

**Efecto de la modificación superficial de ilmenita natural (FeTiO_3) con heteropoliácidos en
la remoción fotoactivada de arsénico**

Ing. Stefanny Córdoba Miranda

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

2025

**Efecto de la modificación superficial de ilmenita natural (FeTiO₃) con heteropoliácidos en
la remoción fotoactivada de arsénico**

Ing. Stefanny Córdoba Miranda

Trabajo de grado presentado para optar al título de Magíster en Ingeniería Química

Director:

Julio Andrés Pedraza Avella

Dr. en Ingeniería Química, Universidad Industrial de Santander

Codirectora:

Dra. Diana Marcela Cañas Martínez

Dra. en Ingeniería Química, Universidad Industrial de Santander

Asesor:

Juvencio Vazquez Samperio

Dr. en Tecnología Avanzada, Instituto Politécnico Nacional, México

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Físicoquímicas

Escuela de Ingeniería Química

Bucaramanga

2025

Dedicatoria

En primer lugar, agradezco a Dios por todas las bendiciones recibidas a lo largo del camino, que me permitieron culminar esta etapa con éxito.

Agradezco de forma primordial a mi mamá por el apoyo moral e incondicional recibido, por todo el amor y acompañamiento durante el transcurso de la maestría.

También agradezco a mi codirectora y amiga Diana por el apoyo constante, no solo a nivel profesional si no también personal, y por su inigualable guía a través de los últimos años que contribuyeron en gran medida al alcance de esta meta.

Agradezco a mi familia y amigos por el apoyo emocional, por sus buenos deseos hacia mí, por siempre creer en lo que soy y en lo que tengo para dar.

Y por último, me agradezco a mí misma, por todos los logros alcanzados y por todos aquellos que vendrán.

Tabla de contenido

Tabla de contenido	4
Lista de figuras.....	8
Lista de tablas	11
Lista de apéndices.....	12
Resumen.....	13
Abstract.....	14
Graphical abstract	15
Capítulo 1: Introducción	16
1.1. Planteamiento del problema.....	17
1.2. Estado del arte.....	23
1.3. Marco teórico	27
1.3.1. Fotocatálisis heterogénea	27
1.3.2. Ilmenita y su modificación con heteropoliácidos	28
1.3.3. Arsénico	33
1.4. Hipótesis de investigación	37
1.5. Objetivos	37
1.5.1. General	37
1.5.2. Específicos	37
Capítulo 2: Modificación superficial de concentrados de ilmenita natural con PTA.....	38

2.1.	Metodología	38
2.1.1.	Pretratamiento de ilmenita natural	38
2.1.2.	Modificación superficial de concentrados de ilmenita mediante la adición de heteropoliácidos	39
2.1.3.	Caracterización de las soluciones de impregnación.....	42
2.1.4.	Eficiencia de impregnación.....	43
2.1.5.	Caracterización fisicoquímica.....	44
2.2.	Resultados y discusión.....	45
2.2.1.	Potencial zeta (FeTiO_3).....	45
2.2.2.	pH del medio de impregnación	46
2.2.3.	Espectroscopía UV-Vis.....	48
2.2.4.	Espectroscopía de Absorción Atómica (AAS)	52
2.2.5.	Difracción de rayos X (XRD).....	56
2.2.6.	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).....	58
2.2.7.	Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	61
2.2.8.	Fisisorción de N_2	63
2.2.9.	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	64
2.2.10.	Potencial Zeta (PTA/ FeTiO_3)	67
2.3.	Conclusiones	69

Capítulo 3: Evaluación de la actividad fotocatalítica de los concentrados de ilmenita modificados superficialmente con PTA.....	70
3.1. Metodología	70
3.1.1. Medición de la concentración de As(III) y As(V)	70
3.2. Resultados y discusión.....	71
3.2.1. Evaluación del desempeño fotocatalítico.....	71
3.2.2. Mecanismo de adsorción.....	73
3.2.3. Comportamiento foto-oxidativo.....	76
3.3. Conclusiones	79
Capítulo 4: Caracterización foto-electroquímica de los concentrados de ilmenita modificados superficialmente con PTA.....	80
4.1. Metodología	80
4.1.1. Caracterización fotofísica y foto-electroquímica.....	80
4.2. Resultados y discusión.....	82
4.2.1. Espectroscopía UV-Vis de Reflectancia Difusa (UV-Vis DRS)	82
4.2.2. Gráficas Mott-Schottky.....	85
4.2.3. Estructura de bandas	87
4.2.4. Voltamperometría lineal de barrido (LSV).....	89
4.2.5. Respuesta de fotocorriente	91
4.2.6. Potencial de circuito abierto (OCP)	94

4.2.7. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).....	95
4.3. Mecanismos de reacción.....	97
4.4. Conclusiones.....	106
Conclusiones generales.....	108
Recomendaciones.....	109
Agradecimientos.....	110
Referencias.....	111
Apéndices.....	134

Lista de figuras

Figura 1 Esquematización del funcionamiento de un fotocatalizador y de las reacciones que llevan a la degradación de As. (BC: banda de conducción, BV: banda de valencia, E_g : brecha de energía prohibida). Adaptado de [101].	28
Figura 2 Análisis bibliográfico implementación de ilmenita en la fotocatálisis heterogénea. Fórmula: (ilmenite OR FeTiO ₃) AND (photocatalytic OR photocatalysis). SCOPUS.	30
Figura 3 Estructura de los heteropoliácidos: a)Lindqvist, b)Anderson, c)Keggin, d)Wells-Dawson, e)Preyssler. Tomado de: [110].	32
Figura 4 Esquematización desplazamiento de electrones desde la banda de conducción del TiO ₂ hasta el LUMO del heteropoliácido (HPA). Adaptado de [110].	33
Figura 5 Especiación del a. arsenito y b. arsenato, dependiendo del pH del medio. Tomado de [122]:	36
Figura 6 Perfiles de potencial zeta de la ilmenita mineral suspendida en los tres medios de impregnación.	46
Figura 7 Cambio del pH dependiendo de la configuración experimental.	47
Figura 8 Espectros UV-Vis para las 9 configuraciones experimentales, antes (t=0 h) y después (t=48 h) del proceso de impregnación.	50
Figura 9 Concentración superficial de W en la ilmenita impregnada después del proceso de impregnación.	54
Figura 10 Patrones de DRX de las muestras FeTiO ₃ y PTA(30-1:2)/FeTiO ₃	57
Figura 11 Espectro FTIR de FeTiO ₃ comparada con el material PTA(30-1:2)/FeTiO ₃	59
Figura 12 a. Estructura del anión [PW ₁₂ O ₄₀] ³⁻ (adaptado de: [143]) y b. espectro FTIR del PTA.	60

Figura 13 Resultados SEM-EDS: a. morfología y b. mapeo elemental de W del material PTA(20-1:1)/FeTiO ₃ ; c. morfología y d. mapeo elemental de W del material PTA(30-1:2)/FeTiO ₃	62
Figura 14 Área superficial de los materiales después del proceso de impregnación.....	64
Figura 15 a. Espectros generales de XPS de FeTiO ₃ y el material PTA(30-1:2)/FeTiO ₃ ; b. espectro de alta resolución del P del material PTA(30-1:2)/FeTiO ₃	65
Figura 16 Espectro de alta resolución del a. Fe 2p y el b. Ti 2p del material PTA(30-1:2)/FeTiO ₃	66
Figura 17 Espectro de alta resolución del W, material PTA(30-1:2)/FeTiO ₃	67
Figura 18 Perfiles de potencial zeta de a. FeTiO ₃ , b. material PTA(40-2:1)/FeTiO ₃ y c. material PTA(30-1:2)/FeTiO ₃ , suspendidos en medio acuoso.....	68
Figura 19 As(V) presente en el medio de reacción después del proceso fotocatalítico.....	72
Figura 20 As(III) y As(V) presente en el medio de reacción después del período de oscuridad.	73
Figura 21 Estudio cinético de adsorción de As(III) sobre la superficie de ilmenita y el material PTA(30-1:1)/FeTiO ₃ . a. Cinética de adsorción y b. Modelado cinético de segundo orden.	75
Figura 22 Ciclo de adsorción/oxidación/desorción desarrollado en la superficie de la ilmenita impregnada.....	78
Figura 23 Gráficos de Tauc y determinación del ancho de banda prohibida de los materiales...	84
Figura 24 Gráficas Mott-Schottky de FeTiO ₃ , el PTA y la ilmenita impregnada PTA(30-1:2)/FeTiO ₃	85
Figura 25 Densidad de portadores de carga de los materiales determinada a partir de las gráficas de Mott-Schottky.	86
Figura 26 Estructura de bandas de los materiales, E _{CB} : potencial de la banda de conducción, E _{VB} : potencial de la banda de valencia.....	88

Figura 27 Respuesta fotovoltaica exhibida por los materiales, materiales impregnados con PTA _{Nominal} a. 20 %p/p, b. 30 %p/p y c. 40 %p/p.....	90
Figura 28 Respuesta de fotocorriente bajo la incidencia de luz visible de la ilmenita impregnada con a. 20 %p/p, b. 30 %p/p y c. 40 %p/p de PTA _{Nominal}	91
Figura 29 Esquema medición del flujo de electrones.....	93
Figura 30 Variación del potencial de circuito abierto (OCP), ante de la incidencia de luz visible, de la ilmenita impregnada con a. 20 %p/p, b. 30 %p/p y c. 40 %p/p de PTA _{Nominal}	94
Figura 31 Resistencia a la transferencia de carga exhibida por FeTiO ₃ y los materiales PTA(30-2:1)/FeTiO ₃ , PTA(30-1:1)/FeTiO ₃ y , PTA(30-1:2)/FeTiO ₃ en oscuridad e iluminación. ...	96
Figura 32 Mecanismos de reacción posibles para la oxidación de As(III) a As(V). Escala de todos los potenciales: V vs SHE.....	97
Figura 33 Cambio de la fotocorriente exhibido por el material PTA(30-1:1)/FeTiO ₃ con la adición de As(III).....	100
Figura 34 Estudio fotocatalítico del material PTA(30-1:2)/FeTiO ₃ variando el tiempo de iluminación del sistema.....	105

Lista de tablas

Tabla 1 Estado del arte oxidación y remoción fotocatalítica de arsénico.....	24
Tabla 2 Diseño de experimentos 3^k para la modificación superficial de FeTiO_3 con PTA	41
Tabla 3 Cargas exhibidas por la ilmenita y el PTA en los solventes de impregnación ($\text{pH} < 2$). 48	
Tabla 4 Eficiencia de impregnación de W sobre la superficie del material en comparación con el W adicionado al medio de impregnación.....	56
Tabla 5 Resultados modelo cinético de pseudo-segundo orden de Ho y Mckay.....	76
Tabla 6 Relación de As(V) producido, a partir de la oxidación de As(III), respecto a la cantidad de As(III) adsorbido durante el periodo de oscuridad.	77
Tabla 7 Potenciales redox de las reacciones de As.....	99
Tabla 8 Potenciales redox y constantes de velocidad de las reacciones involucradas en la producción de especies oxidantes.	102
Tabla 9 Posibles mecanismos de oxidación de As(III).....	103

Lista de apéndices

Apéndice A Pruebas preliminares para la determinación del volumen y tiempo de impregnación	134
Apéndice B Determinación de la relación molar W/P	135
Apéndice C Espectros FTIR	136
Apéndice D Pruebas de potencial zeta	137
Apéndice E Método colorimétrico para la medición de As(V) y As(III)	138
Apéndice F Gráficos de Tauc y determinación del ancho de energía prohibida	140
Apéndice G Gráficas Mott-Schottky.....	141
Apéndice H Resultados espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).....	142

Resumen

Título: Efecto de la modificación superficial de ilmenita (FeTiO_3) con heteropoliácidos en la remoción fotoactivada de arsénico*

Autor: Stefanny Córdoba Miranda**

Palabras Clave: Ilmenita, Heteropoliácido, Recombinación, Fotoelectroquímica, Oxidación

Descripción:

Ilmenita natural (FeTiO_3) fue modificada superficialmente con ácido fosfotúngstico “PTA” ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) con el objetivo de disminuir la tasa de recombinación de los pares electrón/hueco y potenciar su desempeño fotocatalítico en la oxidación de As(III) a As(V). La modificación se realizó mediante un proceso físico de impregnación húmeda variando la relación PTA/ FeTiO_3 adicionado (0,2, 0,3 y 0,4 g PTA/ g FeTiO_3) y la relación volumétrica etanol:agua del medio de impregnación (R.V. 2:1, 1:1 y 1:2). El porcentaje de heteropoliácido impregnado en la superficie de la ilmenita fue medido indirectamente a través de la medición de W por espectroscopía de absorción atómica (AAS) y se observó una relación directamente proporcional entre la cantidad de PTA impregnado y el volumen de agua en el medio. Los materiales obtenidos fueron analizados mediante UV-Vis DRS para determinar su ancho de banda prohibida (E_g) y gráficas Mott-Schottky para calcular la densidad de portadores de carga y la posición del potencial de banda plana. La construcción del diagrama de bandas permitió observar que el E_g de los materiales aumentó en una proporción de 0,04 eV y que este cambio se debió principalmente al desplazamiento de la banda de valencia a valores más positivos de potencial debido a la impregnación con aniones fosfotúngstico. Experimentos de potencial de circuito abierto (OCP) en luz y oscuridad demostraron que los materiales son semiconductores tipo n y que, una vez detenida la iluminación, los materiales se mantienen reducidos. Así mismo, en las pruebas de fotocorriente realizadas se observó que los materiales modificados exhibieron un mayor flujo de electrones fotogenerados y que la estabilidad de estos e^- se mantuvo en el tiempo. Las pruebas fotoelectroquímicas aplicadas mostraron que el PTA actúa como sitios de almacenamiento de electrones, lo que se vio reflejado en una disminución en la foto-respuesta de la ilmenita ante la incidencia de luz visible, así como una separación más eficiente de los pares electrón/hueco. Esta mejora electroquímica se manifiesta en el aumento de la eficiencia fotocatalítica de los materiales modificados en la foto-oxidación de As(III) a As(V), los cuales exhibieron una eficiencia de oxidación mayor al 58,3%. Finalmente, se estudió el mecanismo de oxidación y la función del PTA como aceptor de electrones, y su influencia en el aumento del poder oxidante de los materiales modificados.

*Trabajo de Grado

**Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director Dr. Julio A. Pedraza Avella. Codirectora Dra. Diana M. Cañas Martínez. Asesor internacional Juvencio Vazquez Samperio

Abstract

Title: Effect of surface modification of natural ilmenite (FeTiO_3) with heteropoly acids on photoactivated arsenic removal*

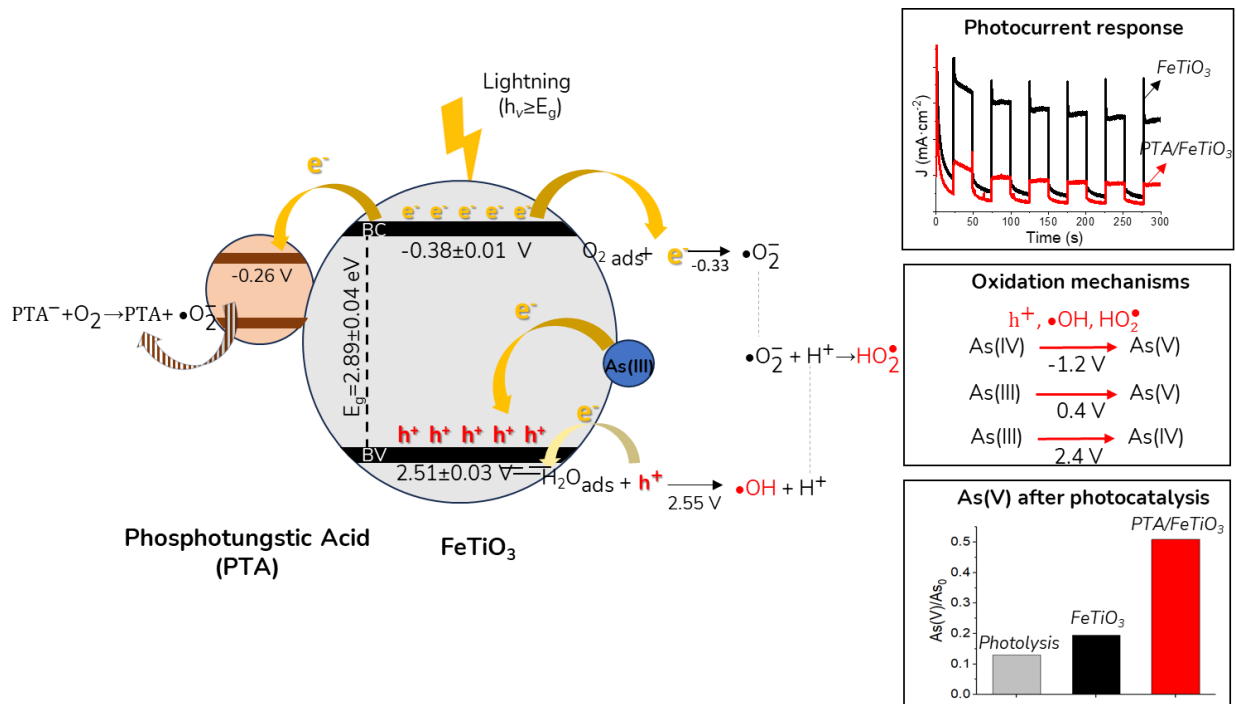
Author: Stefanny Córdoba Miranda**

Keywords: Natural ilmenite, heteropoly acid, recombination, photoelectrochemistry, oxidation.

Description:

Natural ilmenite (FeTiO_3) was superficially modified with phosphotungstic acid "PTA" ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) with the aim of reducing the recombination rate of electron/hole pairs and improving its photocatalytic performance in the oxidation of As(III) to As(V). The modification was carried out through a physical wet impregnation process, varying the amount of PTA added (0.2, 0.3, and 0.4 g PTA/g ilmenite) and the Ethanol:Water volumetric ratio of the impregnation medium (V.R. 2:1, 1:1, and 1:2). The percentage of heteropoly acid impregnated on the ilmenite surface was indirectly measured through W measurement by atomic absorption spectroscopy (AAS), and a direct proportional relationship was observed between the amount of PTA impregnated and the volume of water in the medium. The materials obtained were analyzed by UV-Vis DRS to determine their bandgap value, as well as Mott-Schottky plots to estimate the charge carrier density and the flat band potential. The construction of the band diagram showed that the E_g of the materials increased by approximately 0.04 eV, and this change was mainly due to the shift of the valence band to more positive potential values due to the impregnation with phosphotungstate anions. Open circuit potential (OCP) experiments in light and darkness demonstrated that the materials are n-type semiconductors and that, once the illumination is stopped, the materials remain in a reduced state. Similarly, in the photocurrent tests, it was observed that the modified materials exhibited a greater flow of photogenerated electrons, and that the stability of these electrons was maintained over time. The applied photoelectrochemical tests showed that PTA acts as electron storage sites, which was reflected in a decrease in the photo-response of ilmenite to the incidence of visible light and a more efficient separation of the electron/hole pairs. This electrochemical improvement is reflected in the increased photocatalytic efficiency of the modified materials in the photo-oxidation of As(III) to As(V), with an oxidation efficiency greater than 58.3%. Finally, the oxidation mechanism and the role of PTA as an electron acceptor were studied, along with its influence on enhancing the oxidizing power of the modified materials.

Graphical abstract



Capítulo 1: Introducción

Debido a la alta toxicidad del arsénico (As) y los efectos adversos que conlleva para la salud humana, entidades como la Organización Mundial de la Salud y la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos, lo han situado dentro de la lista de contaminantes prioritarios y de especial atención [1, 2]; estableciendo un máximo límite permisible en agua potable de 10 $\mu\text{g/L}$ (10ppb), mientras que la legislación colombiana establece un límite de 5 ppb [3–5]. Por esta razón, en los últimos años se ha incrementado el interés en desarrollar procesos que permitan la remoción de As de fuentes acuosas, en las que este elemento puede estar presente tanto por efecto de actividades humanas, entre las que se encuentran la minería, el uso de pesticidas, fertilizantes, la quema de combustibles fósiles, entre otras [1–3], como por efecto de procesos naturales como la lixiviación de As de rocas o suelos que lo contengan [2, 6]. Las formas más comunes en las que el arsénico puede encontrarse en el ambiente son como especies de arsenito (i.e., iones de As(III)) y arsenato (i.e., iones de As(V)), estas últimas llegando a ser hasta 100 veces más tóxicas que las especies de As(III). La fotocatalisis heterogénea es una de las técnicas más investigadas y utilizadas para el tratamiento de fuentes acuosas y la eliminación o transformación de compuestos contaminantes contenidos en ellas, como el As. Este proceso de oxidación avanzada (POA) permite la remoción de As mediante la oxidación fotocatalítica de As(III) a As(V), facilitando su posterior eliminación teniendo en cuenta que el As(V) es menos móvil y más fácil de adsorber o precipitar en tratamientos posteriores [2, 5, 7]. En la fotocatalisis heterogénea, el material semiconductor empleado como fotocatalizador representa una de las variables más importantes del proceso y resulta un factor clave para maximizar la eficiencia de remoción.

En los últimos años, el interés por la ilmenita (FeTiO_3), un mineral frecuentemente empleado como fuente de TiO_2 , se ha intensificado en el campo de la fotocatalisis heterogénea debido a aspectos como su abundancia sobre la corteza terrestre, su ancho de banda ($E_g = 2,58\text{-}2,9\text{ eV}$) y su contenido natural

de hierro y titanio [8–12]. No obstante, con el fin de mejorar su rendimiento fotocatalítico y aumentar la eficiencia de remoción, las investigaciones con este material han optado por la aplicación de diferentes técnicas como el dopaje, la síntesis de co-catalizadores, tratamientos térmicos y químicos, etc. [13]. En el caso del TiO_2 , el fotocatalizador más estudiado hasta la fecha [14–16], se ha demostrado que la modificación superficial con heteropoliácidos mejora la estabilidad electroquímica de los materiales, debido a la capacidad de estos compuestos de actuar como una trampa de electrones fotogenerados, capturándolos y disminuyendo los problemas asociados a las altas tasas de recombinación de los pares electrón/hueco. [17, 18].

Teniendo en cuenta lo anterior, en la presente investigación se propone el uso de ilmenita mineral, obtenida de un depósito de arenas negras del municipio de Barbacoas, Nariño, Colombia, modificada superficialmente con heteropoliácidos para la remoción de arsénico presente en aguas sintéticas, a través de la oxidación fotocatalítica de As(III) a As(V).

1.1. Planteamiento del problema

Los procesos de oxidación avanzada (POA) son un conjunto de tecnologías que permiten la mineralización, degradación y/o remoción de compuestos tóxicos presentes en medios líquidos o gaseosos, mediante la transferencia de electrones que derivan en reacciones de óxido-reducción y en la generación de especies con un alto poder oxidante como los radicales hidroxilos [19–22]. La fotocatalisis heterogénea es uno de los POA que más relevancia ha ganado en los últimos años, debido a su capacidad de realizar procesos de oxido-reducción con un bajo impacto ambiental, de forma sostenible y con la posibilidad de disminuir los costos energéticos [23–29]. El principio de esta técnica radica en un semiconductor sobre el cual se hace incidir un haz de fotones que, dependiendo de su energía, tiene la capacidad de activar el material. La activación promueve la formación de pares

electrón/hueco (e^-/h^+), especies cuyo consumo conduce a la reducción u oxidación de los compuestos que se encuentran adsorbidos sobre la superficie del material [30, 31].

Durante el proceso de fotoexcitación del material pueden presentarse problemas electrónicos como la recombinación de los pares electrón/hueco. Esto sucede cuando los electrones que se han trasladado a la banda de conducción, los cuales se encuentran en un estado metaestable de mayor energía, superan la brecha energética buscando más estabilidad y retornan a la banda de valencia de donde migraron inicialmente, acción que conduce a la desaparición de los pares e^-/h^+ y, en consecuencia, a la inhibición de las reacciones de oxidación y reducción de las moléculas adsorbidas. [32, 33]

Una de las variables más importantes para garantizar que el proceso fotocatalítico se realice de forma eficiente es la selección del material adecuado. El dióxido de titanio (TiO_2) es el semiconductor utilizado con mayor frecuencia en el campo de la fotocatalisis heterogénea, en virtud de ser un material con alta estabilidad mecánica, química y térmica, no presentar toxicidad y, además, exhibir un precio más económico en comparación con otros semiconductores que pueden ser encontrados en el mercado [18, 24]. Sin embargo, su ancho de banda prohibida (E_g) está ubicada en un rango entre 3,0-3,2 eV, por lo cual únicamente puede ser activado con radiación ultravioleta, característica que aumenta los costos energéticos del proceso [34, 35]. La ilmenita ($FeTiO_3$), fuente principal de TiO_2 en el mundo, es un mineral abundante sobre la corteza terrestre que, además de exhibir propiedades fotocatalíticas semejantes al dióxido de titanio, cuenta con mejores propiedades fotofísicas debido a su contenido de Fe, el cual le permite exhibir valores de E_g en un rango entre 2,5 y 2,9 eV [8, 9, 36–39]. Este ancho de banda prohibida más pequeño permite la activación de la ilmenita con irradiaciones energéticas de mayor longitud de onda como la luz visible, abriendo la posibilidad de que la energía solar pueda ser utilizada como fuente energética.

El interés en las características de la ilmenita se ve evidenciado en las variadas investigaciones donde ilmenita sintética [40–51] y, en algunos casos, ilmenita natural [12, 52–56] ha sido utilizada como fotocatalizador en procesos de oxido-reducción. Propiamente, en el Grupo de Investigaciones en Minerales, Biohidrometalurgia y Ambiente - GIMBA, en donde fue desarrollado este trabajo, las investigaciones con ilmenita se han venido efectuando desde el año 2018 [57–61]. Los resultados obtenidos han demostrado que, debido a las posiciones de la banda de valencia y de conducción de la ilmenita, este mineral presenta un gran desempeño foto-reductivo contrastado con su bajo poder foto-oxidativo. Adicionalmente, en las pruebas se ha evidenciado y destacado la alta capacidad de adsorción exhibida por la ilmenita, en comparación a otros semiconductores. Debido a esto, se hace necesario ampliar los conocimientos sobre este material e investigar alternativas que permitan mejorar su desempeño foto-oxidativo a la par de aprovechar su eficiencia de adsorción.

Teniendo en cuenta lo expuesto anteriormente, una de las herramientas que se han empleado para el incremento del poder foto-oxidativo de los semiconductores es la modificación superficial con diferentes metales y compuestos catalogados como aceptores eficientes de electrones, entre los que se destacan el platino (Pt), la plata (Ag), el cobre (Cu) y, en estudios más recientes, los heteropoliácidos (HPAs). Este tipo de sustratos, los cuales actúan como trampa de electrones, inciden en la disminución del fenómeno de recombinación de pares electrón/hueco, problema que se podría potenciar en la ilmenita debido a sus valores de E_g . Específicamente, los HPAs, o también llamados polioxometalatos (POMs), compuestos inorgánicos de carácter aniónico de una fuerte acidez y con una alta conductividad de protones, se han venido estudiando desde finales del siglo XX en la modificación superficial de diferentes fotocatalizadores, incluido el TiO_2 [62–64].

Los HPAs, que están formados por metales de transición y oxígeno, se clasifican en cinco tipos: Keggin, Dawson, Preyssler, Lindqvist y Anderson. Particularmente, los HPA tipo Keggin son

ampliamente utilizados en el campo de la fotocatalisis debido a su alta estabilidad estructural, a su capacidad de almacenar una mayor cantidad de electrones por unidad molecular, así como a su habilidad intrínseca para facilitar la transferencia de protones y electrones.[64, 65]. Una gran variedad de estudios ha evaluado el efecto de la conjunción de TiO₂ con HPAs demostrando que, por su alta sinergia, el TiO₂ tiene la capacidad de aceptar los electrones fotoexcitados capturados por los HPAs, lo que deriva en un aumento en los porcentajes de degradación en comparación al TiO₂ en estado puro [66, 67].

Entre las aplicaciones de la fotocatalisis heterogénea se encuentra la remoción en medios acuosos de compuestos tóxicos como el arsénico (As), catalogado por la OMS como una de las sustancias más preocupantes para la salud humana [2, 68, 69]; y un carcinógeno del Grupo I. Estudios han demostrado que su consumo prolongado implica serias consecuencias a la salud humana, derivando en enfermedades crónicas como el hidroarsenicismo crónico regional endémico (HACRE), además la hiperqueratosis palmoplantar, daños al sistema neurológico central, daño hepático, enfermedades cardiovasculares, pérdida de cabello, cáncer de piel y cáncer de órganos internos como pulmones, hígado, riñones y vejiga [7, 69]. El arsénico se encuentra en el territorio nacional mayormente en forma de arsenopirita (FeAsS) [70]), contenida en algunos minerales de oro [71], y es movilizado a fuentes de abastecimiento de agua debido a la combinación de procesos naturales y, en mayor medida, la intervención humana mediante actividades como la minería, principal causante de la contaminación de agua por arsénico. [2, 72, 73].

La minería, uno de los sectores económicos que más regalías e impuestos paga en Colombia, representa cerca del 27 % de las exportaciones y alrededor del 2% del PIB del país [74]. El informe presentado en el 2024 por la Agencia Nacional de Minería (ANM), y apoyado por los datos del Departamento Nacional de Estadísticas (DANE), expuso que para el año 2022 la producción de

oro se ubicó en 1,2 millones de onzas. Sin embargo, el estudio demostró que el 43% de la producción aurífera fue producto de operaciones no formales. En el departamento de Santander, la actividad minera a lo largo de los años se ha constituido como uno de los motores económicos de la región. La ANM reporta que, a septiembre de 2021, Santander poseía 387 títulos mineros de los cuales el 15% fueron otorgados para el desarrollo de la minería extractivista de oro y metales preciosos. Además, los informes sobre la producción nacional de minerales en Colombia arrojaron que, en los municipios de Vetás y California, la producción de oro correspondió a 25,94 Kg (primeros trimestres del 2021) y 12,54 Kg (año 2020), respectivamente; datos que, al igual que la tendencia nacional, evidenciaron un aumento de la producción en comparación con años anteriores [75–77].

El impacto económico de la minería en la región de Santander es indiscutible, sin embargo, el 92,2% de los títulos mineros son proyectos de minería a pequeña y mediana escala, que no cuentan con planes adecuados para la descontaminación del agua que utilizan durante los procesos de extracción, la cual, por lo general, solo es sometida a tratamientos primarios de descontaminación antes de ser retornada al afluente hídrico de donde fue obtenida inicialmente. Por otro lado, la minería a mediana y gran escala también suele emplear agua subterránea para llevar a cabo sus actividades [78].

El conjunto de las situaciones expuestas ha llevado a un incremento preocupante en el ambiente de la concentración de especies de arsénico con diferentes estados de oxidación. Las especies de arsenito (As(III)), comúnmente encontradas en formas inorgánicas que, a su vez, son más tóxicas que sus formas orgánicas, pueden llegar a ser de 60 a 100 veces más tóxicas que las especies de arsenato (As(V)). Esto se debe a su capacidad para formar complejos con el ácido dihidrolipoico, un cofactor crucial para la respiración mitocondrial celular. Por ello, su ingesta prolongada y la

bioacumulación en el cuerpo pueden afectar los sistemas cardiovascular, neurológico, respiratorio, endocrinológico, dérmico, inmunológico, urinario, gastrointestinal y hematológico [79–81].

En un estudio reciente realizado por la Universidad Nacional de Colombia, se determinó que en el distrito minero Vetas-California las concentraciones de As en aguas superficiales alcanzaban los 50 ppb, valor 5 veces mayor que el valor recomendado por la OMS y 10 veces mayor que la legislación colombiana [82, 83]. Así mismo, el Servicio Geológico Colombiano en el “Diagnóstico geoquímico ambiental de la cuenca del río Suratá”, publicado en marzo de 2023, reportó que en el río Vetas se detectaron concentraciones de As alrededor de los 46,7 ppb. Específicamente en el río Suratá, el cual abastece varios municipios de la región de Santander incluida la ciudad de Bucaramanga, la concentración de arsénico reportada se ubicó alrededor de los 7,28 ppb, valor que supera el límite permisible de potabilidad de la legislación colombiana, establecido en 5 ppb, según la resolución 2115-200 del Ministerio de Vivienda, Ciudad y Territorio del gobierno de Colombia [82, 83].

Basado en lo expuesto anteriormente y teniendo en cuenta las llamativas propiedades de la ilmenita, la abundancia de este mineral alrededor del mundo y su alto potencial como fotocatalizador, además de la relación que existe entre el uso de heteropoliácidos y la mejora de las propiedades fotocatalíticas en los semiconductores, en esta investigación se plantea modificar superficialmente ilmenita natural utilizando heteropoliácidos, analizar las propiedades fisicoquímicas y fotofísicas de los materiales modificados y evaluar el efecto de la ilmenita modificada en la oxidación y remoción de arsénico presente en soluciones sintéticas.

1.2.Estado del arte

El estado del arte, resumido en la *Tabla 1*, constata que desde comienzos del siglo XXI se ha presentado un gran interés en entender a profundidad los mecanismos de reacción involucrados en la oxidación de As(III). Se ha demostrado que utilizando semiconductores como TiO₂, se han alcanzado eficiencias de oxidación superiores al 90%. Además, entre las modificaciones empleadas para aumentar el poder oxidante de diferentes semiconductores se destaca la incorporación de heteropoliácidos sobre su superficie.

Por otra parte, en el GIMBA se han adelantado diversos estudios enfocados en el análisis de las propiedades fisicoquímicas y fotocatalíticas de este material y su desempeño fotooxidativo y fotoreductor en el tratamiento de diferentes tipos de contaminantes [57–61]. En la investigación llevada a cabo en 2019, se evidenció que, debido a la disposición de las bandas de valencia y de conducción del material, la ilmenita actúa de manera más eficiente como reductor en comparación con su limitado poder oxidativo [84]. No obstante, debido a la alta capacidad de adsorción que en todas las investigaciones ha exhibido la ilmenita, resulta crucial explorar alternativas que puedan potenciar su poder oxidante y mejorar su desempeño fotocatalítico.

Tabla 1 Estado del arte oxidación y remoción fotocatalítica de arsénico.

Autores	Título	Revista	Avances	Año
Hyunjoo Lee and Wonyong Choi	Photocatalytic Oxidation of Arsenite in TiO ₂ Suspension: Kinetics and Mechanisms	Environmental Science and Technology	Se estudió la oxidación fotocatalítica de arsenito en suspensión acuosa de TiO ₂ y la posterior remoción de arseniato. Se determinó que los superóxidos O ₂ ⁻ fueron las especies dominantes en el mecanismo de oxidación [85].	2002
Jungho Ryu and Wonyong Choi	Effects of TiO ₂ Surface Modifications on Photocatalytic Oxidation of Arsenite: The Role of Superoxides	Environmental Science and Technology	Se determinó que modificar superficialmente la superficie de TiO ₂ con polioxometalatos (POM) aumentaba la producción de superóxidos, mejorando así la eficiencia fotocatalítica en la remoción de arsenito en medio acuoso [86].	2004
Maria E. Pena, George P. Korfiatis, Manish Patel, Lee Lippincott, Xiaoguang Meng	Adsorption of As(V) and As(III) by nanocrystalline titanium dioxide	Water Research,	Se analizó la remoción de As(III) y As(V) por adsorción sobre la superficie de TiO ₂ nanocrystalino, alcanzando el 90% de eficiencia después de 4 horas. Así mismo, los resultados demostraron que la adsorción de As(V) se vio afectada por la repulsión electrostática originada en el medio a un pH 7, en donde tanto la superficie del semiconductor como el ion arseniato en solución, se encentraban cargados negativamente [87].	2005
Dutta P. K., Pehkonen S. O., Sharma V. K., & Ray A. K.	Photocatalytic Oxidation of Arsenic(III): Evidence of Hydroxyl Radicals	Environmental Science and Technology	Se analizó la actividad fotocatalítica de TiO ₂ en la remoción de arsénico y se demostró que los radicales hidroxilos fueron las especies dominantes en la oxidación de As(III) a As(V) [88].	2005
Jungho Ryu and Wonyong Choi	Photocatalytic Oxidation of Arsenite on TiO ₂ : Understanding the Controversial Oxidation Mechanism Involving Superoxides and the Effect of Alternative Electron Acceptors	Environmental Science and Technology	Se demostró que el mecanismo dominante en la oxidación fotocatalítica de As(III) a As(V) depende de las condiciones de reacción. Aceptores de electrones como los polioxometalatos permitieron que los radicales OH ⁻ fueran las principales especies oxidantes [89].	2006

Anne Helene Fostier, Maria do Socorro Silva Pereira, Susanne Rath, Jose Roberto Guimaraes	Arsenic removal from water employing heterogeneous photocatalysis with TiO ₂ immobilized in PET bottles	Chemosphere	Se alcanzó 96% de remoción fotocatalítica de arsénico en medio acuoso. Las pruebas demostraron que la presencia de Fe(II) mejoró la adsorción de As(V) sobre la superficie del material [90].	2008
Wobnyong Choi, Jiman Yeo, Junghro Ryo, Takashi Tachikawa and Tetsuro Majima	Photocatalytic Oxidation Mechanism of As(III) on TiO ₂ : Unique Role of As(III) as a Charge Recombinant Species	Environmental Science and Technology	Se estudió el rol único que presenta el As(III) como centro de recombinación de carga, lo que disminuye el papel de los radicales hidroxilo y las especies h ⁺ de la banda de valencia en los procesos de oxidación, y posiciona a los superóxidos como las especies oxidantes dominantes [91].	2010
Lian Yu, Xianjia Peng, Fan Ni, Jin Li, Dongsheng Wang, Zhaokun Luan	Arsenite removal from aqueous solutions by γ -Fe ₂ O ₃ -TiO ₂ magnetic nanoparticles through simultaneous photocatalytic oxidation and adsorption	Journal of Hazardous Materials	Óxidos mixtos de TiO ₂ y γ -Fe ₂ O ₃ pudieron remover fotocatalíticamente 99% de As(III) presente en solución acuosa. Se demostró que los materiales poseían una mayor selectividad en la adsorción de fosfatos respecto a las especies arsenito; esto debido a las similitudes en las propiedades químicas y la estructura molecular que presentan los dos átomos [92].	2012
Jaesung Kim, Gun-hee Moon, Seungdo Kim, Jungwon Kim	Photocatalytic oxidation mechanism of arsenite on tungsten trioxide under visible light	Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry	Se investigaron los mecanismos de reacción involucrados en la oxidación de As(III) a As(V) y se determinó que la oxidación fotocatalítica estaba gobernada principalmente por la transferencia de dos huecos consecutivos. Así mismo, se concluyó que el arsénico actúa como un centro de recombinación de carga, lo que ocasiona que el As(IV) formado, después de una primera oxidación de As(III), sufra un proceso de reducción, de regreso a As(III), antes de oxidarse a As(V) [93].	2015

Min Deng, Xiaodong Wu, Aimei Zhu, Qiugen Zhang, Qinglin Liu	Well-dispersed TiO ₂ nanoparticles anchored on Fe ₃ O ₄ magnetic nanosheets for efficient arsenic removal	Journal of Environmental Management	Nanopartículas de TiO ₂ ancladas en nanotubos de Fe ₃ O ₄ fueron sintetizadas por el método sol-gel. Se demostró su habilidad para la adsorción y remoción As(V) y As(III) debido a su gran área superficial. Se comprobó que los materiales sintetizados podían recuperarse y regenerarse con una alta efectividad y que, en comparación a los óxidos de Fe y Ti por separado, exhibieron una mayor eficiencia en la remoción de arsénico [94].	2019
Ming Xiao, Ruixue Li, Jinglin Yin, Junhui Yang, Xinyu Hu, Hongbo Xiao, Wenlei Wang, Ting Yang	Enhanced photocatalytic oxidation of As(III) by TiO ₂ modified with Fe ₃ O ₄ through Ti—O—Fe interface bonds	Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects	Materiales basados en TiO ₂ modificado con Fe ₃ O ₄ , tuvieron una eficiencia del 90% en la oxidación de As(III) a As(V). Resonancia paramagnética electrónica (EPR) fue utilizada para analizar las especies oxidantes involucradas en el proceso y se determinó que los radicales superóxido O ₂ ⁻ y los huecos h ⁺ , jugaron un papel importante en las reacciones de oxidación [95].	2022

1.3.Marco teórico

Para diseñar la metodología adecuada que permita abordar el problema de investigación planteado es necesario profundizar en los conceptos teóricos esenciales de la remoción fotoactivada de arsénico.

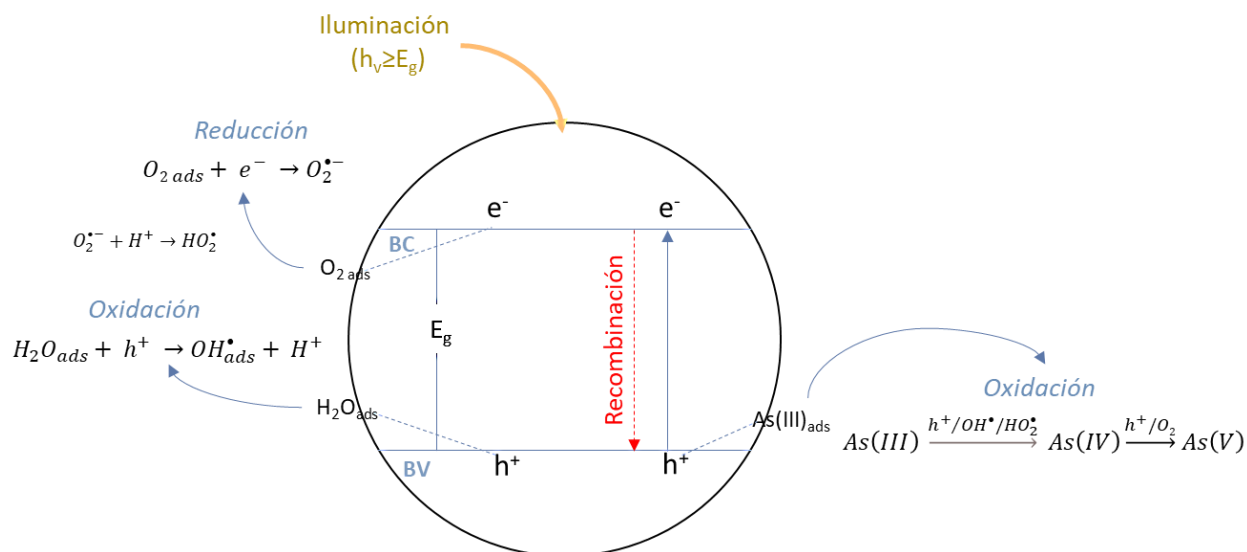
1.3.1. Fotocatálisis heterogénea

La fotocatálisis heterogénea se destaca como uno de los procesos de oxidación avanzada (POA) más atractivos debido a varias características clave: bajos costos operativos, capacidad para degradar y mineralizar compuestos contaminantes tóxicos, y su acción no selectiva, que permite tratar una amplia variedad de compuestos complejos. Además, dependiendo del material empleado, los fotocatalizadores podrían ser activados por fuentes de energía renovables como la radiación solar, aumentando la sostenibilidad del proceso [15, 96, 97]. Esta técnica, esquematizada en la

Figura 1, se basa en el uso de un material semiconductor sólido inmerso en un medio en estado líquido o gaseoso. Al entrar en contacto directo con los compuestos contaminantes, estos son adsorbidos en la superficie del semiconductor, facilitando así los procesos de degradación o transformación catalítica. Una vez ocurrida la etapa de adsorción, el fotocatalizador es irradiado con un haz de luz procediendo a darse un proceso de absorción de fotones y, aquellos que contengan una energía $h\nu$ superior o igual al ancho de banda prohibida (E_g) entre la banda de valencia y la banda de conducción del semiconductor, serán los encargados de fotoexcitar los electrones que se encuentran ubicados en banda de valencia, provocando su desplazamiento a la banda de conducción y dejando espacios vacíos, denominados huecos, en la banda de donde han migrado. Finalmente, serán los pares electrón/hueco los encargados de reducir (por medio de los electrones ubicados en la banda de conducción) y de oxidar (por medio los huecos ubicados en la

banda de valencia) las especies químicas que inicialmente fueron adsorbidas sobre la superficie del material [8, 98–100].

Figura 1 Esquematación del funcionamiento de un fotocatalizador y de las reacciones que llevan a la degradación de As. (BC: banda de conducción, BV: banda de valencia, E_g : brecha de energía prohibida). Adaptado de [101].



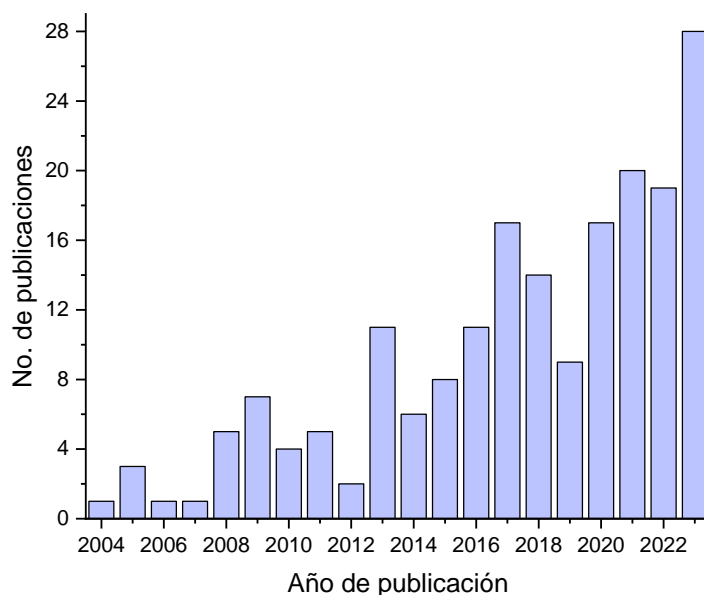
La eficiencia de la fotocatalisis heterogénea depende en gran parte del semiconductor empleado en el proceso. Por esta razón, los estudios relacionados esta técnica de oxidación avanzada se centran en la búsqueda, diseño e implementación de materiales semiconductores que puedan activarse con radiación de menor energía que la UV, sean de bajo costo, no tóxicos, ampliamente disponibles y de fácil manipulación [34, 35].

1.3.2. Ilmenita y su modificación con heteropoliácidos

La ilmenita ($Fe^{2+}Ti^{4+}O_3^{2-}$) es un mineral sólido conformado por hierro y dióxido de titanio en su estructura cristalina; caracterizado por ser la principal materia prima en la producción de TiO_2 y titanio metálico alrededor del mundo. A pesar de que las propiedades de los minerales varían dependiendo del yacimiento de donde son extraídos, en general, la ilmenita se presenta como un mineral de color negro [102], paramagnético, con conductividad eléctrica y de alta densidad [103].

Su presencia es abundante en la corteza terrestre, sus reservas corresponden a aproximadamente 680 millones de toneladas en el mundo [56] y puede hallarse en depósitos de arenas negras, de los que Colombia cuenta con reservas importantes en diferentes municipios [104]. Aunque su descubrimiento se remonta al año 1706 cuando el científico William Gregor la identificó en el área de Cornwall, sur de Inglaterra, el estudio de sus propiedades comenzó hasta principios del siglo XX [40]. Por sus variadas características, la ilmenita ha sido utilizada en diferentes campos de la ciencia incluidos la producción de circuitos integrados de alta temperatura y dispositivos electrónicos de alta energía, la catálisis química y la fotocatalisis heterogénea [40]. Respecto a esta última, en la *Figura 2* se puede analizar el interés que ha habido en las últimas décadas en implementar la ilmenita como material fotocatalítico para la degradación de contaminantes. La razón de esto recae en el potencial que tiene el mineral de poder ser usado como un sustituto del TiO_2 , al poseer propiedades semiconductoras semejantes, e, incluso, presentar mayores eficiencias fotocatalíticas. Se ha demostrado que la brecha de energía prohibida de la ilmenita se encuentra ubicada en un rango entre 2,5 y 2,9 eV [8, 9], lo que le concede la capacidad de activarse bajo irradiación de luz visible. Esto, abre la posibilidad de usar la radiación solar, una fuente de energía renovable, para su activación, una característica deseable y alineada con las crecientes exigencias ambientales, que adquieren cada vez más relevancia al implementar cualquier tipo de proceso.

Figura 2 Análisis bibliográfico implementación de ilmenita en la fotocatalisis heterogénea. Fórmula: (ilmenite OR FeTiO₃) AND (photocatalytic OR photocatalysis). SCOPUS



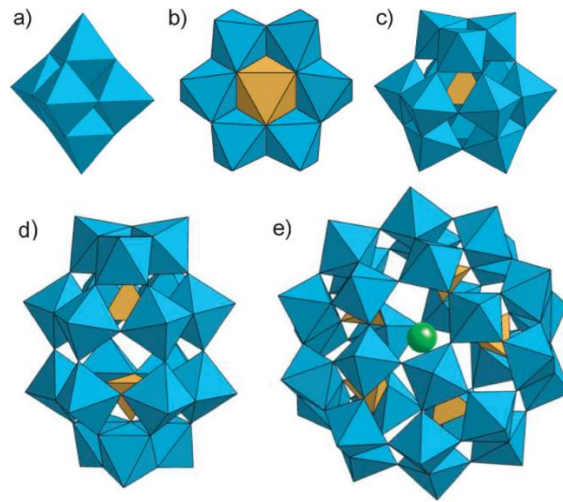
A pesar de que un ancho de banda de menor valor posibilita la utilización luz visible para la activación de la ilmenita, también ocasiona que fenómenos como la recombinación de electrones se vean reforzados en el material. Con la incidencia de fotones, los electrones que son promovidos hasta la banda de conducción se sienten fuertemente atraídos por la banda de valencia ocasionando su retorno y, con ello, la recombinación de los pares e^-/h^+ formados. La desaparición de los fotoexcitones conlleva a la inhibición de las reacciones oxido-reducción y a la pérdida de eficiencia fotocatalítica del material. Con el fin de reducir y/o evitar los problemas de recombinación, algunos investigadores han optado por modificar la superficie de los materiales semiconductores con heteropoliácidos, HPAs (también llamados polioxometalatos, POMs). [33]

Los HPAs, caracterizados por su fuerte acidez y alta conductividad, han sido empleados en diferentes campos de la ciencia por sus propiedades oxidantes y sus capacidades de posibilitar procesos de degradación. Estos compuestos comparten propiedades fotoquímicas y características electrónicas con los materiales semiconductores, siendo utilizados ampliamente en catálisis

homogénea por su alta solubilidad en disolventes polares y su habilidad de actuar como oxidantes [105]. Por otro lado, estos compuestos se descomponen en aniones fuertemente negativos, por lo cual, al encontrarse soportados sobre otros materiales, pueden mejorar la atracción electrostática de los sitios de adsorción para las moléculas que se encuentran en el medio de reacción, derivando en un aumento de la capacidad de adsorción del material [106]. Dependiendo de su estructura cristalina, los HPAs se dividen en cinco tipos: Lindqvist, Anderson, Keggin, Wells-Dawson y Preyssler, que se presentan en la *Figura 3*.

Específicamente, los heteropoliácidos tipo Keggin (*Figura 3 (c)*), constituidos por un átomo central, comúnmente de P^{5+} o Si^{4+} , rodeado por iones de metales de transición como W^{6+} o Mo^{6+} , son los compuestos principalmente utilizados en procesos fotocatalíticos. Estos ácidos se caracterizan por su estabilidad, gran acidez e inherente capacidad de actuar como una jaula de electrones y almacenar varios por cada molécula. Las investigaciones en el campo de la fotocatalisis de los heteropoliácidos tipo Keggin se remontan a hace más de 30 años, en donde se ha estudiado su estabilidad y descomposición en diferentes tipos de solventes, además de haberse perfeccionado su producción a nivel industrial [62, 64, 107–109].

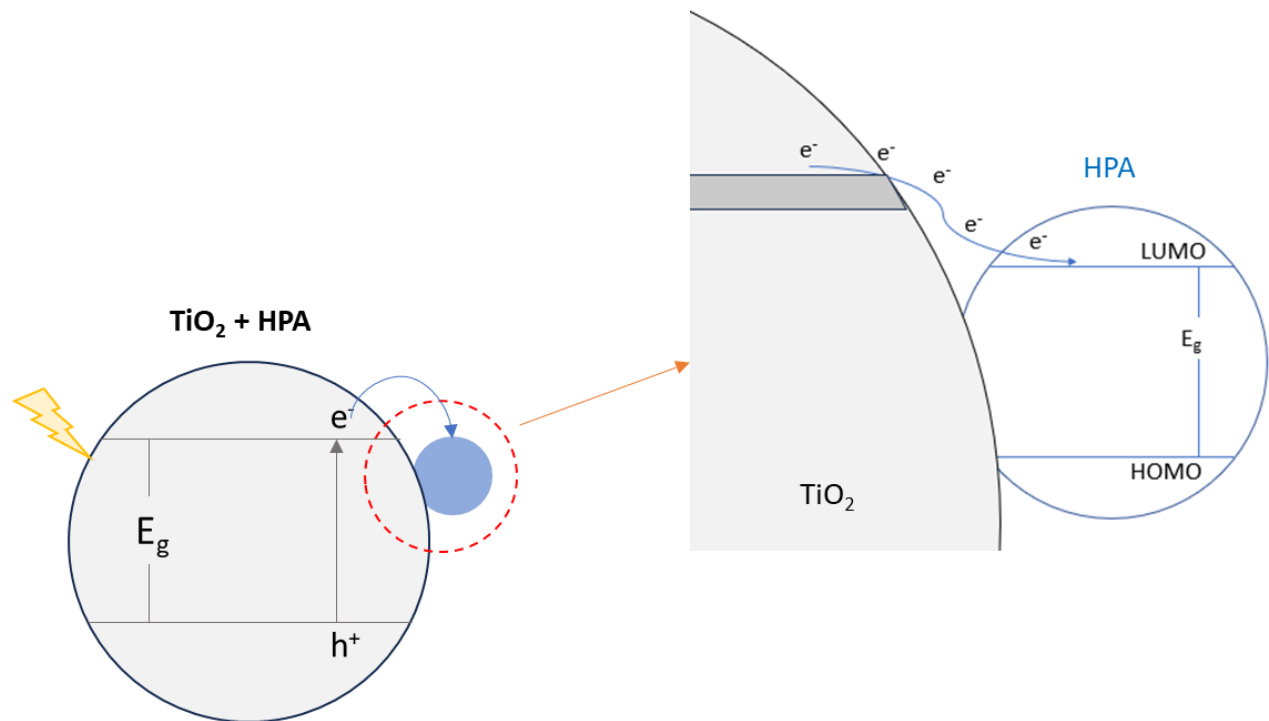
Figura 3 Estructura de los heteropoliácidos: a) Lindqvist, b) Anderson, c) Keggin, d) Wells-Dawson, e) Preyssler.
Tomado de: [110].



Cabe destacar que, a la fecha, no se tiene conocimiento de estudios en los que se haya modificado superficialmente la estructura de la ilmenita con HPAs. Sin embargo, una variedad significativa de investigaciones ha demostrado la relación fotocatalítica sinérgica existente entre semiconductores como el TiO_2 y los HPAs, por la capacidad que poseen las moléculas de heteropoliácidos de aceptar eficientemente los electrones cedidos por el TiO_2 y que posteriormente pueden ser utilizados para llevar a cabo las reacciones de oxido-reducción. En 2001, Yoon et. al demostraron un aumento de la actividad fotocatalítica del TiO_2 en la degradación del naranja de metilo, modificando ácidamente su superficie con $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ [66]. Posteriormente, Wu Du et. al en 2012, le atribuyeron a esta modificación la disminución en la tasa de recombinación de los pares electrón/hueco en el material, lo que permitió alcanzar una mayor degradación de ftalato de dietilo bajo irradiación solar, con respecto al TiO_2 en estado puro [66, 111]. En el 2015, Sun et.al propusieron que la mejora en la actividad fotocatalítica de los materiales modificados con HPA se debía a la promoción de electrones desde la banda de conducción del semiconductor hasta el

LUMO del heteropoliácido (*Figura 4*), acción que influyó directamente en la eficiencia fotocatalítica del material [112].

Figura 4 Esquematización desplazamiento de electrones desde la banda de conducción del TiO_2 hasta el LUMO del heteropoliácido (HPA). Adaptado de [110].

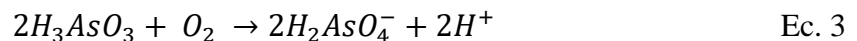
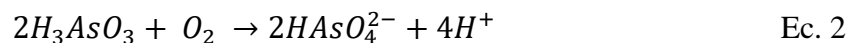
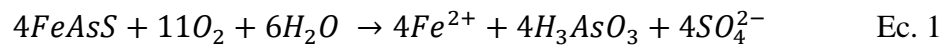


1.3.3. Arsénico

El arsénico (As) es un elemento abundante sobre la corteza terrestre que puede encontrarse en forma de arsénico elemental o asociado a otros minerales como arsenatos, sulfuros, sulfosales, arseniuros, arsenitos, óxidos y/o silicatos. La presencia de As en el ambiente se atribuye a múltiples factores naturales, como la meteorización o las actividades biológicas y volcánicas, sin embargo, las actividades antropológicas como la minería, la fundición de metales, la extracción de combustibles fósiles, la producción de pesticidas, fertilizantes y herbicidas en la industria agrícola, el uso de aditivos con arsénico como conservantes de madera o para la producción de pienso de animales, se constituyen como las fuentes principales de contaminación por arsénico a nivel local [113].

En un estudio realizado en Vetas, Santander [114] se identificaron cuatro eventos de mineralización de oro entre las que se encontraba su presencia en rocas como la arsenopirita y la pirita, que usualmente son asociadas con depósitos de oro y, además, son las principales fuentes de oro submicroscópico [115]. Sin embargo, la arsenopirita (FeAsS) es un mineral que, en estado puro, puede llegar a estar conformado por hasta un 46 %p/p de As [116] y en el caso de la pirita, las concentraciones de arsénico dentro del mineral varían entre el 10% y el 19% (%p/p), dependiendo del yacimiento de donde sea extraída [117]. Así, durante el proceso de extracción de oro a partir de estos minerales, también ocurre la liberación de arsénico al ambiente.

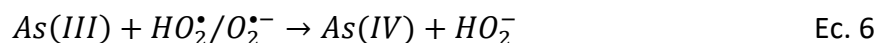
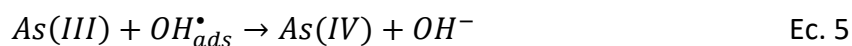
La presencia de arsénico en la pirita todavía es motivo de estudio, sin embargo, el mecanismo de reacción (ecuaciones 1-3) que sufre el arsénico contenido en arsenopirita el cual, en presencia de agua y oxígeno, se oxida rápidamente a especies de As(III) y As(V), ha sido ampliamente documentado [117, 118].



Se ha determinado que la concentración de oro que puede ser extraída de arsenopirita puede estar en un rango entre 30 y 580 ppm, dependiendo de la variedad morfológica y el yacimiento en donde se encuentre. Es decir, durante la obtención de 1 g de oro podrían liberarse desde 0,78 g hasta más de 15 g de arsénico al ambiente [119].

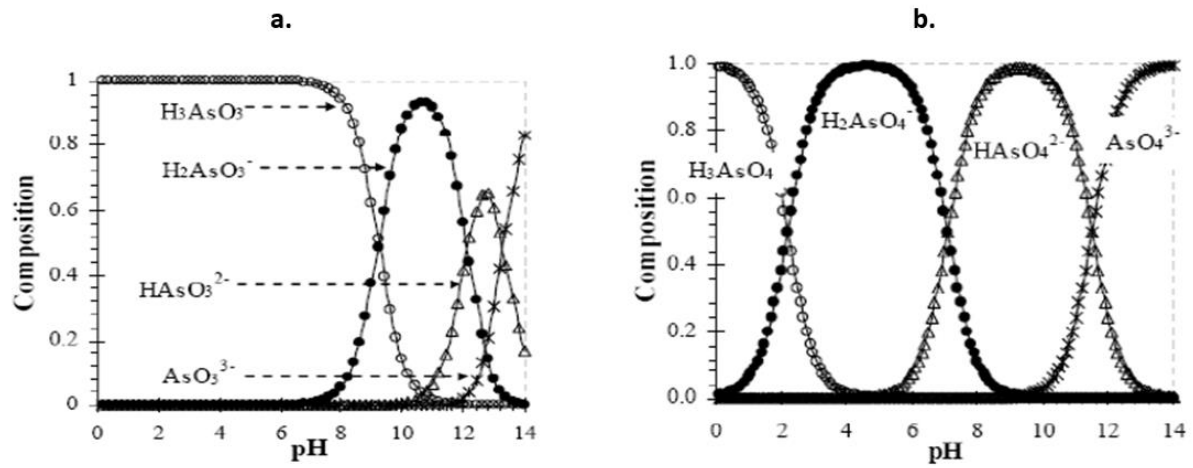
Entre los diferentes estados de oxidación en los que pueden encontrarse las especies de arsénico, los arsenitos (sales con presencia de As con estado de oxidación +3) generan especial preocupación dado que exceden la toxicidad asociada a los arsenatos (sales con presencia de As con estado de oxidación +5) entre 60 y 100 veces[68], y a que los métodos utilizados comúnmente para su

degradación presentan menor eficiencia en comparación con los enfocados en la remoción de As (V) [5]. Por tal motivo, durante los procesos de remoción de As es común iniciar con la oxidación de As(III) a As(V) para continuar con la adsorción o precipitación del As(V) [120]. Mediante fotocatalisis heterogénea es posible llevar a cabo la oxidación de As(III) a As(V) (Ec. 4-7), bien sea, mediante el llenado directo de los huecos foto-generados (Ec. 4) o a través de la reacción indirecta con especies oxidantes como los radicales hidroxilo (Ec. 5) y los radicales hidroperoxilo (Ec. 6), para la formación de las especies intermedias de As(IV). Finalmente, el proceso de oxidación de As(IV) a As(V) puede efectuarse nuevamente por acción de los huecos o por la reacción con moléculas de O₂ [121].



Por otro lado, debido a la importancia de la adsorción en los procesos fotocatalíticos, resulta indispensable indagar en la disociación del arsénico cuando se encuentra en solución y los diferentes tipos de compuestos en los que puede estar presente de acuerdo con las condiciones del medio. Las especies de arsénico en medios acuosos encontradas en formas de arsenitos y arsenatos, estarán más o menos desprotonados dependiendo del pH de la solución, como se puede observar en la *Figura 5*: El arsenito comienza su proceso de disociación a valores de pH superiores a 9,2, por lo que la especie que se encuentra en solución por debajo a este pH, H₃AsO₃, exhibe carga neutra. En el caso del arsenato, el anión H₂AsO₄⁻ es la especie dominante después de su disociación a un pH de 2,4, mientras que entre 6,9 y 12 de pH, el anión dominante es el HAsO₄²⁻ [122].

Figura 5 Especiación del a. arsenito y b. arsenato, dependiendo del pH del medio. Tomado de [122]:



1.4.Hipótesis de investigación

La modificación superficial de la ilmenita mediante la adición de celdas de heteropoliácido tipo Keggin podría mejorar su actividad fotocatalítica, dada la capacidad del HPA de actuar como un excelente aceptor de electrones. Esta modificación permitirá reducir la recombinación de los pares e-/h+, y aumentar la eficiencia foto-oxidativa de la ilmenita en la remoción de arsénico.

1.5.Objetivos

1.5.1. General

Evaluar el efecto de la modificación superficial de ilmenita natural (FeTiO_3) con heteropoliácidos en la remoción fotoactivada de arsénico.

1.5.2. Específicos

1. Establecer la influencia de la relación volumétrica etanol:agua del medio y la concentración de heteropoliácido, en la modificación superficial de ilmenita natural.
2. Determinar el efecto de la modificación superficial sobre las propiedades fisicoquímicas y fotofísicas de la ilmenita.
3. Evaluar el desempeño de la ilmenita modificada superficialmente en la oxidación y remoción fotoactivada de arsénico en fuentes acuosas.

Capítulo 2: Modificación superficial de concentrados de ilmenita natural con PTA

En este capítulo se explica la metodología empleada para la impregnación de ilmenita natural con ácido fosfotúngstico, abordando las variables de impregnación evaluadas durante el proceso y su relevancia durante la modificación del material. Con el fin de analizar las interacciones de cargas en el medio de modificación y caracterizar las soluciones de impregnación, se realizaron pruebas de potencial zeta, pH y espectroscopía UV-Vis. Posteriormente, la eficiencia de impregnación de la ilmenita modificada fue evaluada mediante pruebas de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier y espectroscopía de absorción atómica. Adicionalmente, el estudio de las propiedades fisicoquímicas de los materiales obtenidos se realizó a través de pruebas de difracción de rayos x, microscopía electrónica de barrido, fisisorción de N₂, espectroscopía fotoelectrónica de rayos x y potencial zeta de los sólidos modificados suspendidos en medio acuoso.

2.1. Metodología

2.1.1. Pretratamiento de ilmenita natural

Los concentrados de ilmenita fueron obtenidos a partir de un depósito de arenas negras provenientes del municipio de Barbacoas (Nariño, Colombia). Las arenas se sometieron a procesos consecutivos de concentración gravimétrica, separación electromagnética en húmedo y separación magnética en seco, con el fin de alcanzar una alta pureza de ilmenita (FeTiO₃). Finalmente, se implementó un proceso de molienda de alta energía para disminuir su tamaño de partícula. Para ello, se utilizó un molino planetario Restch PM100, empleando un vaso y cuerpos molidores de acero inoxidable. Las variables de molienda, previamente determinadas en trabajos realizados por el grupo de investigación [123, 124], se describen a continuación:

- Velocidad de molienda: 630 rpm.
- Relación cuerpos moledores y polvo (BPR, por sus siglas en inglés): 20:1.
- Diámetro de cuerpos moledores: 4.0 mm.
- Tiempo de molienda: 2 horas.
- Molienda húmeda empleando 13 mL de agua tipo 1.

Posterior a la molienda, se realizó la separación del sólido a través de tres ciclos de lavado y centrifugación (5000 rpm en ciclos de 20 min). Finalmente, el material húmedo fue secado durante 24 h a 70°C para obtener la ilmenita purificada.

2.1.2. Modificación superficial de concentrados de ilmenita mediante la adición de heteropoliácidos

El protocolo de modificación superficial, incluyendo las variables y los niveles establecidos para su evaluación, se diseñó basado en lo reportado en la literatura sobre las condiciones y los mecanismos más favorables que han permitido obtener modificaciones de TiO_2 con heteropoliácidos (HPAs o POMs) y, así, lograr mejoras en su actividad fotocatalítica [62, 67, 108, 111]. En este sentido, para la modificación de ilmenita natural, en el presente trabajo se empleó ácido fosfotúngstico (PTA, por sus siglas en inglés “phosphotungstic acid”), $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, marca Merck con pureza $\geq 99,7\%$, un HPA tipo Keggin caracterizado por su gran acidez y alta estabilidad.

En la modificación superficial de semiconductores con HPAs, diferentes estudios han demostrado que la eficiencia fotocatalítica del material se ve perturbada por la cantidad de heteropoliácido adherido superficialmente. Debido a esto, se varió la relación másica PTA/ FeTiO_3 durante el

proceso de impregnación húmeda y se establecieron tres niveles: 20, 30 y 40 %p/p. Estos valores se seleccionaron después de la búsqueda bibliográfica, a través de la cual se pudo inferir que por debajo del rango establecido la influencia de los HPAs sobre las propiedades fotocatalíticas de los materiales es despreciable; y por encima del 40 %p/p la actividad fotocatalítica se ve afectada por una sobresaturación de HPAs sobre la superficie del material, disminuyendo la capacidad de fotoexcitación [62, 67, 108, 111].

Por otra parte, pese a que se ha reportado que la presencia de un solvente orgánico en el medio de modificación tiene un efecto estabilizador sobre los heteropoliácidos tipo Keggin cuando se encuentran en solución [125, 126], la concentración de dicho solvente no ha sido evaluada a fondo. Usualmente, las investigaciones enfocadas en la modificación del TiO_2 , u otros semiconductores conocidos, la relación volumétrica Etanol:agua en el medio de modificación suele ser fijada en 1:1. Sin embargo, debido a las diferencias existentes en las propiedades fisicoquímicas entre los semiconductores comerciales y la ilmenita, se hace necesario realizar un análisis más profundo sobre las interacciones moleculares presentes en el medio de modificación cuando la ilmenita actúa como soporte. En concordancia, en este trabajo la relación volumétrica Etanol:agua del medio de impregnación fue evaluada en tres niveles diferentes: 2:1, 1:1 y 1:2.

Teniendo en cuenta la información presentada, se planteó un diseño de experimentos 3^k (Tabla 2) para realizar el proceso de modificación de la ilmenita, variando la relación másica PTA/ FeTiO_3 y la relación volumétrica Etanol:agua del medio, con el fin de analizar el efecto de estos dos factores sobre las propiedades fisicoquímicas, fotocatalíticas y fotofísicas de los materiales.

Tabla 2 Diseño de experimentos 3^K para la modificación superficial de $FeTiO_3$ con PTA

		R.V. Etanol:agua		
		2:1	1:1	1:2
PTA/ $FeTiO_3$ (%p/p)	20	2:1 - 20	1:1 - 20	1:2 - 20
	30	2:1 - 30	1:1 - 30	1:2 - 30
	40	2:1 - 40	1:1 - 40	1:2 - 40

La metodología empleada para la modificación fue adaptada de la realizada por Pizzio et.al en la modificación superficial de diferentes semiconductores, incluyendo el TiO_2 , con ácido fosfotúngstico [125]. En un vaso de precipitado de 25 mL se pesó la cantidad requerida de PTA; posteriormente se adicionaron 15 mL de una solución compuesta por etanol y agua. La mezcla se sometió a agitación magnética durante 5 min para homogenizar la solución sobre la cual fueron adicionados 2 g de ilmenita previamente molida. El sistema se mantuvo en agitación constante (500 rpm) durante 48 h a temperatura y presión ambiente ($T=25^\circ C$; $P=0,87$ atm), tras lo cual alcanzó valores de pH entre 1,8 y 2,3, dependiendo de la concentración de PTA en el medio de modificación. Las masas de PTA pesadas (0,4, 0,6 y 0,8 g PTA) y la solución Etanol:agua adicionada (R.V. 2:1; 1:1 y 1:2), fueron acordes a las relaciones másicas PTA/Ilmenita y las relaciones volumétricas Etanol:agua, planteadas en el diseño de experimentos. El volumen del medio de modificación y el pH fueron establecidos a través de pruebas y análisis preliminares ([Apéndice A](#)). Parámetros como la velocidad de agitación, tiempo de contacto, temperatura y presión, se fijaron de acuerdo con la bibliografía consultada [106, 108, 125, 127, 128].

Una vez concluido el tiempo de contacto entre la ilmenita y el PTA se procedió con el lavado y separación del sólido a través de un proceso de centrifugación llevado a cabo en tres etapas semejantes consecutivas. Los 15 mL de la solución heterogénea, resultado de la impregnación, se repartieron y vertieron en dos tubos de centrifuga. La centrifugación se realizó durante 20 min a una velocidad de 5000 rpm. Cuando hubo finalizado, la fase líquida presente en los tubos se trasvasó a un balón y se aforó el volumen hasta 100 mL. Las soluciones utilizadas para completar los volúmenes mantuvieron la relación volumétrica Etanol:agua que se utilizó durante el proceso de modificación de cada material. El sólido húmedo precipitado en los tubos, después del tercer ciclo de centrifugado, fue sometido a un proceso de secado a 60°C durante 24 h. Finalmente, los polvos obtenidos fueron molturados para desaglomerar y dispersar el material.

2.1.3. Caracterización de las soluciones de impregnación

La carga superficial de la ilmenita se estudió mediante pruebas de potencial zeta, en donde se analizó la distribución de cargas y se determinó el punto isoeléctrico de la ilmenita en cada uno de los solventes empleados durante la impregnación con HPA. Con fines comparativos, el punto isoeléctrico de la ilmenita se determinó también en agua tipo I y en etanol por separado. Las mediciones fueron realizadas en un Litesizer DLS 500 y las soluciones medidas presentaban una concentración de 115 mg material/L solución.

Con el objetivo de analizar las interacciones electrostáticas entre la ilmenita y el PTA, se realizaron mediciones de pH en cada una de las etapas de las configuraciones experimentales. El orden de medición fue el siguiente: pH del solvente puro, pH después de la adición de ilmenita y pH del medio una vez adicionada la concentración de PTA.

La estabilidad de los aniones fosfotúngsticos en los diferentes medios de impregnación fue estudiada por espectroscopía UV-Vis. El espectro de absorbancia los medios (i.e., solución Etanol:agua con HPA) fue medido y comparado antes de la adición de la ilmenita y después del proceso de impregnación, una vez realizada la separación sólido/líquido. Este proceso se realizó para las 9 rutas de modificación descritas en la metodología. Las mediciones se realizaron en un espectrofotómetro UV/Vis/NIR Lambda 950 marca Perkin Elmer en un rango de 230 a 330 nm. Por último, las soluciones residuales producto de los tres ciclos de centrifugación fueron analizadas por Espectroscopía de Absorción Atómica para medir la concentración de tungsteno y, más adelante, poder realizar el balance de masa para verificar los resultados obtenidos en la caracterización fisicoquímica de los materiales.

2.1.4. Eficiencia de impregnación

Para comprobar la presencia de PTA en los materiales modificados, la detección e identificación de los enlaces entre los grupos ácidos del PTA y los concentrados de FeTiO_3 se llevó a cabo mediante espectroscopía infrarroja por transformada de fourier (FTIR, Fourier Transform Infrared Spectroscopy). Las pruebas se efectuaron en un espectrofotómetro de infrarrojo marca Perkin Elmer, modelo FRONTIER FT-IR/FIR, en un intervalo espectral de $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ y como acumulaciones se fijaron 10 barridos. Debido a la opacidad de los polvos se realizaron pastillas con KBr, manteniéndose una proporción promedio de 1g muestra/100 g KBr.

La cantidad de PTA adherido a la superficie de la ilmenita se estimó a través de la medición directa de W realizada por Espectroscopía de Absorción Atómica (AAS, Atomic Absorption Spectroscopy). Para realizar esta medida se tomaron 0,5 g de cada material (i.e. ilmenita

modificada con PTA) y se sometieron a un proceso de digestión utilizando 15 mL de ácido fluorhídrico (HF), a una temperatura de 160°C durante 2 h. Las mediciones de las soluciones digestadas fueron realizadas en un espectrofotómetro de absorción atómica marca Agilent 240 FS AA.

2.1.5. Caracterización fisicoquímica

El análisis de la estructura cristalina de la ilmenita impregnada y el efecto de la modificación superficial en su cristalinidad se realizó mediante pruebas de difracción de rayos X (XRD, X-ray Diffraction). Para la toma y registro de datos se utilizó un difractómetro de polvo marca BRUKER modelo D8 ADVANCE con Geometría DaVinci bajo las siguientes condiciones: 40 kV de voltaje, corriente de 40 mA, radiación $\text{CuK}\alpha_1$, filtro de níquel y un barrido a pasos con tamaño de paso de $0,02035^\circ 2\theta$ y tiempo de paso de 1.2 s, en un rango de registro de $2,0$ a $70,0^\circ 2\theta$.

Con el objetivo de observar la morfología de las muestras, así como la distribución de los aniones fosfotúngsticos sobre la superficie, analizar el tamaño de partícula y determinar la composición elemental de los materiales, se empleó microscopía electrónica de barrido acoplada con espectroscopía de energía dispersiva (SEM-EDS, Scanning Electron Microscopy coupled with Energy Dispersive Spectroscopy). Las pruebas fueron efectuadas en un microscopio de emisión de campo FESEM marca Thermo Fisher Scientific modelo Apreo 2 S LoVac; acoplado con un analizador EDS marca Thermo Fisher modelo ANAX-30P-B UltraDry 30 mm^2 . Los polvos fueron recubiertos con una capa de oro para obtener resultados más precisos.

La determinación de los cambios en el área superficial de la ilmenita impregnada fue llevada a cabo a través de pruebas de fisisorción de nitrógeno. Las muestras se pesaron en celdas de 9 mm

de diámetro fabricadas en vidrio borosilicato, Micromeritics. Se desgasicaron a 200°C y 6 Pa por 7 h en un equipo Vac Prep 061, Micromeritics. La medición de las isothermas de adsorción de nitrógeno se realizó a 77 K en un equipo 3FLEXTM de Micromeritics, en un intervalo de presión relativa (P/P01) entre 0.0025 y 0.9999. El análisis de los datos fue realizado con el programa 3FLEX V.4.03, provisto por el equipo.

La caracterización química superficial y los estados de oxidación de las especies detectadas en la superficie de los materiales fue realizada por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS, X-ray Photoelectron Spectroscopy). Los datos fueron tomadas empleando un espectrómetro K-Alpha de Thermo Scientific.

Finalmente, el efecto de la modificación ácida sobre la carga superficial de la ilmenita impregnada suspendida en medio acuoso fue evaluado a través de pruebas de potencial zeta. El equipo utilizado para la medición fue un Litesizer 500 con dispersión de Luz dinámica (DLS, Dynamic Light Scattering), dispersión de luz electroforética (ELS) y dispersión de luz estática (SLS). Con un control de temperatura de 0°C a 90°C y una fuente de luz con longitud de onda de 658 nm y potencia de 40 mW. La concentración de las suspensiones fue de 115 mg/L.

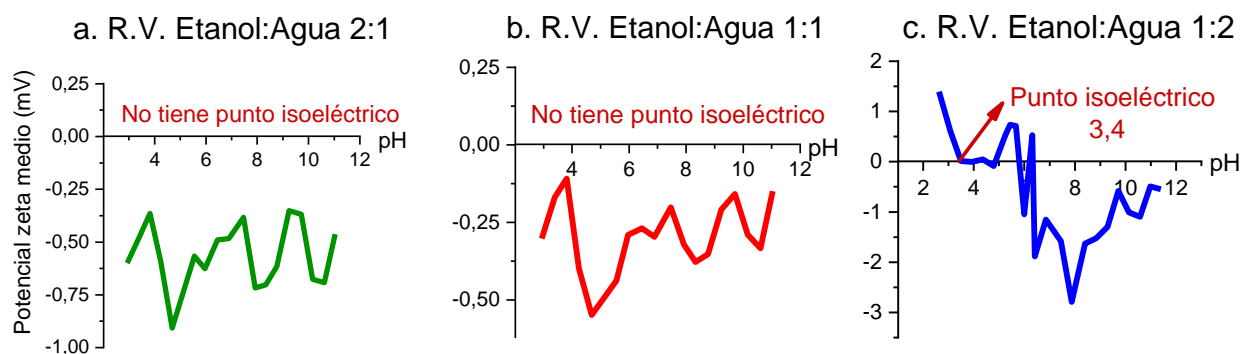
2.2.Resultados y discusión

2.2.1. Potencial zeta (FeTiO₃)

Las pruebas de potencial zeta permitieron analizar la distribución de cargas superficiales de la ilmenita dependiendo del medio de impregnación en donde estuviera suspendida, el cual estaba conformado por una mezcla Etanol:agua en relaciones volumétricas de 2:1, 1:1 y 1:2. En la *Figura*

6 se puede observar la curva de potencial zeta para cada configuración, efectuadas en un rango de pH de 2 a 11.

Figura 6 Perfiles de potencial zeta de la ilmenita mineral suspendida en los tres medios de impregnación.



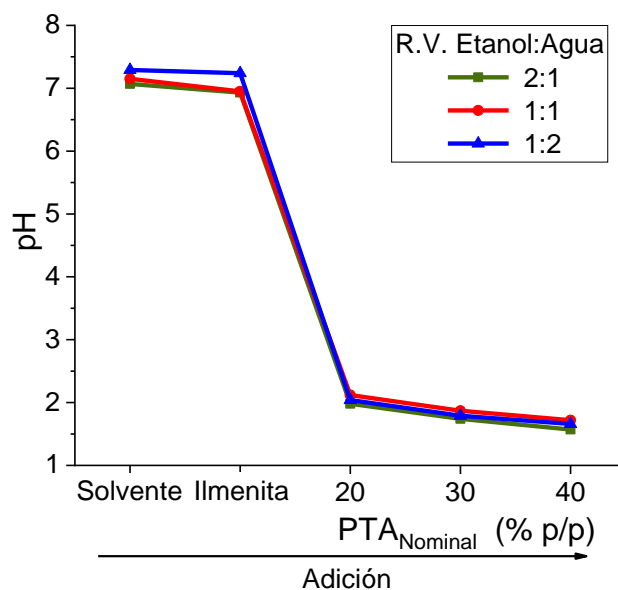
Los resultados obtenidos muestran que a las relaciones volumétricas Etanol:agua de 2:1 y 1:1 (*Figura 6, a. y b.*) no existe un pH en el cual las cargas superficiales de la ilmenita se compensen, exhibiendo una carga negativa en todo el rango de pH. Por el contrario, la distribución de carga de la ilmenita en el medio con R.V. Etanol:agua 1:2 (*Figura 6, c.*) demuestra la presencia de un punto isoeléctrico a un pH de 3,4. Así mismo, al emplear agua pura como solvente se determinó que el punto isoeléctrico de la ilmenita estaba ubicado a un pH de 4,6. Con estos resultados se evidencia que a medida que la concentración de etanol en el medio aumenta, la superficie de la ilmenita sufre una mayor desprotonación, hasta que el potencial eléctrico en la interfaz entre el material y el solvente se encuentra gobernado por la presencia de cargas superficiales negativas, lo que se ve reflejado en la ausencia de un punto isoeléctrico.

2.2.2. pH del medio de impregnación

En la *Figura 7* se presenta la medición del pH en cada uno de los pasos que se llevan a cabo en el proceso de modificación. El PTA es un compuesto caracterizado por su alta acidez, lo cual puede

ser evidenciado en la disminución inmediata del pH cuando se adiciona a los diferentes medios de impregnación. Como se observa, el pH de las soluciones iniciales, antes y después de la adición de la ilmenita, se mantiene cerca a la neutralidad. Sin embargo, al momento de agregar el PTA el pH disminuye drásticamente hasta alcanzar valores inferiores a 2, y sigue disminuyendo a medida que la concentración de PTA en el medio aumenta.

Figura 7 Cambio del pH dependiendo de la configuración experimental.



Analizando en conjunto los resultados obtenidos de la carga superficial de la ilmenita y el pH de los diferentes medios de impregnación, es posible determinar que existen configuraciones experimentales que podrían afectar negativamente la impregnación de la ilmenita con PTA. La impregnación húmeda es un proceso físico que está basado principalmente en la adsorción, en este caso, de los grupos ácidos sobre la superficie del material. Cuando la superficie de la ilmenita se encuentra cargada negativamente aumenta la repulsión electrostática con los aniones fosfotúngsticos, lo que podría afectar el proceso de impregnación. Consecuentemente, a R.V.

Etanol:agua 1:2, sistema en el que la superficie de la ilmenita se encuentra cargada positivamente al pH de impregnación ($\text{pH} < 2$), el proceso de impregnación se podría ver favorecido debido a la atracción electrostática entre cargas opuestas. La *Tabla 3* resume las cargas que exhiben la ilmenita y el PTA en los medios de impregnación y el análisis de la interacción de cargas.

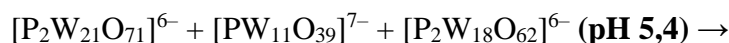
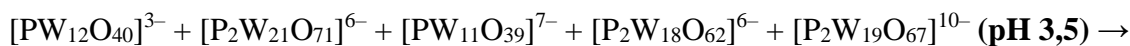
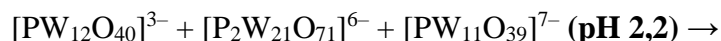
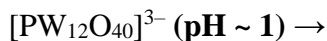
Tabla 3 Cargas exhibidas por la ilmenita y el PTA en los solventes de impregnación ($\text{pH} < 2$).

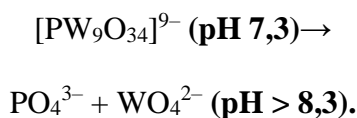
	R.V. Etanol:agua		
	2:1	1:1	1:2
Ilmenita	Negativa	Negativa	Positiva
PTA	Negativa	Negativa	Negativa
	<i>Repulsión electrostática</i>		<i>Atracción electrostática</i>

2.2.3. Espectroscopía UV-Vis

Las pruebas de potencial zeta y de pH permitieron analizar las interacciones electrostáticas que se estarían presentando en el medio de impregnación. Sin embargo, es preciso profundizar en la naturaleza del PTA y su comportamiento dependiendo de las características del medio en el que se encuentre disuelto.

Diferentes investigaciones han demostrado que cuando el ácido fosfotúngstico se encuentra en solución puede disociarse en diferentes tipos de aniones dependiendo del pH del medio, como se muestra a continuación [126].





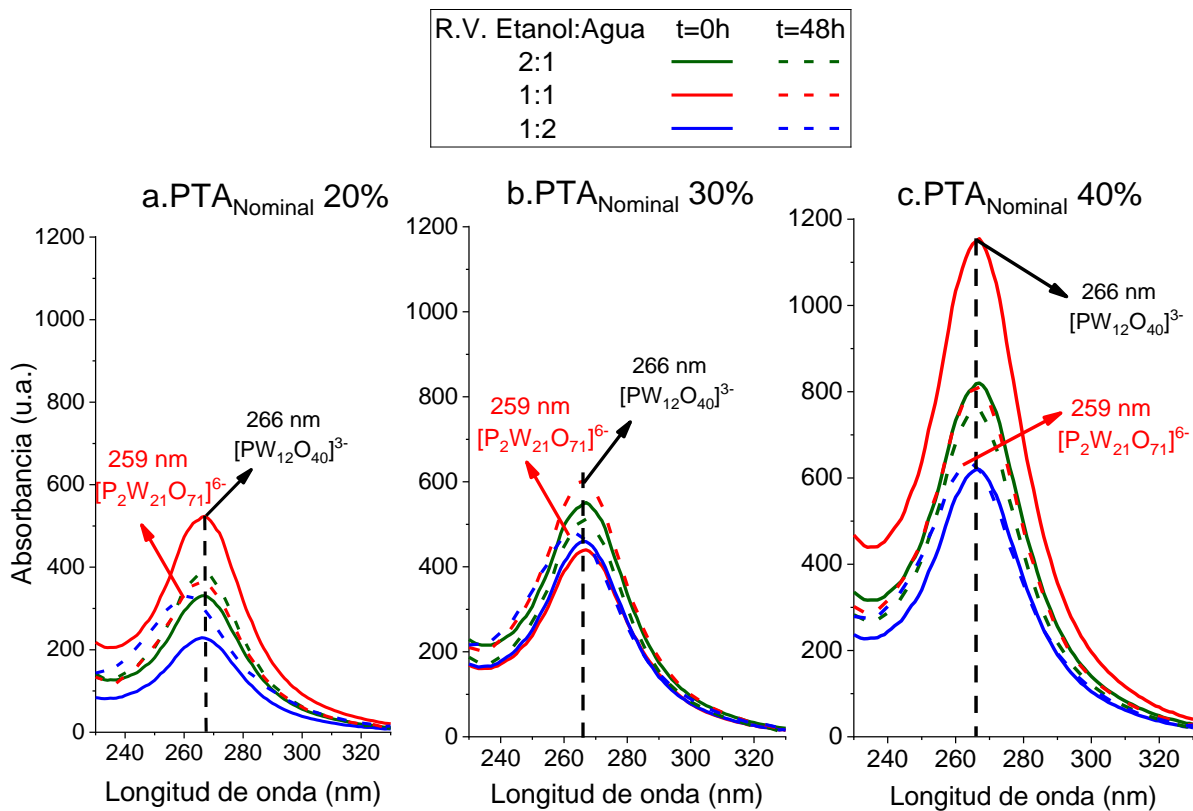
Así mismo, se ha planteado que la presencia de solventes orgánicos genera un efecto estabilizador sobre los aniones fosfotúngsticos cuando se encuentran en solución, impidiendo la deprotonación total del ácido [126].

Para entender mejor el comportamiento del $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ es necesario ahondar en sus características moleculares. Los polianiones fosfotúngsticos no están unidos entre sí, el empaquetamiento propio que se observa en este ácido se logra por la formación de enlaces de hidrógeno entre los aniones y las moléculas del agua de cristalización. Los tres protones, que molecularmente acompañan cada celda Keggin, no se disocian secuencialmente si no que cada uno lo hace de forma independiente. La presencia de agua en el medio juega un papel importante teniendo en cuenta que, cuando está en solución, el heteropoliácido se encuentra en forma de pares iónicos separados por solvatos $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_m|\text{HPA}_n^-$. Sin embargo, debido a la fuerte acidez del PTA, en medio acuoso se desprotona totalmente, afectando la estabilidad del sistema. Se ha demostrado que, en presencia de solventes orgánicos como el etanol, el primer y segundo protón del heteropoliácido están completamente disociados y el protón subsecuente solo se disocia de manera parcial [129–131].

Los estudios en los que se ha analizado el efecto estabilizador de los solventes orgánicos se han realizado, en general, en soluciones con igual proporción de agua y solvente orgánico. En esta investigación se utilizaron diferentes relaciones volumétricas y, con el fin de estudiar el comportamiento del heteropoliácido en las tres condiciones, se realizaron pruebas de espectroscopia UV-Vis a los medios de modificación antes y después del proceso de impregnación.

En la *Figura 8* se muestran los espectros de absorbancia para todas las rutas de impregnación. Es importante aclarar que las soluciones fueron preparadas con la misma masa de PTA a saber: para $PTA_{Nominal}$ 20, 30 y 40 %p/p se adicionaron 0,4, 0,6 y 0,8 g PTA, respectivamente. De igual forma, se mantuvo constante el volumen del medio (15 mL).

Figura 8 Espectros UV-Vis para las 9 configuraciones experimentales, antes ($t=0$ h) y después ($t=48$ h) del proceso de impregnación.



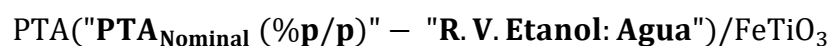
Los espectros de absorbancia muestran que, de acuerdo con lo esperado, la intensidad de los picos característicos de los aniones de PTA aumenta conforme la concentración de ácido en el medio de impregnación es mayor. Así mismo, también se observa una variación en la intensidad de los picos dependiendo de la R.V. Etanol:agua del medio. Los cambios en la intensidad, a pesar de presentar

igual concentración de PTA, están relacionados directamente con la formación de los pares aniónicos en el medio de impregnación. Cuando el medio está constituido por más agua que etanol (esto es, R.V. 1:2) se podría promover una desprotonación acelerada del PTA, por lo que el etanol presente no sería suficiente para estabilizar los aniones fosfotúngsticos formados. Lo anterior se ve reflejado en una disminución considerable de la intensidad de los picos, en comparación con las otras relaciones volumétricas.

Por otro lado, al analizar la posición de las señales para todas las soluciones iniciales, es posible observar el pico característico del PTA ubicado a 266 nm, asociado al anión $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ [126]. La aparición de este pico es congruente con el mecanismo de descomposición expuesto anteriormente, en el que se evidencia que a valores de pH entre 1 y 3,5 este anión es una de las especies que pueden formarse y, de acuerdo con la bibliografía consultada, el anión fosfotúngstico más estable [105, 106, 132, 133]. Por otra parte, en el caso de la R.V. Etanol:agua 1:2, se puede observar el corrimiento del pico hacia la izquierda después de las 48 h de impregnación, ubicándose en 259 nm, señal está asociada a la presencia del anión $[P_2W_{21}O_{71}]^{6-}$ [126]. Esto también podría estar asociado a la característica del medio, dado que al promoverse la desprotonación del ácido también se está promoviendo la formación de diferentes tipos de aniones que pueden ser más estables en las condiciones dadas.

Así mismo, el análisis de los espectros muestra que las intensidades del pico representativo del anión aumentan después de 48 h de impregnación en algunas rutas de modificación. Este fenómeno podría deberse a que el proceso de adsorción estaría alterando el equilibrio en el medio de reacción. Teniendo en cuenta que existirá una concentración de aniones que se encuentran aglomerados y

no disociados, a medida que los aniones activos se vayan adsorbiendo en la superficie de la ilmenita se liberarán moléculas de agua que estarán disponibles para formar solvatos $H^+(H_2O)^-$ $m|HPA_n^-$ con los aniones de PTA que inicialmente no hayan podido desaglomerarse. Esta interacción entre las moléculas del medio genera un ciclo continuo de formación de solvatos, que se estaría reflejando en la medición de intensidades altas aún después de las 48 h de impregnación. En los resultados que se discutirán en adelante la ilmenita molida sin modificar se denominará ilmenita o $FeTiO_3$. Es importante aclarar que esta nomenclatura no hace referencia a la composición real del material utilizado, teniendo en cuenta que al ser un mineral natural puede contener impurezas que modifiquen su fórmula molecular. Sin embargo, se decide dejar el nombre común para facilitar la presentación de resultados. Por otro lado, se utilizará la siguiente nomenclatura para los materiales impregnados, la cual permitirá comprender con claridad las variables empleadas durante la modificación de la ilmenita con PTA:



Así, el material modificado que lleva por nombre $PTA(30-1:2)/FeTiO_3$ corresponde a $FeTiO_3$ impregnada con 30 %p/p de PTA utilizando como solvente una R.V. Etanol:agua 1:2.

2.2.4. Espectroscopía de Absorción Atómica (AAS)

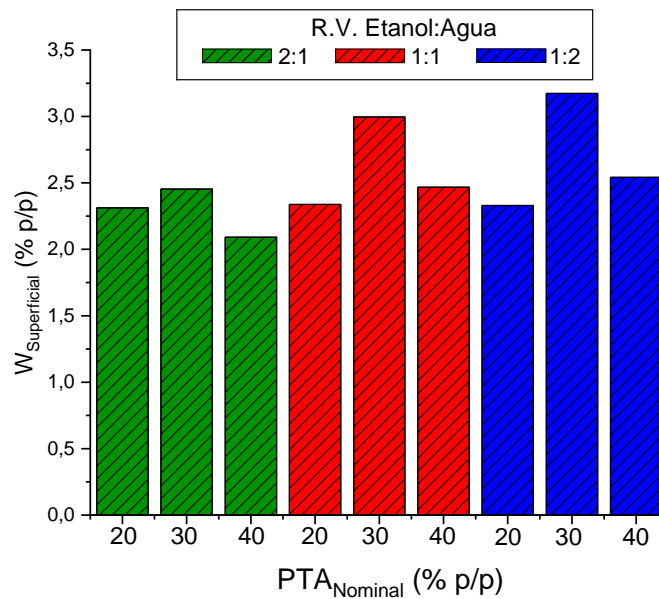
Una vez completado el proceso de modificación, se procedió a analizar la eficiencia de impregnación y estimar la cantidad de PTA adherido en la superficie de los materiales. Como se expuso anteriormente, en el rango de pH al cual se encontraban los medios de impregnación (i.e., 1,6-2,1) pueden llegar a coexistir tres tipos de aniones de PTA ($[PW_{12}O_{40}]^{3-}$, $[P_2W_{21}O_{71}]^{6-}$ y

[PW₁₁O₃₉]⁷⁻), teniendo en cuenta el mecanismo de descomposición del ácido fosfotúngstico. Los espectros UV-Vis demostraron que, efectivamente, después de las 48 h de impregnación se evidencia la formación de diferentes especies aniónicas de PTA en los medios. Con el fin de analizar los aniones que pudieron haberse formado e impregnado sobre la superficie de la ilmenita, los materiales fueron sometidos a un proceso de digestión con HF y, posteriormente, se estableció la concentración de W a través de AAS de las soluciones digestadas. Paralelamente, la concentración de P de las soluciones fue determinada empleando un método colorimétrico basado en la medición por espectroscopía UV-Vis del compuesto molibdato de fósforo. Ambas pruebas permitieron constatar la presencia de los dos átomos en los materiales impregnados, los cuales se encontraban en relaciones molares W/P de diferentes proporciones ([Apéndice B](#)). Los resultados obtenidos sugieren que más de un tipo de especie aniónica de PTA pudo haber sido impregnada sobre la superficie de la ilmenita durante el proceso de modificación. A pesar de que el alcance del presente trabajo no comprende el estudio de la identificación y medición de la concentración de cada anión impregnado, es posible relacionar la concentración de W_{Superficial} con la cantidad de PTA que fue adsorbido, considerando que todo el W medido por AAS pertenecerá a una celda Keggin de PTA que se ubique en la superficie de la ilmenita impregnada. Se desprecia la formación de óxidos de W y de P debido a que, según el mecanismo de descomposición, estos óxidos solo se forman a valores de pH más básicos, que no son alcanzados en el medio de impregnación, y el secado de los sólidos húmedos fue llevado a cabo a una temperatura menor a la temperatura de descomposición del ácido (60°C < 600°C) [134]. Adicionalmente, la relación molar W/P promedio de los materiales se ubicó en 11, resultado que va en concordancia con las investigaciones

realizadas con PTA, en donde se ha demostrado que el anión $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ es la especie de descomposición más estable y la forma más común en la que se impregna superficialmente el ácido fosfotúngstico [105, 106, 132, 133].

La *Figura 9* muestra la concentración de $W_{\text{Superficial}}$ (% masa de W/masa de material) de los materiales obtenidos empleando las variables de impregnación analizadas durante el proceso. Los resultados demostraron dos tendencias claras: la eficiencia de impregnación de PTA aumentó a medida que la concentración de agua que conformaba el solvente fue mayor, mientras que al aumentar la concentración de PTA hasta un 40 %p/p, la eficiencia disminuyó notablemente.

Figura 9 Concentración superficial de W en la ilmenita impregnada después del proceso de impregnación.



El hecho de que el porcentaje de $W_{\text{Superficial}}$ en la ilmenita disminuya a medida que aumente la cantidad de etanol en el medio, es una tendencia que guarda relación con lo analizado en las pruebas de pH y potencial zeta en cuanto al análisis de la interacción de cargas entre la ilmenita y el PTA en los diferentes medios de impregnación. La R.V. Etanol:agua 1:2 es la única

configuración en donde no se presentó repulsión electrostática y, así mismo, es la relación a la cual se alcanzó el mayor porcentaje de impregnación. Con estos resultados, se podría concluir que el mecanismo de adsorción de PTA sobre la superficie de la ilmenita está gobernado principalmente por la atracción electrostática.

Por otra parte, la disminución en la concentración de $W_{\text{Superficial}}$ para concentraciones de PTA_{Nominal} del 40 %p/p, podría tener su explicación en los efectos de la sobresaturación del medio. Como se observó en los espectros de absorbancia de UV-Vis, las intensidades de los picos relacionados a los aniones fosfotúngsticos estables en solución, aumentaron conforme la concentración de PTA adicionada se hacía mayor. Esta situación impactó negativamente la eficiencia de impregnación ya que, a concentraciones altas de PTA, son notorios los problemas de competencia entre los adsorbatos por los sitios activos en la superficie de la ilmenita, lo que derivaría en la pérdida de estabilidad en el medio y la subsecuente disminución de la eficiencia de adsorción.

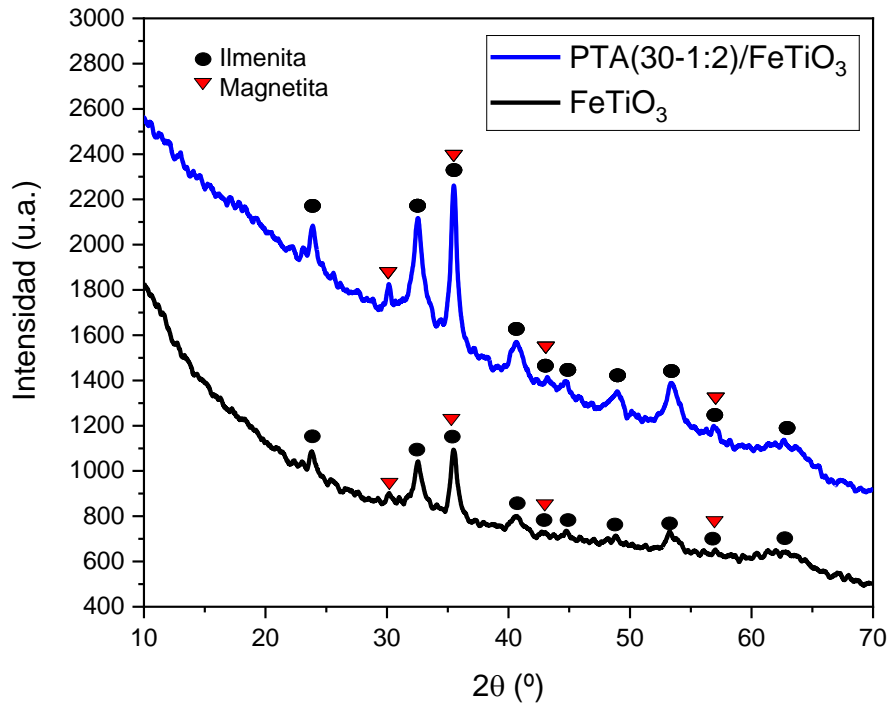
En la *Tabla 4* se evidencian las eficiencias de impregnación alcanzada por los materiales después del proceso de impregnación en comparación con W adicionado al medio inicialmente. En general, se observa que la eficiencia de impregnación no superó el 15,3%, respecto al PTA adicionado inicialmente, teniendo en cuenta la cantidad de W medida en los materiales modificados. Sin embargo, es previsible que la cantidad de $W_{\text{Superficial}}$ (2,1 - 3,2 %p/p) que exhiben los fotocatalizadores sea suficiente para mejorar las características electrónicas de la ilmenita, teniendo en cuenta que las modificaciones realizadas con aceptores de electrones tradicionales (i.e., Pt, Ag, Cu) suelen establecerse en un rango de 0,5 - 3 %p/p [135–139].

Tabla 4 Eficiencia de impregnación de *W* sobre la superficie del material en comparación con el *W* adicionado al medio de impregnación.

Material	PTA _{Nominal} (%p/p)	W _{Nominal} (%p/p)	W _{Superficial} (%p/p)	Eficiencia de impregnación de <i>W</i> (%)
PTA(20-2:1)/ FeTiO ₃	20,0	15,3	2,3	15,1
PTA(20-1:1)/ FeTiO ₃	20,0	15,3	2,3	15,3
PTA(20-1:2)/ FeTiO ₃	20,0	15,3	2,3	15,2
PTA(30-2:1)/ FeTiO ₃	30,0	23,0	2,5	10,7
PTA(30-1:1)/ FeTiO ₃	30,0	23,0	3,0	13,0
PTA(30-1:2)/ FeTiO ₃	30,0	23,0	3,2	13,8
PTA(40-2:1)/ FeTiO ₃	40,0	30,6	2,1	6,8
PTA(40-1:1)/ FeTiO ₃	40,0	30,6	2,5	8,1
PTA(40-1:2)/ FeTiO ₃	40,0	30,6	2,5	8,3

2.2.5. Difracción de rayos X (XRD)

Con el fin de analizar el efecto de la modificación superficial en la cristalinidad y composición de la ilmenita, se analizó el patrón de DRX del material PTA(30-1:2)/FeTiO₃, caracterizado por presentar el mayor porcentaje de W_{Superficial} (i.e., 3,2 %p/p). Los espectros de difracción de rayos X de FeTiO₃ y la ilmenita impregnada PTA(30-1:2)/FeTiO₃ se muestran en la *Figura 10*.

Figura 10 Patrones de DRX de las muestras $FeTiO_3$ y $PTA(30-1:2)/FeTiO_3$ 

El análisis cuantitativo permitió evidenciar que las muestras están conformadas por las fases cristalográficas ilmenita (PDF 01-075-1203) y magnetita (PDF 01-071-6336), en porcentajes composicionales de $87,65\% \pm 0,28$ y $12,35\% \pm 0,28$, respectivamente. En trabajos realizados anteriormente con mineral de la misma naturaleza [58, 60, 84], se ha identificado que la ilmenita proveniente de los depósitos de arenas negras ubicadas en Barbacoas, Nariño, Colombia, no es completamente pura y su composición presenta trazas representativas de magnetita. Sumado a esto, la molienda previa realizada durante el proceso de refinación de la ilmenita también pudo influir en la presencia de esta fase cristalográfica.

En los resultados no se observan diferencias significativas composicionales y/o cristalográficas entre la ilmenita y la ilmenita impregnada con PTA, lo que evidencia que los aniones del

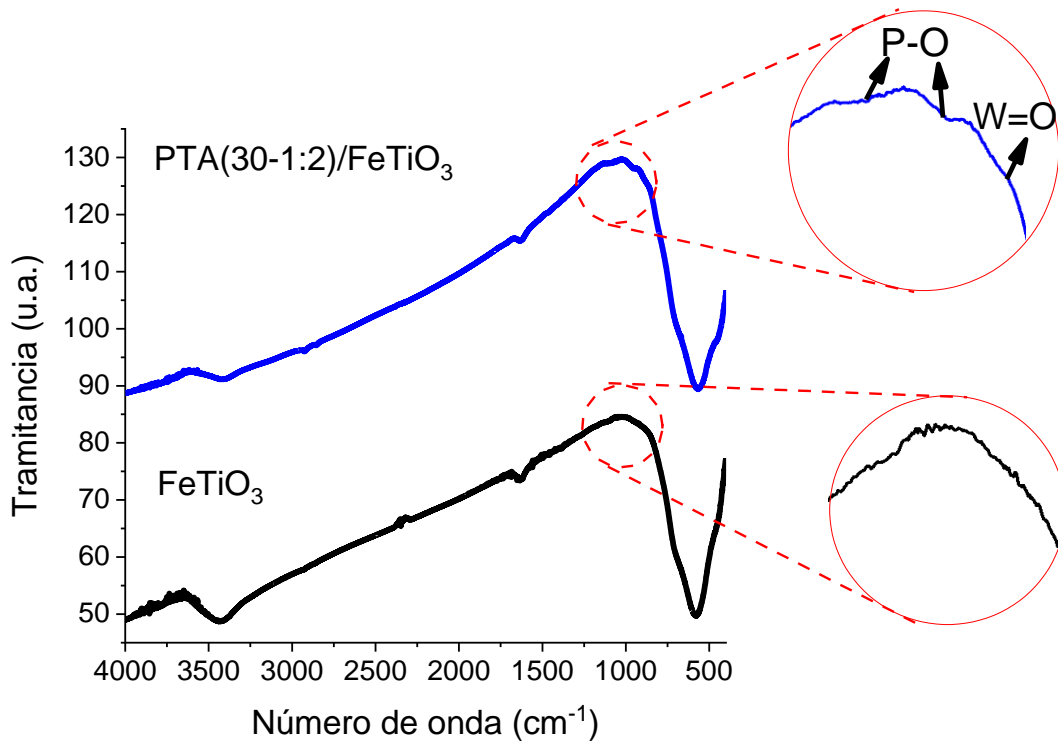
heteropoliácido adheridos sobre la superficie del mineral se encuentran en formas no cristalinas y no afectan intrínsecamente la estructura cristalina de la ilmenita. Este resultado es un indicio de una modificación superficial no destructiva y es congruente con lo reportado en investigaciones previas en las que se ha demostrado que la impregnación de aniones de PTA sobre el TiO_2 no afectan significativamente la composición del bulk del óxido [125].

Debido a que no se notaron cambios relevantes en la cristalinidad y la composición del bulk en la ilmenita impregnada con mayor concentración de PTA, es posible asociar los resultados XRD observados en el material PTA(30-1:2)/ FeTiO_3 a la totalidad de los materiales obtenidos.

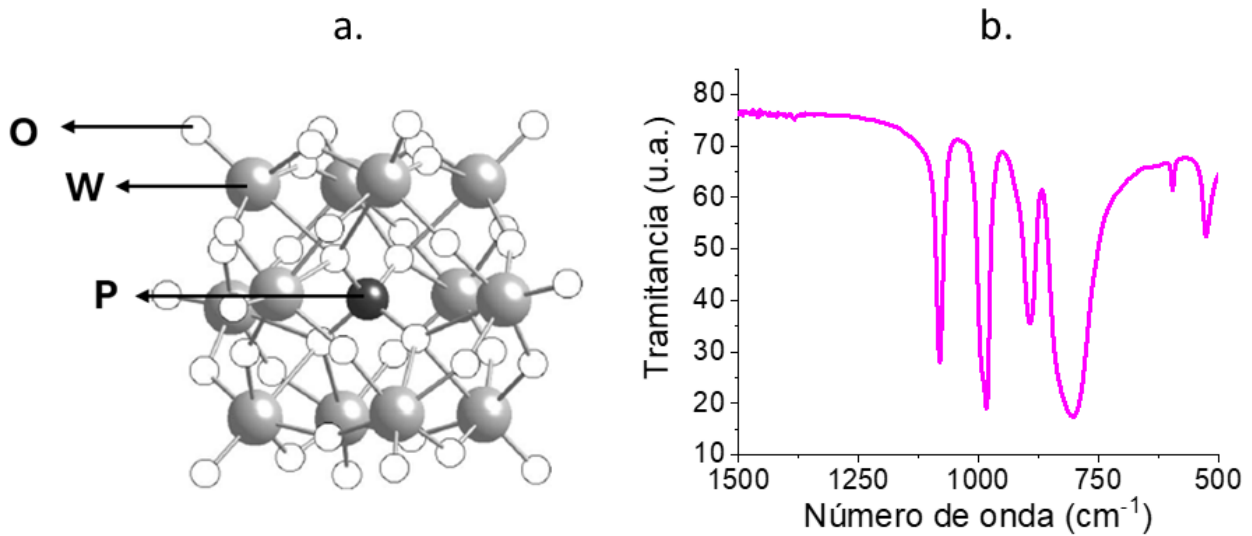
2.2.6. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Para continuar con la evaluación de la modificación superficial, pruebas de FTIR fueron realizadas para determinar la presencia de grupos funcionales ácidos en la estructura molecular de la ilmenita impregnada. La *Figura 11* muestra el espectro FTIR del material PTA(30-1:2)/ FeTiO_3 comparado con el espectro de FeTiO_3

Los picos detectados en un rango de $3600\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$, en ambos espectros, están asociados con las vibraciones de los grupos OH^- presentes. Esto se debe a que el agua desempeña un papel fundamental en ambos procesos, tanto en la molienda de alta energía como durante la impregnación del material. Adicionalmente, en los dos espectros se observa la presencia de la señal ubicada a 1620 cm^{-1} la cual denota que los materiales presentan impurezas relacionadas con el carbono del ambiente. De igual forma, en el caso del material modificado se pueden observar la aparición de dos señales a 2926 cm^{-1} y 2850 cm^{-1} , asociadas al respectivo estiramiento asimétrico y simétrico de la banda CH_2 [140, 141].

Figura 11 Espectro FTIR de FeTiO_3 comparada con el material $\text{PTA}(30-1:2)/\text{FeTiO}_3$ 

Enfocando la atención en la región entre 1200 cm^{-1} y 400 cm^{-1} , se evidencian diferencias significativas que confirmarían la presencia de aniones fosfotúngsticos sobre la superficie del material. Como se muestra *Figura 12, a.*, el PTA es un compuesto conformado por un octaedro de PO_4 , rodeado de cuatro grupos W_3O_9 que comparten el octaedro. En este sentido, el primer cambio que se puede observar en el espectro de la ilmenita modificada es la aparición de la señal a 1080 cm^{-1} , característica de la vibración del enlace P-O, asociado a la celda tipo Keggin del ácido fosfotúngstico [125]. De la misma forma, se notan la presencia de dos señales a 1043 cm^{-1} y 1060 cm^{-1} , también correspondientes a estiramientos vibracionales de P-O [142].

Figura 12 a. Estructura del anión $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ (adaptado de: [143]) y b. espectro FTIR del PTA.

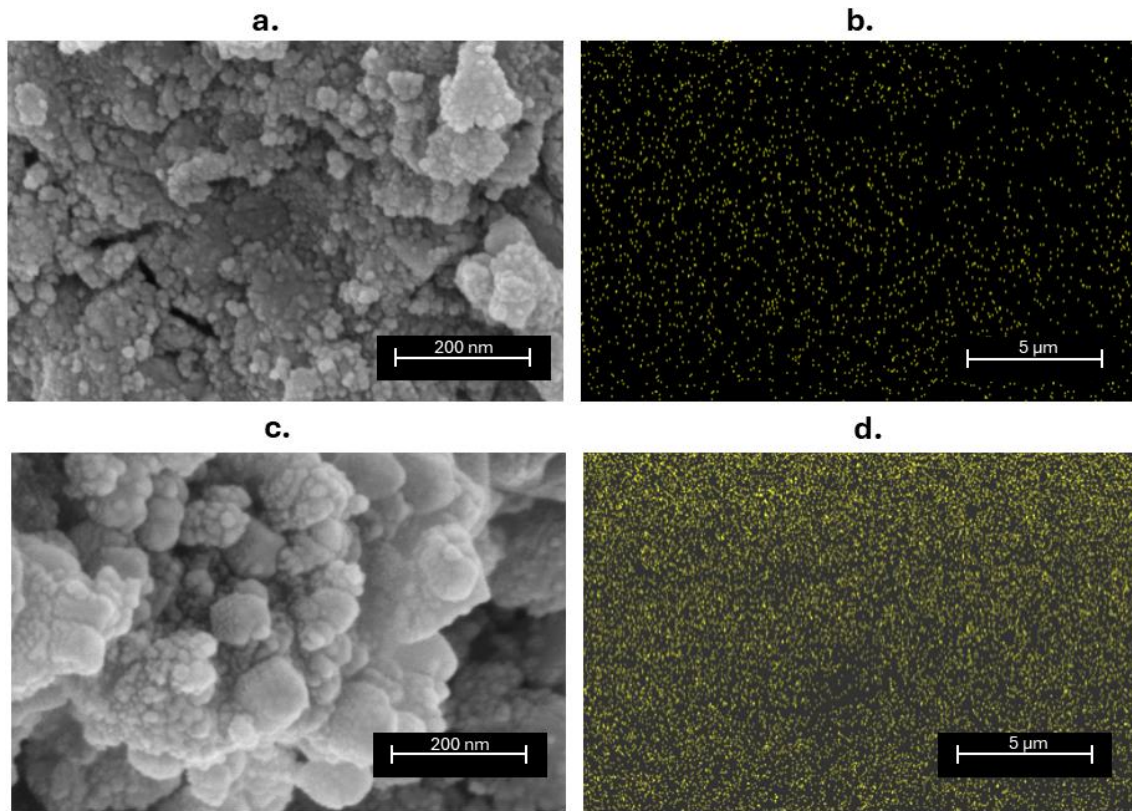
Por otro lado, a 950 cm^{-1} aparece una señal pronunciada relacionada a la vibración del enlace $W=O$ [144]. Cuando se analiza el espectro FTIR del PTA de forma independiente (Figura 12, b.), se pueden observar picos de alta intensidad presentes desde 900 cm^{-1} hasta 400 cm^{-1} , señales características de la vibración del enlace $O-W-O$ [145]. Sin embargo, estos picos se ven opacados por la fuerte intensidad de los enlaces $O-Ti-O$ y $O-Fe-O$, propios de la ilmenita mineral. Se ha reportado que técnicas como FTIR y Raman pueden llegar a ser insuficientes en la caracterización de materiales como el TiO_2 , precisamente por la peculiaridad de los enlaces de Ti de este material [128]. No obstante, es posible observar que el comienzo del pico que se genera en la región entre 900 y 400 cm^{-1} sufre un desplazamiento a números de onda mayores en la ilmenita modificada, lo que podría tomarse como un indicio de la presencia las señales vibracionales del enlace $O-W-O$ que, para el PTA, están ubicadas en 890 y 800 cm^{-1} [126].

Esta prueba fue realizada para todos los materiales y en los espectros es posible observar todas las señales mencionadas anteriormente, así como el desplazamiento del pico, ubicado en la región de 400 a 800 cm^{-1} , a valores mayores de número de onda ([Apéndice C](#)).

2.2.7. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Para el análisis de las características morfológicas de la ilmenita después del proceso de impregnación se escogió uno de los materiales con menor porcentaje de PTA y el material con mayor porcentaje de $W_{\text{Superficial}}$. Los resultados SEM-EDS de los materiales PTA(20-1:1)/ FeTiO_3 y PTA(30-1:2)/ FeTiO_3 , con 2,3 y 3,2 %p/p de $W_{\text{Superficial}}$ respectivamente, se presentan en la *Figura 13*. Las micrografías de los dos materiales (*Figura 13, a. y c.*) constataron que están conformados por partículas nanométricas que se encuentran aglomeradas. Así mismo, en el análisis y mapeo elemental realizado (*Figura 13, b. y d.*) se evidenció la presencia de átomos de tungsteno aleatoriamente dispersos sobre la superficie del mineral.

Figura 13 Resultados SEM-EDS: a. morfología y b. mapeo elemental de W del material PTA(20-1:1)/FeTiO₃; c. morfología y d. mapeo elemental de W del material PTA(30-1:2)/FeTiO₃



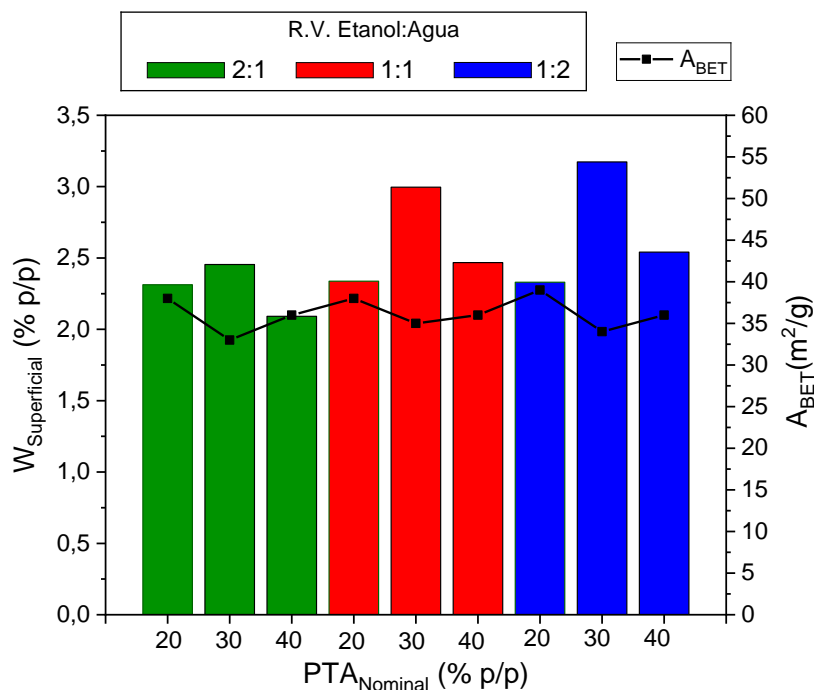
Comparando los dos materiales entre sí, es posible observar que el material PTA(20-1:1)/FeTiO₃ exhibe un menor nivel de aglomeración de nanopartículas, además, el mapeo elemental también evidencia una menor densidad atómica de W. Estos resultados son congruentes con el menor porcentaje de $W_{\text{Superficial}}$ que presenta dicho material respecto al PTA(30-1:2)/FeTiO₃. Las leves diferencias morfológicas observadas sería un indicio de que el rango de $W_{\text{Superficial}}$, entre el 2,1 y el 3,2 %p/p, en el que se ubican todos los materiales obtenidos, no tendría un efecto significativo en sus características topográficas.

Por otro lado, el análisis EDS también reveló la presencia de Fe, Ti, O y trazas de Si y Mn, dos impurezas propias de la ilmenita utilizada que, de igual forma, han sido detectadas y reportadas en trabajos previos del grupo de investigación [57, 58, 84]. Debido a la baja proporción en la que se encuentra el P, de acuerdo con la fórmula molecular del PTA ($H_3PW_{12}O_{40}$), y a su bajo peso molecular en comparación con el W, se ubica por debajo del límite de detección de EDS por lo que no fue posible evidenciar su presencia en el perfil composicional obtenido.

2.2.8. Fisisorción de N_2

En la *Figura 14* se muestra el área superficial de todos los materiales, determinada a través del modelo matemático de BET (Brunauer-Emmett-Teller). Los resultados muestran que el proceso de impregnación tuvo un efecto despreciable sobre el área superficial de la ilmenita, pasando de tener un A_{BET} de $31,5 \text{ m}^2/\text{g}$ a $36,1 \pm 3,1 \text{ m}^2/\text{g}$ después del proceso de modificación. En general, se observó que las variables y rutas metodológicas llevadas a cabo para la impregnación no influenciaron significativamente el área superficial de la ilmenita impregnada.

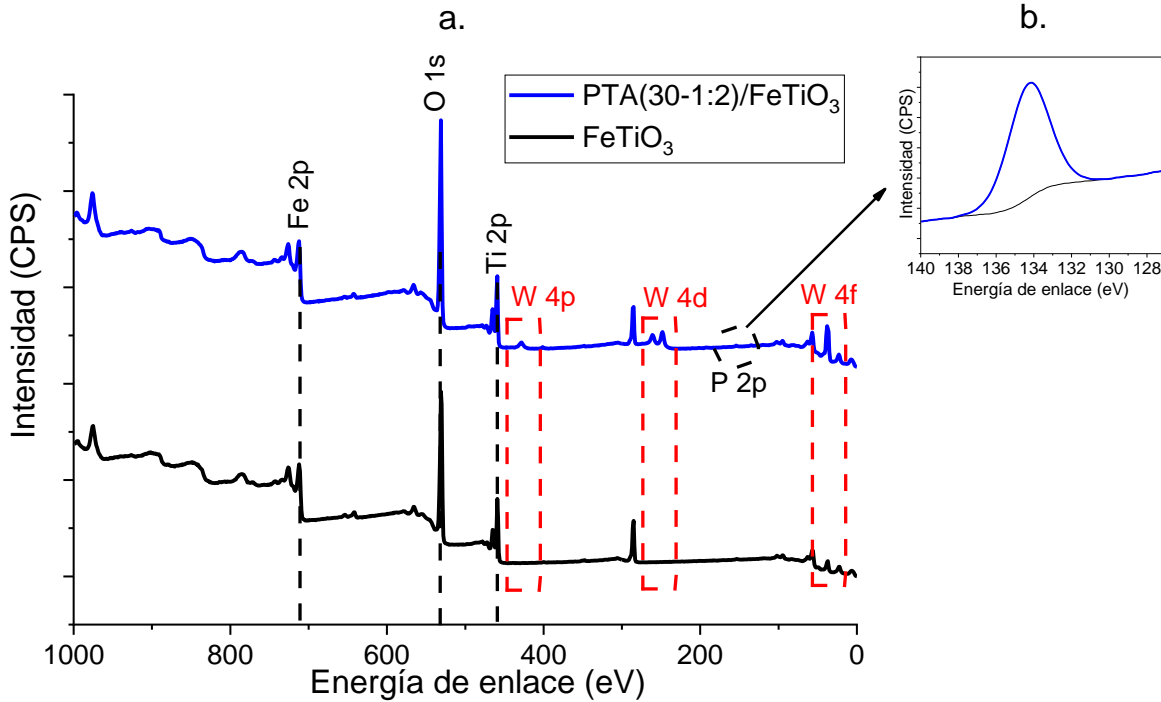
Adicionalmente, durante las pruebas de fisisorción de N_2 se obtuvieron isotermas de adsorción tipo IV con una pequeña histéresis tipo B, lo cual demostró que los sólidos son de tipo mesoporoso y que el proceso de adsorción se da mediante un mecanismo de llenado en multicapas [146].

Figura 14 Área superficial de los materiales después del proceso de impregnación.

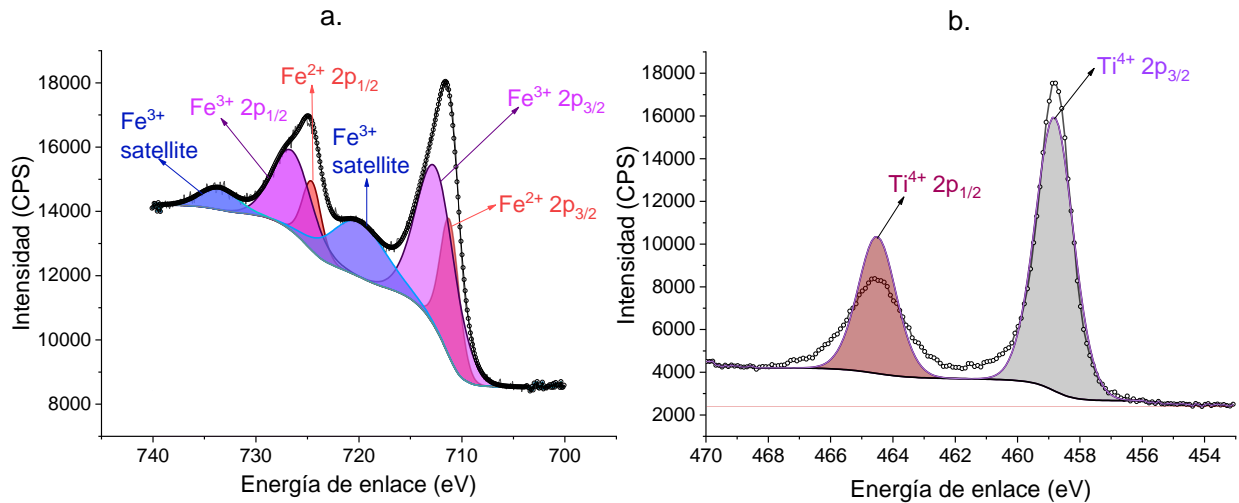
2.2.9. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Los espectros generales de XPS de FeTiO_3 y el material $\text{PTA}(30-1:2)/\text{FeTiO}_3$ son presentados en la *Figura 15, a*. En los dos espectros se detectan las señales características de los átomos O1s, Fe2p y Ti2p que conforman la ilmenita. Así mismo, en la gráfica de la ilmenita impregnada se observa la presencia de tres señales referentes a los orbitales 4p, 4d y 4f del W, que están directamente relacionadas con la detección de aniones fosfotúngsticos en la superficie del material. Las señales del orbital 2p del P se identifican con baja intensidad, lo que concuerda con los resultados obtenidos previamente, debido a la dificultad de detectar este elemento dada su baja proporción en comparación con el W presente [147]. Sin embargo, en la *Figura 15, b*, se observa el espectro de alta resolución del P 2p, cuyo pico característico se ubica a una energía de enlace de 134,2 eV, relacionado con la señal de la molécula PO_3^- propia de las celdas tipo Keggin del PTA.

Figura 15 a. Espectros generales de XPS de FeTiO_3 y el material $\text{PTA}(30-1:2)/\text{FeTiO}_3$; b. espectro de alta resolución del P del material $\text{PTA}(30-1:2)/\text{FeTiO}_3$.

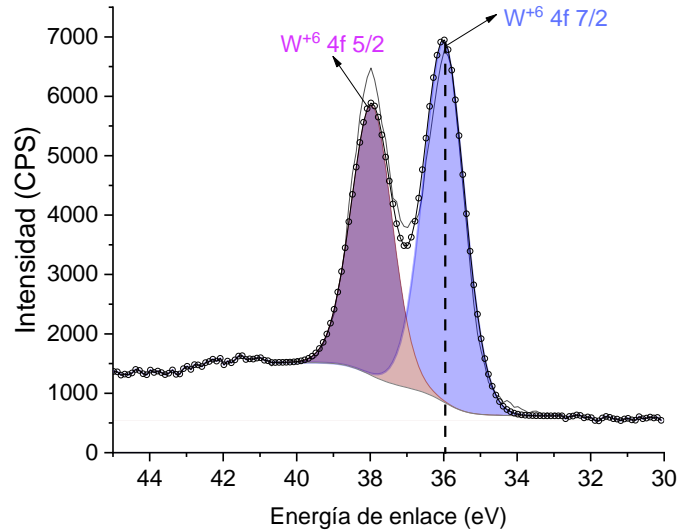


En cuanto a las señales de Fe 2p y Ti 2p, en la ilmenita impregnada se encuentran a valores de energía de enlace mayor respecto a la ilmenita ($\Delta\text{BE} \approx 0,31$ eV), lo que evidencia un cambio en el entorno químico de los átomos que, de acuerdo con la dirección del desplazamiento, que están interactuando en mayor proporción con átomos vecinos. Este corrimiento está influenciado por los enlaces superficiales de la ilmenita con los aniones del PTA. Analizando los espectros de alta resolución de estos elementos en la región 2p (Figura 16), se evidencia que los materiales están conformados por Fe^{+2} y Ti^{+4} , estados de oxidación clásicos de la ilmenita, y Fe^{+3} , asociado a la presencia de magnetita en el mineral.

Figura 16 Espectro de alta resolución del a. Fe 2p y el b. Ti 2p del material PTA(30-1:2)/FeTiO₃.

A través del espectro de alta resolución se puede calcular la relación de áreas entre los dos estados de oxidación observados para el hierro y analizar su distribución de carga. Así, fue posible determinar que la relación $A_{\text{Fe}^{+2}}/A_{\text{Fe}^{+3}}$ exhibida por la ilmenita impregnada fue levemente menor en comparación a la ilmenita ($A_{\text{Fe}^{+2}}/A_{\text{Fe}^{+3}}_{\text{PTA}(30-1:2)/\text{FeTiO}_3} = 0,29 < A_{\text{Fe}^{+2}}/A_{\text{Fe}^{+3}}_{\text{ilmenita}} = 0,31$), lo que demuestra que el proceso de impregnación no presentó un impacto significativo en el estado de oxidación de este metal.

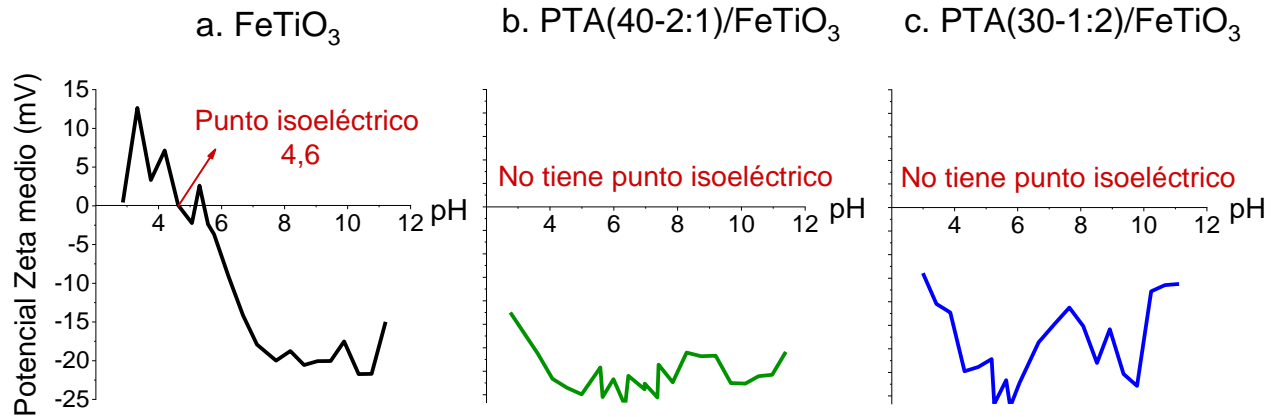
Adicionalmente, se analizó el espectro de alta resolución del W en la región 4f (Figura 17) y se determinó que el pico 4f 7/2 del W se encuentra ubicado a una energía de enlace de 35,9 eV. Se ha demostrado que el W vinculado a la molécula WO₃ puede ser detectado a una energía de enlace de 35,8 eV. Este resultado demuestra que el W contenido en la superficie de la ilmenita impregnada exhibe un estado de oxidación +6, semejante a la oxidación del W en los aniones de PTA [127, 132, 145, 148].

Figura 17 Espectro de alta resolución del W, material PTA(30-1:2)/FeTiO₃.

2.2.10. Potencial Zeta (PTA/FeTiO₃)

La *Figura 18* muestra la comparación del perfil de potencial zeta entre FeTiO₃ y los materiales PTA(40-2:1)/FeTiO₃ y PTA(30-1:2)/FeTiO₃, con menor y mayor porcentaje de W_{Superficial} (i.e., 2,1 y 3,2 %p/p respectivamente). La ilmenita suspendida en medio acuoso presentó un punto isoeléctrico a pH 4,6; sin embargo, la ilmenita modificada con ácido fosfotúngstico exhibió una carga superficial negativa en todo el rango de pH (2-12), lo cual está estrechamente relacionado con la presencia de grupos ácidos superficiales [149]. Debido a la alta negatividad de los aniones fosfotúngsticos y a su distribución aleatoria sobre el material, se genera un exceso de cargas negativas en la doble capa eléctrica superficial de la ilmenita. Dicho comportamiento ha sido reportado para otros tipos de materiales, como zeolitas, en los que se observó que la modificación con heteropoliácidos provocó que la superficie de los catalizadores se volviera más negativa, según lo reportado por Wei et.al. [106].

Figura 18 Perfiles de potencial zeta de a. FeTiO_3 , b. material PTA(40-2:1)/ FeTiO_3 y c. material PTA(30-1:2)/ FeTiO_3 , suspendidos en medio acuoso.



Es relevante destacar que la carga superficial negativa que exhiben los materiales modificados estaría dada por la fuerte acidez y alta negatividad característica de los aniones fosfotúngsticos y no a una sobresaturación de aniones sobre la superficie, como se pudo observar en las microscopías. Por lo tanto, es posible asegurar que los aniones de PTA impregnados superficialmente no se encuentran ocupando todos los sitios activos disponibles en la superficie de la ilmenita. Esto resulta de gran importancia para la aplicación fotocatalítica que se les dará a estos materiales, teniendo en cuenta que la adsorción de las especies de arsénico sobre la superficie se realiza a través de atracción electrostática, o interacciones de Van der Waals, con los átomos metálicos que actúan como sitios activos del fotocatalizador.

Una prueba adicional de potencial zeta, basado en la técnica de electroforesis, fue aplicada a todos los materiales a un pH de 1,83, un valor de pH más ácido que el rango de pH en el que fueron realizados los perfiles de potencial zeta analizados anteriormente. Los resultados evidencian que los 9 semiconductores obtenidos exhiben una carga superficial negativa a bajos valores de pH,

sugiriendo que presentan una distribución de carga semejante a la observada para los materiales PTA(40-2:1)/FeTiO₃ y PTA(30-1:2)/FeTiO₃ ([Apéndice D](#)).

2.3. Conclusiones

Se evidenció que la impregnación húmeda permitió modificar la superficie de ilmenita natural con ácido fosfotúngstico alcanzado alrededor de 15% de eficiencia de impregnación respecto al PTA adicionado inicialmente. A través de espectroscopía de absorción atómica se midió la concentración de $W_{\text{Superficial}}$, la cual se ubicó entre 2,1 y 3,2 %p/p. Se determinó que el proceso de impregnación se favoreció en medios ricos en agua debido a la atracción de cargas entre la superficie positiva de la ilmenita y los aniones fosfotúngsticos. Además, en este capítulo se demostró que concentraciones altas de PTA en el medio (i.e., 40 %p/p) conducen a la agregación de los aniones del heteropoliácido y, consecuentemente, a la disminución de la eficiencia de impregnación.

Las pruebas fisicoquímicas empleadas también permitieron constatar la presencia de grupos ácidos superficiales relacionados con la presencia de aniones fosfotúngsticos. El análisis morfológico corroboró que las especies ácidas se encuentran distribuidas aleatoriamente sobre la superficie de la ilmenita y que el proceso de impregnación tuvo un efecto despreciable en las propiedades morfológicas del mineral. Finalmente, pruebas de espectroscopía de energía dispersada (EDS) y espectroscopía fotoelectrónica de rayos x (XPS) permitieron constatar la presencia de aniones de PTA localizados aleatoriamente en la superficie de la ilmenita impregnada.

Capítulo 3: Evaluación de la actividad fotocatalítica de los concentrados de ilmenita modificados superficialmente con PTA

Este capítulo contempla la evaluación y análisis del desempeño fotocatalítico exhibido por los materiales, indagando en el mecanismo de adsorción que describen los materiales durante el proceso y realizando un estudio de la eficiencia de oxidación respecto a la capacidad de adsorción de los fotocatalizadores.

3.1. Metodología

Para evaluar el desempeño fotocatalítico de los materiales obtenidos, 40 mL de una solución 1 ppm de As, preparada a partir de arsenito de sodio (NaAsO_2 , marca Merck) y agua tipo I como solvente, fueron adicionados en un vaso de precipitado. La solución fue saturada con O_2 a través del burbujeo constante de aire durante 10 min. Posteriormente, se suspendió el material en una concentración de 0,5 g/L y el sistema fue sometido a un baño ultrasonido durante 10 s para desaglomerar y dispersar homogéneamente los polvos en el medio acuoso. El montaje se mantuvo en oscuridad durante 30 min para alcanzar el equilibrio adsorción-desorción. Una vez terminado el periodo de oscuridad, se hizo incidir un haz de luz visible empleando una lámpara de xenón marca Newport 67005 para activar el fotocatalizador y dar comienzo a las reacciones de óxido-reducción. La iluminación se mantuvo durante 1 h y, secuencialmente, la solución pasó por un proceso de filtrado al vacío para separar el material y obtener la solución final. Todo el proceso fotocatalítico se realizó a temperatura y presión ambiente (25 °C y 1,02 atm, respectivamente) con agitación constante a 600 rpm.

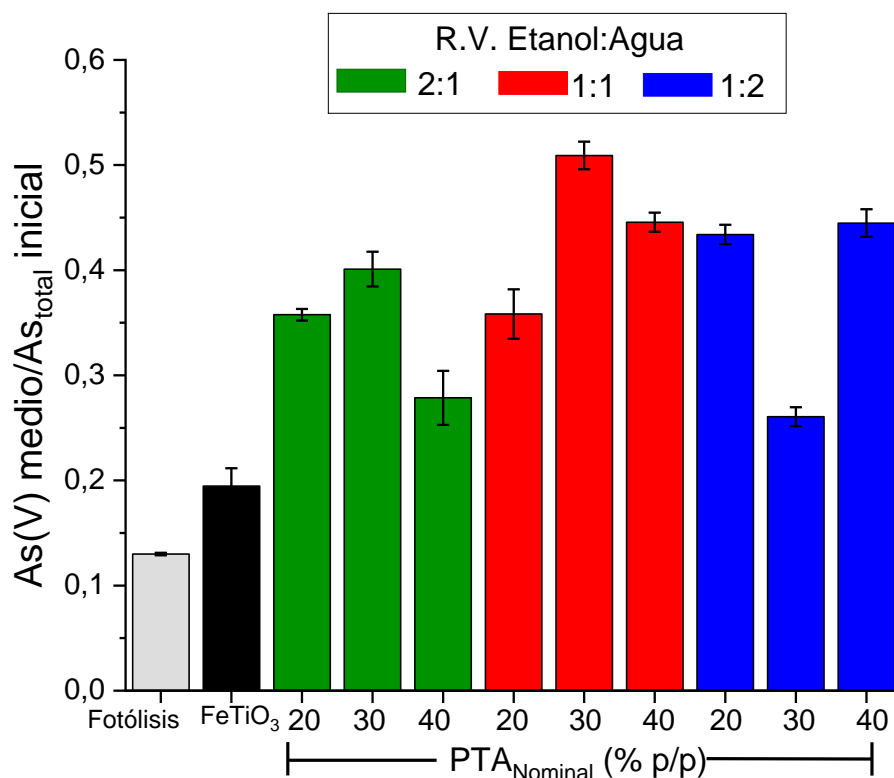
3.1.1. Medición de la concentración de As(III) y As(V)

Se estableció la concentración de arsénico en tres momentos: a la solución inicial, a la solución de filtrado después del tiempo de adsorción-desorción y a la solución de filtrado final después del proceso de iluminación. La medición de la concentración de As(III) y As(V) fue realizada mediante una técnica colorimétrica, basada en la formación del complejo arseno-molibdato para la determinación de As(V), empleando espectroscopía UV-Vis de líquidos [150]. El proceso metodológico para la medición directa de As(V) e indirecta de As(III), a través de este método, se describe detalladamente en el [Apéndice E](#).

3.2.Resultados y discusión

3.2.1. Evaluación del desempeño fotocatalítico

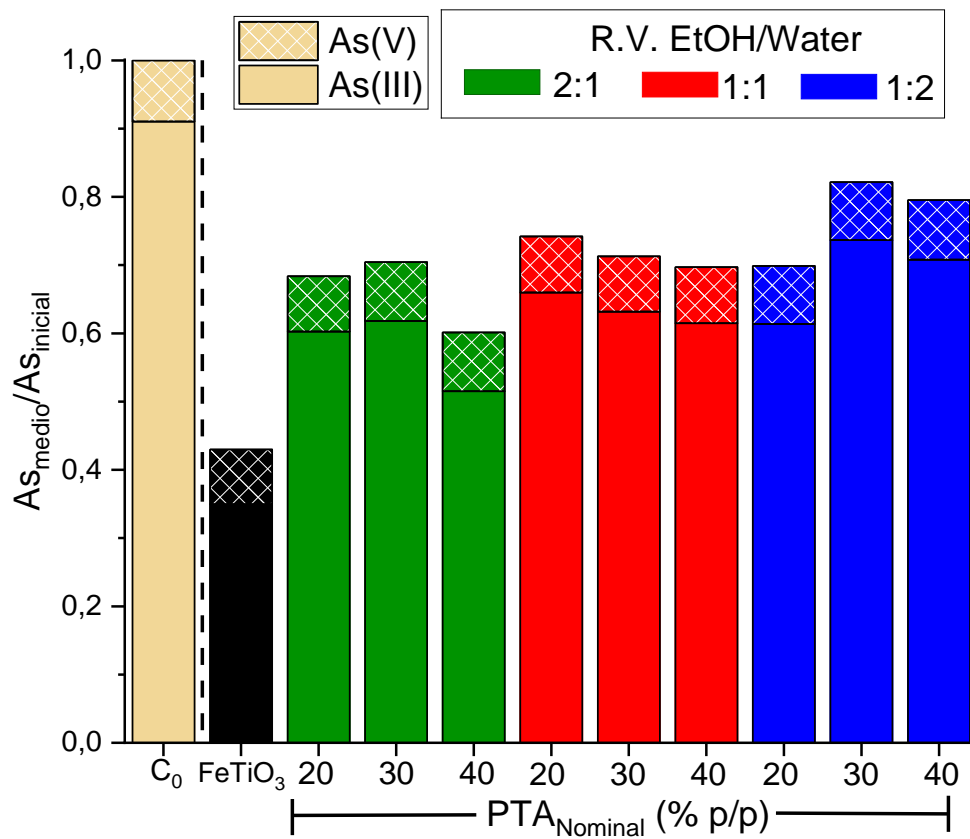
En la *Figura 19* se observa la concentración normalizada de As(V) (i.e., con respecto a la concentración inicial de As), presente en la solución una vez culminado el proceso fotocatalítico, para todos los materiales. La evaluación fotocatalítica de cada material se realizó por duplicado. Se determinó que la solución inicial, preparada a partir de arsenito de sodio, estaba compuesta por 91,1% de As(III) y 8,9% de As(V). Teniendo en cuenta lo anterior, el proceso de fotólisis únicamente condujo a la oxidación de 3,1% del As(III) presente en el medio. Todos los materiales, incluyendo FeTiO₃, exhibieron una eficiencia de oxidación mayor que la fotólisis indicando que los semiconductores obtenidos lograron activarse bajo la incidencia de luz visible. Además, es importante señalar que la evaluación fotocatalítica utilizando PTA como semiconductor mostró que la oxidación de As(III) no superó los niveles alcanzados mediante la fotólisis, por lo que se descarta que el PTA puro presente un desempeño fotocatalítico significativo bajo incidencia de luz visible.

Figura 19 As(V) presente en el medio de reacción después del proceso fotocatalítico.

Así mismo, se observa que todos los concentrados de ilmenita modificados superficialmente con PTA ostentaron un desempeño fotocatalítico mejorado respecto a FeTiO₃. Este resultado adquiere mayor relevancia cuando se analiza en paralelo con la eficiencia de adsorción exhibida por los materiales. La *Figura 20* evidencia que la ilmenita adsorbió más del 60% del arsénico presente en el medio durante el período de oscuridad, mostrando una vez más la alta capacidad de adsorción que presenta el mineral, en concordancia con los resultados obtenidos en otros trabajos realizados en el grupo de investigación [58, 59, 84, 101, 151]. Sin embargo, la eficiencia de adsorción de la ilmenita impregnada disminuye a valores cercanos al 27%. Es coherente que la capacidad de adsorción de los materiales modificados se vea significativamente afectada, considerando la

reducción en la disponibilidad de sitios activos debido a la presencia de aniones de PTA adheridos a la superficie de la ilmenita. De hecho, al comparar la adsorción exhibida por los materiales es posible observar, en general, una relación inversa entre el porcentaje de PTA adherido a la superficie y la cantidad de arsénico adsorbido.

Figura 20 As(III) y As(V) presente en el medio de reacción después del período de oscuridad.



Antes de analizar detenidamente el desempeño foto-oxidativo de los materiales, es fundamental profundizar en el mecanismo de adsorción que se estaría llevando a cabo durante el proceso.

3.2.2. Mecanismo de adsorción

Estudios enfocados en la adsorción de arsénico sobre diferentes semiconductores han demostrado que la atracción electrostática entre el soporte y adsorbato juega un papel crucial en la eficiencia de adsorción [85, 122]. Como se pudo observar en los resultados de potencial zeta, después del proceso de modificación todos los materiales impregnados con PTA exhiben una distribución de carga superficial negativa en todo el rango de pH, cuando se encuentran suspendidos en medios acuosos. De igual forma, la superficie de la ilmenita se encuentra cargada negativamente a valores de pH superiores a 4,6, su punto isoeléctrico. Por otro lado, la disociación del arsénico, estudiada en el capítulo 1, señala que las especies de arsenito presentan carga neutra por debajo de pH 9,2 y el arsenato se encuentra en forma de aniones cuando el pH del medio está por encima de 2,24. Durante el desarrollo de las pruebas fotocatalíticas no se modificó el pH del medio, el cual se ubicó en un valor de $6,7 \pm 0,2$ durante todo el tiempo de reacción.

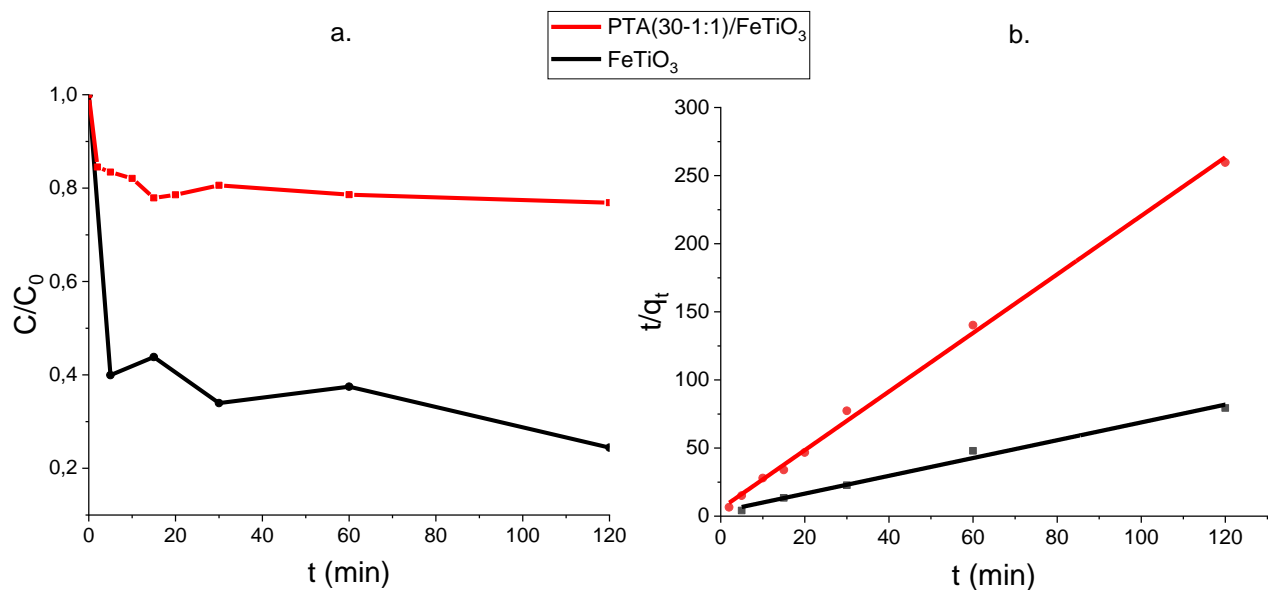
Analizando la información expuesta, se evidencia que las condiciones del medio resultan desfavorables para la adsorción de arsenato sobre la superficie tanto de la ilmenita como de la ilmenita modificada con PTA, debido a la repulsión electrostática presente entre el adsorbato, especies aniónicas de As(V), y el adsorbente, concentrados de ilmenita con carga superficial negativa.

Considerando lo anterior, es posible asumir que las especies de As(V) iniciales y las producidas a través del proceso de foto-oxidación de As(III), permanecerán libres en el medio de reacción sin poder ser adsorbidas en la superficie de los materiales. Diferentes investigaciones permiten soportar esta idea; demostrativamente, en el estudio cinético de la adsorción de As(V) utilizando TiO_2 como adsorbente realizado por Lee H. et al., se observó que, a un pH de 9, donde también se

presenta una repulsión electrostática entre el adsorbato y el adsorbente para este sistema, la eficiencia de adsorción fue inferior al 2,5 % transcurridas 5 h de interacción [85].

En cuanto a la adsorción de As(III) sobre la superficie de los materiales, se realizó un estudio cinético que permitió indagar en su capacidad adsorbente. En la *Figura 21* se muestra la cantidad de arsénico adsorbido en un rango de tiempo de 120 min para la ilmenita y el material PTA(30-1:1)/FeTiO₃.

Figura 21 Estudio cinético de adsorción de As(III) sobre la superficie de ilmenita y el material PTA(30-1:1)/FeTiO₃. a. Cinética de adsorción y b. Modelado cinético de segundo orden.



Los datos obtenidos fueron tratados aplicando modelos cinéticos de primer y segundo orden, sin embargo, con el modelo de Lagergren de pseudo-primer orden se obtuvieron valores de R^2 por debajo de 0,1, por lo cual se descartó que el mecanismo de adsorción pueda ser explicado por este esquema cinético.

Se encontró que la adsorción de los materiales puede ser descrito por el modelo cinético de pseudo-segundo orden de Ho y Mckay, cuya ecuación linealizada está dada por las ecuaciones 15 y 16 [152].

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{Ec. 15})$$

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (\text{Ec. 16})$$

En donde q_t (mg/g) es la cantidad del adsorbato retenido por el adsorbente en el tiempo t (min), q_e (mg/g) es la cantidad de As adsorbida en el equilibrio, k_2 (g/mg*min) es la constante de velocidad de adsorción, V (L) es el volumen del medio y m (g) la masa del adsorbente utilizada.

Los resultados de la linealización para los dos materiales se exponen en la *Tabla 5* y muestran que la capacidad máxima de adsorción de la ilmenita es aproximadamente 3 veces mayor que la alcanzada por la ilmenita impregnada con PTA. Así mismo, el valor de k_2 indica que la ilmenita impregnada alcanza el equilibrio de adsorción 5 veces más rápido en comparación a la ilmenita, relacionado directamente con la menor cantidad de As(III) que puede llegar a adsorber.

Tabla 5 Resultados modelo cinético de pseudo-segundo orden de Ho y Mckay.

	q_e (mg/g)	k_2 (g/mg*min)	R^2
FeTiO₃	1,50	0,186	0,989
PTA(30-1:1)/FeTiO₃	0,46	1,045	0,997

Finalmente, el hecho de que la adsorción de estos semiconductores se ajuste a un modelo de pseudo-segundo orden es un indicativo de que la capacidad de adsorción está determinada por las propiedades intrínsecas del material y no por la concentración de As(III) del medio.

3.2.3. Comportamiento foto-oxidativo

Como ya se expuso anteriormente, los resultados muestran que la ilmenita sin modificar presentó un bajo desempeño foto-oxidativo. Aunque durante el período de oscuridad la ilmenita adsorbió alrededor del 68,8% del arsénico disponible en el medio, la *Figura 19* evidencia que solo pudo oxidar 17% del As(III) adherido. Analizando detalladamente la relación de As(V) producido, a partir de la oxidación de As(III), respecto a la cantidad de As(III) adsorbido inicialmente, es posible observar que todos los materiales modificados presentaron una oxidación de As(III) mejorada, siendo la razón superior al 0,50 ppm/ppm (*Tabla 6*). Este resultado, evidencia que la presencia de PTA impactó positivamente el desempeño fotocatalítico de la ilmenita, teniendo en cuenta el aumento en la cantidad de As(III) oxidado a As(V) pese a la disminución en la capacidad de adsorción.

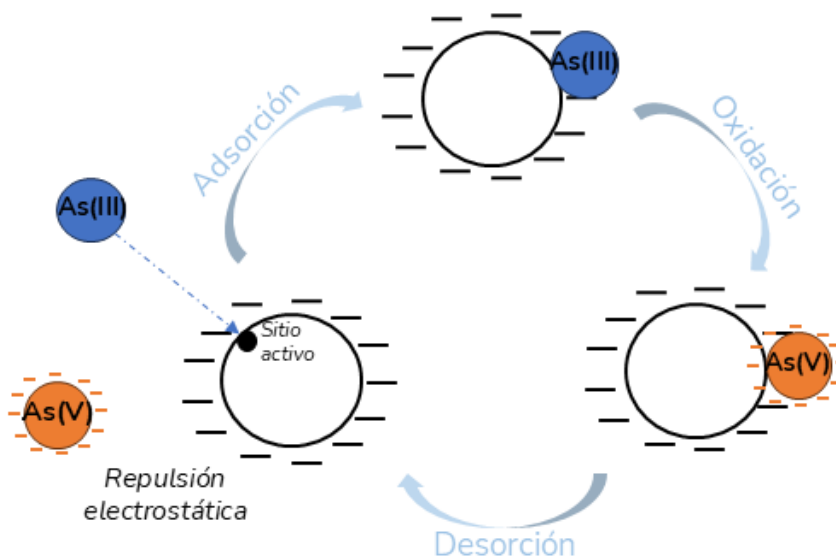
Tabla 6 *Relación de As(V) producido, a partir de la oxidación de As(III), respecto a la cantidad de As(III) adsorbido durante el periodo de oscuridad.*

Material	As(V)_{producido}/As(III)_{Ads} [ppm/ppm]
FeTiO ₃	0,17
PTA(20-2:1)/FeTiO ₃	0,58
PTA(30-2:1)/ FeTiO ₃	1,60
PTA(40-2:1)/ FeTiO ₃	0,84
PTA(20-1:1)/ FeTiO ₃	1,28
PTA(30-1:1)/ FeTiO ₃	2,17
PTA(40-1:1)/ FeTiO ₃	1,14
PTA(20-1:2)/ FeTiO ₃	1,51
PTA(30-1:2)/ FeTiO ₃	0,50
PTA(40-1:2)/ FeTiO ₃	1,50

El estudio también permitió observar que la mayoría de los materiales modificados exhibieron razones que superan el 1 ppm/ppm. Esta tendencia sería una prueba de la capacidad de renovación

que presentan los sitios de adsorción sobre la superficie de los semiconductores obtenidos. Cuando el sistema es iluminado, especies de As(III) se oxidan a As(V) que, al no poder mantenerse adsorbidas debido a la repulsión electrostática adsorbato/adsorbente, terminan liberándose al medio de reacción, dejando nuevamente sitios activos disponibles en donde compuestos de As(III), que aún se encuentran disueltos en el medio, puedan ser adsorbidas sobre la superficie del material y continuar con el ciclo adsorción/oxidación/desorción (Figura 22).

Figura 22 Ciclo de adsorción/oxidación/desorción desarrollado en la superficie de la ilmenita impregnada.



Es posible observar que el material PTA(30-1:1)/FeTiO₃, el cual exhibió el mejor desempeño fotocatalítico, tuvo la capacidad de oxidar más del doble del arsénico adsorbido durante el período de adsorción/desorción. Este material se caracteriza por presentar la segunda eficiencia más alta de impregnación ($W_{Superficial}=3,2$ %p/p). Así, los resultados de las pruebas fotocatalíticas demostraron que la presencia de PTA en la superficie de la ilmenita permitió mejorar su eficiencia foto-oxidativa.

Con el fin de comprender con mayor claridad la influencia del PTA en la mejora del desempeño fotocatalítico de la ilmenita, resulta importante profundizar en como la modificación afectó las propiedades electroquímicas del mineral. Esto se hace necesario teniendo en cuenta que, a través de las pruebas fisicoquímicas aplicadas, se demostró que la modificación no perturbó significativamente las propiedades fisicoquímicas intrínsecas de la ilmenita más allá de los cambios superficiales observados que denotaron la presencia de los aniones fosfotúngsticos.

3.3. Conclusiones

La evaluación fotocatalítica evidenció que la modificación superficial de ilmenita con PTA potenció la oxidación de As(III) a As(V) presente en medio acuoso. Los materiales modificados exhibieron una eficiencia oxidativa superior al 58,3% en comparación al 17% de la ilmenita.

El estudio de adsorción demostró una relación inversamente proporcional entre el porcentaje de PTA adsorbido durante la impregnación y la capacidad de adsorción de As(III) mostrada por los materiales. También fue posible determinar que el mecanismo de adsorción de todos los materiales puede ser descrito por un modelo de pseudo-segundo orden.

Finalmente, se observó que, aunque la capacidad de adsorción inherente de la ilmenita se ve reducida después del proceso de impregnación, este efecto es compensado por la alta capacidad de renovación de sitios activos, la cual les permitió a los semiconductores obtenidos pasar a través de un ciclo de adsorción/oxidación/desorción y mejorar su desempeño fotocatalítico.

Capítulo 4: Caracterización foto-electroquímica de los concentrados de ilmenita modificados superficialmente con PTA

En este capítulo se analizaron los efectos de la modificación superficial de ilmenita con PTA sobre sus propiedades fisicoquímicas y fotofísicas, indagando su influencia en la mejora del desempeño fotocatalítico de los concentrados de ilmenita modificados superficialmente con PTA. En cuanto al análisis de las propiedades fotofísicas se efectuaron pruebas de espectroscopía UV-Vis de reflectancia difusa y un estudio fotoelectroquímico a través de gráficas de Mott-schottky, voltamperometría lineal de barrido, cronoamperometría, potencial de circuito abierto y espectroscopía de impedancia electroquímica.

Finalmente, se diseñó el diagrama de flujo electrónico que se da durante la activación de los semiconductores por acción de la incidencia de luz, teniendo en cuenta los resultados obtenidos a partir de las pruebas foto-electroquímicas aplicadas. Además, se analizaron las especies oxidantes involucradas en la oxidación de As(III) a As(V).

4.1. Metodología

4.1.1. Caracterización fotofísica y foto-electroquímica

El análisis de la variación del comportamiento óptico de los materiales y la determinación de su ancho de banda prohibida se realizó mediante pruebas de espectroscopía UV-Vis de reflectancia difusa (UV Vis DRS, UV-Vis Diffuse Reflectance Spectroscopy). Los espectros fueron tomados en un espectrofotómetro UV/Vis/NIR - Lambda 950, marca Perkin Elmer, en un intervalo de 215 a 1500 nm.

Para la caracterización foto-electroquímica de los materiales se utilizó una celda de tres electrodos compuesta por un electrodo de trabajo (películas de concentrados de ilmenita, ilmenita impregnada o PTA), un electrodo de referencia (Ag/AgCl) y un contraelectrodo (barra de grafito). El electrolito empleado correspondió a una solución 0,1 M de sulfato de sodio. En cuanto a la elaboración de los electrodos de trabajo, se prepararon tintas compuestas por 10 mg de material, 100 μL de nafión y 400 μL de etanol, las cuales fueron sometidas a un proceso de baño ultrasonido durante 90 min. Posteriormente, 15 μL de tinta, fueron depositadas sobre placas de vidrio conductor FTO que previamente fueron delimitadas con áreas de 25 cm^2 , en promedio. Las pruebas fotoelectroquímicas fueron ejecutadas en un potenciostato galvanostato Autolab PGSTAT 302N empleando una lámpara Newport 67005 como fuente de irradiación.

El potencial de banda plana y la densidad de portadores de carga de los materiales fueron estimados a través de gráficas Mott-Shocottky. Para obtener el perfil de capacitancia de la carga espacial vs. el potencial, se aplicó una perturbación de $\pm 10\text{mV}$, se varió la frecuencia entre 100 y 10000 Hz y la velocidad de barrido fue establecida en 0,01 V s^{-1} .

El comportamiento y variación del potencial de los materiales ante la incidencia de luz visible se analizaron con experimentos de potencial de circuito abierto (OCP, Open Circuit Potential). El electrolito fue burbujeado con N_2 para obtener un medio libre de oxígeno, asegurar la acumulación de electrones en la banda de conducción y promover el desplazamiento del OCP una vez iniciado el proceso de iluminación del material. La prueba se realizó durante 1320 s, divididos en 120 s de oscuridad para permitir que el OCP del material se estabilizara, 600 s de iluminación y 600 s

nuevamente en oscuridad, para analizar la recuperación de potencial después del proceso de activación.

La repuesta de fotocorriente y el tiempo de vida de los pares electrón/hueco generados, ante la incidencia de luz sobre el material, se estudiaron por medio de pruebas de cronoamperometría (CA), intercalando entre luz y oscuridad. El ciclo de iluminación/oscuridad se estableció en 25 s durante un lapso de 300 s y se aplicó un potencial de 0,8 V, de acuerdo con los resultados obtenidos durante en las pruebas de voltamperometría lineal de barrido.

La respuesta fotovoltaica de los materiales fue estudiada a través de pruebas de voltamperometría lineal de barrido (LSV, Linear Sweep Voltammetry). Las mediciones se realizaron en un rango de potencial entre 0,9 V y -0,1 V, con una velocidad de 0,01 V s⁻¹.

Para completar el estudio foto-electroquímico, la resistencia a la transferencia de carga exhibida por los materiales, tanto en condiciones de luz como de oscuridad, fue analizada empleando espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS, Electrochemical Impedance Spectroscopy), representada mediante diagramas de Nyquist. Las pruebas se realizaron aplicando una corriente 10 mA en un rango de frecuencias entre 1E5 y 0,1 Hz.

4.2.Resultados y discusión

4.2.1. Espectroscopía UV-Vis de Reflectancia Difusa (UV-Vis DRS)

A partir de los datos de transmitancia obtenidos por espectroscopía UV-Vis DRS, se determinó la reflectancia de los materiales (Ec. 8 y 9). Los datos de reflectancia fueron tratados utilizando la función de Kubelka Munk (Ec. 10) para hallar el coeficiente de absorbancia y, posteriormente,

realizar los gráficos de Tauc que permitieron calcular de forma directa el ancho de banda prohibida de los materiales (Ec. 11).

$$\text{Cambio de transmitancia a reflectancia} \quad R=1-T-A \quad \text{Ec. 8}$$

$$A=2-\log T \quad \text{Ec. 9}$$

En donde,

R: Reflectancia difusa

T: Transmitancia

A: Absorbancia

$$\text{Relación Kubelka Munk} \quad \frac{\alpha}{S} = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad \text{Ec. 10}$$

En donde,

α : Coeficiente de absorbancia

S: Coeficiente de dispersión ≈ 1

$$\text{Gráfico de Tauc} \quad (\alpha h_\nu)^2 = A(h_\nu - E_g) \quad \text{Ec. 11}$$

En donde,

h_ν : Energía del fotón

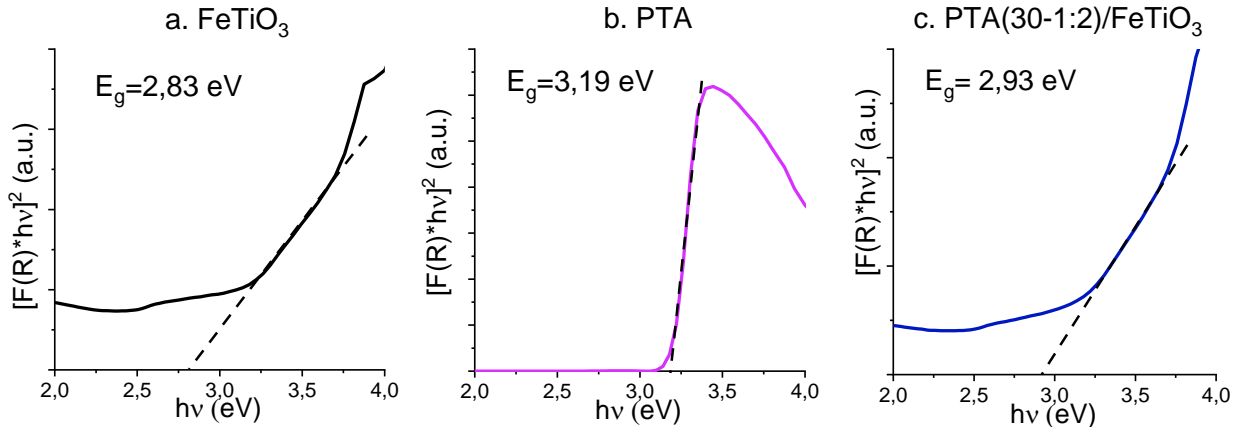
A: Área del material

E_g : Ancho de banda prohibida

En la *Figura 23* se muestran los espectros de FeTiO₃, el PTA y la ilmenita impregnada PTA(30-1:2)/FeTiO₃. Los gráficos de Tauc de todos los materiales pueden ser visualizados en el [Apéndice F](#).

El E_g de la ilmenita se ubicó en 2,83 eV mientras que el PTA empleado para el proceso de impregnación exhibió un E_g de 3,19 eV, ambos valores cercanos a los reportados en la literatura [153, 154]. Los resultados muestran que el ancho de banda energética de la ilmenita impregnada experimentó un leve aumento con la incorporación de los aniones fosfotúngsticos, determinándose en $2,89 \pm 0,04$ eV.

Figura 23 Gráficos de Tauc y determinación del ancho de banda prohibida de los materiales.

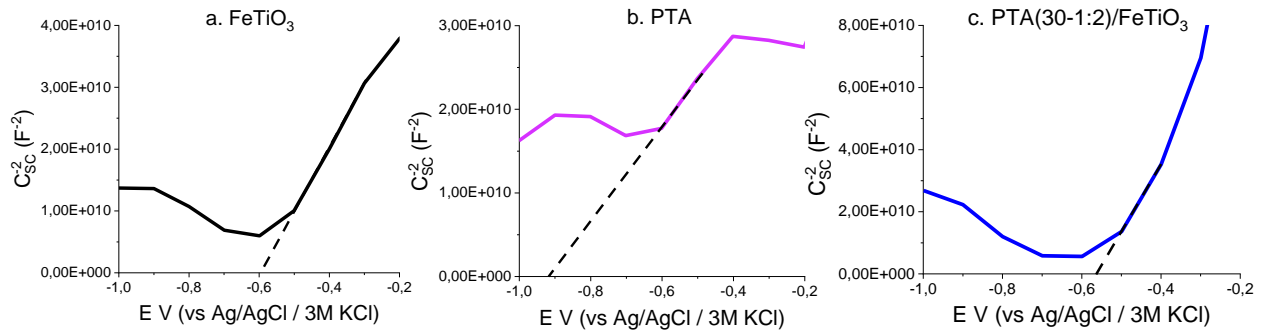


Se observó que el incremento del ancho de banda fue mayor en el material PTA(30-1:2)/ $FeTiO_3$ ($E_g = 2,93$ eV), caracterizado por exhibir la mayor eficiencia de impregnación PTA (i.e., $W_{Superficial}$ 3,2 %p/p). Los resultados obtenidos van de la mano con la teoría, la cual plantea que cuando los PTA se encuentran impregnados sobre la superficie de un semiconductor puede influir en las propiedades fotoelectrónicas del material, pero no modifica directamente su ancho de banda prohibida. Así, los E_g determinados estarían dados por una conjunción entre el espectro de absorción de la ilmenita y del PTA por separado [112]. Por otro lado, teniendo en cuenta la ubicación de la pendiente en los gráficos de Tauc, los semiconductores analizados tienen la capacidad de absorber fotones dentro de la región del visible.

4.2.2. Gráficas Mott-Schottky

Las gráficas de (C_{sc}^{-2} vs E) de $FeTiO_3$, el PTA y la ilmenita impregnada PTA(30-1:2)/ $FeTiO_3$, pueden ser observadas en la *Figura 24*. En el [Apéndice G](#) se muestran las gráficas Mott-Schottky de todos los materiales.

Figura 24 Gráficas Mott-Schottky de $FeTiO_3$, el PTA y la ilmenita impregnada PTA(30-1:2)/ $FeTiO_3$.



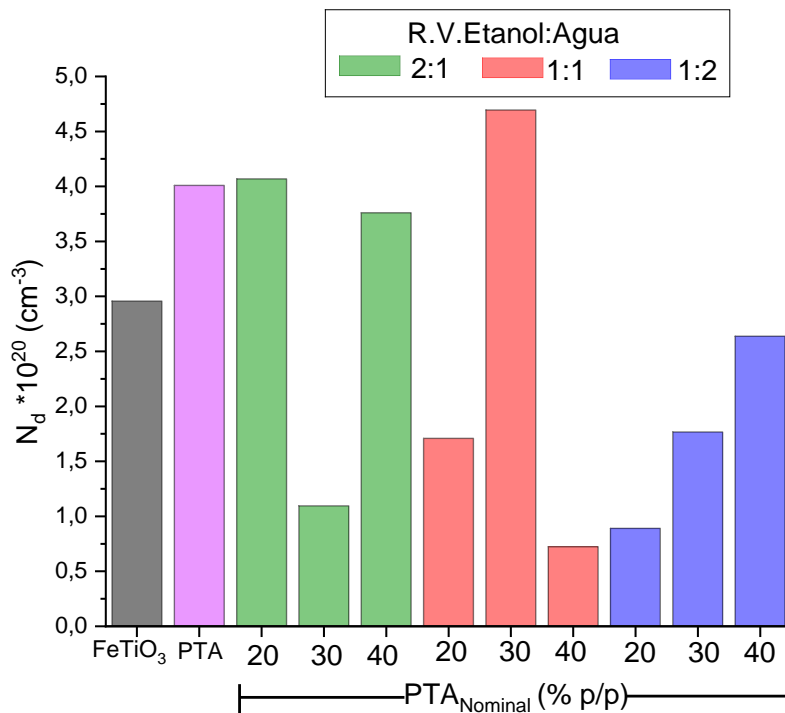
En las gráficas es posible observar que el inverso de la capacitancia al cuadrado aumenta linealmente conforme aumenta el potencial, para todos los materiales analizados. Esta linealidad positiva indica que los semiconductores son tipo n, incluyendo el PTA. Con el objetivo de calcular el número de portadores de carga (N_d , cm^{-3}) de cada fotocatalizador, se aplicó la ecuación de Mott-Schottky (Ec. 12) sobre la zona lineal señalada [155]. Así, el N_d puede ser hallado a través de la pendiente de la ecuación y el potencial de banda plana (E_{fb} , V) a través de su intercepto (Ec. 12), en donde N_a es el número de Avogadro ($6,02E23 \text{ mol}^{-1}$), A es el área que ocupa el material en el FTO (cm^2), F es la constante de Faraday ($\approx 9,65E4 \text{ mol}^{-1}$), ϵ_r es la permitividad relativa (16 para la ilmenita [156]) y ϵ_0 es la permitividad en el vacío ($8,854E-14 \text{ F cm}^{-1}$), R es la constante de los gases ideales ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) y T es la temperatura absoluta ($\sim 273 \text{ K}$). A temperatura ambiente,

el término relacionado con la temperatura puede considerarse despreciable en comparación con la magnitud de los otros términos presentes en la ecuación.

$$C_{SC}^{-2} = \frac{2N_A}{N_d A^2 F \epsilon_r \epsilon_0} * \left[E - E_{fb} - \frac{RT}{F} \right] \tag{Ec. 12}$$

Teniendo en cuenta lo anterior, en la *Figura 25* se muestra la densidad de portadores de carga (N_d) calculado para todos los materiales.

Figura 25 Densidad de portadores de carga de los materiales determinada a partir de las gráficas de Mott-Schottky.



El tratamiento de datos evidenció que, en general, no es posible determinar una relación entre las variables experimentales o el porcentaje de $W_{\text{Superficial}}$ y la densidad de portadores de carga exhibido por los materiales. Sin embargo, es posible notar que el material PTA(30-1:1)/FeTiO₃ conformado por 3,0 % p/p de $W_{\text{Superficial}}$, es decir, el segundo material con mayor contenido de

heteropoliácido impregnado, que a su vez ostentó el mejor desempeño fotocatalítico, exhibió la mayor densidad de portadores de carga, llegando a ser casi el doble que la calculada para la ilmenita.

Finalmente, teniendo todos los términos de la pendiente de la ecuación de Mott-Schottky establecidos es posible calcular el potencial de banda plana (E_{fb}) de los materiales.

4.2.3. Estructura de bandas

Una vez determinado el ancho de banda prohibida y el E_{fb} de los materiales, se procede a plantear la estructura de bandas para cada semiconductor.

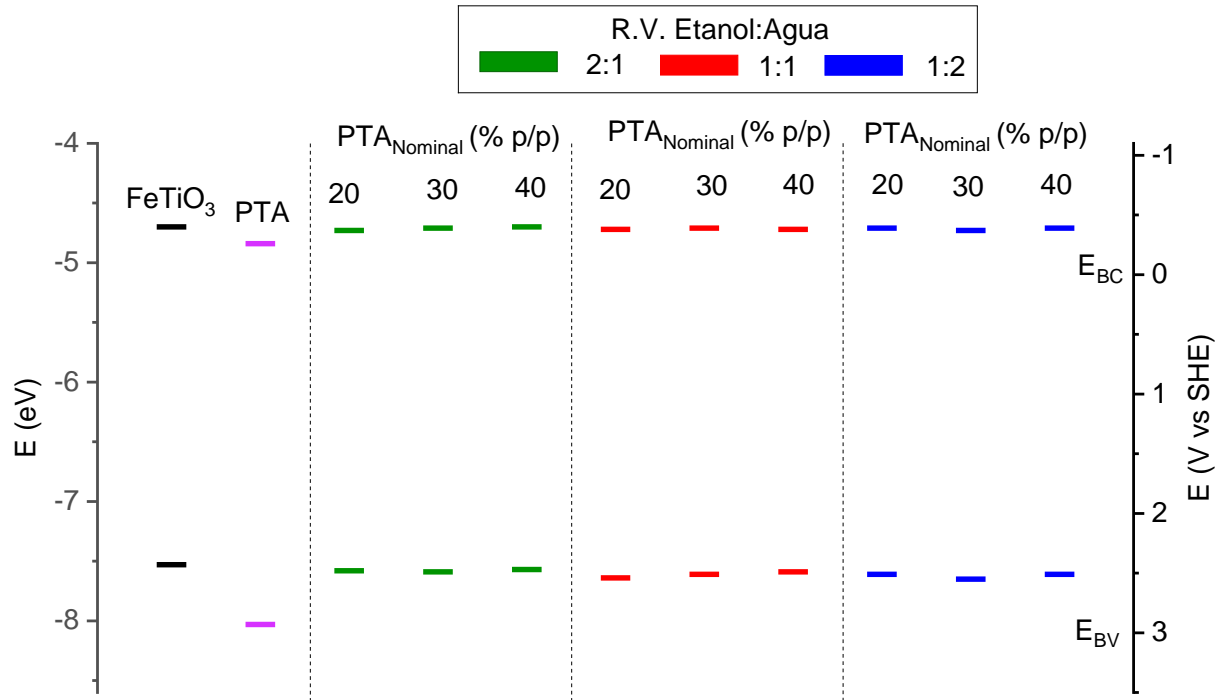
En los semiconductores tipo n, los estados donantes y el E_{fb} , calculado mediante los gráficos de Mott-Schottky, se encuentran ubicados en la parte inferior de la banda de conducción, por lo que es posible aproximar el valor del E_{fb} al valor del potencial de la banda de conducción (E_{BC}) de los materiales. La posición del potencial de la banda de valencia (E_{BV}) se obtiene indirectamente a través del ancho de banda de energía prohibida y el E_{BC} (Ec. 13). Como el E_g viene dado en eV, se realizan las conversiones necesarias para obtener todos los valores requeridos tanto en eV como en unidades de potencial (V), utilizando la Ec. 14.

$$E_{BV} = E_g + E_{BC} \quad \text{Ec. 13}$$

$$E \text{ (eV)} = -5,1 - E \text{ (V)} \quad \text{Ec. 14}$$

Una vez realizado el respectivo tratamiento de datos se procede a construir el diagrama de bandas, presentado en la *Figura 26*.

Figura 26 Estructura de bandas de los materiales, E_{CB} : potencial de la banda de conducción, E_{VB} : potencial de la banda de valencia.



La modificación con PTA promovió un leve desplazamiento de los potenciales de la banda de conducción y de valencia de los materiales a valores más positivos de potencial, siendo el E_{BV} el que sufrió la mayor perturbación. Teniendo en cuenta que el E_{BV} del ácido se encuentra ubicado a 2,93 V (vs SHE), es decir, 0,5 V por debajo del potencial de la banda de valencia de FeTiO₃ (2,43 V vs SHE), es posible atribuir el movimiento de esta banda y el ensanchamiento del E_g , analizado anteriormente, a la impregnación del PTA sobre la superficie de la ilmenita.

La estructura de bandas permite analizar las características electrónicas del material en su conjunto, teniendo en cuenta que la ilmenita impregnada con PTA se comporta como una heterounión [157, 158]. Durante la realización de las gráficas de Mott-Schottky, en esta clase de materiales compuestos, la distribución de carga local llega a regularse debido a que los electrones

fluyen espontáneamente a través de la interfaz heterogénea. Así, al alcanzarse la sintonización del sistema, los valores obtenidos de potencial de banda plana y densidad de portadores de carga representan la contribución de las dos fases implicadas en la heterounión [159].

Por otro lado, concentrando el análisis en la estructura de bandas planteada para la ilmenita y el PTA por separado, es posible comprobar que la transferencia de electrones de la ilmenita al heteropoliácido sería un proceso exotérmico favorable; los electrones fotoexcitados estarían habilitados energéticamente para trasladarse desde la BC de FeTiO_3 ($E_{\text{BC}} = -0,40 \text{ V vs SHE}$) hasta la BC del PTA ($E_{\text{BC}} = -0,26 \text{ V vs SHE}$).

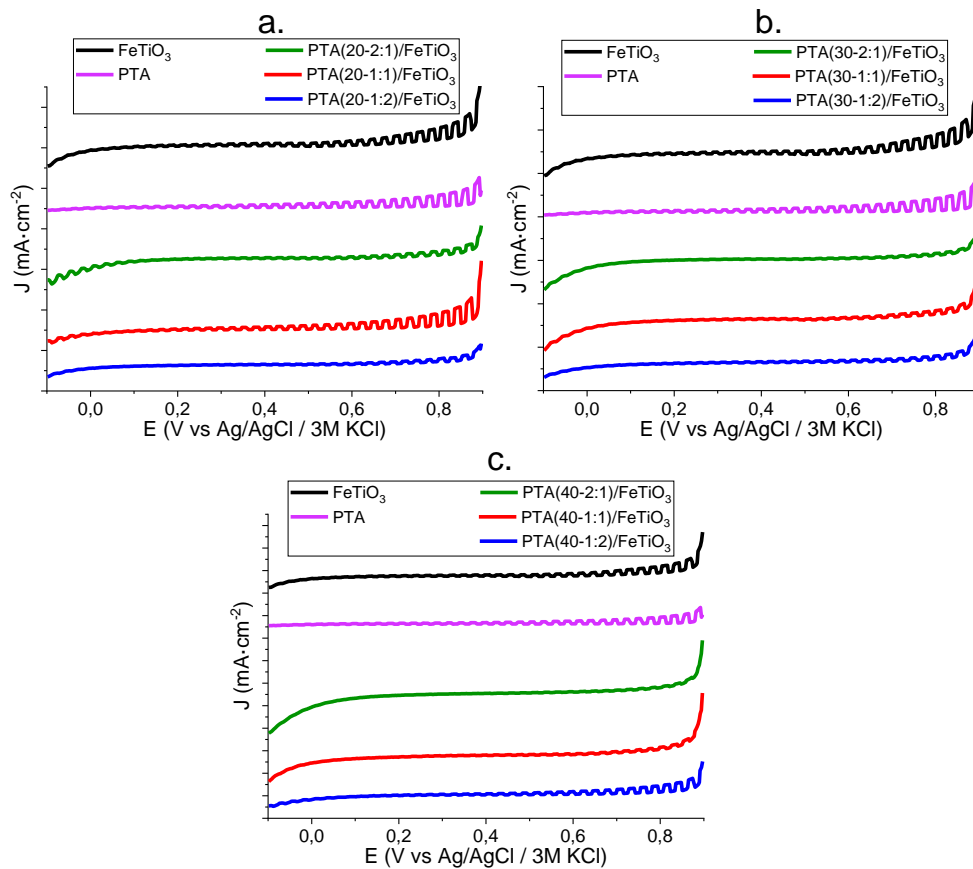
4.2.4. Voltamperometría lineal de barrido (LSV)

La respuesta fotovoltaica los materiales (*Figura 27*) evidenció que, en general, la ilmenita impregnada exhibió una menor densidad de corriente en comparación con FeTiO_3 , en el rango de potencial establecido durante la prueba (0,9 y -0,1 V vs Ag/AgCl / 3M KCl). Esta disminución en la respuesta fotovoltaica está relacionada con el PTA presente en la superficie de los materiales impregnados, el cual estaría propiciando estados trampa en el material y afectando la detección de los electrones fotogenerados por acción de la luz.

Es posible observar que los materiales modificados en medios con 20 %p/p de $\text{PTA}_{\text{Nominal}}$ (*Figura 27, a.*), los cuales alcanzaron las eficiencias de impregnación más bajas, mostraron tener respuestas fotovoltaicas mayores en comparación a los demás materiales impregnados. Este fenómeno se presenta por la disminución de los estados trampa dentro del fotocatalizador, producto de una menor cantidad de $W_{\text{Superficial}}$.

Cabe destacar que, en concordancia con la teoría, a medida que el potencial impuesto en el sistema se aleja del potencial de la banda de conducción de los materiales, el desdoblamiento de las bandas se hace mayor, lo que se ve reflejado en un aumento de la intensidad de corriente exhibida. En el rango del potencial de circuito abierto que presentan los semiconductores, 0,12-0,26 V vs SHE, se evidencia una baja respuesta fotovoltaica. En este trabajo no se plantea modificar el potencial intrínseco del medio de reacción, sin embargo, se podría esperar que aplicando potenciales más altos en el sistema se mejoraría la respuesta fotovoltaica de los materiales.

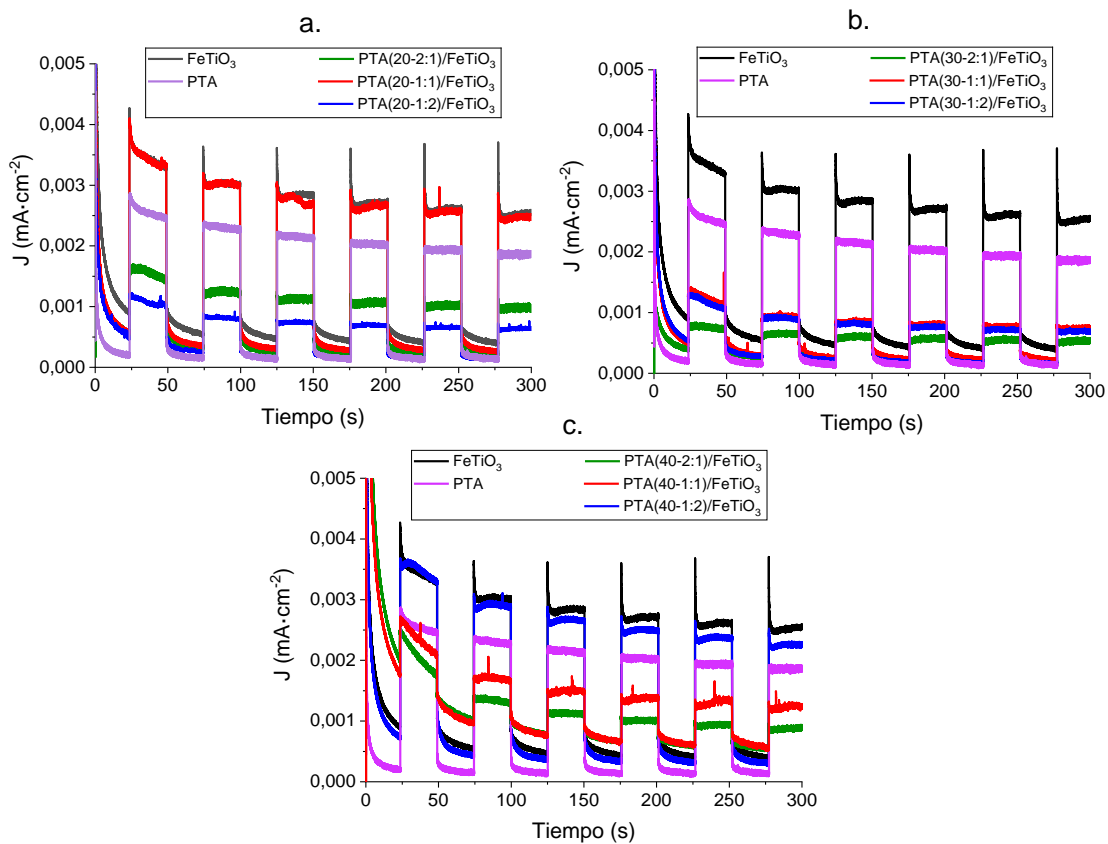
Figura 27 Respuesta fotovoltaica exhibida por los materiales, materiales impregnados con PTA_{Nominal} a. 20 %p/p, b. 30 %p/p y c. 40 %p/p.



4.2.5. Respuesta de fotocorriente

Para profundizar en el papel que desempeñan las celdas Keggin del PTA ubicadas superficialmente en la aceptación de electrones fotogenerados, se estudió la respuesta de fotocorriente (*Figura 28*) exhibida por los materiales a través de pruebas de cronoamperometría en donde se evidencia la densidad de corriente alcanzada ante la incidencia de luz visible.

Figura 28 Respuesta de fotocorriente bajo la incidencia de luz visible de la ilmenita impregnada con a. 20 %p/p, b. 30 %p/p y c. 40 %p/p de $PTA_{Nominal}$.



Durante esta prueba, se impuso una diferencia de potencial aplicando un potencial de 0,8 V, valor al cual se obtuvieron las mayores respuestas fotovoltaicas. Este potencial indujo un campo

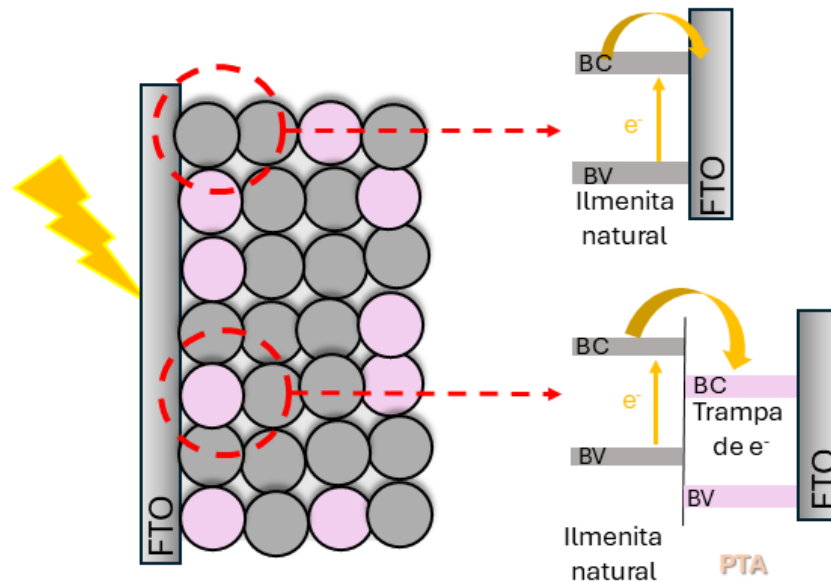
eléctrico que aumentó la distancia entre las bandas, disminuyendo así la recombinación de carga, y promovió el transporte de los portadores de carga mayoritarios, los electrones fotogenerados, desde la banda de conducción del fotocatalizador hasta el sustrato conductor (i.e., FTO) para su medición. En primer lugar, es importante resaltar que todos los materiales presentaron una rápida respuesta de fotocorriente anódica cuando estaban bajo iluminación. Así mismo, el flujo constante y estable de electrones medidos durante el tiempo de irradiación infiere que los materiales no se degradan por acción de la luz.

Analizando individualmente los materiales se evidencia que la ilmenita exhibió una respuesta de fotocorriente superior a la ilmenita impregnada. Para entender estos resultados, es importante tener en cuenta el impacto de la modificación superficial de la ilmenita con PTA en el proceso de transporte de carga en el sistema electroquímico. En la ilmenita sin modificar los electrones fotogenerados pueden trasladarse directamente desde la BC hasta el FTO para su medición. Sin embargo, como se puede observar en la *Figura 29*, en la ilmenita impregnada, los aniones de PTA superficiales actúan como una trampa de electrones, impidiendo que los portadores de carga puedan ser transportados hasta el sustrato colector.

En concordancia, se observa que los materiales impregnados con 30 %p/p de $PTA_{Nominal}$ (*Figura 28*, b.), correspondientes a los materiales con mayor contenido de $W_{Superficial}$, exhibieron la respuesta de fotocorriente más baja. Esto evidencia que al aumentar la concentración de PTA en la superficie de la ilmenita, una mayor cantidad de electrones fotogenerados quedan atrapados en las trampas electrónicas del ácido, impactando significativamente en la medición de la densidad de electrones. Sin embargo, extendiendo este mismo análisis a todos los materiales no es posible

encontrar una relación estrecha entre la cantidad de $W_{\text{Superficial}}$ y la densidad de corriente alcanzada. Este fenómeno podría deberse a las diferentes especies aniónicas de PTA que se encuentran impregnadas. Como se mencionó en el capítulo 2, en las condiciones de modificación empleadas pueden coexistir tres aniones del PTA: $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$, $[\text{P}_2\text{W}_{21}\text{O}_{71}]^{6-}$ y $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$. Cada tipo de anión representa una celda Keggin, la cual, dependiendo de su grado de oxidación, tendrá la capacidad de aceptar una menor o una mayor cantidad de electrones. Así, las diferencias que se observan en cuanto a la variabilidad en la respuesta de fotocorriente estarían relacionadas precisamente a la proporción en la que cada uno de estos aniones estén presentes en la superficie de la ilmenita.

Figura 29 Esquema medición del flujo de electrones.



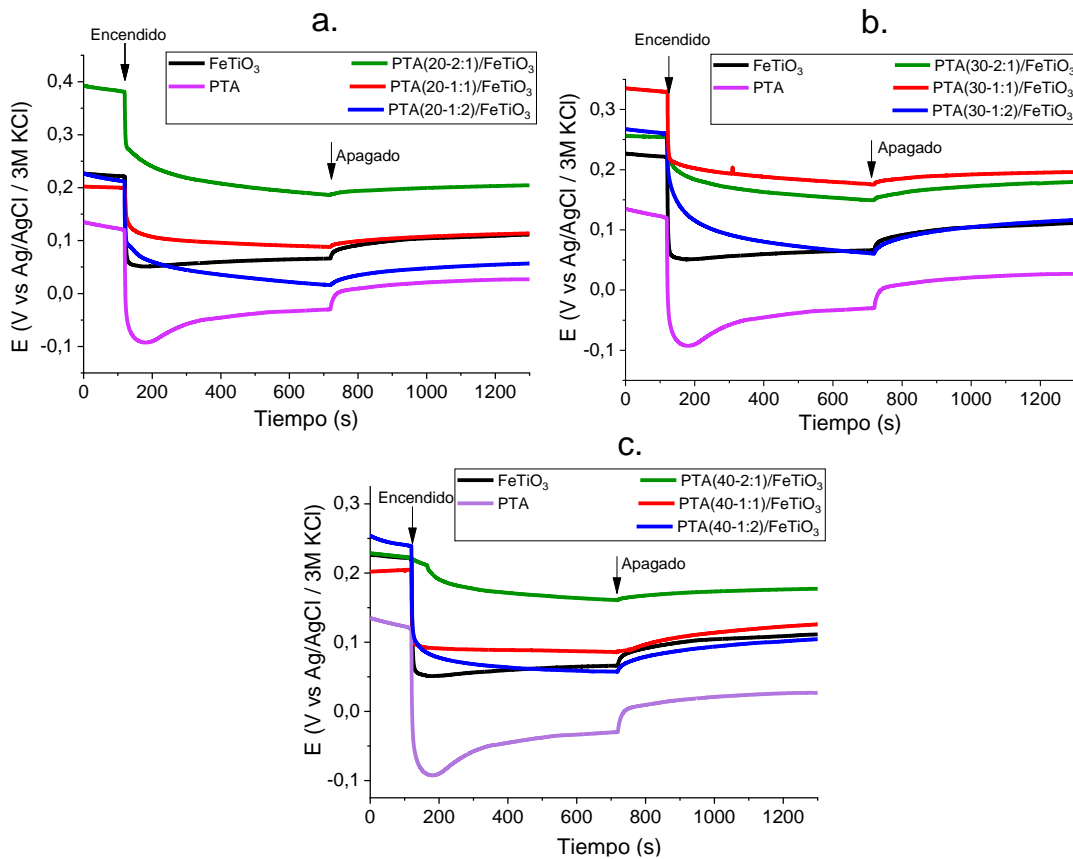
Aunque el efecto trampa de electrones del PTA da como resultado una baja respuesta de fotocorriente, también permitió una separación espacial más eficiente de los pares e^-/h^+ fotogenerados y la disminución de la recombinación de carga, fenómeno que también ha sido

observado en otras modificaciones con aceptores de electrones [151, 155]. Como resultado, todos los materiales modificados presentaron una mejora en el desempeño fotocatalítico.

4.2.6. Potencial de circuito abierto (OCP)

La *Figura 30* muestra los cambios en el potencial de circuito abierto (OCP) cuando se ilumina el material.

Figura 30 Variación del potencial de circuito abierto (OCP), ante de la incidencia de luz visible, de la ilmenita impregnada con a. 20 %p/p, b. 30 %p/p y c. 40 %p/p de PTA_{Nominal}.



Como se observa, una vez se da comienzo a la incidencia de fotones ocurre un desplazamiento del potencial a valores más negativos, debido a la promoción de los electrones fotoexcitados desde la

banda de valencia ($2,51 \pm 0,06$ V vs SHE) hasta la banda de conducción ($-0,38 \pm 0,01$ V vs SHE) de los materiales, comportamiento característico de los semiconductores tipo n.

En las gráficas también se puede observar que, una vez detenida la iluminación, el OCP no se recupera a sus valores iniciales. Este fenómeno puede deberse principalmente a los diferentes estados de oxidación que presenta el Fe dentro del mineral que, como se constató a través de las pruebas de XPS, se encuentra en estados +2 y +3 de oxidación (debido a la presencia de ilmenita y magnetita, respectivamente). Así, la ilmenita estaría exhibiendo un proceso de reducción no reversible completo, producto de las trampas de carga generadas por la relación de Fe^{+2}/Fe^{+3} .

Además, es importante destacar que el porcentaje de recuperación del OCP de la ilmenita impregnada disminuye al $21,0 \pm 8,4\%$, respecto al $31,3\%$ ostentado por la ilmenita sin modificar. Esto concuerda con lo reportado en demás investigaciones, en donde se ha observado que en un fotocatalizador con numerosos estados trampa, en este caso promovidos por la presencia de PTA, la recuperación del potencial ocurre de manera más lenta [151].

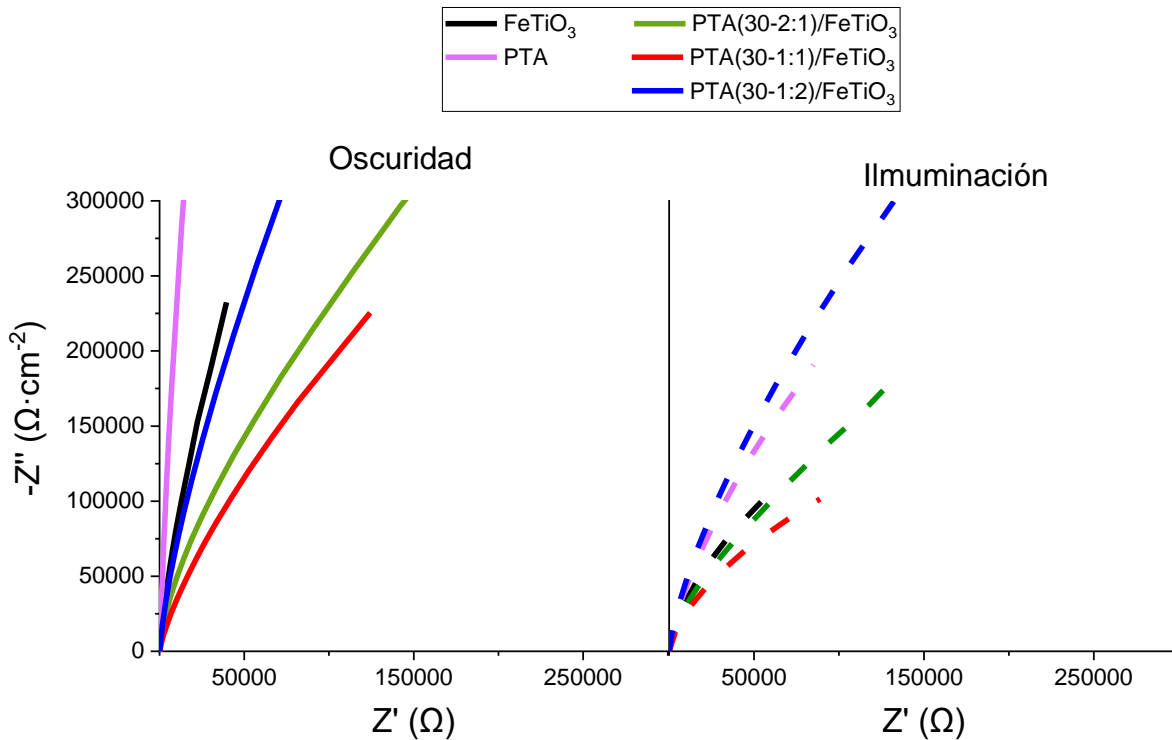
4.2.7. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

Los diagramas de Nyquist (*Figura 31* y [Apéndice H](#)) muestran que la resistencia a la transferencia de carga es menor bajo irradiación de luz visible, en comparación con las condiciones de oscuridad, para todos los materiales. Este resultado indica que cuando se iluminan los semiconductores, una mayor cantidad de electrones tienen la capacidad de atravesar la interfaz del electrolito.

Como se ha observado a lo largo del análisis de las pruebas fotoelectroquímicas, el efecto trampa generado por el PTA impregnado en la ilmenita muestra que los materiales con un mayor

porcentaje de $W_{\text{Superficial}}$, es decir, aquellos modificados con R.V. etanol:agua 1:2 y 30 %p/p de PTA_{Nominal} exhibieron los radios de arco mayores en los gráficos de Nyquist. [160, 161].

Figura 31 Resistencia a la transferencia de carga exhibida por $FeTiO_3$ y los materiales $PTA(30-2:1)/FeTiO_3$, $PTA(30-1:1)/FeTiO_3$ y $PTA(30-1:2)/FeTiO_3$ en oscuridad e iluminación.

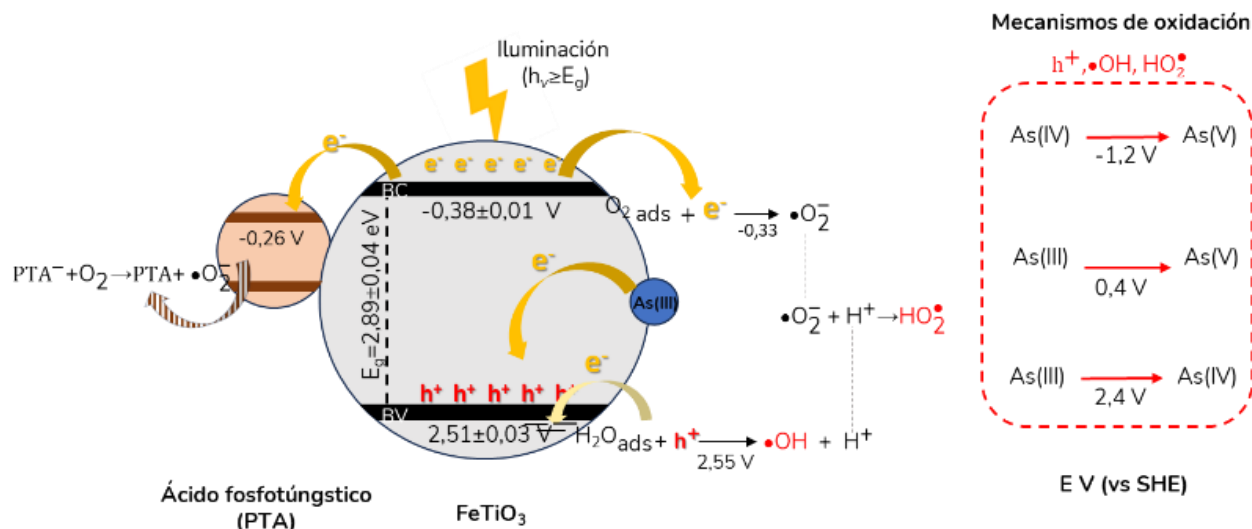


Dado que no se observó polarización durante la medición de EIS bajo iluminación, la resistencia a la transferencia de carga está inversamente relacionada con la velocidad de las reacciones de oxidación y reducción en estado estacionario. Consecuentemente, el material $PTA(30-1:1)/FeTiO_3$ exhibió la menor resistencia de carga y, su vez, fue el material con el mejor desempeño fotocatalítico. Mientras que el material $PTA(30-1:1)/FeTiO_3$ entre todos los materiales modificados fue aquel que oxidó la menor cantidad de As(III) y, congruentemente, fue el material con la mayor resistencia a la transferencia de carga.

4.3. Mecanismos de reacción

Para comprender con mayor profundidad las mejoras observadas en la oxidación fotoactivada de As(III) a As(V) de la ilmenita impregnada con PTA respecto a la ilmenita sin modificar, resulta necesario analizar el papel que juega el PTA superficial en los mecanismos de reacción. El diseño planteado en la *Figura 32* muestra el flujo de electrones a través del material PTA(30-1:1)/FeTiO₃, especificando los potenciales redox que se deben considerar para explicar la viabilidad de cada interacción.

Figura 32 Mecanismos de reacción posibles para la oxidación de As(III) a As(V). Escala de todos los potenciales: V vs SHE.



Con la iluminación del material y la formación de los pares electrón/hueco, se inician las reacciones de óxido-reducción, cuya eficiencia determina el desempeño fotocatalítico de los semiconductores. En la BC de los fotocatalizadores se dan los procesos de transferencia de electrones fotogenerados (e_{BC}^-) a las especies adsorbidas para su reducción. Como se demostró a través de las pruebas foto-electroquímicas, el PTA atrapa una gran parte de los e_{BC}^- lo que incide

en la disminución de la recombinación de los pares e^-/h^+ y mejora la capacidad de los portadores de carga de realizar los procesos oxido-reductivos. Los electrones que no alcanzan a ser aceptados por el PTA, pueden ser consumidos por las moléculas de oxígeno adsorbidas sobre la superficie del fotocatalizador. De acuerdo con la estructura de bandas planteada y al potencial redox de la reducción de O_2 ($E_{O_2/O_2^-} = -0,33$ V vs SHE), el transporte de carga interfacial desde la BC de los materiales ($E_{BC} = -0,38 \pm 0,01$ V vs SHE) hasta las especies de O_2 es un proceso favorecido termodinámicamente.

Paralelo a las reacciones de reducción que se presentan en la BC, en la BV se llevan a cabo las reacciones oxidativas. Las especies de As(III) pueden ser oxidadas, ya sea, de forma directa por el transporte de electrones para el llenado de los h^+ fotogenerados ubicados en la BV de los fotocatalizadores, o de forma indirecta por la acción de las especies oxidantes formadas a través de la oxido/reducción de las demás moléculas presentes en el medio (i.e., H_2O , O_2).

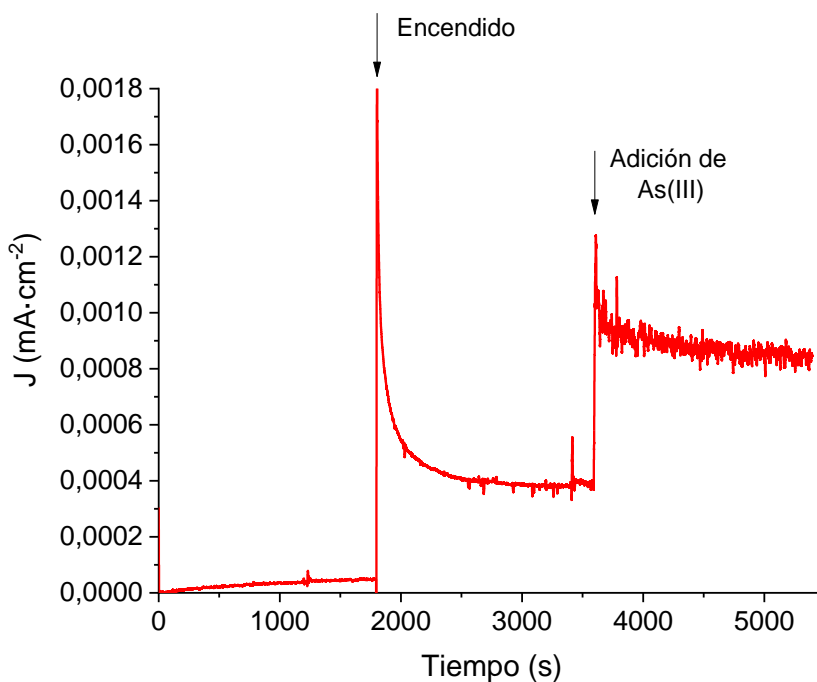
Analizando la viabilidad de la oxidación directa, para todos los materiales, incluida la ilmenita, el potencial de la BV ($E_{BV} = 2,51 \pm 0,03$ V vs SHE) es superior a los potenciales redox de las especies de arsénico (*Tabla 7*). Dicha configuración permitiría termodinámicamente la transferencia de electrones, desde los compuestos de arsénico adsorbidos, hasta la BV de los semiconductores y, subsecuentemente, la oxidación de As(III) a As(V), para la reducción de su impacto ambiental.

Profundizando, las ecuaciones 19 y 17 muestran que se necesitaría el llenado de dos huecos por separado para conducir a la oxidación de As(III) a As(IV) y, posteriormente, de As(IV) a As(V). Por otro lado, la Ec. 18 evidencia que, para lograr la oxidación directa de As(III) a As(V), sería necesario el llenado de dos huecos consecutivos.

Tabla 7 Potenciales redox de las reacciones de As.

Ec.	Reacción	E (V vs SHE)	Ref.
17	As(V)/As(VI)	-1,20	
18	As(V)/As(III)	0,40	[162]
19	As(VI)/As(III)	2,40	

A pesar de la viabilidad termodinámica, la oxidación directa de As(III) hasta As(V) puede verse afectada por el comportamiento único del arsénico como un centro de recombinación de carga. Los resultados de diferentes investigaciones han demostrado que, una vez transcurrida la primera oxidación para producir las especies intermedias de As(IV), estas pueden atrapar los electrones fotogenerados ubicados en la banda de conducción del semiconductor y reducirse nuevamente a As(III). Considerando la viabilidad del transporte de carga debido a que la posición de la BC de la ilmenita y la ilmenita impregnada se encuentra a valores más negativos de potencial ($E_{BC} = -0,3 \pm 0,1$ V vs SHE) que el potencial redox de la reacción As(III)/As(IV) (Ec. 19), resulta importante indagar un poco más en el mecanismo de oxidación directa y analizar si las especies de As(IV) formadas estarían interactuando significativamente con los e_{BC}^- . Para esto, se realizó una prueba fotoelectroquímica que permitió monitorear los cambios en la fotocorriente efectuados al adicionar As(III) al electrolito durante el proceso de iluminación de la celda electroquímica, utilizando como electrodo de trabajo el material PTA(30-1:1)/FeTiO₃ (i.e., ilmenita impregnada con el mejor desempeño fotocatalítico) (*Figura 33*).

Figura 33 Cambio de la fotocorriente exhibido por el material PTA(30-1:1)/FeTiO₃ con la adición de As(III).

Como se puede observar, en los primeros 30 min de iluminación del sistema, sin la presencia de As(III), la intensidad de corriente se mantiene constante demostrando que las reacciones de oxidoreducción de las especies adsorbidas, predominantemente el H₂O y el O₂, se da de forma continua y cíclica sin perder eficiencia a lo largo del tiempo.

Cuando se adiciona el As(III) se visualiza un aumento considerable en la respuesta de fotocorriente del material, siendo más del doble de la intensidad inicial. Durante esta prueba, la fotocorriente obtenida bajo iluminación evidencia si el sustrato adicionado al electrolito es oxidado (i.e., actúa como un donador de electrones), o reducido (i.e., actúa como un aceptor de electrones). Así, el proceso de donación de electrones se verá reflejado en la medición de una mayor corriente fotoanódica [89]. Consecuentemente, el aumento de la densidad de corriente observado al adicionar el As(III), permite demostrar que se está llevando a cabo un proceso de donación de

electrones desde las especies de arsenito hasta el electrodo de PTA(30-1:1)/FeTiO₃. Este resultado denota que los huecos fotogenerados ubicados en la banda de valencia del material juegan un papel muy importante en la oxidación del As(III).

Con esta prueba se sigue evidenciando la función del PTA, impregnado sobre la superficie de la ilmenita, como un aceptor eficiente de electrones fotogenerados. La interacción sinérgica entre la ilmenita y el heteropoliácido no solo favorece la separación eficiente de los pares electrón/hueco, permitiendo que los huecos actúen con mayor eficacia sobre las especies de arsénico, sino que también disminuye la probabilidad de que las especies intermedias de As(IV) capturen electrones de la BC y se reduzcan nuevamente a As(III).

Enfocando el análisis en la oxidación indirecta de arsénico, es pertinente aclarar que durante la fotocatalisis heterogénea, una de las reacciones principales es la oxidación de H₂O para la producción de radicales hidroxilo (\bullet OH), las cuales se caracterizan por ser especies de un alto poder oxidante. Sin embargo, debido a que la posición de la BV en la ilmenita, y en la mayoría de los materiales impregnados, ($E_{BV}=2,52\pm 0,02$ V vs SHE) se encuentra a valores más negativos de potencial que el potencial redox de la oxidación de H₂O ($E_{H_2O/\bullet OH}= 2,55$ V vs SHE), el proceso de donación de electrones desde las moléculas de H₂O adsorbidas hasta la BV de los fotocatalizadores se vería afectado termodinámicamente. No obstante, teniendo en cuenta que la banda de valencia está comprendida como la conjunción de diferentes niveles de baja energía en donde se encuentran los electrones en estado de reposo cuando no existe ninguna perturbación, es probable que, una vez iniciada la incidencia de luz sobre los semiconductores, se encuentren huecos disponibles a valores de potenciales más altos que la BV determinada, los cuales podrían ser llenados por los

electrones provenientes de las moléculas de H₂O. Por lo tanto, sería preciso decir que la producción de •OH presentará una baja eficiencia, pero no estará inhabilitada por completo, lo que se pudo evidenciar claramente en la prueba de fotocorriente con la intensidad de corriente exhibida por el material cuando todavía no se había adicionado el As(III) al medio.

Durante la oxidación del agua también se da la liberación de protones al medio (Ec. 20). Así, los radicales superóxido, formados a través de la reducción de las moléculas de O₂ adsorbidas (Ec. 21), podrían reaccionar con los H⁺ generados para la producción de radicales hidroperoxilo (HO₂•) (Ec. 22), una especie oxidante que junto a los •OH hacen parte de los posibles mecanismos de oxidación indirecta de As(III) a As(V). El sistema de reacciones que se acaba de describir puede ser analizado de forma concisa en la *Tabla 8*.

Tabla 8 Potenciales redox y constantes de velocidad de las reacciones involucradas en la producción de especies oxidantes.

Ec.	Reacción	E V (vs SHE)	<i>k</i> (M ⁻¹ s ⁻¹)	Ref.
20	H ₂ O _{ads} + h ⁺ → •OH _{ads} + H ⁺	2.55	10 ⁶ - 10 ⁸	[163]
21	O _{2ads} + e ⁻ → •O ₂ ⁻	-0.33	10 ⁹ - 10 ¹⁰	[163]
22	H ⁺ + •O ₂ ⁻ → HO ₂ •	-	10 ⁶	[164]

Una vez analizadas las especies oxidantes indirectas con mayor probabilidad de ser producidas en el sistema, es momento de estudiar su papel en la oxidación de As(III) a As(V). En la *Tabla 9* se presentan las posibles reacciones que se estarían dando durante la evaluación fotocatalítica de los materiales.

Tabla 9 Posibles mecanismos de oxidación de As(III).

Ec.	Oxidación	k ($M^{-1} s^{-1}$)	Ref.
23	$H_3As^{III}O_3 + \bullet HO_2 + H_2O \rightarrow H_4As^{IV}O_4 + H_2O_2$	$3,0 \cdot 10^6$	[88]
24	$H_3As^{III}O_3 + \bullet OH \rightarrow H_4As^{IV}O_4$	$8,5 \cdot 10^9$	
25	$2H_4As^{IV}O_4 \rightarrow H_3As^{III}O_3 + H_2As^VO_4^{2-} + H_2O + H^+$	$8,4 \cdot 10^8$	
26	$H_4As^{IV}O_4 + O_2 \rightarrow H_2As^VO_4^{2-} + HO_2/O_2^-$	$1,4 \cdot 10^9$	

Tanto los radicales hidroxilo como los radicales hidroperoxilo pueden actuar sobre las moléculas de arsenito que se encuentran adsorbidas en la superficie de los materiales, promoviendo su oxidación hasta una especie intermedia de As(IV) (ecuaciones 23 y 24). Sin embargo, desde un punto de vista cinético existe una mayor probabilidad de que los $\bullet OH$ participen en el proceso de oxidación que los $\bullet HO_2$, teniendo en cuenta la relación entre las constantes de velocidad reportadas para las dos reacciones ($k_{As(III)/\bullet OH} / k_{As(III)/\bullet HO_2} = 8.3 \cdot 10^4$). A pesar de lo anterior, el papel de los radicales hidroperoxilo cobra gran importancia debido a su capacidad para también actuar sobre las moléculas de As(III) que permanecen disueltas en el medio.

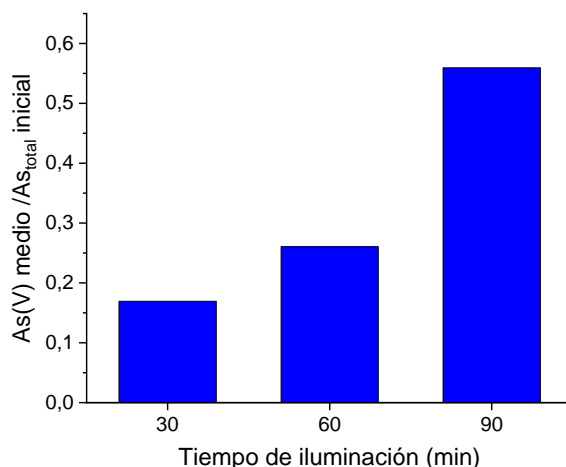
La especie intermedia de oxidación $H_4As^{IV}O_4$, caracterizada por su baja estabilidad, puede descomponerse en compuestos de As(III) y As(V), cuando se encuentra disuelta en medios acuosos (Ec. 25). Por otro lado, la interacción con moléculas de oxígeno conduciría a la oxidación completa de As(IV) a As(V), una reacción que, según las constantes de velocidad, ocurre más rápidamente que la descomposición (Ec. 26). Es importante destacar que el compuesto de As(IV) (i.e., H_4AsO_4) presenta carga neutra, por lo que no se generará repulsión electrostática con la superficie de los materiales y se mantendrá adsorbido hasta ser oxidado, sin alterar el equilibrio del sistema.

La modificación superficial de ilmenita con ácido fosfotúngstico mejoró evidentemente el desempeño fotocatalítico de todos los materiales. No obstante, los resultados obtenidos mostraron una eficiencia foto-oxidativa significativamente opuesta entre los materiales PTA(30-1:1)/FeTiO₃ y PTA(30-1:2)/FeTiO₃, a pesar de presentar porcentajes de $W_{\text{Superficial}}$ cercanos, 3,0 %p/p y 3,2 %p/p respectivamente.

Para explicar este fenómeno resulta importante destacar que, entre todos los materiales, la ilmenita impregnada PTA(30-1:2)/FeTiO₃ evidenció el mayor desplazamiento de la banda de valencia, producto de una impregnación con PTA más eficiente, la cual se ubicó a un potencial mayor que el potencial redox de la oxidación de H₂O ($E_{\text{BV}}=2,57 \text{ V vs SHE} > E_{\text{H}_2\text{O}/\text{OH}}=2,55 \text{ V vs SHE}$). Esta configuración de potenciales permitiría que, contrario a lo analizado para la ilmenita y los demás materiales modificados, el transporte de carga desde las moléculas de H₂O hasta la BV del fotocatalizador sea termodinámicamente viable.

Teniendo en cuenta lo expuesto anteriormente, en la BV del material PTA(30-1:2)/FeTiO₃ se estaría generando una competencia entre las moléculas de H₂O y las especies de As(III), además de las especies de As(IV), por el llenado de los h⁺ fotogenerados disponibles.

Con el objetivo de indagar un poco más en el comportamiento fotocatalítico del material PTA(30-1:2)/FeTiO₃, se llevó a cabo un estudio adicional en donde después de los 30 min de oscuridad se modificó el tiempo de exposición a la luz, ajustándolo a 30 y 90 min (*Figura 34*).

Figura 34 Estudio fotocatalítico del material PTA(30-1:2)/FeTiO₃ variando el tiempo de iluminación del sistema.

Los resultados muestran que transcurridos 90 min de iluminación la eficiencia de oxidación es dos veces mayor a la obtenida después de los 60 min de reacción establecidos durante la evaluación de la actividad fotocatalítica de todos los materiales. El bajo desempeño fotocatalítico después de 60 min de reacción demuestra que la oxidación directa, por el llenado de h^+ fotogenerados ubicados en la BV de los fotocatalizadores, representa el mecanismo de oxidación de As(III) más importante en las condiciones en las que fue llevado a cabo el proceso fotocatalítico. La deducción realizada tiene en cuenta que los demás materiales modificados, en donde no se generan problemas por competencia, exhibieron eficiencias fotocatalíticas mejoradas en el mismo tiempo de iluminación. Sin embargo, el aumento de la eficiencia foto-oxidativa después de 90 min de reacción sugiere que los radicales $\bullet OH$ y $HO_2\bullet$ pueden contribuir activamente en la oxidación de As(III) a As(V), pero necesitan mayor tiempo de reacción para que su efecto se vea reflejado en el desempeño fotocatalítico.

4.4. Conclusiones

Las pruebas fotofísicas evidenciaron que la impregnación del ácido fosfotúngstico desplazó ligeramente la posición de las bandas de los concentrados de ilmenita modificados, aumentando el ancho de banda prohibida en alrededor de 0,04 eV. La estructura de bandas planteada demostró que los electrones fotogenerados que se encuentren ubicados en la banda de conducción de la ilmenita, producto de la iluminación del mineral, pueden desplazarse y ser aceptados en la banda de conducción del PTA.

La sinergia entre la ilmenita y el PTA se reflejó claramente en las pruebas fotoelectroquímicas, en donde la trampa de electrones efectuada por el PTA incidió en la cantidad de portadores de carga que finalmente podían ser medidos. Debido a esto, la ilmenita impregnada exhibió una baja respuesta de fotocorriente, en comparación a la ilmenita sin modificar. Sin embargo, la capacidad del PTA de almacenar los electrones fotogenerados permitió una separación más eficiente de los pares electrón/hueco, resultado que se vio reflejado en la mejora del desempeño fotocatalítico de los materiales obtenidos.

El estudio de los mecanismos de reacción involucrados en la oxidación de As(III) a As(V) permitió indagar en el rol oxidante de los huecos fotogenerados, los radicales hidroxilo y los radicales hidroperoxilo. Pruebas fotoelectroquímicas y fotocatalíticas adicionales permitieron analizar la importancia particular de los huecos en la eficiencia foto-oxidativa exhibida por la ilmenita impregnada con PTA. Finalmente, se analizó la influencia del PTA en las reacciones redox del semiconductor y su participación en la captura de los electrones fotogenerados ubicados en la

banda de conducción para disminuir la recombinación de los pares-electrón hueco y evitar la reducción de las especies intermedias de As(IV) a As(III).

Conclusiones generales

Ilmenita natural fue modificada con ácido fosfotúngstico a través de un proceso físico de impregnación húmeda, alcanzado porcentajes de $W_{\text{Superficial}}$ entre el 2,1 y 3,2 %p/p. La concentración de PTA adherido fue estimada a partir de espectroscopía de absorción atómica, lo cual permitió analizar los materiales obtenidos en función al W real presente en la superficie. Esto destaca entre las investigaciones enfocadas en este tipo de modificaciones, las cuales se centran en analizar los materiales modificados utilizando caracterizaciones cualitativas, pero no cuantitativas. La sinergia entre la ilmenita y el heteropoliácido, permitió la disminución de la de recombinación de los pares electrón/hueco. Esto se vio reflejado en el aumento de la eficiencia de oxidación de As(III) a As(V) en más del 50% en los materiales modificados, en comparación al 19% alcanzado por la ilmenita natural.

La eficiencia fotocatalítica del material también fue influenciada por la capacidad regenerativa de los sitios activos, lo cual se evidenció en el ciclo de adsorción/oxidación/desorción que llevó a cabo la ilmenita modificada.

Se demostró que la modificación con PTA inhibió la característica intrínseca del arsénico de actuar como un centro de recombinación de carga. La trampa de electrones fotogenerados impidió que las moléculas de arsénico oxidadas se pudieran reducir nuevamente a As(III).

Finalmente, la investigación realizada demostró que es posible mejorar el poder oxidante de la ilmenita si se adicionan aceptores de electrones eficientes, como los heteropoliácidos, que les permitan a los huecos fotogenerados actuar junto a las demás especies oxidantes, antes de desaparecer debido a la recombinación electrónica.

Recomendaciones

Para continuar con el estudio de las propiedades fotocatalíticas de la ilmenita modificada con PTA se plantea su evaluación en la oxidación de compuestos tóxicos de carga neutra o positiva, y de esta forma aprovechar la carga superficial negativa propia de los materiales para potenciar los procesos de adsorción y remoción fotocatalítica.

Durante este trabajo se obtuvieron eficiencias de impregnación por debajo del 13% y los porcentajes de impregnación se ubicaron en un rango de 2,1 - 3,2 %p/p de $W_{\text{Superficial}}$. Teniendo en cuenta que las modificaciones con aceptores de electrones tradicionales se suelen realizar entre el 0,5 y el 3,0 %p/p, se plantea para trabajos posteriores la disminución de la cantidad de PTA_{Nominal} y, con ello, la reducción de costos del proceso de fabricación de los semiconductores.

Esta investigación formuló un nuevo interrogante respecto a la identificación y medición de los aniones de PTA impregnados en la superficie del fotocatalizador, cuya caracterización representa un desafío para las técnicas comúnmente empleadas, debido a la complejidad de su naturaleza. Por lo tanto, se plantea la implementación de técnicas más robustas que permitan una caracterización con mayor detalle de la superficie de los materiales impregnados con PTA y la medición de la concentración de los aniones fosfotúngsticos

Finalmente, la respuesta fotovoltaica de los materiales fue superior cuando se aplicaron potenciales mayores al potencial de circuito abierto. Este comportamiento sería un indicio de que, a través de otras técnicas de fotosíntesis artificial, como la fotoelectrocatalisis, se podría potenciar el desempeño foto-oxidativo o foto-reductivo de la ilmenita.

Agradecimientos

La autora expresa su gratitud a la Vicerrectoría de Investigación y Extensión – VIE de la Universidad Industrial de Santander – UIS por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación a través del proyecto 3729. A MinCiencias – Colombia por el apoyo económico recibido por medio del proyecto 82268 con contrato ICETEX 2022-0646. A la Universidad Industrial de Santander por el apoyo financiero otorgado a través del crédito condonable de maestría, resolución 0335 de 2022. A la dirección de relaciones exteriores - UIS por el apoyo concedido de pasajes para la realización de la pasantía de investigación. A la facultad de ingeniería fisicoquímicas – UIS por el apoyo económico recibido para la presentación del trabajo de investigación en el XXXIX Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica y 17th Meeting of the Mexican Section of the Electrochemical Society.

Adicionalmente, se extienden especiales agradecimientos al Laboratorio Nacional de Conversión y Almacenamiento de Energía (LNCAE) del Instituto Politécnico Nacional (IPN), CICATA-Legaria, México por la disposición de sus equipos e instalaciones para la realización de una parte de la caracterización fisicoquímica y las pruebas fotoelectroquímicas y fotocatalíticas de los materiales. Al Grupo de Investigaciones en Minerales, Biohidrometalurgia y Ambiente (GIMBA) - UIS por las pruebas de espectroscopía de absorción atómica realizadas y la disposición de sus demás equipos e instalaciones. Al centro de investigaciones en catálisis (CICAT) – UIS por las pruebas de potencial zeta y fisisorción de N₂ efectuadas. Y al laboratorio de difracción de rayos X – UIS por su colaboración en la caracterización de la cristalinidad de los materiales.

Referencias

1. Danish MI, Qazi IA, Zeb A, et al (2013) Arsenic removal from aqueous solution using pure and metal-doped titania nanoparticles coated on glass beads: adsorption and column studies. 2013:Article 69. <https://doi.org/10.1155/2013/873694> %J J. Nanomaterials
2. López-Muñoz MJ, Arencibia A, Segura Y, Raez JM (2017) Removal of As(III) from aqueous solutions through simultaneous photocatalytic oxidation and adsorption by TiO₂ and zero-valent iron. *Catal Today* 280:149–154. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.05.043>
3. Andjelkovic I, Stankovic D, Nestic J, et al (2014) Fe Doped TiO₂ Prepared by Microwave-Assisted Hydrothermal Process for Removal of As(III) and As(V) from Water. *Ind Eng Chem Res* 53:10841–10848. <https://doi.org/10.1021/ie500849r>
4. Levy IK, Mizrahi M, Ruano G, et al (2012) TiO₂-Photocatalytic Reduction of Pentavalent and Trivalent Arsenic: Production of Elemental Arsenic and Arsine. *Environ Sci Technol* 46:2299–2308. <https://doi.org/10.1021/es202638c>
5. Garza-Arévalo JI, García-Montes I, Reyes MH, et al (2016) Fe doped TiO₂ photocatalyst for the removal of As(III) under visible radiation and its potential application on the treatment of As-contaminated groundwater. *Mater Res Bull* 73:145–152. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.08.034>
6. Su H, Lv X, Zhang Z, et al (2017) Arsenic removal from water by photocatalytic functional Fe₂O₃-TiO₂ porous ceramic. *Journal of Porous Materials* 24:1227–1235. <https://doi.org/10.1007/s10934-017-0362-9>

7. Litter MI (2017) Last advances on TiO₂-photocatalytic removal of chromium, uranium and arsenic. *Curr Opin Green Sustain Chem* 6:150–158. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2017.04.002>
8. Schoonen MAA, Xu Y, Strongin DR (1998) An introduction to geocatalysis. *J Geochem Explor* 62:201–215. [https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S0375-6742\(97\)00069-1](https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S0375-6742(97)00069-1)
9. Xu Y, Schoonen MAA (2000) The absolute energy positions of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals. *American Mineralogist* 85:543–556
10. Carp O, Huisman CL, Reller A (2004) Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry* 32:33–177. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2004.08.001>
11. Cañas-Martínez DM, Gauthier GH, Pedraza-Avella JA (2019) Photo-oxidative and photo-reductive capabilities of ilmenite-rich black sand concentrates using methyl orange as a probe molecule. *Photochemical & Photobiological Sciences* 18:912–919. <https://doi.org/10.1039/C8PP00315G>
12. Acosta-Santamaría P, Ibatá-Soto A, López-Vásquez L (2016) Evaluation of the Discoloration of Methyl Orange Using Black Sand as Semiconductor through Photocatalytic Oxidation and Reduction. *International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering* 10:1335–1339
13. Wangab Y, Ma X, Li H, et al (2016) Recent Advances in Visible-Light Driven Photocatalysis. *Advanced Catalytic Materials - Photocatalysis and Other Current Trends*. <https://doi.org/10.5772/61864>

14. Kim J, Choi W (2011) TiO₂ modified with both phosphate and platinum and its photocatalytic activities. *Appl Catal B* 106:39–45. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.05.002>
15. Zaleska A (2008) Doped-TiO₂: A Review
16. Tsang CHA, Li K, Zeng Y, et al (2019) Titanium oxide based photocatalytic materials development and their role of in the air pollutants degradation: Overview and forecast. *Environ Int* 125:200–228
17. Ozawa K, Emori M, Yamamoto S, et al (2014) Electron-hole recombination time at TiO₂ single-crystal surfaces: Influence of surface band bending. *Journal of Physical Chemistry Letters* 5:1953–1957. <https://doi.org/10.1021/jz500770c>
18. Aronne A, Fantauzzi M, Imparato C, et al (2017) Electronic properties of TiO₂-based materials characterized by high Ti³⁺ self-doping and low recombination rate of electron-hole pairs. *RSC Adv* 7:2373–2381. <https://doi.org/10.1039/c6ra27111a>
19. Deng Y, Zhao R (2015) Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment. <https://doi.org/10.1007/s40726-015-0015-z>
20. Andreozzi R, Caprio V, Insola A, Marotta R (1999) Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catal Today* 53:51–59. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00102-9](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00102-9)
21. Glaze WH, Kang JW, Chapin DH (1987) The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Ozone Sci Eng* 9:335–352. <https://doi.org/10.1080/01919518708552148>

22. Legrini O, Oliveros E, Braun AM (1993) Photochemical Processes for Water Treatment. *Chem Rev* 93:671–698. <https://doi.org/10.1021/CR00018A003>
23. Zhang K, Deng J, Liu Y, et al (2016) Photocatalytic Removal of Organics over BiVO₄-Based Photocatalysts. In: *Semiconductor Photocatalysis - Materials, Mechanisms and Applications*. InTech
24. Pawar M, Sengođdular ST, Gouma P (2018) A brief overview of TiO₂ photocatalyst for organic dye remediation: Case study of reaction mechanisms involved in Ce-TiO₂ photocatalysts system. *J Nanomater* 2018
25. Talebi R, Khademolhoseini S, Abedini A (2016) Synthesis and characterization of the iron titanate nanoparticles via a green method and its photocatalyst application. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 27:2944–2949. <https://doi.org/10.1007/s10854-015-4114-9>
26. Reddy JK, Lalitha K, Reddy PVL, et al (2014) Fe/TiO₂: A visible light active photocatalyst for the continuous production of hydrogen from water splitting under solar irradiation. *Catal Letters* 144:340–346. <https://doi.org/10.1007/s10562-013-1112-5>
27. Ghorbanpour M, Feizi A (2019) Iron-doped TiO₂ catalysts with photocatalytic activity. *J Water Environ Nanotechnol* 4:60–66. <https://doi.org/10.22090/jwent.2019.01.006>
28. Llano B, Marín M, Restrepo G, Ríos A (2007) Synthesis, characterization and photocatalytic activity of titania-silica mixed oxides. *Scientia et Technica Año XIII* 36:
29. Yuan PH, Fan CM, Ding GY, et al (2012) Preparation and photocatalytic properties of ilmenite NiTiO₃ powders for degradation of humic acid in water. *International Journal of*

- Minerals, Metallurgy and Materials 19:372–376. <https://doi.org/10.1007/s12613-012-0566-6>
30. Koe WS, Lee JW, Chong WC, et al (2020) An overview of photocatalytic degradation: photocatalysts, mechanisms, and development of photocatalytic membrane. *Environmental Science and Pollution Research* 27:2522–2565
 31. Zhang J, Tian B, Wang L, et al (2018) Mechanism of Photocatalysis. pp 1–15
 32. Siiocklev W, Read AWT (1952) A soluble problem in energy bands. Statistics of the Recombinations of Holes and Electrons. *Physical Review* 87:835–842
 33. Honsberg C, Bowden S (2015) Types of Recombination. In: PV Education, n.d. Web.
 34. Dharma HNC, Jaafar J, Widiastuti N, et al (2022) A Review of Titanium Dioxide (TiO₂)-Based Photocatalyst for Oilfield-Produced Water Treatment. *Membranes (Basel)* 12:345. <https://doi.org/10.3390/membranes12030345>
 35. Dong H, Zeng G, Tang L, et al (2015) An overview on limitations of TiO₂-based particles for photocatalytic degradation of organic pollutants and the corresponding countermeasures. *Water Res* 79:128–146
 36. Wang CY, Bahnemann DW, Dohrmann JK (2000) A novel preparation of iron-doped TiO₂ nanoparticles with enhanced photocatalytic activity. *Chemical Communications* 1539–1540. <https://doi.org/10.1039/b002988m>
 37. Ochoa Rodríguez PA, Pecchi GA, Casuscelli SG, et al (2019) A simple synthesis way to obtain iron-doped TiO₂ nanoparticles as photocatalytic surfaces. *Chem Phys Lett* 732:. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2019.136643>

38. Chen YH (2011) Synthesis, characterization and dye adsorption of ilmenite nanoparticles. *J Non Cryst Solids* 357:136–139. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.09.070>
39. Thambiliyagodage C, Wijesekera R, Bakker MG (2021) Leaching of ilmenite to produce titanium based materials: a review. *Discov Mater* 1:. <https://doi.org/10.1007/s43939-021-00020-0>
40. Chen YH (2011) Synthesis, characterization and dye adsorption of ilmenite nanoparticles. *J Non Cryst Solids* 357:136–139. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.09.070>
41. Gao B, Kim YJ, Chakraborty AK, Lee WI (2008) Efficient decomposition of organic compounds with FeTiO₃/TiO₂ heterojunction under visible light irradiation. *Appl Catal B* 83:202–207. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.02.017>
42. Zarazúa-Morín ME, Torres-Martínez LM, Moctezuma E, et al (2016) Synthesis, characterization, and catalytic activity of FeTiO₃/TiO₂ for photodegradation of organic pollutants with visible light. *Research on Chemical Intermediates* 42:1029–1043. <https://doi.org/10.1007/s11164-015-2071-9>
43. Gu D, Qin Y, Wen Y, et al (2017) Photochemical and magnetic activities of FeTiO₃ nanoparticles by electro-spinning synthesis. *J Taiwan Inst Chem Eng* 78:431–437. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.04.003>
44. Kim YJ, Gao B, Han SY, et al (2009) Heterojunction of FeTiO₃ nanodisc and TiO₂ nanoparticle for a novel visible light photocatalyst. *The Journal of Physical Chemistry C* 113:19179–19184. <https://doi.org/10.1021/jp908874k>

45. Zhang X, Li T, Gong Z, et al (2015) Shape controlled FeTiO₃ nanostructures: Crystal facet and photocatalytic property. *J Alloys Compd* 653:619–623. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.09.029>
46. Ru J, Hua Y, Xu C, et al (2014) Microwave-assisted preparation of submicron-sized FeTiO₃ powders. *Ceram Int* 40:6799–6805. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.11.142>
47. Siva P, Prabu P, Selvam M, et al (2017) Electrocatalytic conversion of carbon dioxide to urea on nano-FeTiO₃ surface. *Ionics (Kiel)* 23:1871–1878. <https://doi.org/10.1007/s11581-017-1985-1>
48. Dai Z, Zhu P, Yamamoto S, et al (1999) Pulsed laser deposition of ilmenite FeTiO₃ epitaxial thin film onto sapphire substrate. *Thin Solid Films* 339:114–116. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(98\)01161-4](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(98)01161-4)
49. Wu X, Qin S, Dubrovinsky L (2010) Structural characterization of the FeTiO₃-MnTiO₃ solid solution. *J Solid State Chem* 183:2483–2489. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2010.08.020>
50. Xiao W, Lu XG, Zou XL, et al (2013) Phase transitions, micro-morphology and its oxidation mechanism in oxidation of ilmenite (FeTiO₃) powder. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 23:2439–2445. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(13\)62752-1](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(13)62752-1)
51. Guan X-F, Zheng J, Zhao M-L, et al (2013) Synthesis of FeTiO₃ nanosheets with {0001} facets exposed: enhanced electrochemical performance and catalytic activity. *RSC Adv* 3:13635. <https://doi.org/10.1039/c3ra22125c>

52. García-Muñoz P, Pliego G, Zazo JA, et al (2016) Ilmenite (FeTiO₃) as low cost catalyst for advanced oxidation processes. *J Environ Chem Eng* 4:542–548. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.11.037>
53. Habibi MH, Habibi AH (2014) Photocatalytic degradation of Brilliant Red M5B using four different nanocomposites (ZnFe₂O₄, porous ZnFe₂O₄, ZnFe₂O₄-TiO₂, FeTiO₃) coated on glass. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 20:2964–2968. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.10.066>
54. Wise H, Sancier KM (1991) Photocatalyzed oxidation of crude oil residue by beach sand. *Catal Letters* 11:277–284. <https://doi.org/10.1007/BF00764318>
55. Lee R bin, Lee KM, Lai CW, et al (2018) The relationship between iron and Ilmenite for photocatalyst degradation. *Advanced Powder Technology* 29:1779–1786. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2018.04.013>
56. Tao T, Glushenkov AM, Liu H, et al (2011) Ilmenite FeTiO₃ Nanoflowers and Their Pseudocapacitance. *The Journal of Physical Chemistry C* 17297–17302
57. Cañas-Martínez DM, Kumar P, Vazquez-Samperio J, et al (2023) Production of renewable fuels by the photocatalytic reduction of CO₂ using magnesium doped natural ilmenite. *J Environ Chem Eng* 11:. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2023.111179>
58. Cañas-Martínez DM, Cipagauta-Díaz S, Manrique M, et al (2021) Photocatalytic hydrogen production using FeTiO₃ concentrates modified by high energy ball milling and the presence of Mg precursors. *Top Catal* 64:2–16. [https://doi.org/10.1007/S11244-020-01396-](https://doi.org/10.1007/S11244-020-01396-8)

59. García-Manzano TI, Henao-Martínez JA, Cañas-Martínez DM, Pedraza-Avella JA (2021) Structural analysis of ilmenite concentrates treated by acid-assisted high-energy ball milling. *Acta Crystallogr A Found Adv* 77:C1144–C1144. <https://doi.org/10.1107/S0108767321085639>
60. Vargas-Palencia W, Vergel-Gordillo D, Martínez DMC, et al (2023) Microstructure And Electrochemical Behaviour Of Mg Or Sr Doped Ilmenite (FeTiO₃) For Artificial Photosynthesis. *Proceedings of the 7th International Conference of Recent Trends in Environmental Science and Engineering (RTESE 2023)*. <https://doi.org/10.11159/RTESE23.107>
61. Cañas-Martínez DM, Cipagauta-Díaz S, Manrique M, et al (2020) Photocatalytic hydrogen production using FeTiO₃ concentrates modified by high energy ball milling and the presence of Mg precursors. *Top Catal* 64:2–16. <https://doi.org/10.1007/S11244-020-01396-8>
62. Guo Y, Hu C (2007) Heterogeneous photocatalysis by solid polyoxometalates. *J Mol Catal A Chem* 262:136–148. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.08.039>
63. Baronetti G, Briand L, Sedran U, Thomas H Heteropolyacid-based catalysis. Dawson acid for MTBE synthesis in gas phase
64. M. Heravi M, Faghihi Z (2014) Applications of heteropoly acids in multi-component reactions. *Journal of the Iranian Chemical Society* 11:209–224. <https://doi.org/10.1007/s13738-013-0291-8>

65. Akid R, Darwent JR (1985) Heteropolytungstates as Catalysts for the Photochemical Reduction of Oxygen and Water
66. Yoon M, Chang JA, Kim Y, et al (2001) Heteropoly acid-incorporated TiO₂ colloids as novel photocatalytic systems resembling the photosynthetic reaction center. *Journal of Physical Chemistry B* 105:2539–2545. <https://doi.org/10.1021/jp003736r>
67. Ai L, Zhang D, Wang Q, et al (2020) Preparation of Ti-heteropolyacid/TiO₂ and its rapid photocatalytic degradation of X-3B. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 31:3166–3171. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-02864-3>
68. Hu S, Lu J, Jing C (2012) A novel colorimetric method for field arsenic speciation analysis. *Journal of Environmental Sciences* 24:1341–1346. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(11\)60922-4](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(11)60922-4)
69. Litter MI, Morgada ME, Bundschuh J (2010) Possible treatments for arsenic removal in Latin American waters for human consumption. *Environmental Pollution* 158:1105–1118. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2010.01.028>
70. O'Day PA (2016) Chemistry and Mineralogy of Arsenic. *Elements* 2:77–83. <https://doi.org/10.2113/gselements.2.2.77>
71. Bundschuh J, Armienta MA, Morales-Simfors N, et al (2020) Arsenic in Latin America: New findings on source, mobilization and mobility in human environments in 20 countries based on decadal research 2010-2020. *Crit Rev Environ Sci Technol* 1–139

72. Morgada ME, Levy IK, Salomone V, et al (2009) Arsenic (V) removal with nanoparticulate zerovalent iron: Effect of UV light and humic acids. *Catal Today* 143:261–268. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.09.038>
73. Alonso Contreras DL (2014) Determinación de arsénico total y biodisponible en la zona sur-occidental del distrito minero de oro california-vetas en el Departamento de Santander, Colombia. Universidad Nacional de Colombia
74. EITI I para la T de las IE (2020) Boletín 2020 Camino a la transparencia. Ministerio De Minas y Energía, Gobierno de Colombia
75. DANE D nacional de E (2021) Análisis económico y social de la minería en Colombia: retos y oportunidades. Gobierno de Colombia
76. ANM AN de M (2021) ‘ANM Activa la Región’ llega a Santander para brindar soluciones, generar oportunidades y fortalecer el potencial minero. In: Gobierno de Colombia
77. ACM asociación C de M (2021) Reactivación económica mundial impulsó demanda de minerales colombianos en un 10% durante el 2021
78. Alianza por la Minería Responsable (ARM) (2016) Aspectos ambientales de la pequeña minería. Envigado, Colombia
79. Buchet JP, Lauwerys R, Roels H (1981) Comparison of the urinary excretion of arsenic metabolites after a single oral dose of sodium arsenite, monomethylarsonate, or dimethylarsinate in man. *Int Arch Occup Environ Health* 48:71–79. <https://doi.org/10.1007/BF00405933>

80. Rossman TG (2003) Mechanism of arsenic carcinogenesis: an integrated approach. *Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis* 533:37–65. <https://doi.org/10.1016/J.MRFMMM.2003.07.009>
81. Fowler BA (2023) Arsenical kidney toxicity. *Handbook of Arsenic Toxicology* 395–408. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-89847-8.00026-2>
82. Asociación Colombiana de Minería (ACM) (2024) Minería en cifras 2024. Bogotá D.C., Colombia
83. Alonso DL, Castillo E (2014) Arsenic availability in a contaminated area of Vetas-California gold mining district - Santander, Colombia. In: *One Century of the Discovery of Arsenicosis in Latin America (1914-2014): As 2014 - Proceedings of the 5th International Congress on Arsenic in the Environment*. CRC Press/Balkema, pp 242–244
84. Cañas-Martínez DM, Gauthier GH, Pedraza-Avella JA (2019) Photo-oxidative and photo-reductive capabilities of ilmenite-rich black sand concentrates using methyl orange as a probe molecule. *Photochemical and Photobiological Sciences* 18:912–919. <https://doi.org/10.1039/c8pp00315g>
85. Lee H, Choi W (2002) Photocatalytic oxidation of arsenite in TiO₂ suspension: Kinetics and mechanisms. *Environ Sci Technol* 36:3872–3878. <https://doi.org/10.1021/es0158197>
86. Ryu J, Choi W (2004) Effects of TiO₂ surface modifications on photocatalytic oxidation of arsenite: The role of superoxides. *Environ Sci Technol* 38:2928–2933. <https://doi.org/10.1021/es034725p>

87. Pena ME, Korfiatis GP, Patel M, et al (2005) Adsorption of As(V) and As(III) by nanocrystalline titanium dioxide. *Water Res* 39:2327–2337. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.04.006>
88. Dutta PK, Pehkonen SO, Sharma VK, Ray AK (2005) Photocatalytic oxidation of arsenic (III): Evidence of hydroxyl radicals. *Environ Sci Technol* 39:1827–1834. <https://doi.org/10.1021/es0489238>
89. Ryu J, Choi W (2006) Photocatalytic oxidation of arsenite on TiO₂: Understanding the controversial oxidation mechanism involving superoxides and the effect of alternative electron acceptors. *Environ Sci Technol* 40:7034–7039. <https://doi.org/10.1021/es0612403>
90. Fostier AH, Pereira M do SS, Rath S, Guimarães JR (2008) Arsenic removal from water employing heterogeneous photocatalysis with TiO₂ immobilized in PET bottles. *Chemosphere* 72:319–324. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.01.067>
91. Choi W, Yeo J, Ryu J, et al (2010) Photocatalytic oxidation mechanism of As(III) on TiO₂: Unique role of As(III) as a charge recombinant species. *Environ Sci Technol* 44:9099–9104. <https://doi.org/10.1021/es102507u>
92. Yu L, Peng X, Ni F, et al (2013) Arsenite removal from aqueous solutions by γ -Fe₂O₃-TiO₂ magnetic nanoparticles through simultaneous photocatalytic oxidation and adsorption. *J Hazard Mater* 246–247:10–17. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.12.007>
93. Moon GH, Kim S, Kim J, Kim J (2015) Photocatalytic oxidation mechanism of arsenite on tungsten trioxide under visible light. *J Photochem Photobiol A Chem* 311:35–40. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2015.06.006>

94. Deng M, Wu X, Zhu A, et al (2019) Well-dispersed TiO₂ nanoparticles anchored on Fe₃O₄ magnetic nanosheets for efficient arsenic removal. *J Environ Manage* 237:63–74. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.02.037>
95. Xiao M, Li R, Yin J, et al (2022) Enhanced photocatalytic oxidation of As(III) by TiO₂ modified with Fe₃O₄ through Ti–O–Fe interface bonds. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* 651:.. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.129678>
96. Fujishima A, Zhang X, Tryk DA (2008) TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. *Surf Sci Rep* 63:515–582. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2008.10.001>
97. Ochiai T, Fujishima A (2012) Photoelectrochemical properties of TiO₂ photocatalyst and its applications for environmental purification. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 13:247–262. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2012.07.001>
98. Moctezuma E, Zermeño B, Zarazua E, et al (2011) Photocatalytic degradation of phenol with Fe-titania catalysts. In: *Topics in Catalysis*. pp 496–503
99. Herrmann J-M (1999) Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catal Today* 53:115–129. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00107-8](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00107-8)
100. Nakata K, Fujishima A (2012) TiO₂ photocatalysis: Design and applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 13:169–189. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2012.06.001>

101. Cañas D (2018) Modificación con Mg de concentrado de FeTiO₃ para aplicaciones fotocatalíticas. Universidad Industrial de Santander, UIS
102. Liferovich RP, Mitchell RH (2006) Mn, Mg, and Zn ilmenite group titanates: A reconnaissance rietveld study. *Crystallography Reports* 51:383–390. <https://doi.org/10.1134/S1063774506030047>
103. Samal S (2018) *Thermal Plasma Processing of Ilmenite*. Springer International Publishing, Warsaw
104. Torres-Luna JA, Sanabria NR, Carriazo JG (2016) Powders of iron(III)-doped titanium dioxide obtained by direct way from a natural ilmenite. *Powder Technol* 302:254–260. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2016.08.056>
105. Marci G, García-López E, Palmisano L, et al (2009) Preparation, characterization and photocatalytic activity of TiO₂ impregnated with the heteropolyacid H₃PW₁₂O₄₀: Photo-assisted degradation of 2-propanol in gas-solid regime. *Appl Catal B* 90:497–506. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.03.034>
106. Wei S, Wu J, Chen P, et al (2022) Integration of Phosphotungstic Acid into Zeolitic Imidazole Framework-67 for Efficient Methylene Blue Adsorption. *ACS Omega* 7:9900–9908. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c00377>
107. Heravi MM, Bamoharram FF, Rajabzadeh G, et al (2006) Preyssler heteropolyacid [NaP₅W₃₀O₁₁₀]₁₄₋, as a new, green and recyclable catalyst for the synthesis of [1,2,4]triazino[4,3-b][1,2,4,5]tetrazines. *J Mol Catal A Chem* 259:213–217. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.06.037>

108. Gultom EOJ, Lesbani A (2017) Synthesis and characterization of metal oxides supported keggin type polyoxometalate $\text{Rb}_2\text{K}_2[\gamma\text{-H}_2\text{SiV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]\cdot n\text{H}_2\text{O}$. *Science and Technology Indonesia* 2:50–55. <https://doi.org/10.26554/sti.2017.2.2.50-55>
109. Poźniczek J, Micek-Ilnicka A, Lubańska A, Bielański A (2005) Catalytic synthesis of ethyl-tert-butyl ether on Dawson type heteropolyacid. *Appl Catal A Gen* 286:52–60. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.02.035>
110. López X, Carbó JJ, Bo C, Poblet JM (2012) Structure, properties and reactivity of polyoxometalates: A theoretical perspective. *Chem Soc Rev* 41:7537–7571. <https://doi.org/10.1039/c2cs35168d>
111. Wu D, Huo P, Lu Z, et al (2012) Preparation of heteropolyacid/TiO₂/fly-ash-cenosphere photocatalyst for the degradation of ciprofloxacin from aqueous solutions. *Appl Surf Sci* 258:7008–7015. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.03.154>
112. Sun Z, Zhang Y, Li N, et al (2015) Enhanced photoconductivity of a polyoxometalate-TiO₂ composite for gas sensing applications. *J Mater Chem C Mater* 3:6153–6157. <https://doi.org/10.1039/c5tc00904a>
113. Rivera-Reyna N, Hinojosa-Reyes L, Luis Guzmán-Mar J, et al (2012) Photocatalytical removal of inorganic and organic arsenic species from aqueous solution using zinc oxide semiconductor. <https://doi.org/10.1039/c2pp25231g>
114. Rojas S, Molano JC, Cramer T (2020) Petrography, microthermometry, and isotopy of the gold veins from vetas, santander (Colombia). *Earth Sciences Research Journal* 24:5–18. <https://doi.org/10.15446/esrj.v24n1.63443>

115. Chryssoulis SL, McMullen J (2016) Mineralogical Investigation of Gold Ores. In: Gold Ore Processing. Elsevier, pp 57–93
116. Flora SJS (2015) Arsenic: Chemistry, Occurrence, and Exposure. In: Handbook of Arsenic Toxicology. Elsevier Inc., pp 1–49
117. Blowes DW, Ptacek CJ, Jambor JL, et al (2013) The Geochemistry of Acid Mine Drainage. In: Treatise on Geochemistry: Second Edition. Elsevier Inc., pp 131–190
118. Habashi F (2001) Arsenic, Antimony, and Bismuth Production. Encyclopedia of Materials: Science and Technology 332–336. <https://doi.org/10.1016/B0-08-043152-6/00069-3>
119. Kovalev KR, Kalinin Y, Naumov EA, et al (2011) Gold-bearing arsenopyrite in eastern Kazakhstan gold-sulfide deposits. *Russian Geology and Geophysics* 52:178–192. <https://doi.org/10.1016/j.rgg.2010.12.014>
120. Guan X, Du J, Meng X, et al (2012) Application of titanium dioxide in arsenic removal from water: A review. *J Hazard Mater* 215–216:1–16. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.02.069>
121. Litter MI (2015) Mechanisms of removal of heavy metals and arsenic from water by TiO₂-heterogeneous photocatalysis. *Pure and Applied Chemistry* 87:557–567. <https://doi.org/doi:10.1515/pac-2014-0710>
122. Mohamed CHIBAN (2012) Application of low-cost adsorbents for arsenic removal: A review. *Journal of Environmental Chemistry and Ecotoxicology* 4:. <https://doi.org/10.5897/jece11.013>

123. Marcela D, Martínez C (2018) Modificación con Mg de concentrados de FeTiO₃ para aplicaciones fotocatalíticas. Trabajo de grado de maestría, Universidad Industrial de Santander
124. Andrés N, González FA (2017) Concentración de arenas negras provenientes de barbacoas (Nariño) y evaluación de su procesamiento por molienda de alta energía para la obtención de ilmenita de tamaño. Trabajo de grado, Universidad Industrial de Santander
125. Pizzio LR, Cáceres C V, Blanco MN (1998) Acid catalysts prepared by impregnation of tungstophosphoric acid solutions on different supports. *Appl Catal A Gen* 283–294
126. Zhu Z, Tain R, Rhodes C (2003) A study of the decomposition behaviour of 12-tungstophosphate heteropolyacid in solution. *Can J Chem* 81:1044–1050. <https://doi.org/10.1139/v03-129>
127. Ladera RM, Ojeda M, Fierro JLG, Rojas S (2015) TiO₂-supported heteropoly acid catalysts for dehydration of methanol to dimethyl ether: Relevance of dispersion and support interaction. *Catal Sci Technol* 5:484–491. <https://doi.org/10.1039/c4cy00998c>
128. Marcì G, García-López E, Vaiano V, et al (2017) Keggin heteropolyacids supported on TiO₂ used in gas-solid (photo)catalytic propene hydration and in liquid-solid photocatalytic glycerol dehydration. *Catal Today* 281:60–70. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.04.037>
129. Fărcașiu D, Li JQ (1995) Acidity Measurements on a Heteropolyacid Hydrate in Acetic Acid Solution: A Case of Three Hydrons Ionizing Independently, Rather Than Consecutively. *J Catal* 152:198–203. <https://doi.org/10.1006/JCAT.1995.1073>
130. Kozhevnikov I V, Matveev KI (1982) Heteropolyacids in Catalysis

131. Janik MJ, Davis RJ, Neurock M (2005) The relationship between adsorption and solid acidity of heteropolyacids. *Catal Today* 105:134–143. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.04.014>
132. Ahmad E, Kishore Pant K, Ali Haider M (2022) Synthesis and application of TiO₂-supported phosphotungstic acid for ethyl levulinate production. *Mater Sci Energy Technol* 5:189–196. <https://doi.org/10.1016/j.mset.2022.02.001>
133. Meng P, Heng H, Sun Y, et al (2018) Positive effects of phosphotungstic acid on the in-situ solid-state polymerization and visible light photocatalytic activity of polyimide-based photocatalyst. *Appl Catal B* 226:487–498. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.01.004>
134. Matkovic SR, Briand LE, Bañares MÁ (2011) Investigation of the thermal stability of phosphotungstic Wells-Dawson heteropoly-acid through in situ Raman spectroscopy. *Mater Res Bull* 46:1946–1948. <https://doi.org/10.1016/J.MATERRESBULL.2011.07.015>
135. Li J, Wu L, Wang N, et al (2021) Promotion of TiO₂ Nanotube-Confined Pt Nanoparticles via Surface Modification with Fe₂O₃ for Ethylene Oxidation at Low Temperature. *ACS Omega* 6:11529–11536. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c00665>
136. Méndez-Medrano MG, Kowalska E, Lehoux A, et al (2016) Surface Modification of TiO₂ with Ag Nanoparticles and CuO Nanoclusters for Application in Photocatalysis. *Journal of Physical Chemistry C* 120:5143–5154. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b10703>
137. Zielińska-Jurek A, Zaleska A (2014) Ag/Pt-modified TiO₂ nanoparticles for toluene photooxidation in the gas phase. *Catal Today* 230:104–111. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.11.044>

138. Ramadhani DAK, Sholeha N, Khusna NN atul, et al (2024) Ag-doped TiO₂ as photoanode for high performance dye sensitized solar cells. *Mater Sci Energy Technol* 7:274–281. <https://doi.org/10.1016/j.mset.2024.02.002>
139. Hai Z, El Kolli N, Uribe DB, et al (2013) Modification of TiO₂ by bimetallic Au-Cu nanoparticles for wastewater treatment. *J Mater Chem A Mater* 1:10829–10835. <https://doi.org/10.1039/c3ta11684k>
140. Dumitrescu AM, Lisa G, Iordan AR, et al (2015) Ni ferrite highly organized as humidity sensors. *Mater Chem Phys* 156:170–179. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.02.044>
141. George L, Shakeela K, Rao GR, Jaiswal M (2018) Probing the electric double-layer capacitance in a Keggin-type polyoxometalate ionic liquid gated graphene transistor. *Physical Chemistry Chemical Physics* 20:18474–18483. <https://doi.org/10.1039/c8cp02307g>
142. Jastrzbski W, Sitarz M, Rokita M, Bułat K (2011) Infrared spectroscopy of different phosphates structures. In: *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. pp 722–727
143. Bochet CG, Draper T, Bocquet B, et al (2009) 182Tungsten Mössbauer spectroscopy of heteropolytungstates. *Dalton Transactions* 5127–5131. <https://doi.org/10.1039/b904101j>
144. Díaz-Reyes J, Balderas-López JA (2008) Obtaining of films of tungsten trioxide (WO₃) by resistive heating of a tungsten filament. *Superficies y vacío* 21:12–17

145. Najafi-Ashtiani H, Bahari A, Gholipour S, Hoseinzadeh S (2018) Structural, optical and electrical properties of WO₃-Ag nanocomposites for the electro-optical devices. *Appl Phys A Mater Sci Process* 124:. <https://doi.org/10.1007/s00339-017-1412-5>
146. Henderson J (1995) The analysis of ancient glasses part I: Materials, properties, and early European glass. *JOM* 47:62–64. <https://doi.org/10.1007/BF03221315>
147. National Institute of Standards and Technology (2000) NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, NIST Standard Reference Database Number 20. 20899
148. Li K, Guo Y, Ma F, et al (2010) Design of ordered mesoporous H₃PW₁₂O₄₀-titania materials and their photocatalytic activity to dye methyl orange degradation. *Catal Commun* 11:839–843. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2010.03.004>
149. Niksirat M, Sadeghi R, Esmaili J (2019) Removal of Mn from aqueous solutions, by activated carbon obtained from tire residuals. *SN Appl Sci* 1:. <https://doi.org/10.1007/s42452-019-0797-5>
150. Morgada ME, Levy IK, Salomone V, et al (2009) Arsenic (V) removal with nanoparticulate zerovalent iron: Effect of UV light and humic acids. *Catal Today* 143:261–268. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.09.038>
151. Ramírez Ortega D, Guerrero Araque DC, Acevedo Peña P, Zanella-Specia R (2024) Producción fotocatalítica de hidrógeno empleando semiconductores modificados con nanopartículas metálicas. *Mundo Nano Revista Interdisciplinaria en Nanociencias y Nanotecnología* 17:e69825–e69825. <https://doi.org/10.22201/CEIICH.24485691E.2024.33.69825>

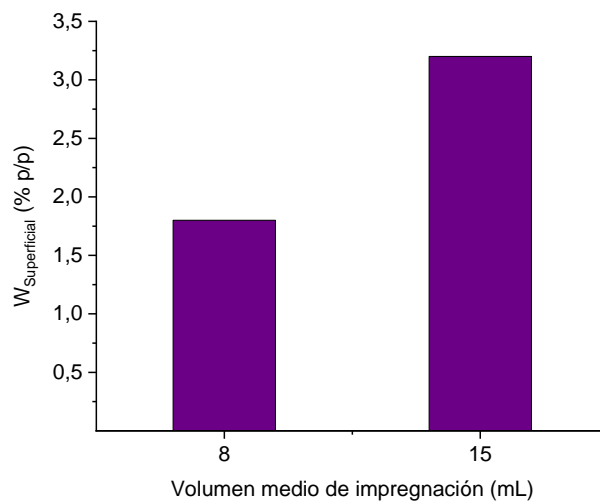
152. Sahoo TR, Prelot B (2020) Adsorption processes for the removal of contaminants from wastewater: The perspective role of nanomaterials and nanotechnology. In: *Nanomaterials for the Detection and Removal of Wastewater Pollutants*. Elsevier, pp 161–222
153. Hiskia A, Mylonas A, Papaconstantinou E (2001) Comparison of the photoredox properties of polyoxometallates and semiconducting particles. *Chem Soc Rev* 30:62–69. <https://doi.org/10.1039/a905675k>
154. Bahloul R, Sayouri S, Limame K, et al (2017) Temperature effect on the structural and the optical properties of sol gel CdTiO₃ nanopowders. *Journal of Ceramic Processing Research* 18:1–7
155. Ramírez-Ortega D, Meléndez AM, Acevedo-Peña P, et al (2014) Semiconducting properties of ZnO/TiO₂ composites by electrochemical measurements and their relationship with photocatalytic activity. *Electrochim Acta* 140:541–549. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.06.060>
156. Stillman DE, Pettinelli E, Lauro SE, et al (2022) Partially-Saturated Brines Within Basal Ice or Sediments Can Explain the Bright Basal Reflections in the South Polar Layered Deposits. *J Geophys Res Planets* 127:. <https://doi.org/10.1029/2022JE007398>
157. Yu X, Moldovan S, Ordonsky V V., Khodakov AY (2019) Design of core-shell titania-heteropolyacid-metal nanocomposites for photocatalytic reduction of CO₂ to CO at ambient temperature. *Nanoscale Adv* 1:4321–4330. <https://doi.org/10.1039/c9na00398c>

158. Sun Z, Zhang Y, Li N, et al (2015) Enhanced photoconductivity of a polyoxometalate-TiO₂ composite for gas sensing applications. *J Mater Chem C Mater* 3:6153–6157. <https://doi.org/10.1039/c5tc00904a>
159. Luyen Doan TL, Nguyen DC, Kang K, et al (2024) Advanced Mott-Schottky heterojunction of semi-conductive MoS₂ nanoparticles/metallic CoS₂ nanotubes as an efficient multifunctional catalyst for urea-water electrolysis. *Appl Catal B* 342:.. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2023.123295>
160. Yadav P, Alotaibi MH, Arora N, et al (2018) Influence of the Nature of A Cation on Dynamics of Charge Transfer Processes in Perovskite Solar Cells. *Adv Funct Mater* 28:.. <https://doi.org/10.1002/adfm.201706073>
161. Chu X, Shan G, Chang C, et al (2016) Effective degradation of tetracycline by mesoporous Bi₂WO₆ under visible light irradiation. *Front Environ Sci Eng* 10:211–218. <https://doi.org/10.1007/s11783-014-0753-y>
162. Navarrete-Magaña M, Estrella-González A, May-Ix L, et al (2021) Improved photocatalytic oxidation of arsenic (III) with WO₃/TiO₂ nanomaterials synthesized by the sol-gel method. *J Environ Manage* 282:.. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111602>
163. Hoffmann MR, Martin ST, Choi W, Bahnemann DW (1995) Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis
164. Bondi A, Dack R (1985) Photophysics of Chromium(III) Cyanoammines. *Solvent Medium Effects*

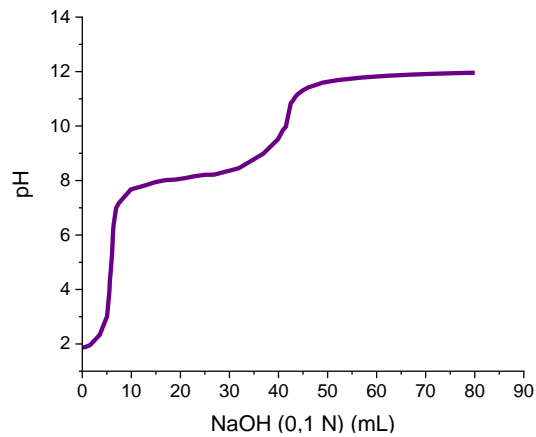
Apéndices

Apéndice A Pruebas preliminares para la determinación del volumen y tiempo de impregnación

Porcentaje de PTA impregnado sobre la superficie de la ilmenita dependiendo del volumen de impregnación utilizado.



Variación del pH dependiendo del volumen de NaOH adicionado. Medio: PTA_{Nominal} 30 % p/p (0,6 g), , RV etanol:agua 1:1, volumen 15mL.



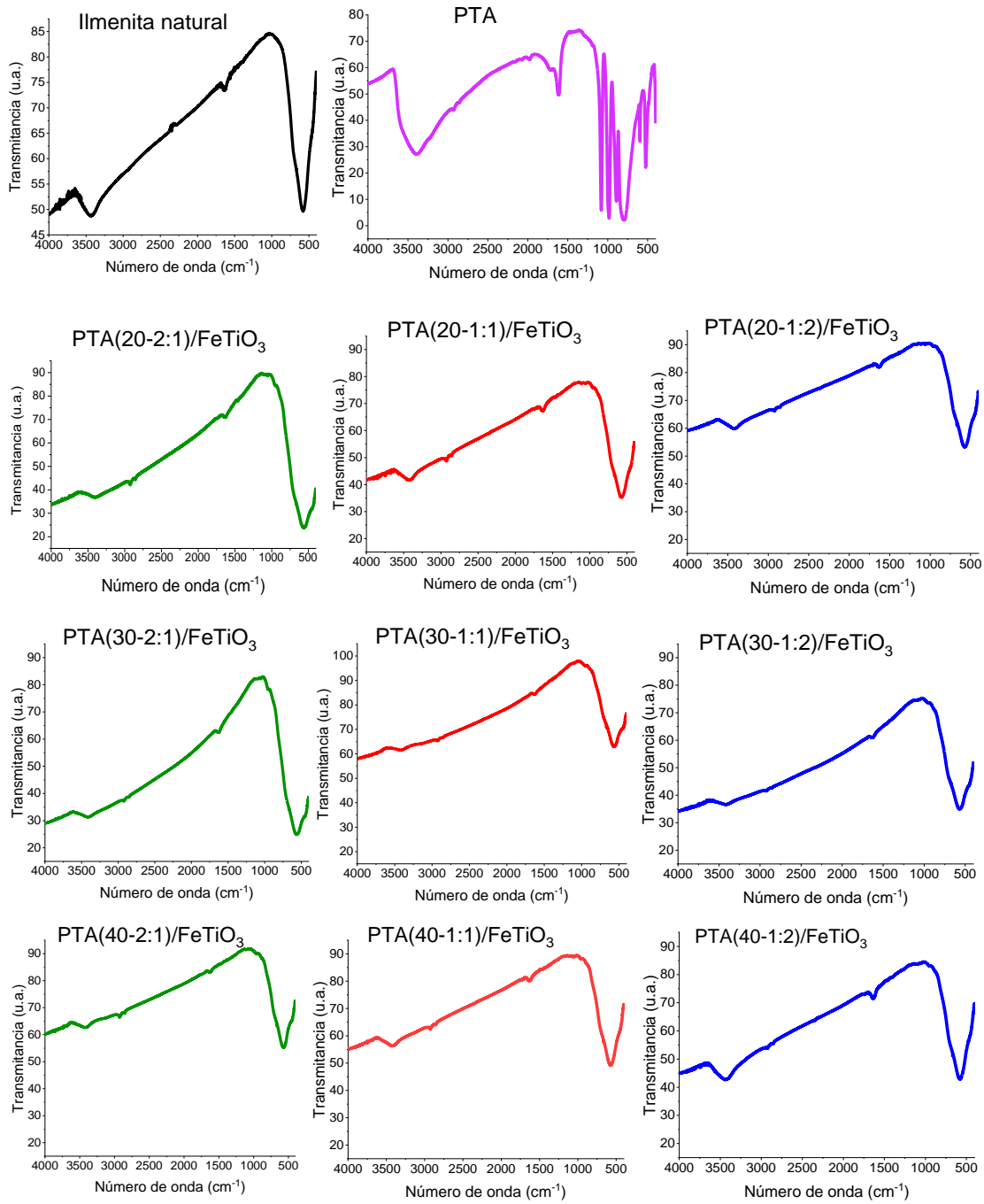
[Volver](#)

Apéndice B Determinación de la relación molar W/P

Material	Relación molar W/P	Anión PTA	Relación molar W/P
PTA(20-2:1)/FeTiO ₃	9,9	[PW ₁₂ O ₄₀] ³⁻	12
PTA(20-1:1)/FeTiO ₃	11,9	[P ₂ W ₂₁ O ₇₁] ⁶⁻	10,5
PTA(20-1:2)/FeTiO ₃	13,7	[P ₂ W ₁₉ O ₆₇] ¹⁰⁻	9,5
PTA(30-2:1)/FeTiO ₃	7,3	[P ₂ W ₁₈ O ₆₂] ⁶⁻	9
PTA(30-1:1)/FeTiO ₃	14,7	[PW ₁₁ O ₃₉] ⁷⁻	11
PTA(30-1:2)/FeTiO ₃	14,5	[PW ₉ O ₃₄] ⁹⁻	9
PTA(40-2:1)/FeTiO ₃	9,5		
PTA(40-1:1)/FeTiO ₃	8,9		
PTA(40-1:2)/FeTiO ₃	8,8		
Promedio	11,0		

[Volver](#)

Apéndice C Espectros FTIR



Apéndice D Pruebas de potencial zeta

Potencial zeta de todos los materiales medido a un pH de 1,83 (técnica de electroforesis).

Material	Conductividad específica (uS/cm)	Potencial Zeta promedio (V)	Desviación estándar	Voltaje (V)
PTA(20-2:1)/FeTiO ₃	5,36	-37,5	4,5	50
PTA(20-1:1)/FeTiO ₃	5,24	-37,3	9,8	50
PTA(20-1:2)/FeTiO ₃	5,18	-24,4	0,7	50
PTA(30-2:1)/FeTiO ₃	5,33	-23,9	16,0	50
PTA(30-1:1)/FeTiO ₃	5,16	-23,1	2,3	50
PTA(30-1:2)/FeTiO ₃	5,21	-29,0	1,4	50
PTA(40-2:1)/FeTiO ₃	5,27	-25,8	2,2	50
PTA(40-1:1)/FeTiO ₃	5,4	-15,5	2,5	50
PTA(40-1:2)/FeTiO ₃	8	-27,5	1,9	50

[Volver](#)

*Apéndice E Método colorimétrico para la medición de As(V) y As(III)***1. Preparación de la solución A (250 mL)**

En un balón de 250 mL se añadió Agua tipo I y se adicionaron 1,6 mL de ácido sulfúrico. Posteriormente, se vertió tartrato de antimonil potásico (concentración 0,13 g/L) y molibdato de amonio (concentración 5,8 g/L), reactivos que fueron previamente disueltos en agua tipo I. Se aforó hasta completar el volumen y la solución se almacenó en oscuridad.

2. Determinación directa de As (V)

Se tomaron 10 mL de la solución acuosa de arsénico a la cual se le determinaría la concentración de As(V):

Sobre la solución de arsénico se adicionaron 171 μ L de una solución de ácido ascórbico (10 % p/v: 1g/10mL). Posteriormente, se añadieron 342 μ L de la solución A preparada previamente. La mezcla se dejó reaccionar durante 70 min repartidos de la siguiente manera: 30 min en baño termostático a 37 °C y 40 min a temperatura ambiente. Una vez terminado el tiempo de reacción, se midió la absorbancia de la mezcla a una longitud de onda de 846 nm, utilizando un espectrofotómetro UV-Vis.

3. Determinación indirecta de As(II)

Se tomaron otros 10 mL de la misma solución de arsénico a la que se le midió la concentración de As(V):

Sobre la solución de arsénico se adicionaron 171 μ L de una solución de KMnO_4 (concentración 3 mM) y se permitió la reacción durante 5 minutos. El KMnO_4 , adicionado en exceso cumplió función de oxidar todo el As(III) presente a As(V). A continuación, se siguieron los pasos descritos

en el inciso 2. El valor de la absorbancia medida estará relacionada con la cantidad de As total presente en el medio.

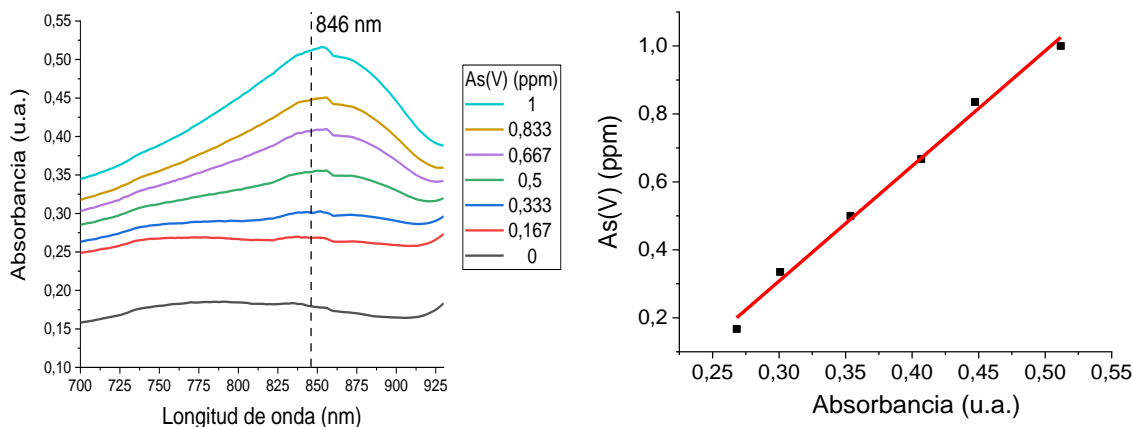
Una vez calculado el arsénico total y el As(V) de la solución, el As(III) será la resta entre las dos medidas.

4. Curva de calibración

La curva de calibración se realizó con 6 puntos, preparando las soluciones con concentraciones conocidas de As a partir de NaAsO_3 . Finalmente, los datos obtenidos fueron linealizados para determinar la relación entre la absorbancia calculada por espectroscopía UV-Vis y la concentración de As(V) del medio. El factor R^2 se estableció en 0,993.

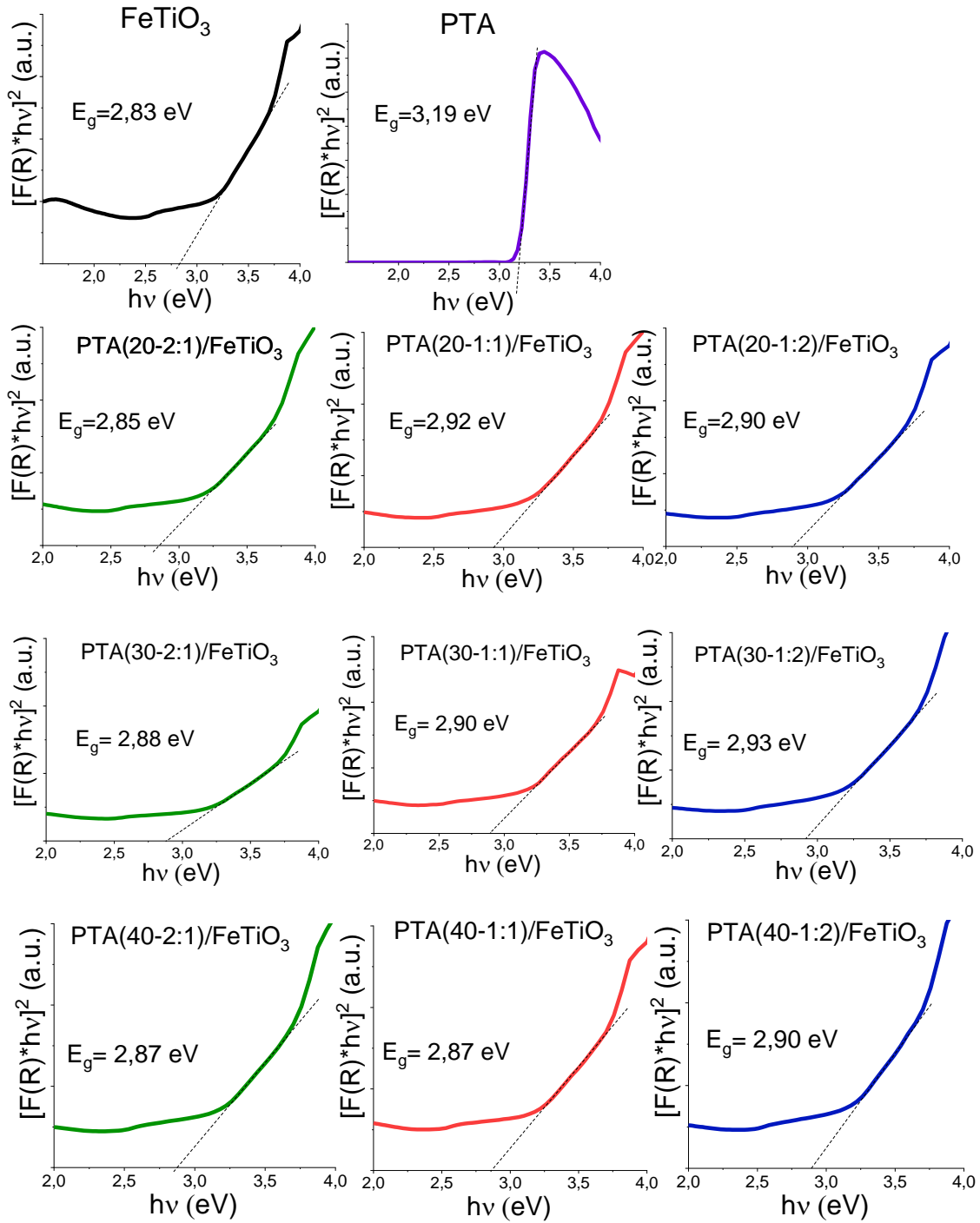
$$\text{As(V) (ppm)} = 3,6865 \cdot \text{Absorbancia(u. a.)} - 0,7179$$

Resultados curva de calibración y linealización de la curva.

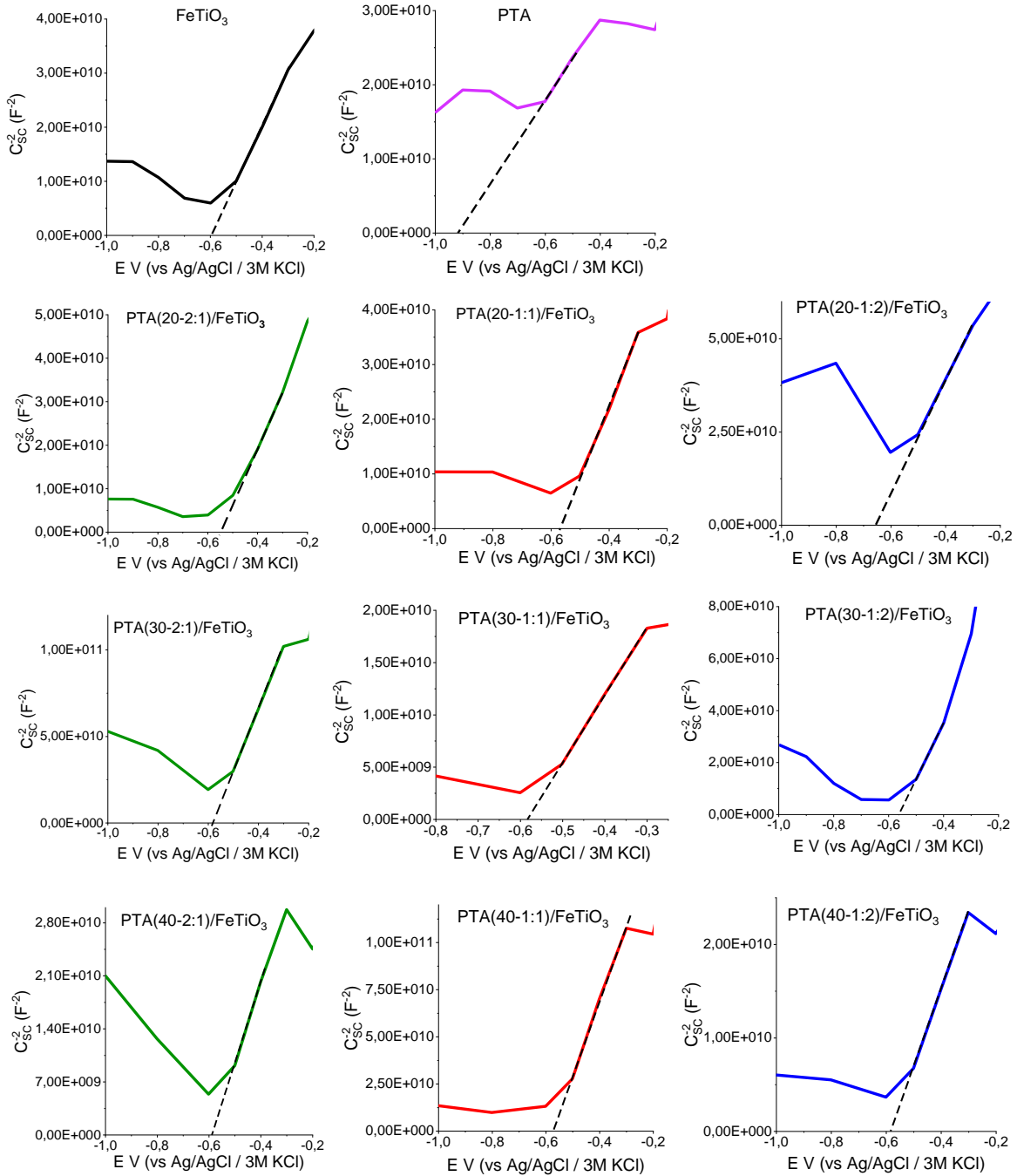


[Volver](#)

Apéndice F Gráficos de Tauc y determinación del ancho de energía prohibida

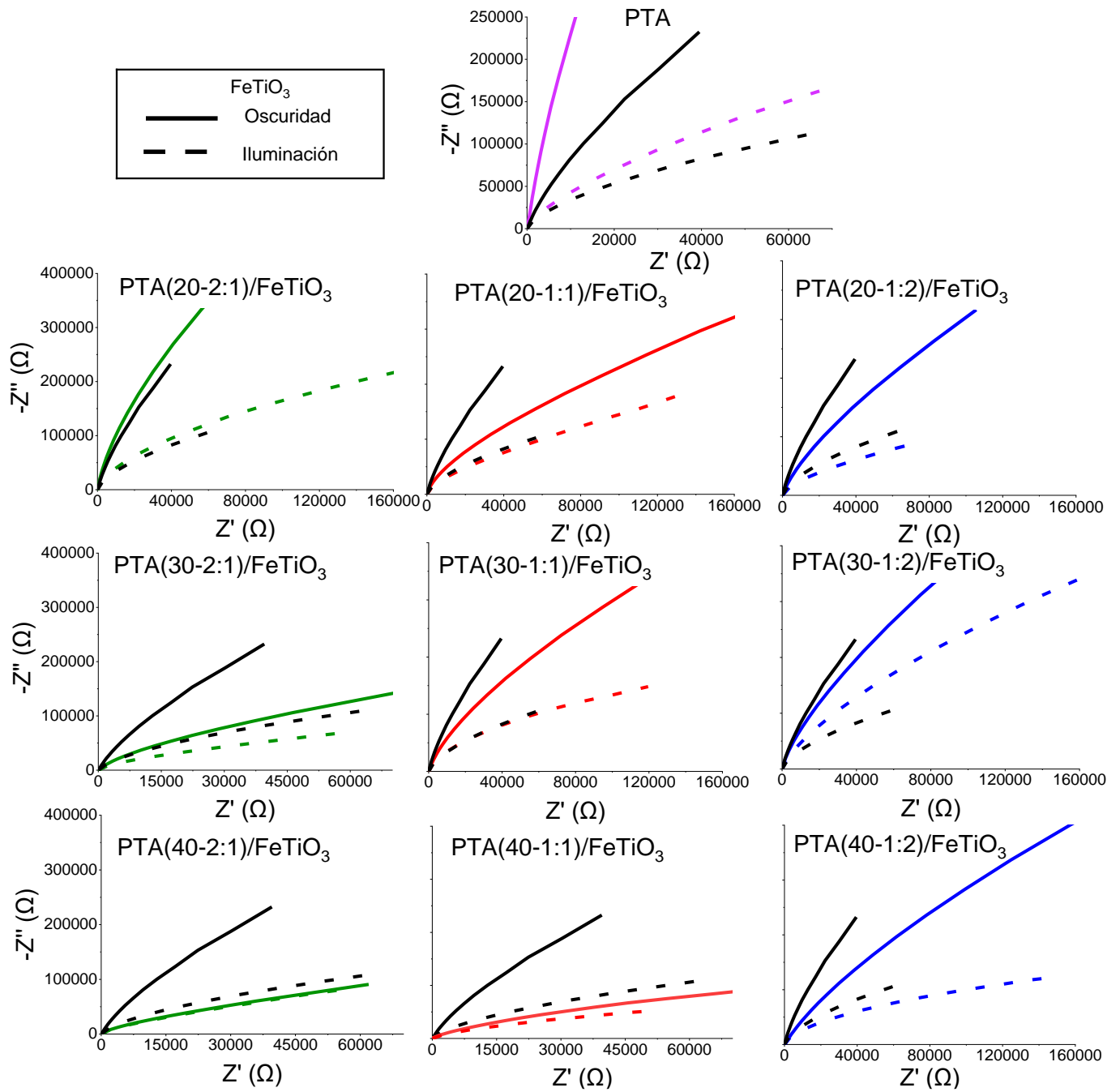


Apéndice G Gráficas Mott-Schottky



[Volver](#)

Apéndice H Resultados espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)



[Volver](#)