (Omr et al., 2021), por tal motivo, una de las dificultades para dar lugar al rompimiento molecular mediante otros métodos (conversión química, electroquímica y biológica), radica en la alta temperatura de operación y el alto voltaje de energía eléctrica, por lo que la reducción de dióxido de carbono por vía fotocatalítica para la producción de combustibles solares verdes es una alternativa sostenible al no requerir fuentes de energía adicionales para su funcionamiento (Das & Wan Daud, 2014).

De ahí que, para llevar a cabo la transformación de dicha molécula en compuestos hidrogenados, se necesita la intervención de alguna de las sustancias reductoras en la reacción química, como: el agua (H₂O), el metano (CH₄), el hidrógeno (H₂) o alcoholes ya sea metanol o etanol; pues cumplen la función de ser fuentes de hidrógeno, captadoras de huecos (h⁺) y los productos obtenidos dependen de cuál de estas sustancias se emplee, siendo los reductores libres

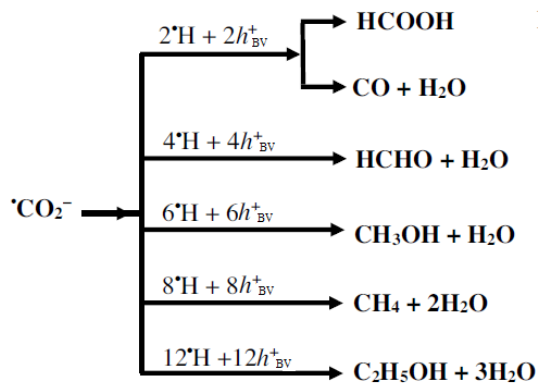
de carbono aquellos que conllevan a la formación de productos de un carbono (C_1), mientras que, las sustancias reductoras carbonadas favorecen la formación de productos que poseen dos (C_2) y/o tres carbonos (C_3) en su estructura química (Karamian & Sharifnia, 2016; Kočí et al., 2010).

No obstante, la descripción teórica sobre los mecanismos de reacción para cada una de estas sustancias en presencia del dióxido de carbono aún continúa como objeto de estudio, dada la complejidad de las reacciones químicas al generarse distintos productos al mismo tiempo (G. Liu et al., 2012) lo que, además dificulta la determinación de las modificaciones sobre un fotocatalizador para mejorar su selectividad hacia un producto dado (Corma & Garcia, 2013).

En la siguiente figura, se evidencia la cantidad de electrones reductores, huecos oxidantes y protones (H^+) que se necesitan para la generación de los principales productos durante la reducción fotocatalítica, los cuales son: el monóxido de carbono (CO), ácido fórmico (CH_2O_2), formaldehído (CH_2O), metanol CH_3OH), metano (CH_4) y etanol (C_2H_5OH) (Karamian & Sharifnia, 2016; Kočí et al., 2010; G. Liu et al., 2012).

Figura B.4.

Principales rutas de reacción en la reducción fotocatalítica del CO_2



Nota. Adaptado de (Karamian & Sharifnia, 2016)

B.2.3 Degradación de contaminantes

La eliminación de productos químicos antropogénicos no deseados (o desechos) ha provocado la contaminación de ríos, lagos, acuíferos subterráneos y océanos. En el medio acuático, se identifican diversos contaminantes peligrosos que incluyen tintes textiles, tensioactivos, insecticidas, pesticidas y metales pesados. Entre las diversas opciones de tratamiento para esos contaminantes, la fotocatalisis ha sido considerada como una de las soluciones más realistas debido a su potencial probado en la limpieza ambiental de una amplia gama de contaminantes (Khaki et al., 2017). Como ya ha sido mencionado, el proceso fotocatalítico empieza cuando el fotocatalizador absorbe energía equivalente o mayor al del nivel de energía de su banda prohibida para excitarse. Este proceso genera un par electrón-hueco que reacciona con moléculas de agua y oxígeno o grupos hidroxilo para generar especies reactivas de oxígeno, es decir, aniones superóxido ($\bullet\text{O}^{2-}$) y radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$), que atacan a los componentes orgánicos vitales y los descomponen a través de reacciones de oxidación. En otras palabras, los agujeros de la banda de valencia son los componentes importantes que instigan la descomposición oxidativa en un medio dado. El agujero positivo puede oxidar contaminantes ya sea directamente o mediante la reacción con agua para producir el radical hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) a un potencial de oxidación de 2.8 eV (NHE). Para el caso particular del tratamiento de aguas, son pocos los trabajos encontrados en la bibliografía que señalan a la ilmenita como catalizador del proceso CWPO (Oxidación Húmeda Catalítica con Peróxido de Hidrógeno) y del proceso fotocatalítico. En la tabla B.1. se encuentran resumidas las investigaciones halladas que han empleado ilmenita como catalizador para la degradación de ciertos contaminantes.

Tabla B.1.*Principales trabajos que emplean ilmenita como catalizador*

Proceso	Contaminante	Condiciones de operación	Resultados	Estabilidad	Referencia
CWPO	Fenol	T=25-90°C pH ₀ =3 [H ₂ O ₂] = 500 mg·L ⁻¹ [cat]=2 g·L ⁻¹	X _{CONT} =100% X _{TOC} =80% (8 h)	[Fe lixiviado]= 2,2 mg·L ⁻¹	(Munoz et al., 2017)
CWPO	Ácido gálico	T=15-35°C pH ₀ =4.3 [H ₂ O ₂]= 2,64 mM [cat]=0,05 g·L ⁻¹	X _{TOC} =95% (50 min)	[Fe lixiviado]= 0,06 mg·L ⁻¹	(Fontecha-Cámara et al., 2016)
Fotocatálisis	Tinte	Luz UV-Vis pH ₀ =3 [cat]=1 g·L ⁻¹	X _{CONT} =93% X _{COD} =33% (120 min)	5 ciclos	(Sivakumar et al., 2013)
Fotocatálisis	Fenol	Luz UV-Vis [cont]=100 mg·L ⁻¹ [cat]=0,5 g·L	X _{CONT} =90% (5 h) X _{TOC} =70% (5 h) 5:95 (m/m) ilmenita: P25	No evaluado	(Moctezuma et al., 2011)

Nota. Cont: contaminante; Cat: catalizador.

Fontecha-Cámara (Fontecha-Cámara et al., 2016) empleó ilmenita en el proceso CWPO para la eliminación de ácido gálico. En este estudio la conversión de la carga orgánica alcanzada fue de un 90% tras 50 minutos de reacción. De igual forma, Sivakumar (Sivakumar et al., 2013) empleó ilmenita como fotocatalizador buscando la eliminación de un tinte bajo luz ultravioleta-visible. En este estudio se demostró que, la heterounión FeTiO₃/TiO₂ aumenta la tasa de degradación de los tintes, tiene buena fotoestabilidad y retiene el 97% de su actividad inicial en el quinto ciclo.

Por otra parte, la aplicación directa de fotocatalizadores basados en semiconductores tiene ciertos inconvenientes relacionados con su estabilidad, absorción de luz visible, cinética de

degradación y eficiencia. La modificación de semiconductores existentes ha sido un tema de investigación atractivo en los últimos años junto con la exploración de nuevos fotocatalizadores semiconductores novedosos. Los criterios para un fotocatalizador ideal (por ejemplo, área de superficie alta, banda prohibida apropiada, absorción de luz visible eficiente, alta movilidad del portador y posiciones correctas de borde de banda) deben tenerse en cuenta para superar las limitaciones del semiconductor en cuestión (Reddy et al., 2008).

B.3 Sobre las modificaciones realizadas a otros semiconductores

En esta sección se presentan algunos de los resultados derivados de varios artículos donde se realizaron modificaciones a fotocatalizadores diferentes a la ilmenita, con el fin de complementar la discusión a lo largo del presente trabajo de investigación y que pueden servir como marco referencial para su consulta, en caso de ser implementados en futuros trabajos de investigación asociados con el mineral ilmenita y la mejora de su eficiencia fotocatalítica.

Tabla B.2.*Recopilación de algunos trabajos de fotosensibilización en TiO₂*

Agente modificador de la superficie	Componente examinado	Fuente radiante [nm]	Velocidad específica de remoción [mg comp.r/g cat. h]	mg comp.r /g cat.	Referencia
Eosina Y	Fenol	420 - 800	338,400	940	(Chatterjee & Mahata, 2001)
Tionina	Fenol	420 - 800	300,800	1285	(Chatterjee & Mahata, 2001)
	Clorofenol		353,375	1310	
	Tricloroetileno		399,550	990	
Azul de metileno	1,2-dicloroetano	420 - 800	326,568	990	(Chatterjee et al., 2006)
	Clorofenol		353,375	1285	
	Tricloroetileno		413,878	1310	
	1,4-Diclorobenceno		35,280	147	

Nota. mg comp.r: mg de componente removido. g cat: gramo de catalizador. Adaptado de (Zangeneh et al., 2015)

Tabla B.3.

Artículos relacionados con la adición de cocatalizadores en el sulfuro de cadmio (CdS)

Línea de aplicación	Fotocatalizador	Método de síntesis	Fuente de luz	Observaciones	Referencia
Generación de H ₂	Au, Ni, Cu/CdS	Método de fotodeposición	Lámpara LED azul (3 W, emisión 450 nm)	El cocatalizador 1% p/p de Ni (Ni/CdS) presentó la mayor cantidad generada de H ₂ : 10083 μmol/h*g	(Oros-Ruiz et al., 2016)
	MoS ₂ /Cu-CdS	Método hidrotermal	Lámpara de arco de Xenón (300 W)	7% de Cu en CdS favoreció la mayor cantidad generada de H ₂ : 1115 μmol/h *g	(Tian et al., 2019)
	Pd, Pt, Au/CdS	-	-	Pt-CdS presentó la mayor cantidad generada de H ₂ : 80 mmol/h*g	(Choi et al., 2016)
	Ni, Mo/CdS	Método hidrotermal	Lámpara de Xenón (300 W)	5% (NiMo ₆)@CdS presentó la mayor velocidad de generación de H ₂ : 348,5 μmol/h.	(Yan et al., 2020)
Reducción de CO ₂	Ag/CdS	Método de fotodeposición	Lámpara de Xenón (300 W)	1 % p/p Ag (Ag/CdS) permitió la reducción a CO hasta 3 veces más que CdS (cant. de CO, CdS = 0,43 μmol). tras irradiación de luz visible por 1 h.	(Zhu et al., 2017)
	Pt/CdS	Adición de Pt por método polioliol, y por el método de reducción química	Lámpara de Xenón (300 W)	Método de polioliol: 1% p/p Pt (Pt-CdS) se tuvo rendimiento de generación H ₂ : 8,93 mmol/ h*g Método de reducción química: 1% p/p Pt (Pt-CdS) se tuvo rendimiento de generación H ₂ : 1,73 mmol/h*g	(Peng et al., 2020)
Degradación de contaminantes	Pd/CdS	Método SILAR (“Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction”)	Lámpara de 15W	Degradación de azul de metileno en medio acuoso a temperatura ambiente. Se logró la mayor remoción del 95% del colorante mediante la adición de 8% p/p de Pd (Pd-CdS) tras 5 horas.	(Ali et al., 2020)
	Cu/CdS	Método de fotodeposición	Lámpara de mercurio (400W)	4% Cu-CdS: remoción del 81,4% de Oxitetraclina.	(J. Li et al., 2018)
	Au/CdS	Método hidrotermal	Lámpara de arco de Xenón (300 W)	El 86% del compuesto Rodamina 6G, fue degradado en 40 min.	(L. Wang et al., 2019)

Vacancias superficiales

Informes han demostrado que el TiO_2 libre de defectos no era activo en muchas reacciones fotocatalíticas, y su actividad fotocatalítica pudo ser realmente habilitada por las vacancias de oxígeno en su superficie (L. Liu et al., 2012). Recientemente, se han realizado extensas investigaciones para revelar la influencia de las vacancias de oxígeno en las reacciones catalíticas de superficie del TiO_2 en la reducción fotocatalítica de CO_2 (Ji & Luo, 2016; L. Liu et al., 2016).

Por su parte, respecto a las vacancias catiónicas, hay muy pocos informes de su uso en el campo de la fotocatálisis. A diferencia de las vacancias de aniones, que son donantes superficiales, las vacancias de cationes son aceptores superficiales y siempre inducen una conductividad de tipo p. Se espera que los beneficios de V_{Ti} en TiO_2 incluyan: (1) aumento de la conductividad eléctrica de los componentes iónicos; (2) aumento de la movilidad de electrones y transferencia interfacial de portadores de carga, que suprime la recombinación y mejora la actividad fotocatalítica; (3) generación de ferromagnetismo a temperatura ambiente; y (4) provisión de sitios tensioactivos para la adsorción de agua y la formación de complejos activos, y la correspondiente fotoactividad mejorada en la división del agua (Bak et al., 2008; J. Nowotny et al., 2006). Algunos resultados experimentales han indicado que la banda prohibida de TiO_2 es independiente de la concentración de V_{Ti} (J. Nowotny et al., 2006; S. Wang et al., 2015). Los cálculos teóricos también han sugerido que V_{Ti} no generaría nuevos estados en la banda prohibida. Sin embargo, la presencia de V_{Ti} en las nanoláminas de TiO_2 provocó un ligero desplazamiento hacia abajo en el máximo de la banda de valencia y un considerable desplazamiento hacia abajo en el mínimo de la banda de conducción; lo que da como resultado una banda prohibida neta estrecha (Sun et al., 2012).

Es difícil generar vacancias de cationes estables en óxidos de tipo n tradicionales, por ejemplo, V_{Ti} en TiO_2 . Nowotny y colaboradores (M. K. Nowotny et al., 2006) encontraron que, la cinética de transporte de V_{Ti} en TiO_2 era mucho más lenta que la de V_O y los intersticiales de titanio, y por lo tanto resultó en casi extinciones de la especie V_{Ti} . Por lo tanto, se espera que V_{Ti} esté restringido a la superficie o regiones cercanas a la superficie, lo que podría ser una de las razones de la dificultad de síntesis de TiO_2 con contenido de V_{Ti} . Sin embargo, el TiO_2 de tipo p que contiene V_{Ti} se puede diseñar de las siguientes formas: (1) Generación de trastorno por defecto por calcinación por encima de 1573 K (Radecka & Rekas, 2002); (2) oxidación prolongada ($p(O_2) = 75$ kPa) a temperaturas superiores a 1273 K (Bak et al., 2008; M. K. Nowotny et al., 2005); (3) incorporación de iones dopantes aliovalentes (Cao et al., 2013; J. A. Wang et al., 2001) y (4) calcinación controlada de glicerolato de titanio laminado (S. Wang et al., 2015). Recientemente, Xiaodong Zou's Group (Pan et al., 2014; S. Wang et al., 2015) desarrollaron ZnO y TiO_2 de tipo p estables con vacancias de cationes por calcinación de los precursores de glicerolato. Estos óxidos de tipo p se forman a través de la generación de estructuras ricas en oxígeno durante la descomposición de grupos orgánicos entre capas a altas temperaturas, lo que crea distorsión y, por lo tanto, genera vacancias de cationes en la red. Este método representa una forma prometedora de producir fotocatalizadores con cationes vacancias. Sin embargo, aunque la generación de V_{Ti} se ha mejorado mucho y los beneficios se han discutido teóricamente, la caracterización de estas vacancias, y su estabilidad y efectos en los procesos interfaciales fotocatalíticos están lejos de ser claros. Recientemente, se desarrolló un $Bi_6S_2O_{15}$ estable que contiene V_{Bi} aumentando la relación entre las fuentes de sulfato y bismuto en la síntesis hidrotérmica (J. Wang et al., 2015). El catalizador resultante se caracterizó como nanocables núcleo-capa con una capa de capa desordenada que contiene una alta concentración de V_{Bi} . Estas

vacancias contribuyeron a la separación eficiente de los portadores de carga y redujeron el tamaño de la banda prohibida elevando toda la banda y produciendo estados superficiales poco profundos por encima de la banda de valencia.

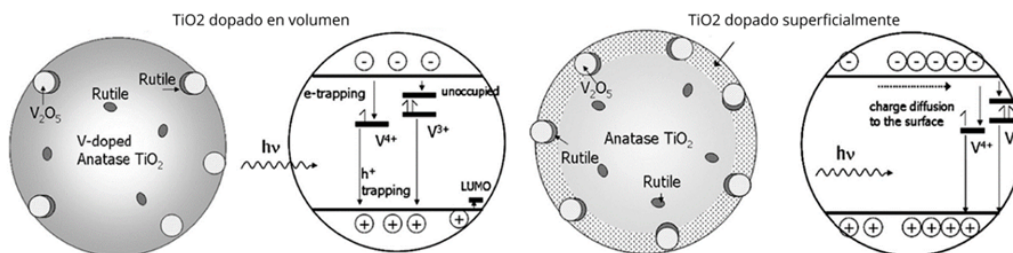
Finalmente, acerca de los denominados materiales autodopados se encontró un estudio en el que, Xie y colaboradores en 2011 (Xie et al., 2011) prepararon $\text{SrTiO}_{3.8}$ autodopado mediante un método de combustión de un solo paso libre de carbono seguido de una serie de tratamientos térmicos. Los resultados experimentales y los cálculos teóricos en conjunto confirmaron que la vacancia de oxígeno y el Ti^{3+} lograron inducir una banda ingap que logra mejorar la absorción de la luz visible. Demostraron que, los defectos relacionados con la deficiencia de oxígeno tienden a promover la adsorción química de CO_2 .

Dopaje superficial

Como se comentaba, los dopantes en la superficie son más prometedores para separar los electrones de los huecos, ya que los electrones o huecos atrapados en los estados de la superficie de la impureza pueden reaccionar con aceptores o donantes de electrones en un sistema fotocatalítico. Por ejemplo, el dopaje de volumen de los iones $\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}$ en TiO_2 indujo los estados ocupados por debajo de la banda de conducción de TiO_2 e inhibió la difusión de carga a la superficie a través del atrapamiento de carga profundo, mientras que el dopaje superficial de los iones $\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}$ en TiO_2 promovieron la difusión de la carga a la superficie y suprimieron la recombinación de la carga superficial a través de la transferencia de carga interfacial del TiO_2 a los adsorbatos (ver figura B.5.) (Chang & Liu, 2011).

Figura B.5.

Las microestructuras y estructuras electrónicas de TiO_2 dopado en volumen y en superficie con iones V^{3+}/V^{4+}

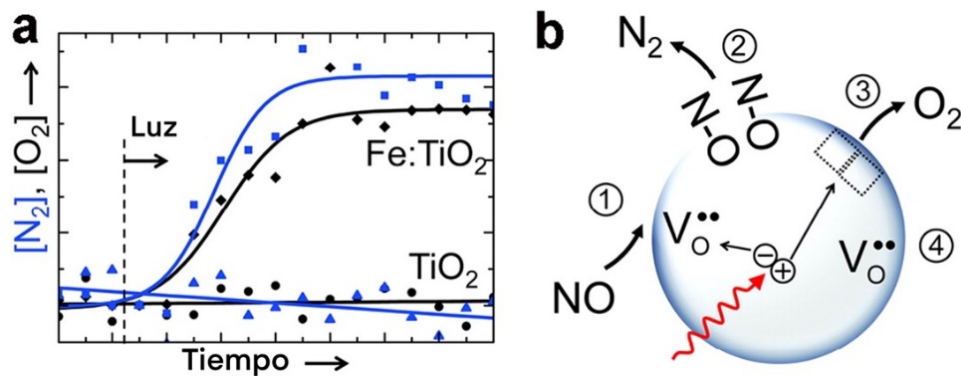


Nota. Adaptado de (Chang & Liu, 2011)

Ahora bien, es posible hacer sinergia de varios defectos para sintonizar reacciones catalíticas de superficie en materiales fotocatalíticos. Por ejemplo, el sinergismo de las vacancias de oxígeno y los dopantes de Fe en los fotocatalizadores de TiO_2 se utilizó para la fotorreducción selectiva de NO a N_2 y O_2 , lo que no podría realizarse con TiO_2 sin dopar (Ver figura B.6.) (Wu & van de Krol, 2012). Se encontró que las vacancias de oxígeno sirvieron como centros activos en la reducción fotocatalítica de NO en N_2 y O_2 .

Figura B.6.

Fotorreducción selectiva de NO a N₂ y O₂



Nota. a) Conversión fotocatalítica de NO a N₂ y O₂ para dopaje con Fe y TiO₂ sin dopar. b) Ilustración esquemática del mecanismo fotocatalítico. Adaptado de (Wu & van de Krol, 2012)

Finalmente, en la tabla B.4. se relacionan algunos trabajos adicionales encontrados para el TiO₂ que logran mejoras en su desempeño fotocatalítico a partir del uso de defectos superficiales.

Tabla B.4.

Algunas de las publicaciones sobre el uso de los defectos superficiales para mejorar del rendimiento fotocatalítico

Tipo de defecto	Ubicación del defecto	Mejora en el desempeño fotocatalítico	Mecanismo	Ejemplo	Aplicación	Referencia
Vacancia	Superficie del semiconductor captador de luz	Mejora en la absorción de luz	Introducción de estados intermedios	O- Deficiente TiO ₂	Fotodescomposición de Naranja de Metilo	(Cushing et al., 2017)
Dopaje	Superficie del semiconductor captador de luz	Mejora en la absorción de luz	Introducción de estados intermedios	TiO ₂ dopado con N	Fotodescomposición de Naranja de Metilo	(J. Wang et al., 2009)
Desorden	Superficie del semiconductor captador de luz	Mejora en la absorción de luz	Reducción de la banda prohibida	TiO ₂ negro	Producción fotocatalítica de H ₂	(Chen et al., 2011)
Vacancia	Superficie del semiconductor captador de luz	Mejora de la separación de cargas	Atrapando portadores de carga para reacciones superficiales	O - deficiente K ₄ Nb ₆ O ₁₇	Producción fotocatalítica de H ₂	(Bi et al., 2014)

Bibliografía

- Ali, S. M., Khan, M. A. M., & ALKhurairi, T. S. (2020). Structural, optical and photocatalytic properties of pure and Pd-doped CdS thin films. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31(17), 14901–14911. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-04051-w>
- Ares, J. R., Leardini, F., Sánchez, C., Fernández, J. F., & Ferrer, I. J. (2019). El hidrógeno como vector energético: Mucho hecho pero casi todo por hacer. *Encuentros Multidisciplinares*, 62, 1–10. <http://hdl.handle.net/10486/688504>
- Bak, T., Nowotny, M. K., Sheppard, L. R., & Nowotny, J. (2008). Effect of prolonged oxidation on semiconducting properties of titanium dioxide. *Journal of Physical Chemistry C*, 112(34), 13248–13257. <https://doi.org/10.1021/JP803020D>
- Bhattacharya, D. K., & Tandon, P. (2015). 18.2 Band Theory. In *Engineering physics* (pp. 699–725). Oxford University Press.
- Bi, W., Ye, C., Xiao, C., Tong, W., Zhang, X., Shao, W., & Xie, Y. (2014). Spatial location engineering of oxygen vacancies for optimized photocatalytic H₂ evolution activity. *Small*, 10(14), 2820–2825. <https://doi.org/10.1002/SMLL.201303548>
- Cao, J., Zhang, Y., Liu, L., & Ye, J. (2013). A p-type Cr-doped TiO₂ photo-electrode for photo-reduction. *Chemical Communications*, 49(33), 3440–3442. <https://doi.org/10.1039/C3CC40394G>
- Castedo Rodríguez, A. (2018). Producción fotocatalítica de H₂ con microrreactores y cristales fotónicos (Tesis doctoral). <http://hdl.handle.net/2117/122697>

- Chang, S. min, & Liu, W. szu. (2011). Surface doping is more beneficial than bulk doping to the photocatalytic activity of vanadium-doped TiO₂. *Applied Catalysis B: Environmental*, 101(3–4), 333–342. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2010.09.035>
- Chatterjee, D., Dasgupta, S., & N Rao, N. (2006). Visible light assisted photodegradation of halocarbons on the dye modified TiO₂ surface using visible light. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90(7–8), 1013–1020. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2005.05.016>
- Chatterjee, D., & Mahata, A. (2001). Demineralization of organic pollutants on the dye modified TiO₂ semiconductor particulate system using visible light. In *Applied Catalysis B: Environmental* (Vol. 33).
- Chen, X., Liu, L., Yu, P. Y., & Mao, S. S. (2011). Increasing solar absorption for photocatalysis with black hydrogenated titanium dioxide nanocrystals. *Science*, 331(6018), 746–750. <https://doi.org/10.1126/SCIENCE.1200448>
- Choi, W., Park, G., Bae, K. L., Choi, J. Y., Nam, K. M., & Song, H. (2016). Metal-semiconductor double shell hollow nanocubes for highly stable hydrogen generation photocatalysts. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(35), 13414–13418. <https://doi.org/10.1039/c6ta06221k>
- Cid Jiménez, I. (2014). Hidrógeno: Vector Energético en el Siglo XXI. <https://core.ac.uk/download/pdf/289970908.pdf>
- Colón, G. (2016). Towards the hydrogen production by photocatalysis. *Applied Catalysis A: General*, 518, 48–59. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.11.042>
- Corma, A., & Garcia, H. (2013). Photocatalytic reduction of CO₂ for fuel production: Possibilities and challenges. *Journal of Catalysis*, 308, 168–175. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.06.008>

- Cushing, S. K., Meng, F., Zhang, J., Ding, B., Chen, C. K., Chen, C. J., Liu, R. S., Bristow, A. D., Bright, J., Zheng, P., & Wu, N. (2017). Effects of Defects on Photocatalytic Activity of Hydrogen-Treated Titanium Oxide Nanobelts. *ACS Catalysis*, 7(3), 1742–1748. <https://doi.org/10.1021/ACSCATAL.6B02177>
- Das, S., & Wan Daud, W. M. A. (2014). A review on advances in photocatalysts towards CO₂ conversion. In *RSC Advances* (Vol. 4, Issue 40, pp. 20856–20893). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/c4ra01769b>
- Eisberg, R. M., Resnick, R., & Cota Araiza, L. (1994). *Física cuántica: átomos, moléculas, sólidos, núcleos y partículas* (LIMUSA, Ed.).
- Falla Arboleda, Y. A. (2016). Investigación documental de la fotocatalisis para la degradación compuestos orgánicos tóxicos y/o refractarios en medios acuosos y las aplicaciones adelantadas en el grupo de investigación en fotocatalisis y estado sólido (GIFES) (Tesis de pregrado). <http://hdl.handle.net/11059/7560>
- Farrera G, L. (2008). CONDUCTORES SEMICONDUCTORES Y AISLANTES. http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/_27503.pdf
- Fontecha-Cámara, M. A., Moreno-Castilla, C., López-Ramón, M. V., & Álvarez, M. A. (2016). Mixed iron oxides as Fenton catalysts for gallic acid removal from aqueous solutions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 196, 207–215. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.05.032>
- Ghose, T. K., Fiechter, A., Blakebrough, N., Aiba, S., Atkinson, B., Böing, J., Bourne, J. R., Bylinkina, E., Dellweg, H., Demain, A. L., Finn, R., Kieslich, K., Lafferty, R. M., Moo-Young, M., Nüesch, I., Nyiri, L. K., Rehm, H. J., Rogers, P. L., Schmidt-Lorenz, W., ... Wagner, F. (1977). *Advances in biochemical engineering* (Vol. 7). Springer-Verlag.

- Honda, K., & Fujishima, A. (1972). Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*, 238(5358), 37–38. <https://doi.org/10.1038/238037a0>
- Ji, Y., & Luo, Y. (2016). New Mechanism for Photocatalytic Reduction of CO₂ on the Anatase TiO₂(101) Surface: The Essential Role of Oxygen Vacancy. *Journal of the American Chemical Society*, 138(49), 15896–15902. <https://doi.org/10.1021/JACS.6B05695>
- Karamian, E., & Sharifnia, S. (2016). On the general mechanism of photocatalytic reduction of CO₂. *Journal of CO₂ Utilization*, 16, 194–203. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2016.07.004>
- Khaki, M. R. D., Shafeeyan, M. S., Raman, A. A. A., & Daud, W. M. A. W. (2017). Application of doped photocatalysts for organic pollutant degradation - A review. In *Journal of Environmental Management* (Vol. 198, pp. 78–94). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.04.099>
- Kočí, K., Matějů, K., Obalová, L., Krejčíková, S., Lacný, Z., Plachá, D., Čapek, L., Hospodková, A., & Šolcová, O. (2010). Effect of silver doping on the TiO₂ for photocatalytic reduction of CO₂. *Applied Catalysis B: Environmental*, 96(3–4), 239–244. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.02.030>
- Li, J., Tian, J. J., Wang, L. G., & Chang, C. T. (2018). Photocatalytic hydrogen production and photodegradation of oxytetracycline by Cu-CdS composites. *Materials Letters*, 217, 243–246. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.01.081>
- Li, L., Liu, X., Zhang, Y., Nuhfer, N. T., Barmak, K., Salvador, P. A., & Rohrer, G. S. (2013). Visible-light photochemical activity of heterostructured core-shell materials composed of selected ternary titanates and ferrites coated by TiO₂. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 5(11), 5064–5071. <https://doi.org/10.1021/am4008837>

- Liu, G., Hoivik, N., Wang, K., & Jakobsen, H. (2012). Engineering TiO₂ nanomaterials for CO₂ conversion/solar fuels. In *Solar Energy Materials and Solar Cells* (Vol. 105, pp. 53–68). <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2012.05.037>
- Liu, L., Jiang, Y., Zhao, H., Chen, J., Cheng, J., Yang, K., & Li, Y. (2016). Engineering Coexposed {001} and {101} Facets in Oxygen-Deficient TiO₂ Nanocrystals for Enhanced CO₂ Photoreduction under Visible Light. *ACS Catalysis*, 6(2), 1097–1108. <https://doi.org/10.1021/ACSCATAL.5B02098>
- Liu, L., Zhao, H., Andino, J. M., & Li, Y. (2012). Photocatalytic CO₂ reduction with H₂O on TiO₂ nanocrystals: Comparison of anatase, rutile, and brookite polymorphs and exploration of surface chemistry. *ACS Catalysis*, 2(8), 1817–1828. <https://doi.org/10.1021/CS300273Q>
- Malvino, A. P., & Bates, D. B. (2007). *Principios de Electrónica* (C. Sánchez González, Ed.; 7th ed., Vol. 5). McGraw-Hill. www.mcgraw-hill.es
- Miguel Tejedor, J. de. (2010). PRODUCCIÓN DE H₂ MEDIANTE DESCOMPOSICIÓN FOTOCATALÍTICA DE AGUA: ESTUDIO DE CATALIZADORES Cu-TiO₂ y Ni-TiO₂. <https://burjcdigital.urjc.es/handle/10115/7830>
- Moctezuma, E., Zermeño, B., Zarazua, E., Torres-Martínez, L. M., & García, R. (2011). Photocatalytic degradation of phenol with Fe-titania catalysts. *Topics in Catalysis*, 54(8–9), 496–503. <https://doi.org/10.1007/s11244-011-9613-1>
- Munoz, M., Domínguez, P., de Pedro, Z. M., Casas, J. A., & Rodríguez, J. J. (2017). Naturally-occurring iron minerals as inexpensive catalysts for CWPO. *Applied Catalysis B: Environmental*, 203, 166–173. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.10.015>

- Nowotny, J., Bak, T., Nowotny, M. K., & Sheppard, L. R. (2006). TiO₂ surface active sites for water splitting. *Journal of Physical Chemistry B*, 110(37), 18492–18495. <https://doi.org/10.1021/JP063699P>
- Nowotny, M. K., Bak, T., & Nowotny, J. (2006). Electrical properties and defect chemistry of TiO₂ single crystal. IV. Prolonged oxidation kinetics and chemical diffusion. *Journal of Physical Chemistry B*, 110(33), 16302–16308. <https://doi.org/10.1021/JP060624C>
- Nowotny, M. K., Bak, T., Nowotny, J., & Sorrell, C. C. (2005). Titanium vacancies in nonstoichiometric TiO₂ single crystal. *Physica Status Solidi (B) Basic Research*, 242(11). <https://doi.org/10.1002/PSSB.200541186>
- Omr, H. A. E., Horn, M. W., & Lee, H. (2021). Low-dimensional nanostructured photocatalysts for efficient CO₂ conversion into solar fuels. In *Catalysts* (Vol. 11, Issue 4). MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/catal11040418>
- Oros-Ruiz, S., Hernández-Gordillo, A., García-Mendoza, C., Rodríguez-Rodríguez, A. A., & Gómez, R. (2016). Comparative activity of CdS nanofibers superficially modified by Au, Cu, and Ni nanoparticles as co-catalysts for photocatalytic hydrogen production under visible light. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 91(8), 2205–2210. <https://doi.org/10.1002/jctb.4992>
- Pan, L., Wang, S., Mi, W., Song, J., Zou, J. J., Wang, L., & Zhang, X. (2014). Undoped ZnO abundant with metal vacancies. *Nano Energy*, 9, 71–79. <https://doi.org/10.1016/J.NANOEN.2014.06.029>
- Peng, Y., Kang, S., & Hu, Z. (2020). Pt Nanoparticle-Decorated CdS Photocatalysts for CO₂ Reduction and H₂ Evolution. *ACS Applied Nano Materials*, 3(9), 8632–8639. <https://doi.org/10.1021/acsanm.0c01300>

- Radecka, M., & Rekas, M. (2002). Effect of high-temperature treatment on n-p transition in titania. *Journal of the American Ceramic Society*, 85(2), 346–354. <https://doi.org/10.1111/J.1151-2916.2002.TB00095.X>
- Reddy, J. K., Durga Kumari, V., & Subrahmanyam, M. (2008). Ce dispersed Al-MCM-41: A photocombinate for phenol degradation activity. *Catalysis Letters*, 123(3–4), 301–306. <https://doi.org/10.1007/s10562-008-9423-7>
- Ríos-Mendoza, L. M., Macías-Zamora, J. V., & Zirino-Weiss, A. R. (2003). Iridio: Una opción para medir el potencial redox. *Ciencias Marinas*, 29(4), 509–520. <https://doi.org/10.7773/cm.v29i4.165>
- Roy Choudhury, A. K., & Prayagi, K. P. (2014). 2.7.5 Energy band transitions. Band Theory. In *Principles of Colour and Appearance Measurement* (pp. 93–102). Elsevier. <https://doi.org/10.1533/9780857099242.53>
- Sivakumar, S., Selvaraj, A., Ramasamy, A. K., & Balasubramanian, V. (2013). Enhanced photocatalytic degradation of reactive dyes over FeTiO₃/TiO₂ heterojunction in the presence of H₂O₂. *Water, Air, and Soil Pollution*, 224(5). <https://doi.org/10.1007/s11270-013-1529-x>
- Sun, C., Liao, T., Lu, G. Q., & Smith, S. C. (2012). The role of atomic vacancy on water dissociation over titanium dioxide nanosheet: A density functional theory study. *Journal of Physical Chemistry C*, 116(3), 2477–2482. <https://doi.org/10.1021/JP208951P>
- Tian, H., Liang, J., Ma, X., Cao, L., Hu, X., Gao, M., Yang, H., & Liang, Z. (2019). Enhanced Photoelectrocatalytic H₂ Evolution over Two-Dimensional MoS₂ Nanosheets Loaded on Cu-Doped CdS Nanorods. *ChemElectroChem*, 6(3), 714–723. <https://doi.org/10.1002/celec.201801500>

- Travisano, M., Romano, S., & Kamienkowski, J. (2002). DETERMINACIÓN DE LA BANDA PROHIBIDA (BAND GAP) EN Si. http://users.df.uba.ar/sgil/labo5_uba/inform/info/pautadas/band_gap_si_2k2a.pdf
- Wang, J. A., Limas-Ballesteros, R., López, T., Moreno, A., Gómez, R., Novaro, O., & Bokhimi, X. (2001). Quantitative determination of titanium lattice defects and solid-state reaction mechanism in iron-doped TiO₂ photocatalysts. *Journal of Physical Chemistry B*, 105(40), 9692–9698. <https://doi.org/10.1021/JP0044429>
- Wang, J., Jiang, W., Liu, D., Wei, Z., & Zhu, Y. (2015). Photocatalytic performance enhanced via surface bismuth vacancy of Bi₆S₂O₁₅ core/shell nanowires. *Applied Catalysis B: Environmental*, 176–177, 306–314. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2015.04.022>
- Wang, J., Tafen, D. N., Lewis, J. P., Hong, Z., Manivannan, A., Zhi, M., Li, M., & Wu, N. (2009). Origin of photocatalytic activity of Nitrogen-doped TiO₂ nanobelts. *Journal of the American Chemical Society*, 131(34), 12290–12297. <https://doi.org/10.1021/JA903781H>
- Wang, L., Liu, Z., Han, J., Li, R., & Huang, M. (2019). Stepwise Synthesis of Au@CdS-CdS Nanoflowers and Their Enhanced Photocatalytic Properties. *Nanoscale Research Letters*, 14. <https://doi.org/10.1186/s11671-019-2977-z>
- Wang, S., Pan, L., Song, J. J., Mi, W., Zou, J. J., Wang, L., & Zhang, X. (2015). Titanium-defected undoped anatase TiO₂ with p-type conductivity, room-temperature ferromagnetism, and remarkable photocatalytic performance. *Journal of the American Chemical Society*, 137(8), 2975–2983. <https://doi.org/10.1021/JA512047K>
- Wu, Q., & van de Krol, R. (2012). Selective photoreduction of nitric oxide to nitrogen by nanostructured TiO₂ photocatalysts: Role of oxygen vacancies and iron dopant. *Journal*

- of the American Chemical Society, 134(22), 9369–9375.
<https://doi.org/10.1021/JA302246B>
- Yamaguchi, D., Tang, L., & Chiang, K. (2017). Pre-oxidation of natural ilmenite for use as an oxygen carrier in the cyclic methane–steam redox process for hydrogen production. *Chemical Engineering Journal*, 322, 632–645. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.04.014>
- Yan, J., Wei, Z., Xu, M., Jiang, Z., & Shangguan, W. (2020). Polyoxometalate template-based synthetic strategy to prepare Ni, Mo co-doped CdS for efficient photocatalytic hydrogen evolution from water splitting. *Catalysts*, 10(12), 1–13.
<https://doi.org/10.3390/catal10121478>
- Yao, Y., Gao, X., Li, Z., & Meng, X. (2020). Photocatalytic reforming for hydrogen evolution: A review. In *Catalysts* (Vol. 10, Issue 3). MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/catal10030335>
- Yong, Z., Mata, V., Rodrigues, A. E., & Frias, R. (2002). Adsorption of carbon dioxide at high temperature - a review. *Separation and Purification Technology*, 26, 195–205.
www.elsevier.com/locate/seppur
- Zangeneh, H., Zinatizadeh, A. A. L., Habibi, M., Akia, M., & Hasnain Isa, M. (2015). Photocatalytic oxidation of organic dyes and pollutants in wastewater using different modified titanium dioxides: A comparative review. In *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* (Vol. 26, pp. 1–36). Korean Society of Industrial Engineering Chemistry. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.10.043>
- Zhu, Z., Qin, J., Jiang, M., Ding, Z., & Hou, Y. (2017). Enhanced selective photocatalytic CO₂ reduction into CO over Ag/CdS nanocomposites under visible light. *Applied Surface Science*, 391, 572–579. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.06.148>

Zúñiga-Bañuelos, F. J., & Palomares, L. A. (2016). El potencial redox intracelular y su importancia en biotecnología. *BioTecnología*, 20(2), 11–25. https://smbb.mx/wp-content/uploads/2017/10/Revista_2016_V20_N2.pdf