

EFECTO DEL TRATAMIENTO ALCALINO DE ILMENITA NATURAL SOBRE SUS  
CARACTERÍSTICAS SUPERFICIALES, COMPORTAMIENTO FOTOELECTROQUÍMICO  
Y AFINIDAD POR EL CO<sub>2</sub> PARA SU CONVERSIÓN FOTOCATALÍTICA

Jennifer Ximena Vera Peña

Ingeniera Química

Trabajo de Grado para Optar al Título de Magíster en Ingeniería Química

Director

Julio Andrés Pedraza Avella

Doctor en Química

Codirectora

Diana Marcela Cañas Martínez

Doctora en Ingeniería Química

Asesor Internacional

Juvencio Vazquez Samperio

Doctor en Tecnología Avanzada

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Físicoquímicas

Escuela de Ingeniería Química

Maestría en Ingeniería Química

Bucaramanga, 2025

### **Dedicatoria**

*A Dios, por la bendición de haberme concedido este anhelo del corazón. Su palabra fue luz en mi camino cuando más lo necesitaba.*

*A mi familia, especialmente a mi mamá Cecilia y mi hermana Kleisdyth, por su amor y presencia incondicional, por ser el motivo de mi vivir. A mi hermano Osmer, porque su legado me enseñó la valía que existe en un corazón noble y sencillo.*

*A mis tíos maternos, por demostrarme siempre con su cariño y acciones sobre el significado de la hermandad y el valor del apoyo familiar.*

*A las mujeres que en la dificultad me dieron su amistad y me tendieron su mano amorosa, a todas ellas mi más profundo agradecimiento: a mi madrina Teresa Amado, Ana Leonor Martínez, Ana Toloza y Rosario Gamboa.*

### **Agradecimientos**

Expreso mi agradecimiento a MinCiencias – Colombia por el apoyo económico recibido por medio del proyecto 82268 con contrato ICETEX 2022-0646, así como, a la Vicerrectoría de Investigación y Extensión – VIE de la Universidad Industrial de Santander (UIS) por el apoyo financiero otorgado a través del proyecto 3729 para el desarrollo del proyecto de investigación. A la Universidad Industrial de Santander, por el apoyo económico otorgado a través del crédito condonable de Maestría asignado con resoluciones No. 0593 y 1276 de 2023. Principalmente, expreso mi gratitud al Grupo de Investigaciones en Minerales, Biohidrometalurgia y Ambiente (GIMBA – UIS) por la vinculación y permitirme realizar el presente trabajo de investigación en sus instalaciones, por las pruebas de espectroscopía de absorción atómica y en general, a todo el equipo de trabajo por su apoyo constante. Al Doctor Julio Pedraza y la Doctora Diana Marcela Cañas Martínez por la amistad, las oportunidades brindadas y su fundamental apoyo, así como, su invaluable acompañamiento y asesoramiento para el desarrollo del trabajo de investigación.

Especial gratitud al Laboratorio Nacional de Conversión y Almacenamiento de Energía (LNCAE) del Instituto Politécnico Nacional (IPN), CICATA-Legaria en Ciudad de México; por la estancia de investigación realizada en el semestre 2024-I (Folio 0433/2024), para realizar la caracterización fisicoquímica y la evaluación fotoelectroquímica los materiales. Al Doctor Juvencio Vazquez Samperio por todas las enseñanzas, confianza, amistad y valiosa mentoría durante la pasantía para el buen desarrollo del trabajo de investigación. Al Centro de investigaciones en catálisis (CICAT) – UIS por las pruebas de fisorción de CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>, los análisis de la fase líquida proveniente de las pruebas fotocatalíticas por cromatografía de gases acoplada a

espectrometría de masas. A todos los compañeros de laboratorio y de estudio tanto de la UIS como del Laboratorio LNCAE, por los momentos compartidos en este camino de aprendizaje en común.

## Tabla de Contenido

	<b>Pág.</b>
Introducción .....	17
1. Marco teórico y estado del arte .....	21
1.1 Fotocatálisis heterogénea para la reducción de CO <sub>2</sub> .....	21
1.2 Generalidades sobre la ilmenita y el tratamiento alcalino .....	27
2. Hipótesis .....	33
3. Objetivos.....	33
3.1 Objetivo General.....	33
3.2 Objetivos Específicos.....	33
4. Metodología y resultados.....	34
4.1 Modificación de ilmenita natural por tratamiento alcalino.....	34
4.1.1 Obtención y pretratamiento de la ilmenita natural a partir de concentrado de arenas negras .....	34
4.1.2 Tratamiento alcalino de ilmenita natural .....	35
4.2 Caracterización del carácter ácido/base e influencia sobre la carga superficial de la ilmenita natural tras el tratamiento alcalino.....	36
4.2.1 Determinación del punto de carga cero (Point of zero charge, PZC) .....	36
4.2.2 Distribuciones de afinidad protónica (Proton Affinity Distributions, PAD) .....	42
4.2.3 Conclusiones parciales.....	49
4.3 Caracterización fisicoquímica de la ilmenita natural y tras el tratamiento alcalino .....	50
4.3.1 Espectroscopía de Absorción Atómica (Atomic Absorption Spectroscopy, AAS).....	51

4.3.2 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (Fourier-transform infrared Spectroscopy, FTIR).....	54
4.3.3 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS).....	61
4.3.4 Difracción de rayos X (X-ray diffraction, XRD).....	71
4.3.5 Microscopía electrónica de barrido (Scanning electron microscopy, SEM) .....	73
4.3.6 Conclusiones parciales.....	75
4.4. Caracterización fotofísica y fotoelectroquímica de la ilmenita natural y tras el tratamiento alcalino.....	76
4.4.1 Espectroscopía de Reflectancia Difusa UV-Vis (Ultraviolet–Visible Diffuse Reflectance Spectroscopy, UV-VIS DRS) .....	76
4.4.2 Caracterización y evaluación del comportamiento fotoelectroquímico.....	82
4.4.2.1 Gráficas de Mott-Schottky (MS) .....	83
4.4.2.2 Potencial de circuito abierto (E <sub>OCP</sub> ) .....	90
4.4.2.3 Voltamperometría lineal de barrido (LSV).....	92
4.4.2.4 Cronoamperometría (CA).....	96
4.4.2.5 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).....	97
4.4.2.6 Conclusiones parciales.....	102
4.5 Efecto del tratamiento alcalino de ilmenita natural sobre la afinidad hacia el CO <sub>2</sub> .....	103
4.5.1 Propiedades texturales mediante isothermas de adsorción/desorción de nitrógeno .....	103
4.5.2 Fisisorción de CO <sub>2</sub> (CO <sub>2</sub> Physisorption).....	108
4.5.3 Evaluación fotocatalítica en la reducción de CO <sub>2</sub> en agua .....	112
4.5.4 Conclusiones parciales.....	126
5. Conclusiones.....	127

6. Recomendaciones .....	129
Referencias Bibliográficas .....	130
Apéndices.....	161

**Lista de Tablas**

	<b>Pág.</b>
Tabla 1. <i>Productos posibles derivados de la reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub> en medio acuoso a pH=7 y su potencial redox (E°).</i> .....	26
Tabla 2. <i>Punto de carga cero (PZC) para FeTiO<sub>3</sub> y tratada con hidróxidos o carbonatos.</i> .....	41
Tabla 3. <i>Clasificación de sitios M-OH superficiales según escala de pH para la alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).</i> .....	44
Tabla 4. <i>Radio iónico de Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Ti<sup>4+</sup> y Fe<sup>3+</sup>.</i> .....	53
Tabla 5. <i>Relaciones de áreas de las componentes en el espectro de alta resolución O 1s.</i> .....	71
Tabla 6. <i>Propiedades texturales de la ilmenita natural y tratada con KOH, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.</i> .....	107
Tabla 7. <i>Área superficial de FeTiO<sub>3</sub> y tratada con hidróxidos estimada a partir de las isothermas de adsorción de CO<sub>2</sub>.</i> .....	109
Tabla 8. <i>Relaciones m/z para las especies identificadas en de cromatogramas (GC/MS) de fotólisis y FeTiO<sub>3</sub> (Procedimiento II).</i> .....	116

## Lista de Figuras

	<b>Pág.</b>
Figura 1. <i>Esquema sobre las etapas de la reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub></i> .....	22
Figura 2. <i>Número de publicaciones por año para el término "Photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction" OR "Photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub>" en Scopus</i> .....	23
Figura 3. <i>Posibles configuraciones que adquiere el CO<sub>2</sub> tras su adsorción sobre un fotocatalizador</i> .....	24
Figura 4. <i>Estructura cristalina de ilmenita</i> .....	27
Figura 5. <i>Esquema sobre el efecto del tratamiento alcalino sobre la naturaleza de FeTiO<sub>3</sub> natural</i> .....	32
Figura 6. <i>Estimación punto isoeléctrico de la ilmenita inmersa en agua</i> .....	38
Figura 7. <i>Determinación de punto de carga cero de FeTiO<sub>3</sub> y tratada con hidróxidos</i> .....	40
Figura 8. <i>Determinación de punto de carga cero de FeTiO<sub>3</sub> y tratada con carbonatos</i> .....	40
Figura 9. <i>Comparación del punto de carga cero de la ilmenita tratada con hidróxidos o carbonatos respecto al contenido nominal</i> .....	42
Figura 10. <i>Curvas de distribuciones de afinidad protónica de FeTiO<sub>3</sub> y tratada con hidróxidos al 5,0 % p/p</i> .....	45
Figura 11. <i>Esquema del grupo OH Tipo IA y IIA</i> .....	46
Figura 12. <i>Curvas de distribuciones de afinidad protónica y esquema sobre sitio de transición ácido/base</i> .....	47
Figura 13. <i>Curvas de distribuciones de afinidad protónica para FeTiO<sub>3</sub> tratada con carbonatos al 5,0 % p/p</i> .....	48

Figura 14. <i>Curvas de distribuciones de afinidad protónica para FeTiO<sub>3</sub> y tratada con KOH. ...</i>	49
Figura 15. <i>Relación porcentual de moles de sodio o potasio presente en FeTiO<sub>3</sub> posterior al tratamiento alcalino. ....</i>	53
Figura 16. <i>Espectro FTIR de FeTiO<sub>3</sub> y tratada con NaOH. ....</i>	55
Figura 17. <i>Espectro FTIR de FeTiO<sub>3</sub> y tratada con KOH. ....</i>	56
Figura 18. <i>Esquema de grupo hidroxilo (OH) que posee coordinación múltiple. ....</i>	57
Figura 19. <i>Espectro FTIR de FeTiO<sub>3</sub> y modificada con Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. ....</i>	59
Figura 20. <i>Espectro FTIR de FeTiO<sub>3</sub> y modificada con K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. ....</i>	60
Figura 21. <i>Espectro general XPS de FeTiO<sub>3</sub> y tratada con NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> al 3,0 % p/p. ....</i>	62
Figura 22. <i>Espectros generales XPS de FeTiO<sub>3</sub> y tratada con KOH, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> al 3,0 % p/p. ....</i>	63
Figura 23. <i>Espectros XPS de alta resolución del Na 1s para materiales tratados al 3,0 % p/p con hidróxido y carbonato de sodio. ....</i>	64
Figura 24. <i>Espectros XPS de alta resolución del K 2p para materiales tratados al 3,0 % p/p con hidróxido y carbonato de potasio. ....</i>	65
Figura 25. <i>Espectros XPS de alta resolución del Fe 2p para materiales tratados al 3,0 % p/p con hidróxidos. ....</i>	66
Figura 26. <i>Espectros XPS de alta resolución del Fe 2p para materiales tratados al 3,0 % p/p con carbonatos. ....</i>	66
Figura 27. <i>Espectros XPS de alta resolución del Ti 2p para materiales tratados al 3,0 % p/p con hidróxidos. ....</i>	68
Figura 28. <i>Espectros XPS de alta resolución del Ti 2p para materiales tratados al 3,0 % p/p con carbonatos. ....</i>	68

Figura 29. Espectros XPS de alta resolución del O 1s para materiales tratados al 3,0 % p/p con hidróxidos. ....	69
Figura 30. Espectros XPS de alta resolución del O 1s para materiales tratados al 3,0 % p/p con carbonatos. ....	70
Figura 31. Patrón de difracción de rayos X de FeTiO <sub>3</sub> y tratada con NaOH. ....	72
Figura 32. Patrones de difracción de rayos X de FeTiO <sub>3</sub> y tratada con Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> . ....	73
Figura 33. Resultado SEM-EDS de FeTiO <sub>3</sub> - NaOH 1,0 % p/p. ....	74
Figura 34. Resultado SEM-EDS de FeTiO <sub>3</sub> - KOH 1,0 % p/p. ....	74
Figura 35. Espectros de absorbancia de FeTiO <sub>3</sub> y tratada con hidróxidos o carbonatos. ....	78
Figura 36. Determinación de ancho de banda prohibida por diagramas Tauc de FeTiO <sub>3</sub> y tratada con NaOH. ....	80
Figura 37. Determinación de ancho de banda prohibida por diagramas Tauc de FeTiO <sub>3</sub> y tratada con KOH. ....	81
Figura 38. Esquema sobre preparación de tinta sobre el electrodo de trabajo. ....	82
Figura 39. Curvas de Csc-2 vs E para FeTiO <sub>3</sub> y tratada con hidróxidos. ....	85
Figura 40. Curvas de Csc <sup>-2</sup> vs E para FeTiO <sub>3</sub> y tratada con carbonatos. ....	86
Figura 41. Gráficas de Mott-Schottky de FeTiO <sub>3</sub> y tratada con hidróxidos. ....	87
Figura 42. Diagrama de bandas de FeTiO <sub>3</sub> y tratada con hidróxidos. ....	88
Figura 43. Diagrama de bandas de FeTiO <sub>3</sub> y tratada con carbonatos. ....	89
Figura 44. Pruebas de potencial de circuito abierto para FeTiO <sub>3</sub> y tratada con hidróxidos. ....	91
Figura 45. Pruebas de potencial de circuito abierto para FeTiO <sub>3</sub> y tratada con carbonatos. ....	92
Figura 46. Voltamperometría lineal de barrido (LSV) de FeTiO <sub>3</sub> y tratada con hidróxidos bajo iluminación intermitente. ....	93

Figura 47. Voltamperometría lineal de barrido (LSV) de FeTiO <sub>3</sub> y tratada con carbonatos bajo iluminación intermitente. ....	93
Figura 48. Fotocorriente alcanzada por FeTiO <sub>3</sub> y tratada con NaOH, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> al 3,0 % p/p, tras periodos de irradiación intermitente. ....	97
Figura 49. Diagrama de Nyquist de FeTiO <sub>3</sub> y modificada con NaOH bajo oscuridad (o) e iluminación (l). ....	98
Figura 50. Diagramas de Bode (log  Z  vs. log f) de FeTiO <sub>3</sub> y tratada con NaOH bajo oscuridad e iluminación. ....	101
Figura 51. Isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno de la ilmenita natural y tratada con KOH. ....	105
Figura 52. Isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno de la ilmenita natural y tratada con K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> . ....	106
Figura 53. Isotermas de fisisorción de dióxido de carbono (CO <sub>2</sub> ) de FeTiO <sub>3</sub> y tratada con hidróxidos. ....	109
Figura 54. Isotermas de fisisorción de dióxido de carbono (CO <sub>2</sub> ) de FeTiO <sub>3</sub> y tratada con carbonatos. ....	110
Figura 55. Cromatograma (GC/MS) de la fotólisis y FeTiO <sub>3</sub> burbujeadas con N <sub>2</sub> . ....	113
Figura 56. Relación m/z general de la fotólisis mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas. ....	114
Figura 57. Relación m/z general de FeTiO <sub>3</sub> (Procedimiento II) mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas. ....	114
Figura 58. Cromatograma (GC/MS) y relación m/z de la fotólisis para t = 8,4 minutos. ....	120

Figura 59. <i>Cromatograma (GC/MS) y relación m/z de FeTiO<sub>3</sub> (fotocatálisis) para t = 8,4 minutos.</i> .....	121
Figura 60. <i>Cromatograma (GC/MS) y relación m/z de FeTiO<sub>3</sub> - NaOH 1,0 % p/p (fotocatálisis) para t = 8,4 minutos.</i> .....	122
Figura 61. <i>Cromatograma (GC/MS) y relación m/z de FeTiO<sub>3</sub> - NaOH 3,0 % p/p (fotocatálisis) para t = 8,4 minutos.</i> .....	123
Figura 62. <i>Cromatograma (GC/MS) y relación m/z de FeTiO<sub>3</sub> - Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 3,0 % p/p (fotocatálisis) para t = 8,4 minutos.</i> .....	124
Figura 63. <i>Cromatograma (GC/MS) y relación m/z de FeTiO<sub>3</sub> - Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 5,0 % p/p (fotocatálisis) para t = 8,4 minutos.</i> .....	125

**Lista de Apéndices****pág.**

Apéndice A. Información sobre descomposición y señales para los espectros XPS de alta resolución.....	161
Apéndice B. Diagramas Tauc de la ilmenita tratada con carbonatos .....	165
Apéndice C. Gráficas de Mott-Schottky (MS) de FeTiO <sub>3</sub> y tratada con hidróxidos o carbonatos .....	167
Apéndice D. Fotocorriente alcanzada en la ilmenita natural y tras el tratamiento alcalino.....	169
Apéndice E. Diagramas de Nyquist de FeTiO <sub>3</sub> tratada con hidróxidos o carbonatos .....	171
Apéndice F. Diagramas de Bode de FeTiO <sub>3</sub> tratada con hidróxidos o carbonatos.....	173
Apéndice G. Cromatograma (GC/MS) y relación m/z de FeTiO <sub>3</sub> - NaOH 1,0 % p/p (fotocatálisis) para t = 10,9 y 12,7 minutos. ....	176

## Resumen

**Título:** Efecto del tratamiento alcalino de ilmenita natural sobre sus características superficiales, comportamiento fotoelectroquímico y afinidad por el CO<sub>2</sub> para su conversión fotocatalítica\*\*\*

**Autor:** Jennifer Ximena Vera Peña

**Palabras Clave:** Ilmenita natural, FeTiO<sub>3</sub>, tratamiento alcalino, método de impregnación húmeda, fotoreducción de CO<sub>2</sub>.

**Descripción:** En el presente trabajo se modificó ilmenita natural proveniente de un depósito colombiano de arenas negras mediante impregnación en soluciones acuosas de hidróxidos (NaOH, KOH) o carbonatos (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) a diferentes concentraciones (1,0; 3,0; 5,0 % p/p). Las mediciones de potencial Z y distribuciones de afinidad protónica permitieron identificar la modificación de los grupos hidroxilo superficiales tras el tratamiento alcalino. Los resultados en mención fueron confirmados mediante espectroscopia FTIR que, a su vez, evidenciaron la presencia de aniones carbonato y bicarbonato en los materiales obtenidos usando soluciones de carbonatos. Se evidenció mediante espectros XPS de alta resolución Na 1s, K 2p y O 1s los enlaces Na-O y K-O. Las isotermas de fisisorción de CO<sub>2</sub> mostraron la mejora en la capacidad de adsorción de dióxido de carbono tras el tratamiento alcalino, en relación con, el aumento en la disponibilidad sitios ácidos de Lewis (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>), el grado de hidroxilación y iones carbonato/bicarbonato en superficie. Las pruebas fotocatalíticas se llevaron a cabo en agua ultrapura, donde, se evidenció la formación de compuestos C<sub>2</sub> y C<sub>3</sub>, como: el ácido fórmico, butanol y ácido acético; en la fase líquida de la reacción mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas. En dichos materiales, se identificó el desplazamiento en la posición de las bandas puede inferir la presencia de niveles energéticos adicionales que impedirían la recombinación del par e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> y favorecer la formación de productos derivados del carbono.

---

\* Trabajo de Grado de Maestría

\*\* Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Julio Andrés Pedraza Avella. Doctor en Química. Codirectora: Diana Marcela Cañas Martínez. Doctora en Ingeniería Química. Asesor Internacional: Juvencio Vazquez Samperio. Doctor en Tecnología Avanzada.

### Abstract

**Title:** Effect of alkaline treatment of natural ilmenite on its surface characteristics, photoelectrochemical behavior and affinity for CO<sub>2</sub> for its photocatalytic conversion\*\*\*

**Author(s):** Jennifer Ximena Vera Peña \*

**Key Words:** Natural ilmenite, FeTiO<sub>3</sub>, Alkali treatment, wet impregnation method, CO<sub>2</sub> photo-reduction.

**Description:** In this work, natural ilmenite obtained from a Colombian black sand deposit was modified by impregnation with hydroxides (NaOH, KOH) or carbonates (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) in aqueous solution, using different concentrations (1.0, 3.0, 5.0 wt.%). Zeta potential measurements and proton affinity distributions allowed to identify the modification on the surface hydroxyl groups induced by the alkali treatment. These results were confirmed by FTIR spectroscopy, which also evidenced the presence of carbonate and bicarbonate ions in the materials obtained using carbonate solutions. Na-O and K-O binding in modified materials were confirmed by Na 1s, K 2p and O 1s XPS HR spectra. CO<sub>2</sub> physisorption isotherms showed the improvement on CO<sub>2</sub> adsorption capability after alkali treatment given by the increasing on Lewis acid sites availability (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>), hydroxylation grade and/or carbonate and bicarbonates ions added on the surface. Photocatalytic tests were carried out in ultrapure water, where the formation of C<sub>2</sub> and C<sub>3</sub> compounds like formic acid, butanol and acetic acid in the liquid phase of the reaction was evidenced by GC/MS. In those materials, it was also evidenced a band gap displacement could infer the presence of additional energy levels that could avoid electron-hole recombination and favour the formation of carbon products.

---

\* Master Degree Work

Faculty of Physicochemical Engineering. School of Chemical Engineering. Supervisor: Dr. Julio Andrés Pedraza Avella. Co-director: Dr. Diana Marcela Cañas Martínez. International advisor: Dr. Juvencio Vazquez Samperio.

## Introducción

El dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) ha sido uno de los gases de efecto invernadero de gran interés durante el último siglo (Kočí et al., 2010; Mao et al., 2013) y su presencia en la atmósfera es cada vez mayor como consecuencia de las emisiones de carácter antropogénico (Karamian & Sharifnia, 2016; Mao et al., 2013; Shehzad et al., 2018). Lo anterior, se asocia al aumento en la demanda de energía, la dependencia por fuentes de energía no renovables como los combustibles fósiles y por actividades como la deforestación (Y. Zhang et al., 2020). De acuerdo con el reporte anual “Global Energy Review 2025” realizado por *The International Energy Agency – IEA* (Agencia Internacional de Energía), las emisiones globales de dióxido de carbono derivadas del sector energético aumentaron un 0,8% en el 2024 alcanzando el máximo histórico equivalente a 37,8 Gt, donde la principal fuente de emisiones en dicho año correspondió al consumo de gas natural en China, Estados Unidos, Oriente medio e India (International Energy Agency, 2025). Particularmente en Colombia, según los datos de la Unión Europea, la cantidad de CO<sub>2</sub> emitido desde 1990 al 2023 alcanzó un acumulado de 223,97 Mton CO<sub>2,eq</sub> (EDGAR - The Emissions Database for Global Atmospheric Research, 2024).

El CO<sub>2</sub> se caracteriza por ser molécula ácida, lineal y estable ( $\Delta G^\circ = -400$  kJ/mol) (Ganesh, 2014; Thompson et al., 2020), al presentar el máximo estado de oxidación del carbono (C<sup>4+</sup>) (Tu et al., 2014). Está formada por enlaces tipo C=O con energía de enlace de 750 kJ/mol, significativamente mayor comparada con las energías de los enlaces tipo C-C (336 kJ/mol) y C-H (430 kJ/mol) (Xie et al., 2016). Además, existe una limitación en cuanto a su activación, dado que el ancho de banda prohibida del CO<sub>2</sub> es igual a 13,7 eV (Compton et al., 2008; Jean et al., 1993; Karamian & Sharifnia, 2016) y presenta momento dipolar neto igual a cero, lo que disminuye la

posibilidad de transferencia de electrones (Thompson et al., 2020). Lo anteriormente expuesto implica la necesidad de emplear presión y temperatura altas (al menos 500 K y 10 bar (Albero et al., 2020) para llevar a cabo su transformación por vía termocatalítica al ser un proceso altamente endotérmico ( $\Delta H = 800 \text{ kJ/mol}$ ) (Kovačič et al., 2020; Thompson et al., 2020; Xie et al., 2016).

En la actualidad, existen distintas alternativas que buscan disminuir las emisiones de dióxido de carbono hacia la atmósfera, algunas de ellas son: mejorar la eficiencia de las refinerías, sustituir plantas de combustibles fósiles por plantas de energía nuclear, desarrollar tecnologías para la captura y almacenamiento del CO<sub>2</sub> (Mao et al., 2013; Yong et al., 2002), y llevar a cabo la transformación biológica o electroquímica del CO<sub>2</sub>. Sin embargo, estas dos últimas técnicas presentan ciertas desventajas, pues el tratamiento electroquímico requiere energía eléctrica y su eficiencia es baja como consecuencia de la estabilidad del electrodo, mientras que, la transformación biológica del CO<sub>2</sub> usando microalgas está limitada por la regeneración de las enzimas (Marpani et al., 2017; Shehzad et al., 2018).

En consecuencia, la fotocatalisis heterogénea se perfila como una alternativa promisoría que permitiría la reducción fotoactivada de CO<sub>2</sub> en condiciones de presión y temperatura estándar (Kočí et al., 2010; Tu et al., 2014), pues la activación del fotocatalizador se da tras la incidencia de ondas electromagnéticas (del espectro UV o visible) (Karamian & Sharifnia, 2016; Kočí et al., 2010; Mao et al., 2013; Shehzad et al., 2018). Por lo tanto, esta alternativa permite el aprovechamiento de la radiación solar como fuente de energía para la obtención de productos de interés (Das & Wan Daud, 2014).

Para llevar a cabo la transformación fotocatalítica del CO<sub>2</sub>, se requiere la presencia de un agente donador de protones (H<sup>+</sup>) que, en conjunto con los electrones fotogenerados den lugar a compuestos orgánicos durante la reducción, y de manera simultánea, debe suplir la función de

captar los huecos ( $h^+$ ) para favorecer la reacción de oxidación. Así, el agua se considera el agente más ventajoso porque es la fuente de hidrogeno más abundante de la naturaleza y el proceso se denomina como fotosíntesis artificial, siendo el monóxido de carbono (CO), ácido fórmico (CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), formaldehído (CH<sub>2</sub>O), metanol (CH<sub>3</sub>OH), metano (CH<sub>4</sub>) y etanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) como los productos termodinámicamente más favorables empleando este recurso como medio de reacción (Albero & García, 2016; Das & Wan Daud, 2014; Ganesh, 2014; Kočí et al., 2010; Shehzad et al., 2018; Xie et al., 2016; Y. Zhang et al., 2020).

Ahora bien, uno de los factores que determina la eficiencia durante la foto-reducción del dióxido de carbono es su adsorción y activación sobre el fotocatalizador (Shehzad et al., 2018; Strunk, 2021; Xiong et al., 2018), donde fotocatalizadores naturales como el TiO<sub>2</sub> o recientemente la ilmenita natural (FeTiO<sub>3</sub>), presentan limitaciones intrínsecas como la baja migración de pares electrón-hueco fotogenerados ( $e^-/h^+$ ) por la rápida recombinación superficial o volumétrica (Xiong et al., 2018) en relación con su fase cristalina y/o tamaño de partícula (Xie et al., 2016), baja disponibilidad de sitios activos sujeto a la naturaleza química de su superficie, defectos, área superficial o porosidad (Albero et al., 2020; Kovačič et al., 2020; Xie et al., 2016) y/o limitada fotoactividad bajo la incidencia de luz visible que estaría asociada al ancho de banda prohibida del material (Usubharatana et al., 2006).

Por consiguiente, se han desarrollado nuevos fotocatalizadores mediante la modificación de materiales semiconductores disponibles en la naturaleza, siendo el TiO<sub>2</sub> el más evaluado en la actualidad (Collado et al., 2022; Kočí et al., 2010; G. Liu et al., 2012; Low et al., 2017; Shehzad et al., 2018; Xiong et al., 2018) o recientemente Ilmenita (FeTiO<sub>3</sub>) (Cañas-Martínez, Cipagauta-Díaz, et al., 2020; Cañas-Martínez, Gauthier, et al., 2020; Y. H. Chen & Li, 2018; Lee et al., 2017, 2018; Pataquiva-Mateus et al., 2017; Torres-Luna et al., 2016), con el fin de mejorar sus

propiedades fisicoquímicas, fotofísicas y electrónicas por ser materiales promisorios para aplicaciones fotocatalíticas, además, poseen una alta estabilidad térmica, mecánica y química (Reddy et al., 2016). Entre las modificaciones que influyen en el rendimiento del proceso de foto-reducción del CO<sub>2</sub> se tienen: dopaje, deposición de metales, construcción de heterouniones y decorado con materiales carbonosos (Low et al., 2017), modificación ácida y tratamiento alcalino (Bao, 2021; Collado et al., 2022; Du et al., 2020). Así, el tratamiento alcalino es relevante en este campo de aplicación pues en la química de superficies el grado de acidez/basicidad de los sitios activos es una de las propiedades de interés, ya que influye en la interacción entre el fotocatalizador y el dióxido de carbono como adsorbato: sumado a esto, interviene en la eficiencia del proceso (Yong et al., 2002), reflejado en la formación de los productos principales e intermedios (Bhattacharyya et al., 2013; Roth & Pacchioni, 2020).

Por lo anterior, se planteó realizar la modificación de ilmenita natural mediante tratamiento alcalino por primera vez empleando hidróxidos (NaOH, KOH) o carbonatos (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), con el fin de mejorar la afinidad de la ilmenita hacia el dióxido de carbono, y con ello, el desempeño de la ilmenita natural en la reducción fotoactivada de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) en medio acuoso.

## 1. Marco teórico y estado del arte

### 1.1 Fotocatálisis heterogénea para la reducción de CO<sub>2</sub>

La fotocatálisis heterogénea es un proceso de oxidación avanzada o por sus siglas en inglés “AOPs - Advanced Oxidation Process” (An et al., 2017). El interés respecto a la aplicación de la fotocatálisis heterogénea ha venido en aumento desde que Honda y Fujishima publicaron en el año 1972 la producción de hidrógeno (H<sub>2</sub>) mediante esta alternativa (Ibhadon & Fitzpatrick, 2013), tal que, se ha empleado para la degradación de compuestos contaminantes (An et al., 2017; Thiruvengkatachari et al., 2008), la generación de hidrógeno (Colón, 2016; Mehta et al., 2019; Singh & Dutta, 2018), así como, la producción de energía y combustibles con huella de carbono cero derivados de la reducción dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) (Chang et al., 2016; Shehzad et al., 2018; Tu et al., 2014).

Como definición de fotocatalizador, según la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada – IUPAC, es un catalizador capaz de producir, tras la absorción de radiación UV o visible, transformaciones químicas de los reactivos involucrados (Osterloh, 2021). Luego, la fotocatálisis heterogénea consiste en la activación del material semiconductor (MS) con una fuente de radiación con energía igual o superior al ancho de banda prohibida del material ( $E_g$ ); dicha activación conlleva a la transición de los electrones de la banda de valencia hacia la banda de conducción dejando huecos en la primera, formando pares electrón-hueco ( $e^-/h^+$ ) los cuales migran hacia la superficie del material para que se haga uso efectivo de esta carga fotogenerada mediante reacciones de óxido-reducción (ver ecuaciones 1 y 2), o pueden recombinarse superficial o

volumétricamente, tal que, la recombinación ocurre como liberación de energía térmica (ver ecuación 3) o por liberación de fotones (Karamian & Sharifnia, 2016; Osterloh, 2021).

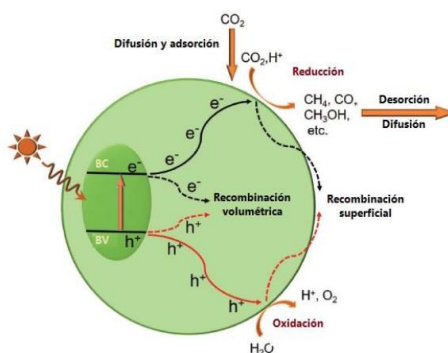


*Nota.* Tomado y adaptado de (Karamian & Sharifnia, 2016; J. Zhang et al., 2018).

Las etapas del proceso fotocatalítico son las siguientes: difusión y adsorción de los reactivos en el fotocatalizador, la absorción de los fotones incidentes por fotocatalizador o fotocaptación, la generación de los portadores de carga, la migración y transporte de los portadores de carga hacia la superficie, ocurrencia de las reacciones de óxido-reducción de las especies adsorbidas en el fotocatalizador, por último, la desorción de los productos (Nahar et al., 2017; Shen et al., 2019; Xie et al., 2016).

### Figura 1.

*Esquema sobre las etapas de la reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub>.*

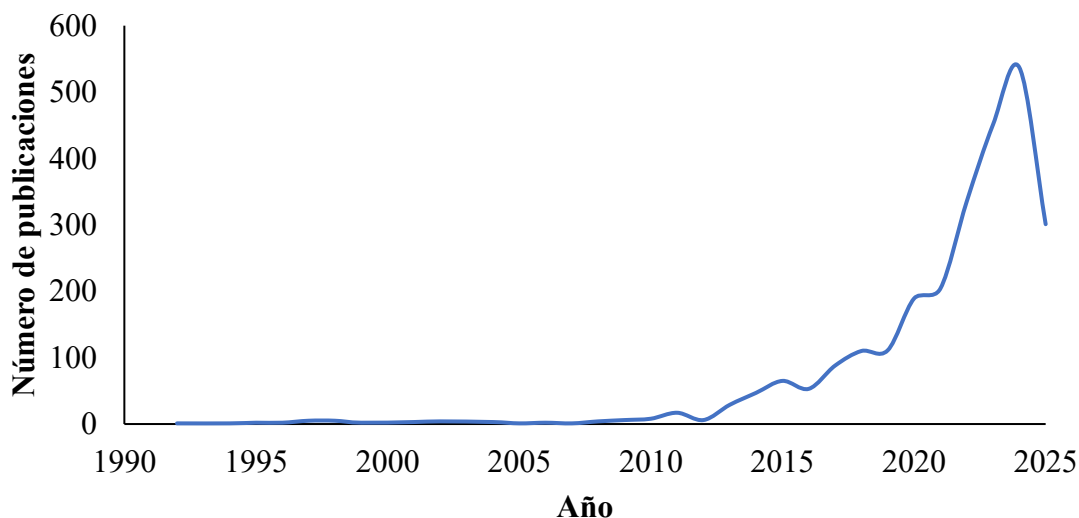


*Nota.* Tomado y adaptado de (Wu et al., 2017).

Ahora, la transformación dióxido de carbono por acción de la radiación incidente y usando agua como sustancia reductora se reportó por primera vez en 1978 por Halmann en su trabajo titulado “*Photoelectrochemical reduction of aqueous carbon dioxide on p-type gallium phosphide in liquid junction solar cells*”, donde reportaron la formación de ácido fórmico, formaldehído y metanol (Bo et al., 2020; Halmann, 1978), mientras que, en el año 1979 se empleó por primera vez dióxido de titanio como fotocatalizador para llevar a cabo la reducción fotocatalítica de dióxido de carbono (Inoue et al., 1979; Zhu et al., 2017). De acuerdo con la base de datos Scopus (ver Figura 2), existen 2292 publicaciones desde 1992 hasta el 2024 respectivamente, las cuales están relacionadas con la ecuación de búsqueda: TITLE(“Photocatalytic CO2 reduction”) OR TITLE(“Photocatalytic reduction of CO2”), lo que refleja la elevada relevancia de las investigaciones en torno a esta temática durante los últimos años.

### Figura 2.

Número de publicaciones por año para el término “Photocatalytic CO2 reduction” OR “Photocatalytic reduction of CO2” en Scopus.

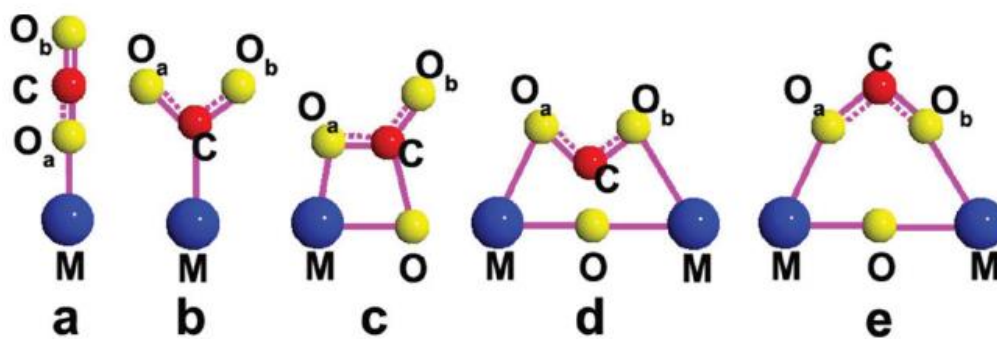


Ahora bien, como se mencionó previamente, la adsorción de los reactivos constituye una de las etapas fundamentales para su conversión fotocatalítica. Particularmente con el  $\text{CO}_2$ , existen posibles configuraciones que el dióxido de carbono puede adquirir una vez se adsorbe sobre el fotocatalizador (Tu et al., 2014) como se denota en la Figura 3, donde:

- a) Se presenta adsorción lineal de  $\text{CO}_2$  mediante el oxígeno.
- b) Ocurre adsorción vía átomo de carbono (C), da lugar a carbono monodentado.
- c) Ocurre adsorción por la interacción tanto del átomo de carbono como los oxígenos con el fotocatalizador, da lugar a carbono bidentado.
- d) Se presenta adsorción del  $\text{CO}_2$  adquiriendo una configuración tipo puente (bridged geometry).
- e) Ocurre la adsorción por interacción de los átomos de oxígenos con átomos metálicos.

**Figura 3.**

*Posibles configuraciones que adquiere el  $\text{CO}_2$  tras su adsorción sobre un fotocatalizador.*



*Nota.* Tomado de (Tu et al., 2014).

En la mayoría de los casos, se ha estudiado la reducción usando agua e hidrógeno (Albero & García, 2016), pues desde el punto de vista termodinámico, la reducción del CO<sub>2</sub> es altamente endotérmica y requiere más de un fotón para producirse (Kovačič et al., 2020; Thompson et al., 2020; Xie et al., 2016). Así, el reductor más ventajoso para promover la reducción del CO<sub>2</sub> sería el agua, ya que es la fuente de hidrógeno más abundante en la naturaleza y el proceso es denominado como fotosíntesis artificial (Albero et al., 2020).

De esta manera, es importante considerar al agua (H<sub>2</sub>O) como sustancia proveedora de protones (H<sup>+</sup>) requeridos para reaccionar juntamente con los electrones fotogenerados para la formación de compuestos orgánicos durante la reducción del CO<sub>2</sub>, y de manera simultánea, cumple la función de captar los huecos (h<sup>+</sup>) para favorecer la reacción de oxidación. Este proceso resulta ser una opción segura (ver ecuación cuatro (4) a la seis (6)), ya que el primer paso para iniciar la reacción consiste en oxidar el H<sub>2</sub>O para formar el radical hidroxilo (•OH) y protón (H<sup>+</sup>), seguido de la conversión del dicho catión (H<sup>+</sup>) en el radical hidrogeno (H•). Cabe destacar que, los radicales hidrógeno pueden dar lugar al hidrógeno molecular como producto indeseado que compite frente a la producción de compuestos orgánicos durante el proceso.



*Nota.* Tomado de (Karamian & Sharifnia, 2016).

En el caso de la reducción fotocatalítica del dióxido de carbono empleando agua, conlleva a la formación de distintos productos de valor agregado, que se pueden formar dependiendo de la

cantidad de electrones ( $e^-$ ) requeridos y el potencial redox de cada uno de los productos como se evidencia en la tabla 1, siendo los productos termodinámicamente más favorables el monóxido de carbono (CO), ácido fórmico ( $\text{CH}_2\text{O}_2$ ), formaldehído ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), metanol  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), metano ( $\text{CH}_4$ ) y etanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) (Karamian & Sharifnia, 2016; Kočí et al., 2010).

**Tabla 1.**

*Productos posibles derivados de la reducción fotocatalítica de  $\text{CO}_2$  en medio acuoso a  $\text{pH}=7$  y su potencial redox ( $E^\circ$ ).*

Reacciones de reducción del $\text{CO}_2$	$E^\circ$ [V] vs SHE a $\text{pH}=7$
$2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2$	-0,42
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{HCOOH}$	-0,61
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	-0,52
$\text{CO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$	-0,51
$\text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6e^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	-0,38
$\text{CO}_2 + 8\text{H}^+ + 8e^- \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,24
$2\text{CO}_2 + 12\text{H}^+ + 12e^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$	-0,34

*Nota.* El acrónimo SHE en inglés hace referencia a “Standard Hydrogen Electrode” [Electrodo estándar de hidrógeno], que corresponde al nivel igual a 0 eV. Adaptado de (Albero et al., 2020; S. Chen et al., 2018; Wu et al., 2017).

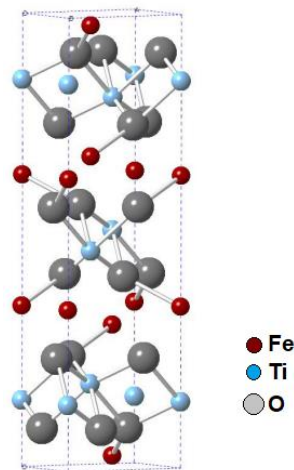
Por tal motivo, la reacción de reducción del  $\text{CO}_2$  en la práctica, necesita la división simultánea del agua para la formación de protones y con ello dar lugar a los productos químicos útiles basados en el carbono.

## 1.2 Generalidades sobre la ilmenita y el tratamiento alcalino

La ilmenita dada por su fórmula química  $\text{Fe}^{2+}\text{Ti}^{4+}\text{O}_3$  es el segundo mineral de titanio más importante (Mehdilo et al., 2013; Mehdilo & Irannajad, 2016), ya que se encuentra ampliamente disponible en la corteza terrestre y puede hallarse en alta concentración en los depósitos de arenas negras (Cañas-Martínez, Cipagauta-Díaz, et al., 2020). La ilmenita posee grupo espacial R3C y su estructura cristalina está conformada por capas de Fe y Ti, las cuales están alternadas por capas de oxígeno (ver Figura 4), confiriéndole el carácter antiferromagnético (Cuda et al., 2010).

### Figura 4.

*Estructura cristalina de ilmenita.*



*Nota.* Tomado y adaptado de (Parirenyatwa et al., 2016).

Entre sus características se destaca su ancho de banda prohibida ( $E_g$ ) entre 2,59 a 2,9 eV (García-Muñoz et al., 2016; Lee et al., 2017), sus propiedades tanto ópticas como electromagnéticas (Kim et al., 2009) y su actividad semiconductor, por lo cual ha sido usada para la fabricación de materiales electrónicos, así como en sensores de gas (García-Muñoz et al., 2016);

así mismo, la ilmenita es ampliamente usada como materia prima para la obtención de dióxido de titanio (García-Muñoz et al., 2016; Tao et al., 2011). Es posible obtener este mineral mediante separación gravimétrica y magnética a partir de arenas negras, debido a las diferencias que existen entre sus propiedades físicas como la gravedad específica ( $\sim 4,5 - 5$ ) (Samal et al., 2013), las propiedades magnéticas y eléctricas (Irannajad et al., 2019).

La capacidad fotocatalítica tanto de ilmenita mineral (Cañas-Martínez, Cipagauta-Díaz, et al., 2020; Cañas-Martínez, Gauthier, et al., 2020; Lee et al., 2017; Pataquiva-Mateus et al., 2017), como sintética (Baysal et al., 2021; Sun et al., 2022; Xiao et al., 2013) ha sido evaluada previamente, lo que evidencia su potencial como fotocatalizador promisorio y de gran utilidad para la generación de H<sub>2</sub>, reducción de CO<sub>2</sub> y remoción de compuestos contaminantes.

En el Grupo de Investigaciones en Minerales, Biohidrometalurgia y Ambiente (GIMBA - UIS), Cañas-Martínez evaluó el efecto del dopaje de ilmenita natural por molienda de alta energía con Mg o Sr provenientes de su respectivo óxido o nitrato sobre la reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub> en fase líquida y gaseosa, demostrando que, la naturaleza del precursor de Mg influyó sobre la disponibilidad de vacancias de oxígeno en la estructura (MgO) y la inserción inesperada del nitrógeno en la estructura (Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). Por su parte, no se evidenciaron diferencias en la ilmenita dopada respecto a la naturaleza del precursor de Sr sobre el contenido de dicho metal en la ilmenita dopada, así como, en las especies de oxígenos presente en los materiales. Se mejoró la capacidad de adsorción del CO<sub>2</sub> tras el dopaje con Mg y Sr. La fotoactividad de la ilmenita dopada con Mg se vio influenciada por la densidad de portadores de carga junto con la estructura de bandas, mientras que, para la ilmenita dopada con Sr, fue mejorada por la inserción de Sr y su influencia en la generación y transferencia de pares electrón/hueco. Cañas-Martínez demostró que, la ilmenita

natural presentó gran potencial para llevar a cabo la conversión de CO<sub>2</sub> mediante la obtención de productos gaseosos C<sub>2</sub>+ y productos líquidos C<sub>3</sub>+ (Cañas Martínez, 2024).

En la literatura, aún no se disponen de trabajos en los que se haya evaluado el efecto del tratamiento alcalino sobre la afinidad de la ilmenita natural hacia la adsorción para la transformación fotocatalítica de dióxido de carbono. Sin embargo, existen algunos reportes de este tipo de modificación aplicada al dióxido de titanio para mejorar su desempeño como fotocatalizador en la degradación de contaminantes.

Morawski et al. (Morawski et al., 1996) evaluaron la modificación del TiO<sub>2</sub> con K (impregnación de KNO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y KOH, seguido de un tratamiento térmico), y obtuvieron una mezcla de TiO<sub>2</sub> y K<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub> con estructura perovskita que presentó una alta actividad en la descomposición de fenol en medio acuoso, la cual fue atribuida a la presencia de potasio.

Grzechulska et al. (Grzechulska et al., 2000) reportaron la modificación de TiO<sub>2</sub> comercial mediante impregnación con KOH, Ba(OH)<sub>2</sub> y Ca(OH)<sub>2</sub>, seguido de un tratamiento térmico, donde el material modificado con KOH y calcinado a 550°C presentó un mejor desempeño en la descomposición de aceite en agua. No se detectó la presencia de potasio en el medio después de la reacción. El material resultante consistía en una mezcla de óxidos de titanio y titanatos (K<sub>4</sub>TiO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, K<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub>, K<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub>, K<sub>2</sub>Ti<sub>8</sub>O<sub>17</sub>).

Bessekhouad et al. (Bessekhouad et al., 2004) modificaron TiO<sub>2</sub> obtenido mediante el método sol-gel por impregnación con LiNO<sub>3</sub>, NaNO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub> a diferentes concentraciones, seguido de un tratamiento térmico, para la degradación de verde de malaquita, ácido 4-hidroxibenzoico y benzamida. En general, bajas concentraciones de nitrato condujeron a un mejor desempeño del material y los cationes mostraron diferente desempeño según fuese el contaminante evaluado.

Zielińska y Morawski (Zielińska & Morawski, 2005) estudiaron la modificación de TiO<sub>2</sub> anatasa por impregnación con LiOH, NaOH, KOH y Ba(OH)<sub>2</sub> y SrCO<sub>3</sub>, seguido de tratamiento térmico en la oxidación fotocatalítica de fenol. Únicamente los materiales obtenidos que presentaron forma perovskita (BaTiO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub>) tuvieron mayor actividad que el TiO<sub>2</sub> anatasa.

La modificación de TiO<sub>2</sub> con metales alcalinos también se ha evaluado en la reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub>.

Meng et al. (Meng et al., 2014) modificaron TiO<sub>2</sub> con NaOH para promover la quimisorción del dióxido de carbono y evaluaron el efecto de la cantidad de hidróxido añadida (1, 3, 5 y 7 % p/p) y su influencia tanto en el área superficial como en el desempeño fotocatalítico. La concentración 3 % p/p fue la cantidad óptima, dado que permite un balance entre la cantidad de CO<sub>2</sub> quimisorbida y el área superficial alcanzada, sin causar cambios relevantes en la estructura cristalina, en el ancho de banda prohibida o posición de las bandas; adicionalmente, reportaron que el sodio promovió la separación del par electrón-hueco.

Tan et al. (Tan et al., 2020) llevaron a cabo la modificación de Aeroxide P25 (TiO<sub>2</sub>) con NaOH, KOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> para reducir CO<sub>2</sub>, y concluyeron que, el fotocatalizador modificado con los hidróxidos tuvo mejor desempeño durante la reducción del CO<sub>2</sub> en comparación con los materiales modificados con carbonatos, pues se indujo la presencia mayoritaria de grupos hidroxilo en la superficie.

Zhang et al. (H. Zhang et al., 2022) modificaron TiO<sub>2</sub> con NaOH, Pt/KOH para mejorar la adsorción y fotoreducción del CO<sub>2</sub>, encontrando que la presencia de K<sup>+</sup> actúa como sitio activo para la adsorción del dióxido de carbono, además, el conjunto K<sup>+</sup>/OH<sup>-</sup> es importante para promover la migración y uso efectivo de la carga fotogenerada.

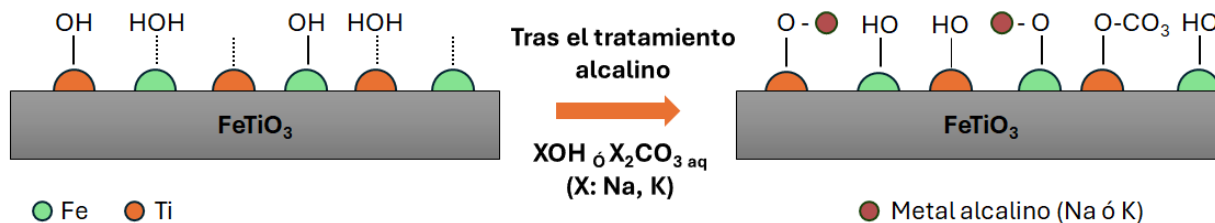
Por otra parte, se ha reportado que una de las ventajas de la presencia de grupos hidroxilo (-OH) aislados en la superficie de óxidos metálicos, corresponde a la creación de sitios que cuentan tanto con carácter ácido o básico a causa de la radiación incidente sobre el fotocatalizador. Estos son denominados sitios frustrados de Lewis. Ante la incidencia de radiación UV o de luz visible, el grupo -OH se oxida por acción de los huecos fotogenerados ( $h^+$ ) y se crea un sitio metálico libre del grupo -OH, que al estar junto a un grupo metálico protonado forma el sitio frustrado de Lewis que sirve como sitio activo donde reaccionaría el CO<sub>2</sub>. Posteriormente, el sitio metálico puede protonarse nuevamente debido a la presencia del agua como medio de reacción, de tal manera que, posibilita el inicio del ciclo (X. Wang et al., 2018).

En resumen, la modificación con el tratamiento alcalino puede conducir a los siguientes sitios activos (ver Figura 5):

- **Grupos -OH en la superficie del material:** sitios básicos de Lewis donde el CO<sub>2</sub> éste reacciona a través del C debido a su carácter electrofílico (Banda Aleman, 2018; Busca, 2010), facilita transferencia de carga (captar  $e^-$ ) (Ouyang et al., 2012).
- **Sitios insaturados (ejemplo: Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>):** actúan como sitios ácidos de Lewis, donde el CO<sub>2</sub> reacciona mediante los pares de electrones libres del O<sub>2</sub> debido a su carácter nucleofílico (Etim et al., 2021).
- **Sitios frustrados de Lewis:** se caracterizan por contar con carácter ácido y básico. Su formación en el material se da al disponer de un sitio metálico libre del grupo -OH (ácido de Lewis) contiguo a un grupo M-OH (base de Lewis). El conjunto formado facilita la reducción de CO<sub>2</sub> porque este podría reaccionar a través del carbono (con el grupo -OH) o a través de uno de los oxígenos (al ocupar la vacancia) (X. Wang et al., 2018).

**Figura 5.**

Esquema sobre el efecto del tratamiento alcalino sobre la naturaleza de FeTiO<sub>3</sub> natural.



**Ventajas del  
tratamiento  
alcalino**

- ✓ Aumento en la afinidad hacia el CO<sub>2</sub>.
- ✓ Los sitios M-OH pueden oxidarse por irradiación de luz en medios acuosos, dando lugar a pares de Lewis frustrados en la superficie de la ilmenita.
- ✓ Los sitios Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>/CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> podrían evitar la recombinación del par e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>
- ✓ HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>/CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> adsorbidos en la superficie actuarían como donadores de electrones y producirían CO<sub>3</sub><sup>•-</sup>, luego se pueden formar radicales hidroxilo por fotorreducción de O<sub>2</sub>.

## 2. Hipótesis

El tratamiento alcalino favorece la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> sobre la ilmenita natural mediante la alteración del carácter ácido/base de los sitios (adición de cationes monovalentes y variación en el grado de hidroxilación, quimisorción de grupos carbonato) de la superficie para lograr la foto-reducción del CO<sub>2</sub> en medio acuoso.

## 3. Objetivos

### 3.1 Objetivo General

Evaluar el efecto de la modificación superficial por tratamiento alcalino de ilmenita natural en sus características superficiales, comportamiento fotoelectroquímico y afinidad por el CO<sub>2</sub> para su conversión fotocatalítica.

### 3.2 Objetivos Específicos

Establecer el efecto del tratamiento alcalino con hidróxidos (NaOH, KOH) y carbonatos (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) sobre las características superficiales (electrostáticas, ácido/base y fisicoquímicas) de la ilmenita natural.

Determinar el efecto del tratamiento alcalino sobre el comportamiento fotoelectroquímico de la ilmenita natural.

Analizar la influencia de las modificaciones inducidas por el tratamiento alcalino en la ilmenita natural sobre la afinidad por el CO<sub>2</sub> para su conversión fotocatalítica en fase acuosa.

## 4. Metodología y resultados

### 4.1 Modificación de ilmenita natural por tratamiento alcalino

#### 4.1.1 *Obtención y pretratamiento de la ilmenita natural a partir de concentrado de arenas negras*

Los concentrados de ilmenita mineral provinieron de un depósito de arenas negras del municipio de Barbacoas (Nariño). Las arenas fueron sometidas a procesos consecutivos de concentración gravimétrica, separación electromagnética en húmedo y separación magnética en seco, con el fin de obtener ilmenita de alta pureza (FeTiO<sub>3</sub>) (Arias González & Celis Barrera, 2017). Posteriormente, se disminuyó el tamaño de partícula de la ilmenita concentrada mediante un proceso de molienda de alta energía empleando un molino planetario Restch PM100 con vaso y cuerpos moledores de acero inoxidable, tal que, las variables de molienda fueron establecidas en trabajos previos realizados por el Grupo de Investigaciones GIMBA – UIS (Arias González & Celis Barrera, 2017; Arrieta Ospino, 2023; Cañas Martínez, 2018, 2024), y correspondieron a:

- **Velocidad de molienda:** 630 ± 10 rpm.
- **Relación cuerpos moledores y polvo (BPR, por sus siglas en inglés):** 20:1.
- **Diámetro de cuerpos moledores:** 4,0 mm.
- **Tiempo de molienda:** dos (2) horas.
- Molienda húmeda empleando 13 mL de agua tipo I.

Posterior a la molienda, se realizó el lavado y separación del sólido a través de tres ciclos de centrifugación a 500 rpm por 20 minutos c/u. Por último, el material sedimentado y húmedo se

secó a 70 °C durante 24 horas, para obtener la ilmenita a evaluar en el presente trabajo de investigación.

### ***3.1.2 Tratamiento alcalino de ilmenita natural***

El tratamiento alcalino y su influencia en el desempeño fotocatalítico para la reducción de CO<sub>2</sub> se ha reportado previamente empleando dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) como fotocatalizador. Por tal motivo, se tomó como referencia el protocolo reportado por Meng y colaboradores (Meng et al., 2014), así como, Tan y colaboradores (Tan et al., 2020) para realizar el tratamiento de la ilmenita empleando hidróxidos (NaOH, KOH) y carbonatos (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>).

Se realizó el tratamiento de la ilmenita mediante la impregnación del material en soluciones acuosas de hidróxidos (NaOH, KOH – Merck en lentejas puro p.a.) y carbonatos (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – Merck anhidro p.a.).

Para la preparación de las soluciones de hidróxidos (NaOH y KOH), se varió el porcentaje en peso nominal (1,0; 3,0 y 5,0 % p/p) de cada uno de ellos, donde la masa de hidróxido en cada caso fue calculada respecto a la masa de ilmenita a modificar (2,0 g) en el volumen de impregnación (30 mL agua tipo I). Para el cálculo de la cantidad de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> o K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a adicionar en las soluciones acuosas, se fijó como constante las moles teóricas de sodio (Na<sup>+</sup>) o potasio (K<sup>+</sup>) disponibles en las soluciones preparadas con hidróxidos (al 1,0; 3,0 o 5,0 % p/p, según el caso), al tener en cuenta que, los hidróxidos presentan disociación completa en medio acuoso. Por ende, las moles teóricas de la solución de NaOH son equivalentes a las moles de Na<sup>+</sup> teóricas en el medio para un porcentaje en peso dado, y lo mismo ocurre para el caso de KOH respecto al K<sup>+</sup>. De esta manera, se aplicó dicha metodología para la obtención de la ilmenita tratada con Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,

con el fin de evaluar el efecto del catión, la concentración y la naturaleza de la sustancia debido al tratamiento alcalino a tres contenidos nominales.

Posteriormente, se impregnó la ilmenita en las soluciones de hidróxidos o carbonatos durante dos (2) horas a temperatura ambiente y bajo agitación magnética constante. Una vez finalizada la impregnación, se centrifugaron las muestras a 500 rpm durante 20 minutos por una vez para remover el exceso de base presente en el material. Posteriormente, la masa húmeda precipitada se secó a 70 °C por 24 horas. El material resultante se maceró usando un mortero de Ágata para desagregar la muestra.

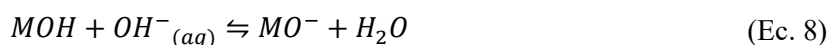
#### **4.2 Caracterización del carácter ácido/base e influencia sobre la carga superficial de la ilmenita natural tras el tratamiento alcalino**

Para establecer la influencia del tratamiento alcalino sobre las propiedades fisicoquímicas superficiales, se llevó a cabo: la determinación del punto de carga cero de la ilmenita natural y tratada con hidróxidos o carbonatos, con el fin de establecer el efecto sobre la carga neta superficial; así como, curvas de distribuciones de afinidad protónica a través de titulación potenciométrica para determinar la variación en el carácter ácido/base de la superficie y/o coordinación de los sitios hidroxilo superficiales.

##### ***4.2.1 Determinación del punto de carga cero (Point of zero charge, PZC)***

Las propiedades superficiales de los óxidos metálicos se ven influenciadas significativamente por el entorno de la solución, luego, los sitios metal-oxígeno más externos en solución acuosa forman una monocapa de grupos hidroxilo superficiales que pueden protonarse o

desprotonarse en función del pH (Trueba & Trasatti, 2005). El punto de carga cero corresponde al pH en el cual la concentración de sitios metal-oxígeno (M-O) protonados ( $\text{MOH}_2^+$ ) y desprotonados ( $\text{MO}^-$ ) se iguala (Hutin, 2022) como se ilustra en las ecuaciones 7 y 8. Por lo tanto, a pH por debajo al punto de carga cero la superficie posee una carga neta positiva dada la predominancia de los sitios protonados, mientras que, a pH superiores a éste la carga neta superficial es negativa (Cristiano et al., 2011).



*Nota.* Adaptado de (Hutin, 2022).

El método para determinar esta propiedad se denomina en inglés “*pH Drift Method*” (Pashai Gatabi et al., 2016; Sriprang et al., 2014; Zyoud et al., 2019), consiste en preparar una solución al 0,01 M de cloruro de sodio (NaCl – Merck), que se burbujea con nitrógeno ( $\text{N}_2$ ) durante 10 minutos para eliminar el oxígeno disuelto en la solución.

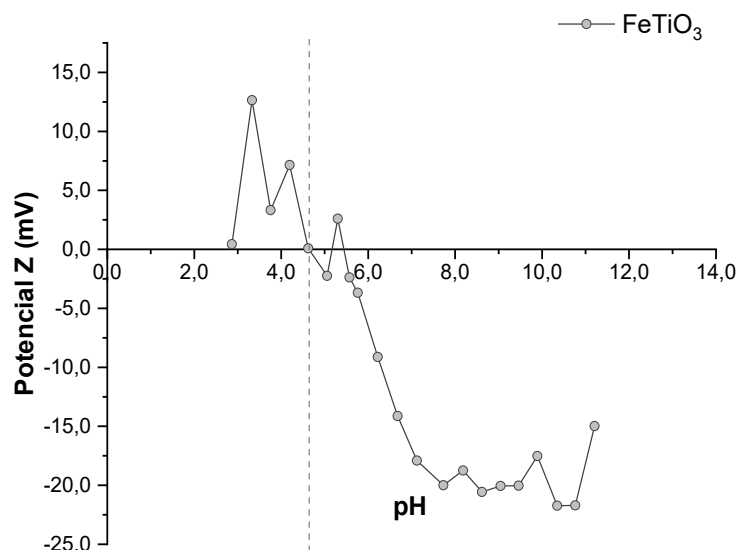
Posteriormente, a partir de la solución inicial de NaCl, se prepararon siete (7) soluciones (10 mL c/u) con diferentes valores de pH, abarcando un rango entre 2 y 10; el pH de las soluciones fue ajustado usando soluciones de ácido clorhídrico (HCl fumante – Merck 37%) y/o solución de hidróxido de sodio al 0,1 M (NaOH – Merck) en el orden de  $\mu\text{L}$ . A cada solución, se añadieron 10 mg de fotocatalizador y se midió el pH alcanzado pasadas las 24 horas que se denominó pH final, con el fin de graficar pH final vs pH inicial. El punto de carga cero de cada material corresponde al pH en el cual la curva resultante pH final vs pH inicial corta la línea de referencia con pendiente igual a uno (Bessekhouad et al., 2004).

La influencia de la solución de NaCl al 0,01 M es nula respecto a la estimación de esta propiedad en los materiales, al considerar que, es un electrolito inerte (haluros con elementos del primer grupo de la tabla periódica), de esta manera, el valor estimado del punto de carga cero es constante e independiente de la concentración del electrolito (Kosmulski, 2021).

El punto de carga cero de la ilmenita del presente trabajo fue de 4,50 al aplicar la metodología descrita anteriormente. A su vez, se verificó la consistencia de este resultado de manera análoga mediante la determinación del punto isoeléctrico de la ilmenita por dispersión de luz electroforética (*Electrophoretic Light Scattering, ELS / cmPALS*) en el equipo *Litesizer DLS 100*, y correspondió a 4,60 (ver Figura 6). Por lo anterior, la metodología empleada es válida y los resultados coinciden con los valores reportados en la literatura del punto de carga cero de la ilmenita natural, que se encuentra en el rango de 4,5 a 5,2 (Cai et al., 2020; S. Guo et al., 2023; Lee et al., 2017; Mehdilo et al., 2013).

### Figura 6.

*Estimación punto isoeléctrico de la ilmenita inmersa en agua.*



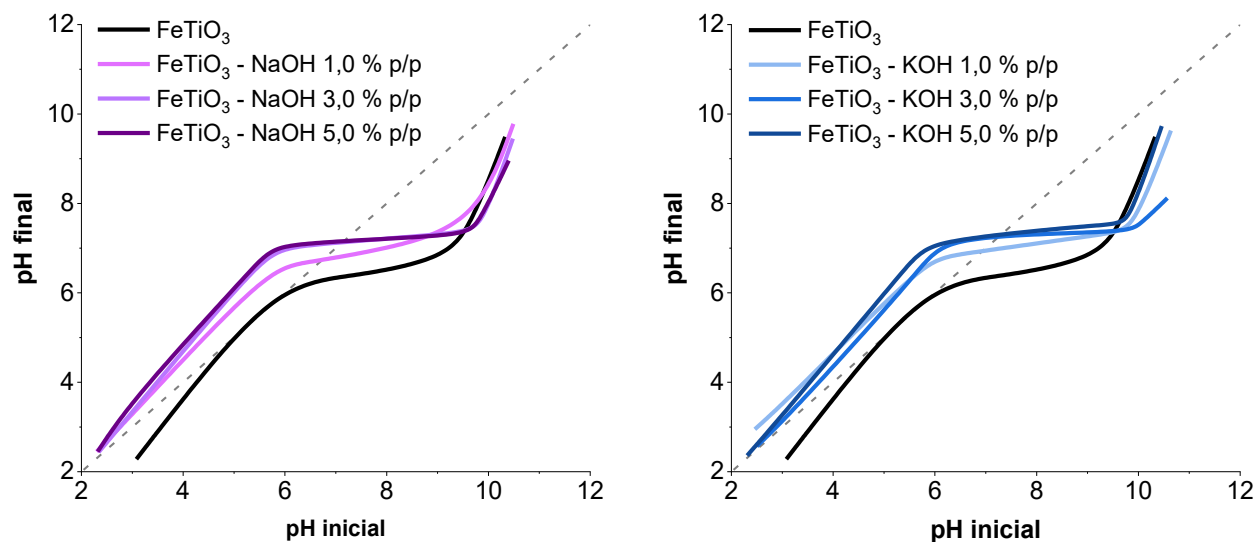
En la Figura 7 y Figura 8 se presentan las curvas para la estimación del punto de carga cero de la ilmenita y la ilmenita tratada con hidróxidos (NaOH, KOH) o carbonatos (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). En la Tabla 2, se resumen los valores de punto de carga cero de la ilmenita natural y la tratada empleando los hidróxidos o carbonatos.

Se observa que, la ilmenita tratada con hidróxidos o carbonatos exhibió valores de carga cero a mayores pH comparado con la ilmenita natural, de esta manera, el tratamiento implementado permitió ajustar la carga del material hacia un carácter alcalino. Para materiales donde se usaron hidróxidos, el PZC varió de 6,70 a 7,30; mientras que, para los materiales modificados con carbonatos, el PZC estuvo entre 6,46 a 6,97. Lo anterior es congruente con lo reportado para óxidos metálicos que han sido modificados con cationes y/o aniones, si se añaden cationes a los óxidos metálicos de valencia ya sea mayor o menor a los metales propios del material, existirá un exceso de electrones o huecos que desplaza el punto de carga cero hacia valores superiores (Korah et al., 2003; Roy & Fuerstenau, 1972).

Por lo anterior, se evidenció que para los materiales modificados con Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, dicho desplazamiento en el PZC se dio en menor proporción comparado con los materiales modificados con hidróxidos, debido a que los sitios superficiales M-OH del material podrían ser desprotonados principalmente por el -OH procedente del NaOH o KOH, favoreciendo la adsorción de los cationes Na<sup>+</sup> y K<sup>+</sup>, e induciendo un mayor desplazamiento del punto de carga cero. Por otra parte, para las muestras modificadas con Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, el ion carbonato (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) tiende a ser la principal especie disponible en el medio de impregnación y compite por los sitios M-O disponibles en superficie.

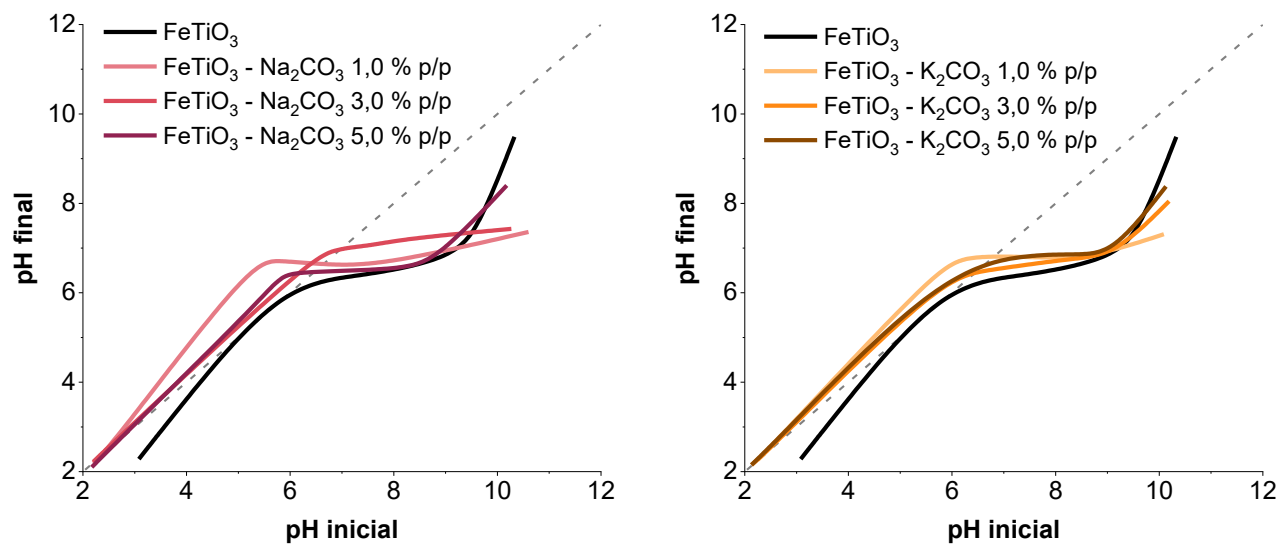
**Figura 7.**

*Determinación de punto de carga cero de  $FeTiO_3$  y tratada con hidróxidos.*



**Figura 8.**

*Determinación de punto de carga cero de  $FeTiO_3$  y tratada con carbonatos.*



**Tabla 2.**

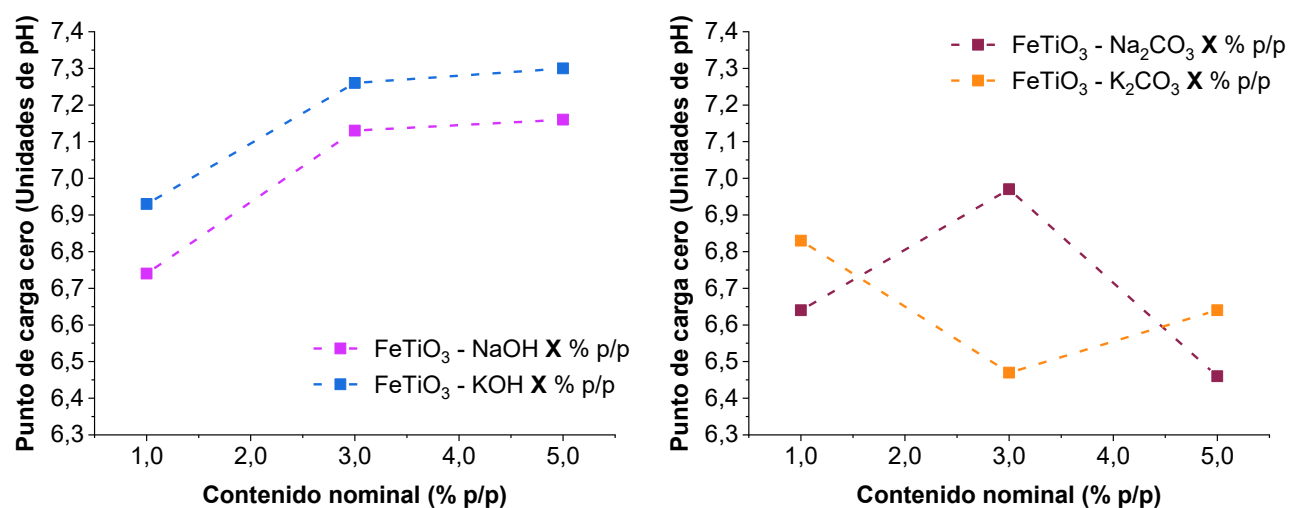
*Punto de carga cero (PZC) para FeTiO<sub>3</sub> y tratada con hidróxidos o carbonatos.*

Nombre del material	PZC	Nombre del material	PZC
FeTiO <sub>3</sub>	4,50	-	-
FeTiO <sub>3</sub> – NaOH 1,0 % p/p	6,74	FeTiO <sub>3</sub> – Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 1,0 % p/p	6,64
FeTiO <sub>3</sub> – NaOH 3,0 % p/p	7,13	FeTiO <sub>3</sub> – Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 3,0 % p/p	6,97
FeTiO <sub>3</sub> – NaOH 5,0 % p/p	7,16	FeTiO <sub>3</sub> – Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 5,0 % p/p	6,46
FeTiO <sub>3</sub> – KOH 1,0 % p/p	6,93	FeTiO <sub>3</sub> – K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 1,0 % p/p	6,83
FeTiO <sub>3</sub> – KOH 3,0 % p/p	7,26	FeTiO <sub>3</sub> – K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 3,0 % p/p	6,47
FeTiO <sub>3</sub> – KOH 5,0 % p/p	7,30	FeTiO <sub>3</sub> – K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 5,0 % p/p	6,64

En la Figura 9, se correlacionó el punto de carga cero respecto a los contenidos nominales de hidróxidos o carbonatos empleados para la preparación del medio de impregnación del material base. Este comportamiento presentó proporcionalidad respecto a la masa de reactivo empleado en la modificación cuando se emplearon hidróxidos, lo cual confirma el hecho que la variación de esta propiedad se ve influenciada por la naturaleza de la sustancia con la que se realiza el tratamiento alcalino y la forma en como el catión (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>) se encuentra disponible en el medio de impregnación, pues para los materiales modificados con carbonatos no se tuvo una tendencia clara a raíz de la contribución de cargas negativas adicionales (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> y HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) y diferentes a los sitios oxo e hidroxilo en el material.

**Figura 9.**

Comparación del punto de carga cero de la ilmenita tratada con hidróxidos o carbonatos respecto al contenido nominal.



*Nota.* El contenido nominal está representado por X, donde X: 1,0; 3,0 o 5,0; según corresponda.

#### 4.2.2 Distribuciones de afinidad protónica (*Proton Affinity Distributions, PAD*)

Esta técnica de titulación potenciométrica permite identificar de manera cualitativa los tipos de sitios de afinidad de protones de la superficie de un óxido metálico (Gómez Noriega & Mora Guevara, 2020; Pérez Martínez et al., 2013; Valderrama Zapata, 2020), tal que, el modelo de distribuciones de afinidad protónica (PAD) considera que los diferentes grupos -OH en superficie se encuentran parcialmente deshidroxilados, y que a su vez los hidroxilos en la interfase óxido metálico/solución tienden a mantener la misma tendencia ácido/base al igual que aquellos grupos OH superficiales de un óxido metálico cuando su superficie está seca (Contescu et al., 1995; Restrepo-García et al., 2018; Trueba & Trasatti, 2005). Por ende, se corroboró el efecto del tratamiento alcalino sobre el ajuste en el carácter ácido/base de la superficie de la ilmenita para la

serie de materiales tratados con KOH, así como, para los materiales tratados con NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> al 5,0 % p/p.

El análisis de las muestras se realizó mediante titulación potenciométrica, empleando un medidor de pH *Orion Star A214* de *Thermo Scientific* y cronómetro digital. Se adicionaron 0,1 g de muestra de material en 30 mL de una solución al 0,1 M de nitrato de potasio (KNO<sub>3</sub> – Merck p.a.), dicha mezcla se mantuvo en agitación magnética constante a velocidad de 450 rpm durante una (1) hora para favorecer su homogeneización. Para la titulación tanto en rango ácido como básico, se requirió muestra fresca de la solución de KNO<sub>3</sub> y del material a analizar en cada caso.

Para la titulación en el rango básico, se mantuvo la mezcla bajo agitación magnética constante (250 rpm) y se adicionaron 50,0 µL de una solución de hidróxido de potasio al 0,05 M (KOH – Merck) cada 90 segundos, posteriormente se midió el pH alcanzado en cada periodo. La adición de la solución de KOH se llevó a cabo hasta evidenciar que, el pH de la mezcla fuera invariante, es decir, se alcanzó un valor de pH entre 9,00 o hasta 11,64; según el material analizado.

Respecto a la titulación potenciométrica en rango ácido, se adicionaron 50,0 µL de una solución al 0,037 M de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub> – Merck, 65% v/v) cada 90 segundos, hasta alcanzar pH igual a 3,00 a la misma condición de agitación magnética establecida previamente (Valderrama Zapata, 2020).

Cabe destacar que, en literatura aún se ha realizado el análisis de la ilmenita natural mediante curvas de distribuciones de afinidad protónica. Por tal motivo, se tomó como referencia la alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) según la clasificación planteada por Knözinger y Ratnasamy (H. Knözinger & Ratnasamy, 1978) para la determinación y clasificación de los sitios M-OH en la ilmenita, pues desde el punto de vista cristalográfico poseen el mismo grupo espacial (R3c) (X. Y. Chen et al., 2018; Smink et al., 2024); a su vez, el aluminio (Al<sup>3+</sup>) se encuentra coordinado a seis oxígenos en

la estructura ( $\text{AlO}_6$ ) de forma octaédrica y/o tetraédrica, al igual que ocurre en el caso del hierro y titanio en la ilmenita (Chupas et al., 2011; Réocreux et al., 2019; X. Zhang et al., 2015).

De acuerdo con la clasificación propuesta para la alúmina ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), existen cinco (5) tipos de sitios aceptores de protones (hidroxilos superficiales), los cuales, poseen diferente carga eléctrica neta ( $\sigma$ ) según sea la coordinación del sitio metálico (ver Tabla 3) (Contescu et al., 1995; Pérez Martínez et al., 2013; Trueba & Trasatti, 2005).

Dentro de los 5 tipos de sitios aceptores se destacan los sitios tipo I, que corresponden a los sitios -OH terminales y son considerados como los de mayor carácter básico, los sitios tipo II tienen carácter medio, y los sitios tipo III son aquellos que poseen mayor acidez donde los sitios metálicos presentan coordinación octaédrica (Contescu et al., 1995; Restrepo-Garcia et al., 2018; Villarreal-Valencia et al., 2012).

**Tabla 3.**

*Clasificación de sitios M-OH superficiales según escala de pH para la alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).*

Tipo de sitio	Rango de pH	Carga eléctrica neta ( $\sigma$ )
III	2,0 <pH< 3,5	0,50
IIA	3,5 <pH< 5,5	0,25
IIB	pH<2,0 ; pH>12,0	0
IA	5,5<pH<9,5	-0,25
IB	9,5<pH<12,0	-0,25

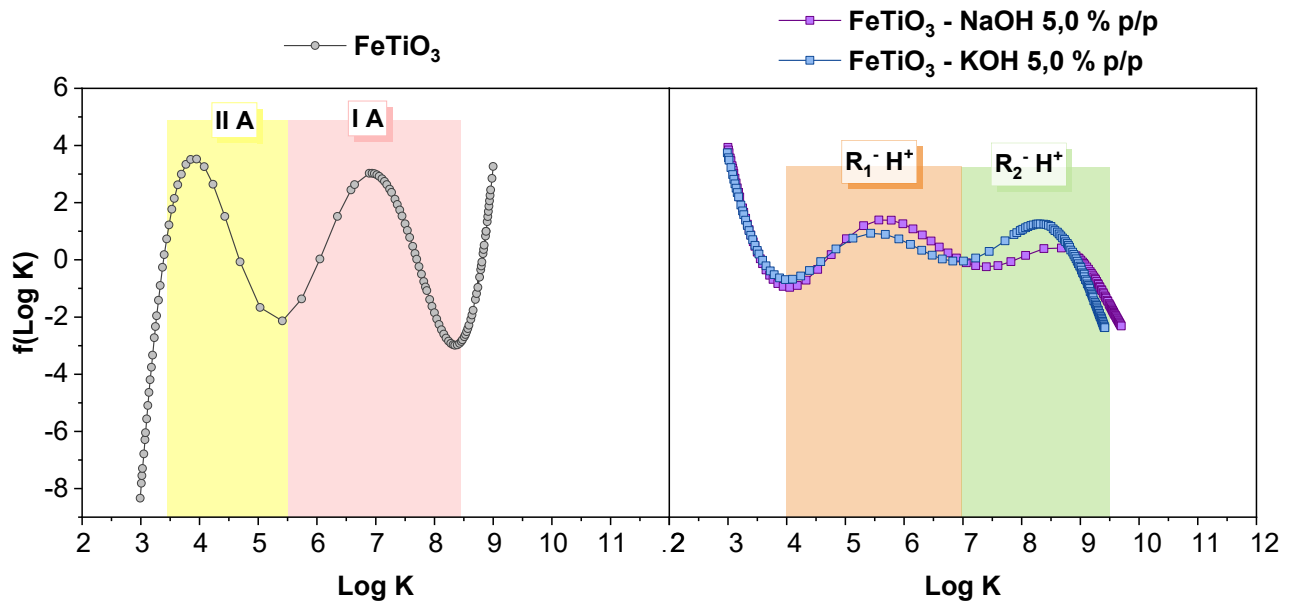
*Nota.* Adaptado de (Contescu et al., 1995; E. Knözinger et al., 1993; Trueba & Trasatti, 2005; Valderrama Zapata, 2020).

Como se denota en la Figura 10, en la ilmenita natural se identificaron sitios tipo I y II. del grupo OH (Valderrama Zapata, 2020). Los sitios tipo I son de carácter terminal, donde en el tipo A ( $5,5 \geq \text{pH} \geq 8,5$ ) el grupo OH está coordinado a un sólo sitio metálico tetraédrico es decir, al

$Fe^{2+}$  preferencialmente (McCammon, 1996; Sanchez-Segado et al., 2015; Waychunas, 1987), mientras que, el tipo IIA ( $3,5 \geq pH \geq 5,5$ ) hace referencia al grupo OH coordinado a dos sitios metálicos, donde uno ocupa la posición tetraédrica y el otro catión ocupa la posición octaédrica por el  $Ti^{3+}/Ti^{4+}$  (Sanchez-Segado et al., 2015) ó  $Fe^{3+}$  (McCammon, 1996). El sitio tipo IA es de carácter ácido bajo y el tipo IIA se clasifica como medianamente básico (Contescu et al., 1995; H. Knözinger & Ratnasamy, 1978). En la Figura 11, se ilustra la coordinación de los sitios tipo IA y IIA que fueron identificados para la ilmenita natural.

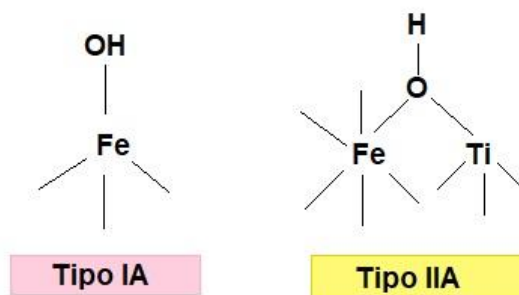
**Figura 10.**

*Curvas de distribuciones de afinidad protónica de  $FeTiO_3$  y tratada con hidróxidos al 5,0 % p/p.*



**Figura 11.**

*Esquema del grupo OH Tipo IA y IIA.*

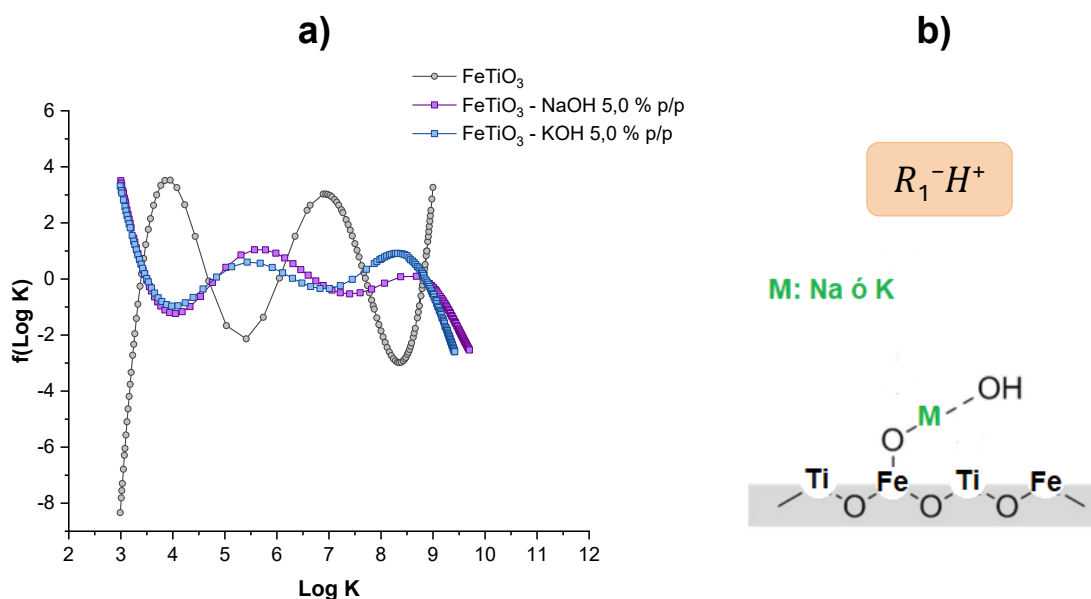


*Nota.* Adaptado de (H. Knözinger & Ratnasamy, 1978).

Tras el tratamiento alcalino empleando hidróxidos al 5,0 % p/p (ver Figura 10), se denotó el cambio en la naturaleza química de los sitios M-OH en superficie, dada la variación en las curvas de afinidad protónica tanto en la región que abarca la curva en la escala  $\log K$ , como en la intensidad de las curvas formadas respecto a la ilmenita natural (ver Figura 12). Por lo anterior, se infirió que, el tratamiento alcalino neutralizó el carácter ácido de los sitios presentes naturalmente en la ilmenita al inducir un aumento en el grado de hidroxilación de la superficie. De esta manera, se identificó la presencia de los sitios  $R_1^-H^+$  ( $4 < \log k < 8$ ), los cuales se clasifican como sitios de transición ácido/base, donde el sitio OH estaría enlazado formando una estructura tipo puente entre un sitio metálico propio de la ilmenita natural (Fe, Ti) y un Na ó K; en adición, los sitios  $R_2^-H^+$  ( $8 < \log k < 11$ ) son considerados de acidez moderada, y corresponden a sitios de coordinación insaturados o sitios ácidos de Lewis que han sido deshidroxilados, por ende, corresponderían a los cationes monovalentes quimisorbidos ( $Na^+$ ,  $K^+$ ) y/o sitios metálicos propios de la ilmenita en la capa más externa del material (Ding et al., 2020; Shcherban et al., 2017).

**Figura 12.**

Curvas de distribuciones de afinidad protónica y esquema sobre sitio de transición ácido/base.



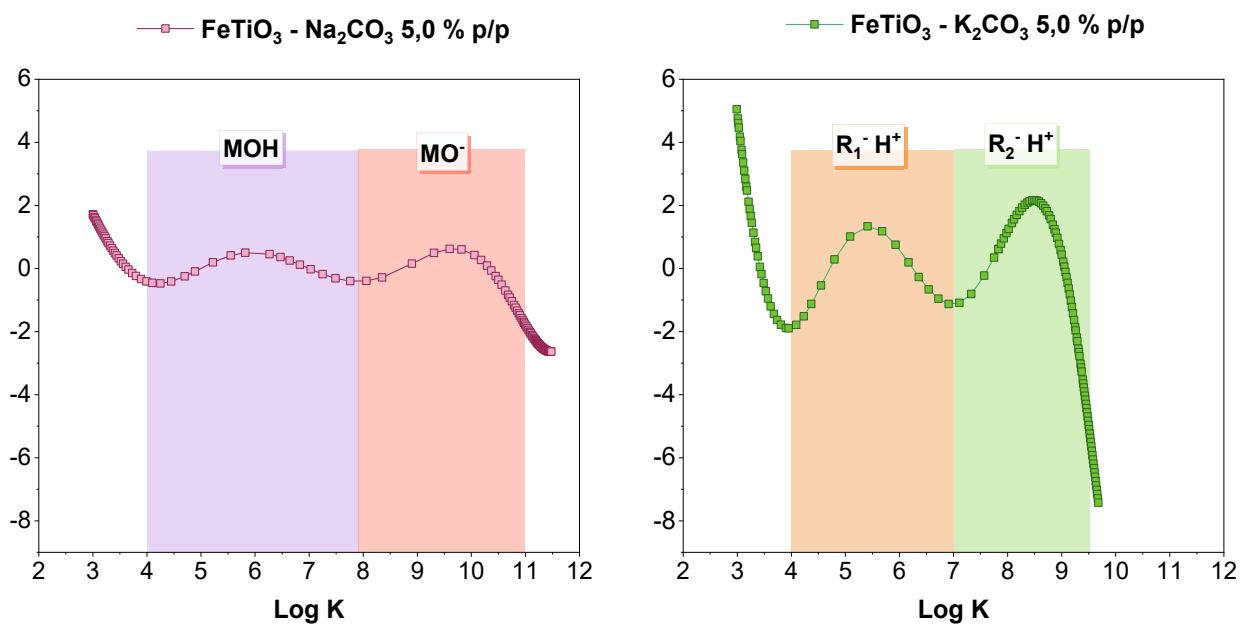
*Nota.* **a)** Comparación de las curvas de distribuciones de afinidad protónica de  $\text{FeTiO}_3$  y tratada con hidróxidos al 5,0 % p/p. **b)** Esquema de sitios  $R_1^-H^+$ , adaptado de (Ding et al., 2020).

En la Figura 13, se evidenció que, la configuración de los sitios hidroxilo superficiales para la ilmenita tratada con  $\text{K}_2\text{CO}_3$  al 5,0 % p/p coincide con lo propuesto anteriormente para los materiales modificados al 5,0 % p/p con hidróxidos. En contraste, las curvas de distribuciones de afinidad protónica para la ilmenita tratada con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  5,0 % p/p (ver Figura 13), así como, con KOH al 1,0 y 3,0 % p/p (ver Figura 14), indicaron que hubo una transición del carácter ácido de los sitios hacia un carácter básico basado en la disminución de la intensidad de las señales respecto al comportamiento dado para la ilmenita natural. Sin embargo, no es posible designar únicamente el tipo de sitio a  $R_1^-H^+$ ,  $R_2^-H^+$  o alguna las cinco (5) configuraciones propuestas para la alúmina, debido al ensanchamiento en la amplitud de las señales según la escala de  $\log k$ ; por lo tanto, es

posible inferir que los sitios corresponderían a metal/oxígeno protonados ( $M-OH$ ;  $4,0 < pH < 8,0$ ) y/o desprotonados en superficie ( $M-O^-$ ;  $pH > 8,0$ ) donde podrían estar presentes en conjunto algunas de las configuraciones mencionadas anteriormente.

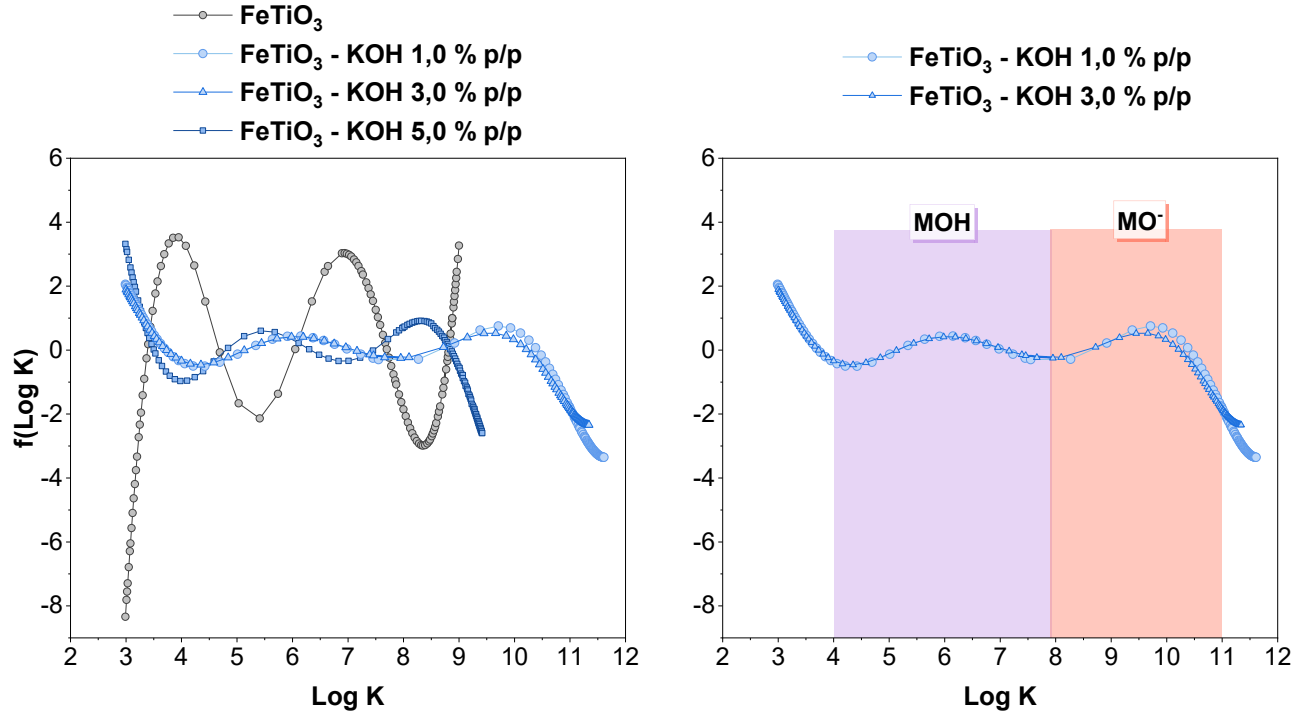
**Figura 13.**

*Curvas de distribuciones de afinidad protónica para  $FeTiO_3$  tratada con carbonatos al 5,0 % p/p.*



**Figura 14.**

*Curvas de distribuciones de afinidad protónica para  $FeTiO_3$  y tratada con KOH.*



### 3.2.3 Conclusiones parciales

El tratamiento alcalino con hidróxidos o carbonatos tuvo influencia en las propiedades fisicoquímicas superficiales, donde, la superficie tendió hacia un carácter básico tras el ajuste en la coordinación y protonación de los sitios metal/oxígenos superficiales de la ilmenita natural. Por lo tanto, se presentó un incremento en el punto de carga cero en la ilmenita tratada con hidróxidos o carbonatos.

El punto de carga cero de la ilmenita tratada guardó relación con el grado de hidroxilación, es decir que, la naturaleza química de la sustancia alcalina y las especies derivadas de su disociación en medio acuoso ( $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $OH^-$ ,  $CO_3^{2-}$  y/o  $HCO_3^-$ , según corresponda) tuvieron un

efecto en el balance de los sitios metal/oxígenos superficiales, siendo el tratamiento con hidróxidos el que indujo mayor ajuste en el punto de carga cero de la ilmenita.

Se realizó la determinación de los sitios M-OH de la ilmenita natural y tratada según la clasificación disponible en la literatura para la alúmina como catalizador análogo desde el punto de vista cristalográfico, y se comprobó que la naturaleza de los sitios ácidos de la ilmenita natural fue ajustada hacia sitios de transición ácido/base ó sitios de bajo carácter ácido tras el tratamiento alcalino.

La variación en el grado de hidroxilación de la ilmenita tratada con hidróxidos o carbonatos se evidenció mediante las curvas de distribuciones de afinidad protónica, donde, la disminución en intensidad de las señales se asoció a una mayor disponibilidad de sitios hidroxilos superficiales en comparación con la ilmenita natural.

#### **4.3 Caracterización fisicoquímica de la ilmenita natural y tras el tratamiento alcalino**

Con el fin de establecer los principales efectos de la modificación superficial, se estableció el contenido experimental de sodio y potasio por espectroscopía de absorción atómica; se determinó el cambio en la naturaleza química de la ilmenita natural tras el tratamiento implementado a través del análisis de los grupos funcionales por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier. Por otra parte, se analizaron las especies superficiales y su respectivo estado de oxidación empleando espectroscopía fotoelectrónica de rayos X. Por último, se verificó mediante difracción de rayos X si el tratamiento indujo variaciones en la estructura cristalina de la ilmenita, y mediante microscopía electrónica de barrido se corroboró la morfología de la ilmenita tratada y la distribución de los cationes monovalentes adicionados ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) sobre la ilmenita.

#### ***4.3.1 Espectroscopía de Absorción Atómica (Atomic Absorption Spectroscopy, AAS)***

Se realizó con el fin de establecer el contenido experimental de sodio (Na) y potasio (K) depositado en el material tras el tratamiento alcalino.

Para este análisis, se digitaron 0,1 g de fotocatalizador modificado con hidróxidos (NaOH, KOH) y carbonatos (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) durante 180 minutos a 160°C, utilizando una mezcla 2:1 de HCl aq/HNO<sub>3</sub> aq, donde, las soluciones fueron previamente preparadas a relación 1:1 por separado. En cada vaso donde se realizó la digestión, se añadió inicialmente 10,0 mL de la solución de HCl, así como, 2,0 mL de la solución de HNO<sub>3</sub>. Durante la digestión se añadieron alícuotas de la solución acuosa de HCl (5,0 mL), así como, la solución de HNO<sub>3</sub> (1 mL) para mantener el volumen de digestión. Una vez finalizada la digestión, la solución se filtró para remover el material sólido remanente y se aforó con agua tipo I a un volumen final de 100,0 mL.

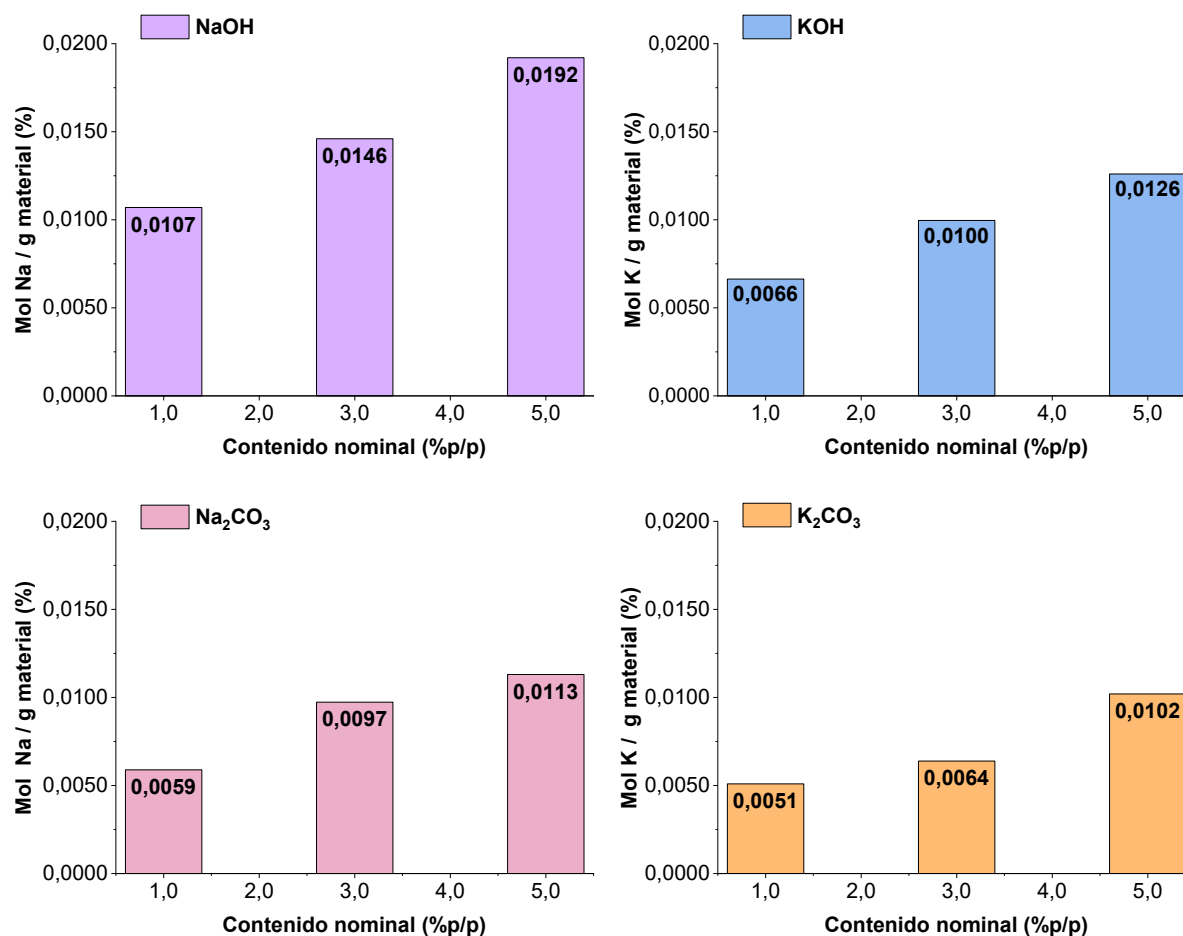
De acuerdo con lo esperado (ver Figura 15), la cantidad de sodio y potasio presente en los materiales modificados con hidróxidos o carbonatos, en todos los casos exhibió una relación proporcional respecto al contenido nominal dado en porcentaje en peso para la preparación de las soluciones de impregnación. En adición, se evidenció mayor presencia de sodio (Na) en los materiales modificados en comparación con el potasio (K) tanto por el tratamiento con hidróxidos como con carbonatos; es decir, la ilmenita favoreció en mayor medida la quimisorción de dicho metal. Lo anterior, se correlacionaría al tener en cuenta la electronegatividad de los cationes monovalentes (Na = 0,93; K = 0,82), así como sus radios iónicos, tal que, el radio iónico del sodio es menor respecto al potasio (ver Tabla 4), por tal motivo, la quimisorción del Na tiende a ser más favorable.

Adicionalmente, existe mayor contenido de sodio y potasio en las muestras modificadas con hidróxidos en comparación a los materiales modificados con carbonatos. Este comportamiento guarda relación con la tendencia vista para el punto de carga cero, lo cual confirma que la quimisorción de  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$  se ve favorecida preferencialmente en el medio de impregnación cuando se usaron hidróxidos, por lo cual, el incremento en el punto de carga cero y contenido de dichos metales en el material fue directamente proporcional, quedando evidenciado con incremento en el punto de carga cero hacia valores superiores de pH respecto al tratamiento hecho con carbonatos.

Ahora bien, dichos cationes estarían preferencialmente en superficie basado en sus radios iónicos respecto a los sitios metálicos mayoritarios de la ilmenita natural ( $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Fe}^{2+} > \text{Ti}^{4+} > \text{Fe}^{3+}$ ), luego la forma más probable correspondería a que el  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$  estarían enlazados a los oxígenos libres de la capa superficial de la ilmenita.

**Figura 15.**

Relación porcentual de moles de sodio o potasio presente en  $FeTiO_3$  posterior al tratamiento alcalino.

**Tabla 4.**

Radio iónico de  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Ti^{4+}$  y  $Fe^{3+}$ .

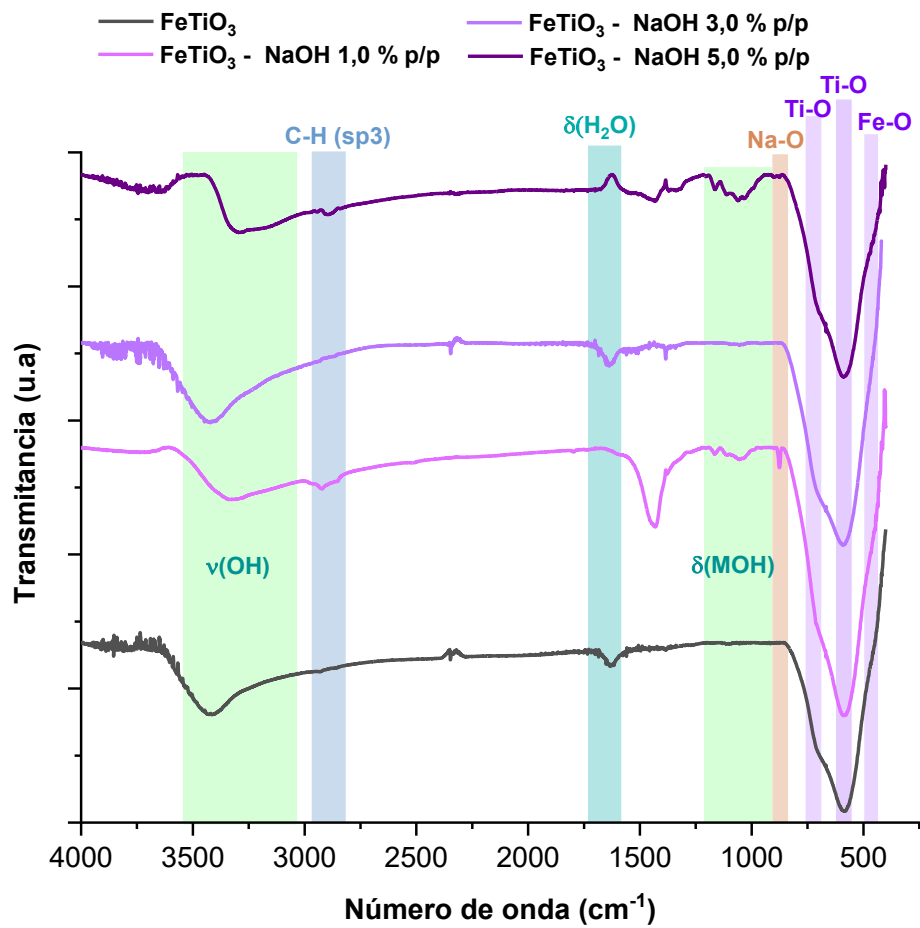
Metal	Radio iónico [Å]	Referencia
$Na^+$	1,02	(Li et al., 2014)
$K^+$	1,38	(Hong et al., 2021)
$Fe^{2+}$	0,77	(Mähler & Persson, 2012)
$Ti^{4+}$	0,68	(Pan et al., 2019; Rajenimbalkar et al., 2024)
$Fe^{3+}$	0,645	(Rajenimbalkar et al., 2024)

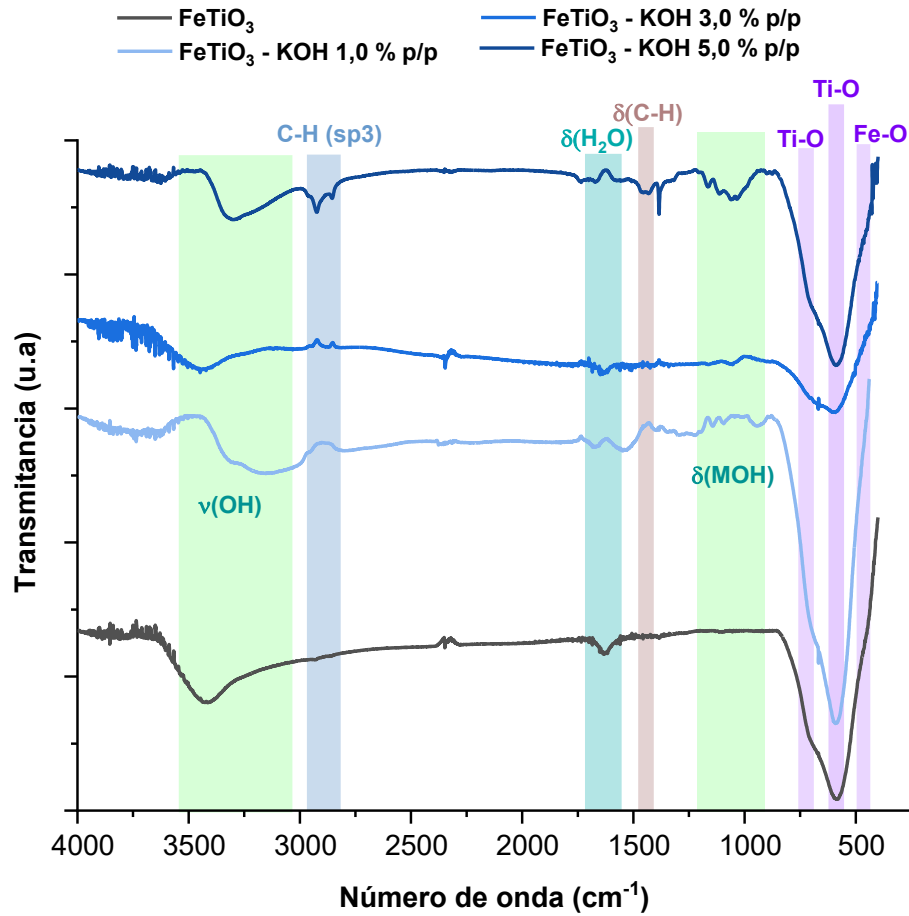
#### ***4.3.2 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (Fourier-transform infrared Spectroscopy, FTIR)***

Mediante esta técnica, se llevó a cabo la identificación de grupos funcionales adicionales presentes en la ilmenita tratada con hidróxidos o carbonatos. Para ello, se realizaron pastillas de KBr con relación 1:100 (1 g muestra/100 g KBr) debido a la baja translucidez de las muestras en polvo. Las pruebas se realizaron en un espectrofotómetro de infrarrojo modelo Frontier FT-IR/FIR de la marca Perkin Elmer, el cual, cuenta con detector DTGS ( $15700 - 370 \text{ cm}^{-1}$ ) y detector MCT (teluro de cadmio) refrigerado por nitrógeno líquido. Los espectros se tomaron con intervalo de  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ , se establecieron 10 barridos como acumulaciones y fueron ajustados respecto a la línea base empleando el Software Spectrum 10.

Figura 16.

*Espectro FTIR de  $\text{FeTiO}_3$  y tratada con NaOH.*



**Figura 17.***Espectro FTIR de FeTiO<sub>3</sub> y tratada con KOH.*

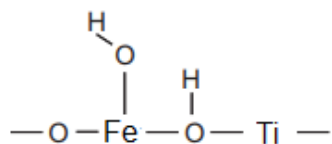
En primer lugar, se identificaron para la ilmenita y todos los materiales modificados por tratamiento alcalino (ver Figura 16, Figura 17, Figura 19 y Figura 20) las señales asociadas a los enlaces M-O característicos de la ilmenita correspondientes a Fe-O en  $443\text{ cm}^{-1}$  (Estephane et al., 2020), Ti-O dados en  $583\text{ cm}^{-1}$  y  $697\text{ cm}^{-1}$  (Al-Amin et al., 2016; Iman et al., 2024). Por otra parte, las señales dadas en  $1620\text{ cm}^{-1}$  (Estephane et al., 2020; Litke et al., 2017) y  $1630\text{ cm}^{-1}$  corresponden a doblaje en el plano del grupo OH proveniente del agua fisisorbida en la superficie de los materiales ( $\delta\text{H}_2\text{O}$ ) (Paukshtis et al., 2019; Pinto et al., 2019; Yang et al., 2013). Además, la señal

entre la región de 3000 a 2800  $\text{cm}^{-1}$  corresponde al estiramiento asimétrico y simetría del enlace C-H (C-H  $\text{sp}^3$ ) corresponde al carbono como impureza del ambiente (Quintanilla-Serrano et al., 2025; Țucureanu et al., 2016).

En la ilmenita se obtuvo la señal dada a 3428  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde al estiramiento del grupo hidroxilo  $\nu(\text{OH})$  enlazado a los sitios metálicos del material (Estephane et al., 2020; Hakim et al., 2016), el cual posee coordinación múltiple (ver Figura 18) y se clasifica como un sitio donador de protón (Hadjiivanov, 2014; E. Knözinger et al., 1993).

### Figura 18.

*Esquema de grupo hidroxilo (OH) que posee coordinación múltiple.*



*Nota.* Adaptado de (Hadjiivanov, 2014; E. Knözinger et al., 1993).

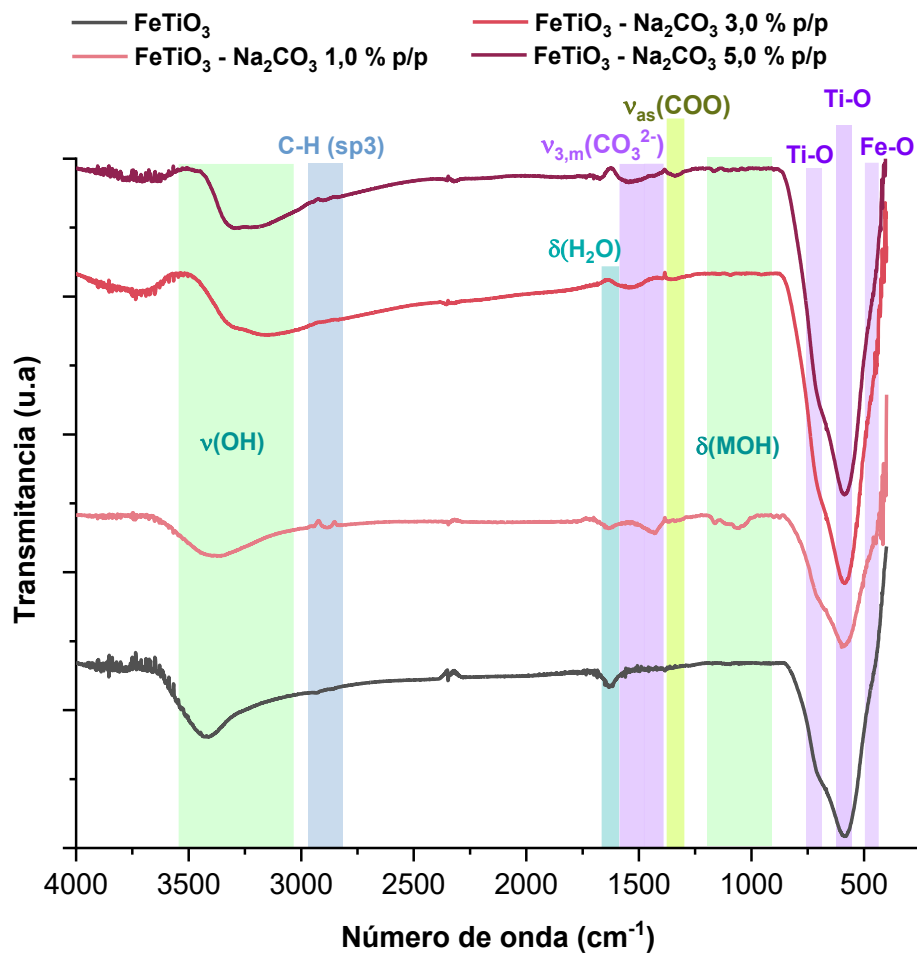
En el caso de los materiales tratados tanto con hidróxidos como carbonatos, se presentó un desplazamiento a menor número de onda de la señal dada a 3428  $\text{cm}^{-1}$ , debido al cambio significativo en el entorno químico de los sitios metálicos como se evidenció mediante los resultados de distribuciones de afinidad protónica. Lo anterior, estaría ligado a la variación en el grado de hidroxilación de los materiales, la presencia de los cationes monovalentes y/o aniones carbonatos según sea el caso, que al ser más pesados que el hidrogeno causan que la frecuencia de vibración de este grupo disminuya y la señal se localice a un menor número de onda respecto al material de referencia. Adicionalmente, se identificó la aparición de bandas adicionales para los

materiales modificados con hidróxidos o carbonatos en la región  $1200 - 700 \text{ cm}^{-1}$ , relacionados con los modos de vibración de doblaje en el plano asociados a los enlaces metal-hidróxido ( $\delta\text{MOH}$ ) (Hadjiivanov, 2014), lo que confirmó un aumento en la hidroxilación superficial para la ilmenita tratada. Las señales entre  $1200 - 700 \text{ cm}^{-1}$  se asociaron con la presencia de oxi-hidróxidos de hierro (Hadjiivanov, 2014; Kulal et al., 2011) ligado a la variación en la coordinación del hierro ( $\text{FeO}_6$ ) en la ilmenita tratada y estarían presentes en superficie de manera amorfa (Jagminas et al., 2010; Mei et al., 2015), donde aproximadamente a  $1036$  y  $1164 \text{ cm}^{-1}$  corresponderían a las señales de  $\gamma$ - $\text{FeO}(\text{OH})$  (Ponce-Castañeda et al., 2003), mientras que, a  $1112 \text{ cm}^{-1}$  pertenecería a  $\delta$ - $\text{FeO}(\text{OH})$  (Amini et al., 2021; Tavares et al., 2020).

Si bien para los materiales a los que se les adicionó NaOH y KOH al 3,0 % p/p (ver Figura 16 y Figura 17), el modo de vibración de grupo hidroxilo se mantuvo a  $3428 \text{ cm}^{-1}$ , se evidenció un ensanchamiento y disminución en la intensidad del pico en mención, lo cual infiere que, hubo variación en el entorno químico del sitio, además, los espectros evidenciaron leves señales en la región de  $1200$  a  $700 \text{ cm}^{-1}$  de baja intensidad, por ende, solo habría cambios en la superficie del material a dicho porcentaje. En contraste, la señal dada a  $880 \text{ cm}^{-1}$  en los materiales modificados con NaOH pertenece al enlace Na-O (Bobrova et al., 1968; Rao, 1964; Tsiourvas et al., 2011), sin embargo, para los materiales modificados con el hidróxido y carbonato de potasio no se evidencia la señal del enlace K-O ( $463 \text{ cm}^{-1}$ ) (Theodosoglou et al., 2010) porque ésta se vería solapada por la señal Fe-O al ser un enlace mayoritario en la ilmenita. En  $1448 \text{ cm}^{-1}$  se tiene la señal de doblaje en el plano del enlace C-H asociado al  $\text{CH}_2$  ( $\delta$  (C-H)) proveniente del carbono como impureza del ambiente (Senthil Kumar & Rajkumar, 2014).

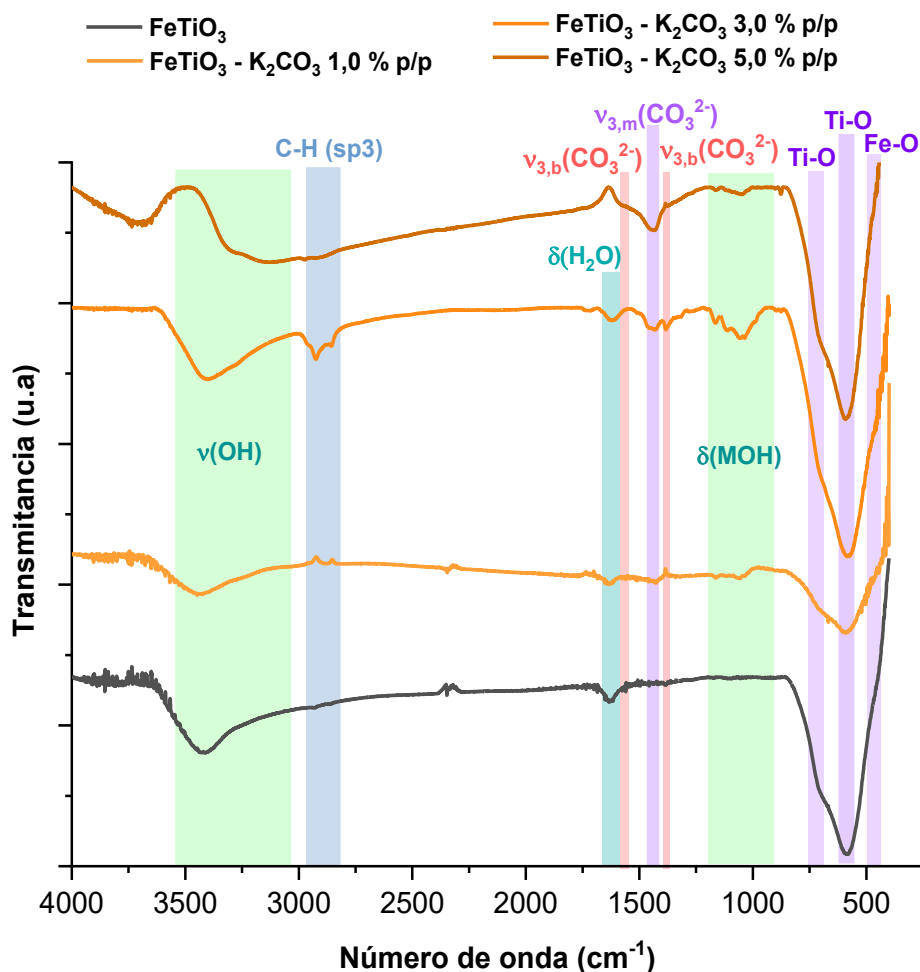
Figura 19.

Espectro FTIR de  $\text{FeTiO}_3$  y modificada con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .



**Figura 20.**

*Espectro FTIR de FeTiO<sub>3</sub> y modificada con K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.*



En general, para el caso de los materiales modificados con carbonatos (ver Figura 19 y Figura 20), se identificaron señales que estarían relacionadas con el modo de vibración correspondientes al estiramiento asimétrico de grupos carbonato ( $\nu_3$ ) y son fuertemente activos por esta técnica de caracterización (Bishop et al., 2021). Por lo anterior, se presentó señal a  $1430\text{ cm}^{-1}$  en la ilmenita tratada al 1,0 % p/p con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , y en todos los materiales modificados con  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ; a su vez, los materiales modificados con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  al 3,0 y 5,0 % p/p presentan señal a  $1530\text{ cm}^{-1}$

que corresponderían a carbonatos monodentados y denotados en los espectros con la abreviatura  $\nu_{3,m}(\text{CO}_3^{2-})$  (Coenen et al., 2018; Walspurger et al., 2008).

En el espectro FTIR de la ilmenita tratada con  $\text{K}_2\text{CO}_3$  al 3,0 % p/p se identificó una señal adicional dada a  $1377 \text{ cm}^{-1}$  y para la ilmenita tratada al 5,0 % p/p con la sustancia en mención a  $1560 \text{ cm}^{-1}$ ; tal que, el par de señales sugieren la presencia de carbonatos bidentados (Collins et al., 2006; Köck et al., 2013; Tanaka et al., 2012), señalados con abreviatura  $\nu_{3,b}(\text{CO}_3^{2-})$  en los espectros FTIR. La separación entre las señales es equivalente a  $105 \text{ cm}^{-1}$  y corroboraría la presencia de dichas especies; cabe señalar que dicha separación podría atribuirse a la disminución en su simetría a raíz de disposición aleatoria de los grupos carbonato superficiales (Busca & Lorenzelli, 1982; Walspurger et al., 2008).

Para el material modificado al 5,0 % p/p con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , se denotó que, a  $1326 \text{ cm}^{-1}$  se tendría la vibración asimétrica del grupo  $\text{COO}^-$  ( $\nu_{\text{as}}, \text{COO}^-$ ) (J. Chen et al., 2024).

#### ***4.3.3 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)***

Las mediciones se registraron a temperatura ambiente en un espectrómetro Thermo Scientific K-Alpha con monocromador de rayos X Al-K $\alpha$  (1486,6 eV) y analizador hemisférico. Los espectros generales fueron registrados con tamaño de spot equivalente a  $400 \mu\text{m}$  con paso de energía de 200 eV, por su parte, los espectros de alta resolución fueron registrados con paso de energía de 20 eV. Todos los espectros se analizaron en el Software CASA XPS 2,3,26PR1,0 (Casa Software Ltd.).

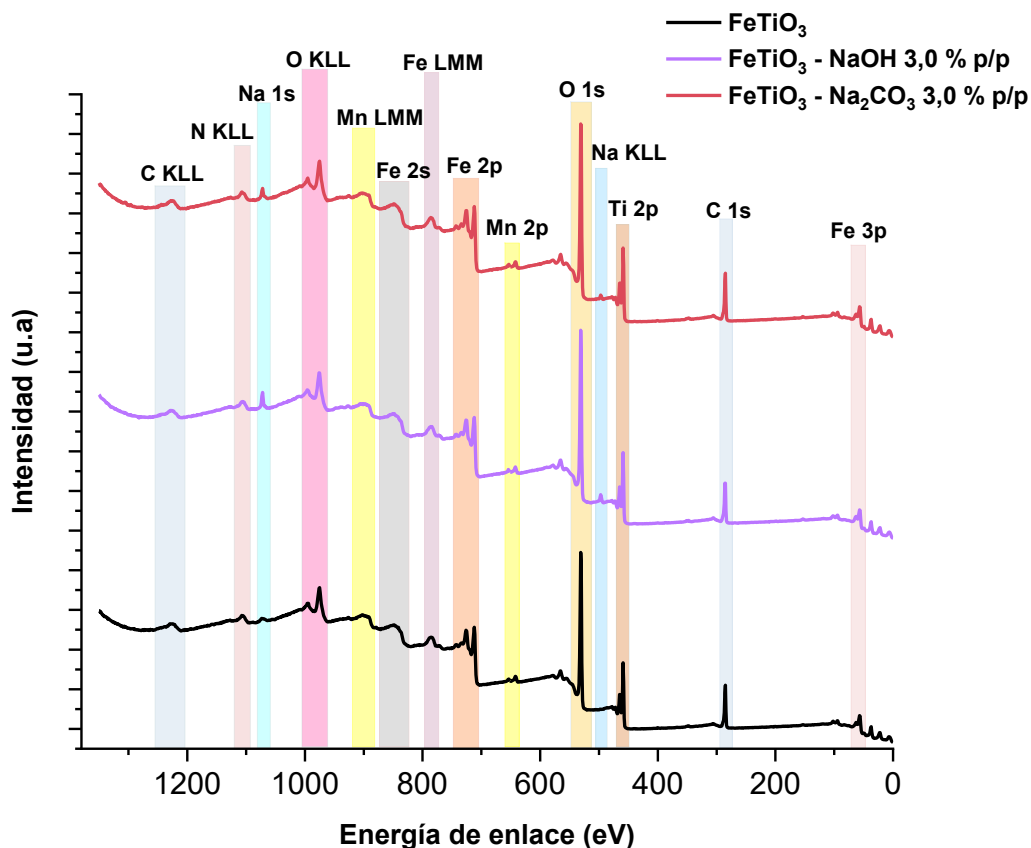
Se realizó la corrección por compensación de los efectos de carga en la posición de los espectros generales y de alta resolución reportados, tomando como referencia la energía de enlace

del carbono adventicio (C 1s) igual a 284,8 eV; los espectros de alta resolución fueron ajustados mediante la función Gaussiana/Lorentziana con relación porcentual (% G-L) de 70/30.

Se analizó la ilmenita natural y la ilmenita tratada tanto con hidróxidos como carbonatos al 3,0 % p/p. Este porcentaje se fijó de acuerdo con los resultados del análisis por FTIR, donde, los materiales tratados en mención no presentaron variaciones significativas respecto a la ilmenita.

**Figura 21.**

*Espectro general XPS de  $\text{FeTiO}_3$  y tratada con  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  al 3,0 % p/p.*

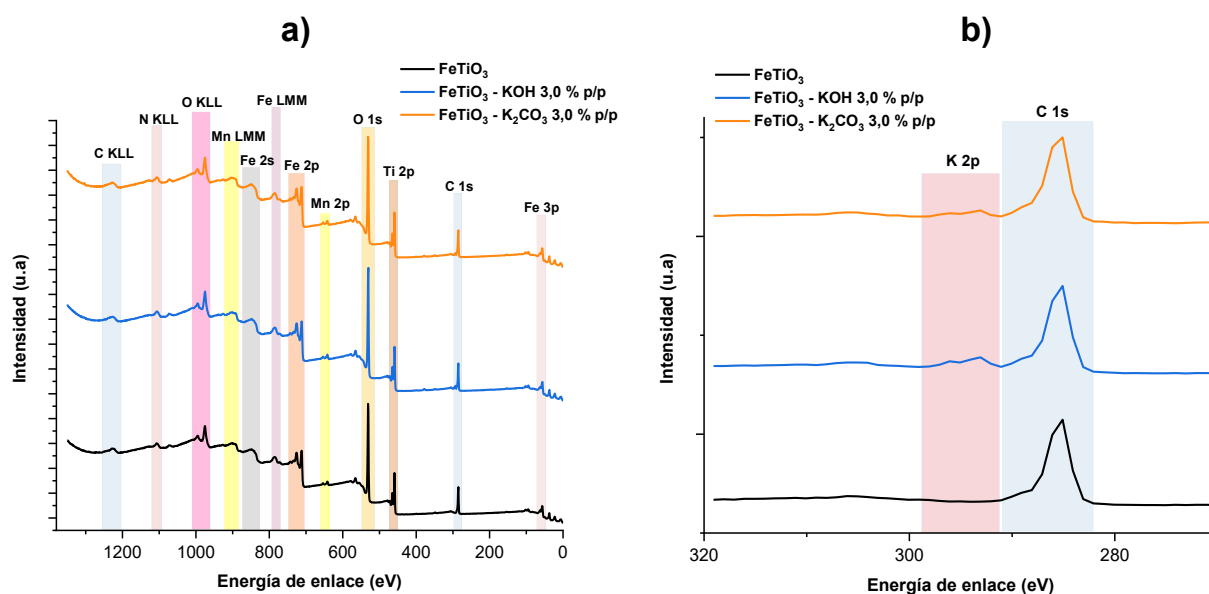


En primer lugar, los espectros generales de la ilmenita y posterior al tratamiento alcalino (ver Figura 21) comparten las señales Fe 2s, Fe 2p, Fe 3p, Fe LMM, Ti 2p, O 1s, O KLL, C 1s, C

KLL e impurezas propias del material como el Mn 2p, Mn LMM y N KLL al provenir de arenas negras (Cañas-Martínez et al., 2023). Los materiales tratados con hidróxido y carbonato de sodio, al igual que, los tratados con hidróxido y carbonato de potasio se obtuvieron las señales de sodio (Na 1s, Na KLL) y potasio (K 2p) según corresponda, lo que confirma la quimisorción de estos y su presencia en la superficie; así mismo, se corroboró que la ilmenita no posee sodio y potasio naturalmente. Las señales identificadas anteriormente fueron asignadas y corroboradas según el Manual de Wargner para espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (Wagner, 1979).

**Figura 22.**

*Espectros generales XPS de FeTiO<sub>3</sub> y tratada con KOH, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> al 3,0 % p/p.*

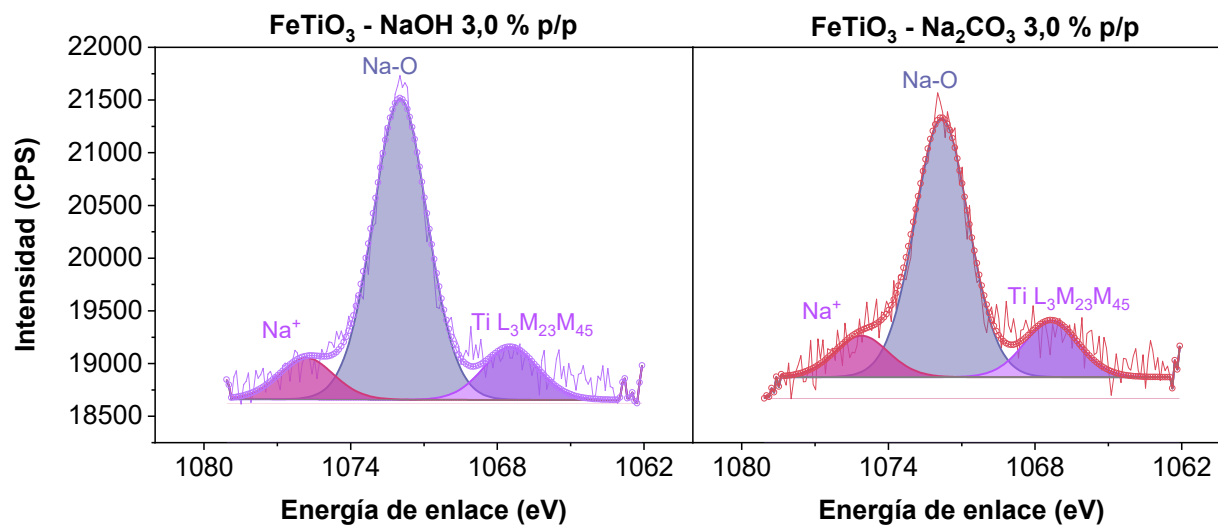


*Nota. a)* Espectros generales de FeTiO<sub>3</sub> y tratada con KOH, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> al 3% p/p. *b)* Acercamiento a la región 320 a 270 eV de los espectros generales de FeTiO<sub>3</sub> y tratada con KOH, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> al 3,0 % p/p.

En general, se realizó el análisis de los espectros de alta resolución del Fe 2p, Ti 2p, O 1s, Na 1s, K 2p. En el apéndice A se reporta la posición, la separación entre dobletes para los elementos donde la señal proviene de los orbitales “p”, así como el área de las señales derivadas de la descomposición de los espectros de alta resolución.

### Figura 23.

*Espectros XPS de alta resolución del Na 1s para materiales tratados al 3,0 % p/p con hidróxido y carbonato de sodio.*

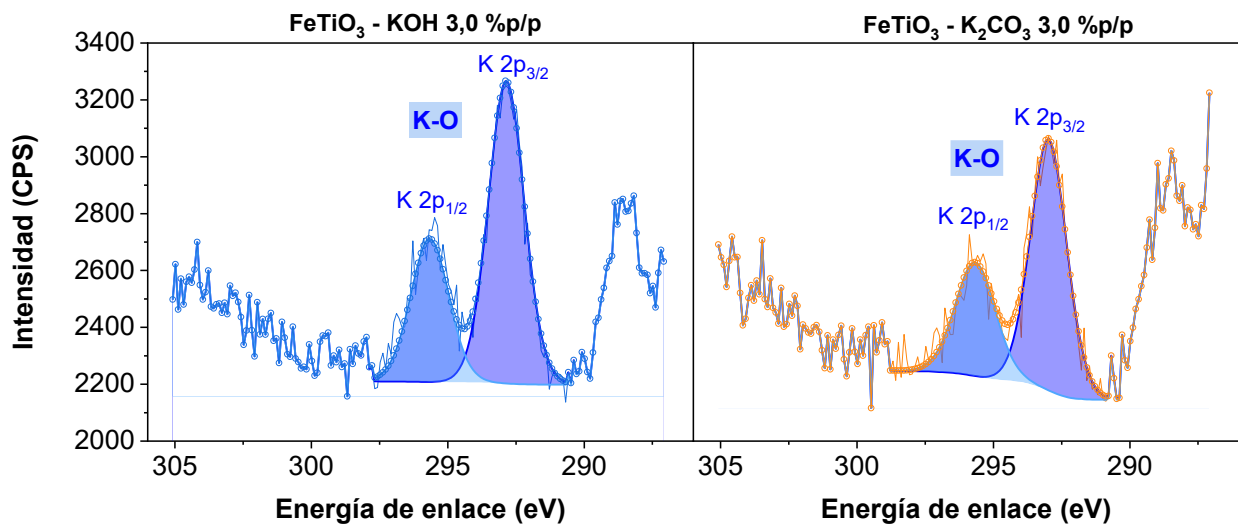


Se confirmó la quimisorción de sodio y potasio mediante los espectros de alta resolución Na 1s y K 2p. Para el caso de los materiales tratados con NaOH y Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (ver Figura 23), se identificó la señal correspondiente al enlace Na-O a 1071,9738 eV y 1071,8154 eV (Foucaud et al., 2019; Rahman et al., 2022; Youssry & Mussa, 2021). Además, se confirmó la presencia de Na<sup>+</sup> a mayor valor de energía de enlace para la ilmenita tratada con NaOH a 1075,81 eV y con Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a 1075,10 eV, que evidencia la presencia del sodio desprotonado en superficie (Giordano et al.,

2022). A su vez, se evidenció la señal del electron Auger del titanio (Ti L<sub>3</sub>M<sub>23</sub>M<sub>45</sub>) ubicada a 1067,46 eV y 1067,33 eV para ilmenita tratada NaOH y Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> al 3,0 % p/p, respectivamente (Abdul Rahman et al., 2019; Wagner, 1979).

**Figura 24.**

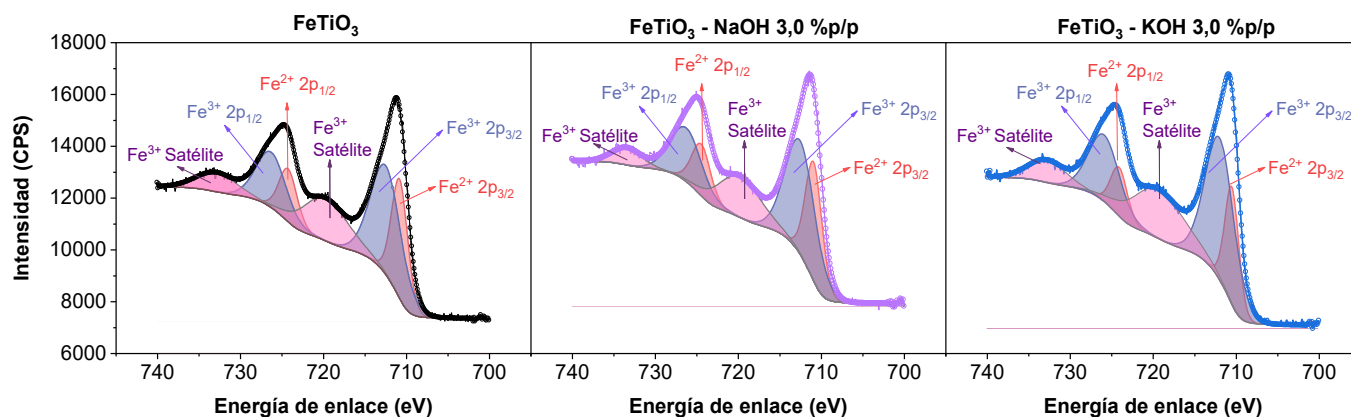
*Espectros XPS de alta resolución del K 2p para materiales tratados al 3,0 % p/p con hidróxido y carbonato de potasio.*



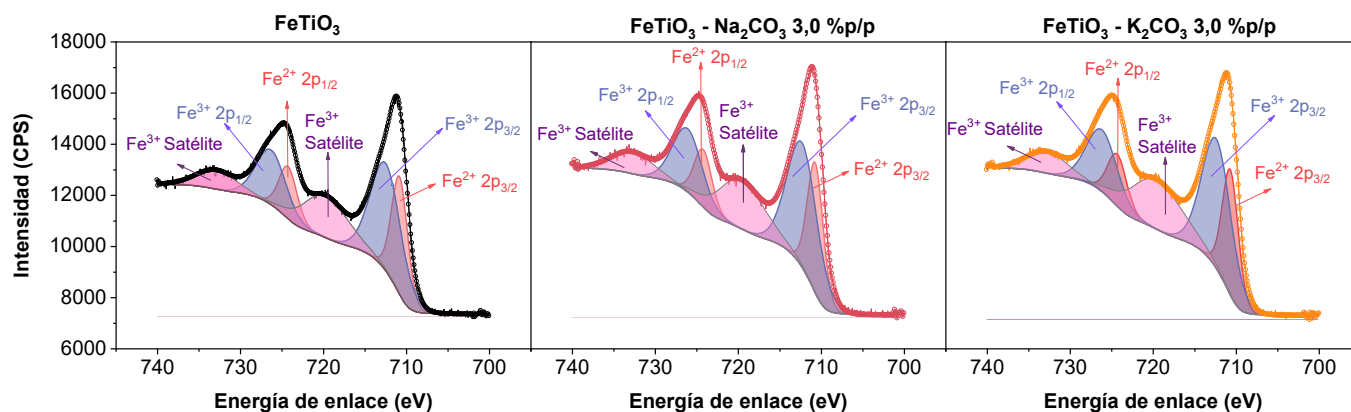
De acuerdo con la Figura 24, para la ilmenita tratada con KOH y K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> se evidenciaron únicamente las componentes K 2p<sub>3/2</sub> y K2p<sub>1/2</sub>. En este sentido, la señal está asociada al enlace K-O en superficie (Kongsong et al., 2018; Siaka et al., 2019), donde para la ilmenita tratada con KOH se tiene la señal a 292,86 eV y una separación entre dobletes equivalente a 2,81 eV, mientras que, para la ilmenita tratada con carbonato se presentó la señal 292,97 eV ( $\Delta = 2,69$  eV).

**Figura 25.**

*Espectros XPS de alta resolución del Fe 2p para materiales tratados al 3,0 % p/p con hidróxidos.*

**Figura 26.**

*Espectros XPS de alta resolución del Fe 2p para materiales tratados al 3,0 % p/p con carbonatos.*

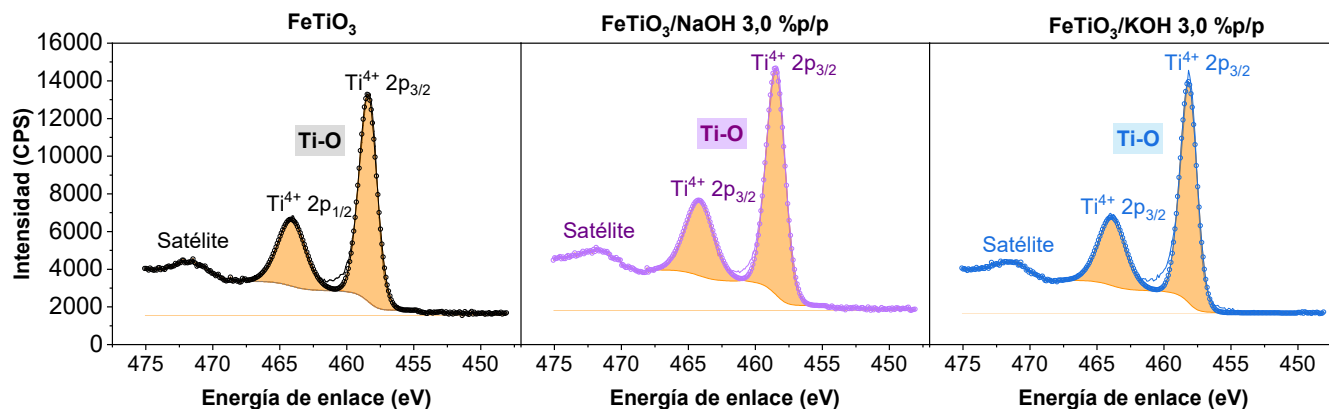


En relación con el espectro de alta resolución del Fe 2p (ver Figura 25 y Figura 26), se evidenció la presencia de  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  en todos los materiales analizados, así como, la aparición de dos satélites asociados al estado de oxidación  $\text{Fe}^{3+}$  en alto spin (Hunault et al., 2017; Thermo Fisher Scientific, n.d.), dando lugar a la presencia de dicho conjunto de multipletes en el espectro. Así,

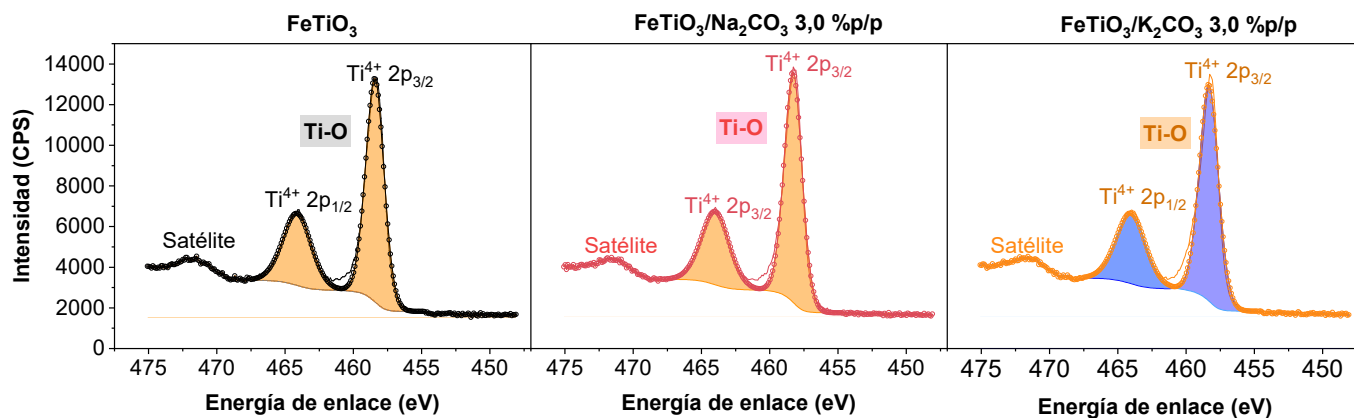
mediante el análisis de la relación  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  de la ilmenita tratada en comparación con la ilmenita natural, se determinó la tendencia de oxidación/reducción de dicho sitio en el material tras el tratamiento. Por ende, la relación  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  en la ilmenita fue igual a 0,38 y para el material tratado con NaOH 3,0 % p/p fue de 0,40; indicando que dicha relación indica que se indujo levemente la reducción de  $\text{Fe}^{3+}$ . Lo anterior, se vincula a la naturaleza química del mineral tipo perovskita ( $\text{ABO}_3$ ) de estructura romboédrica, donde los metales alcalinos como el sodio también podrían llegar a ocupar en baja proporción el sitio del hierro (posición A) en la estructura (Madi et al., 2021), lo anterior, se evidenció por AAS que el contenido experimental de sodio fue mayor cuando se modificó con NaOH. En contraste, la relación  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  disminuyó para el material tratado al 3,0 % p/p con KOH (0,26),  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (0,35),  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (0,33), respecto al de la ilmenita, indicando que mayoritariamente los materiales tratados presentan sitios  $\text{Fe}^{3+}$  tras el tratamiento. Cabe aclarar que, en todos los materiales analizados tienen principalmente  $\text{Fe}^{3+}$  debido a que la relación  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  fue menor a uno (1). Por lo tanto, el incremento de  $\text{Fe}^{3+}$  está dado por efectos de compensación de la carga en la estructura (vacancias de hierro, la adición de sodio y potasio en el material como enlaces adicionales) principalmente, relacionadas con la oxidación del material (Zheng et al., 2021).

**Figura 27.**

*Espectros XPS de alta resolución del Ti 2p para materiales tratados al 3,0 % p/p con hidróxidos.*

**Figura 28.**

*Espectros XPS de alta resolución del Ti 2p para materiales tratados al 3,0 % p/p con carbonatos.*

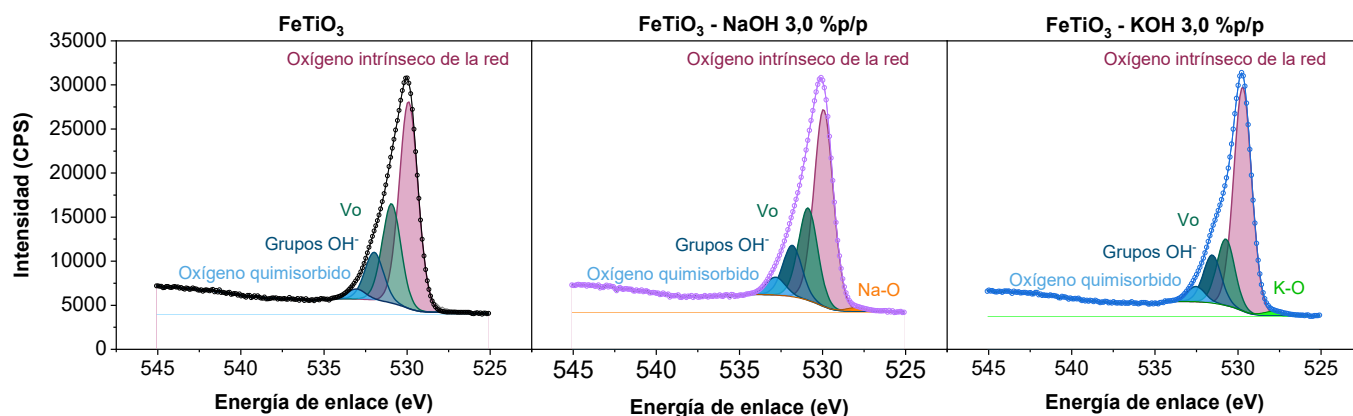


Por otra parte, el análisis de los espectros de alta resolución en la región Ti 2p (ver Figura 27 y Figura 28) mostró que, únicamente se tuvo la señal del  $Ti^{4+}$  en la ilmenita natural y tratada al 3,0 % p/p, donde la posición de la señal se desplazó hacia menores valores de energía de enlace para los materiales tratados con KOH,  $Na_2CO_3$  y  $K_2CO_3$ , por ende, se presentó un aumento en la

densidad electrónica alrededor de los átomos de titanio (Kongsong et al., 2018). Por el contrario, para el material tratado con NaOH al 3,0 % p/p, la señal del  $Ti^{4+}$  se dio a mayor energía de enlace respecto a la ilmenita natural este comportamiento se atribuye a la reducción de la carga efectiva del  $Ti^{4+}$ , causada por reducción de los sitios  $Fe^{3+}$  a  $Fe^{2+}$  inducidos por el tratamiento, sumada a los efectos de compensación de carga ocasionados por la presencia de  $Na^+$  (Madi et al., 2021).

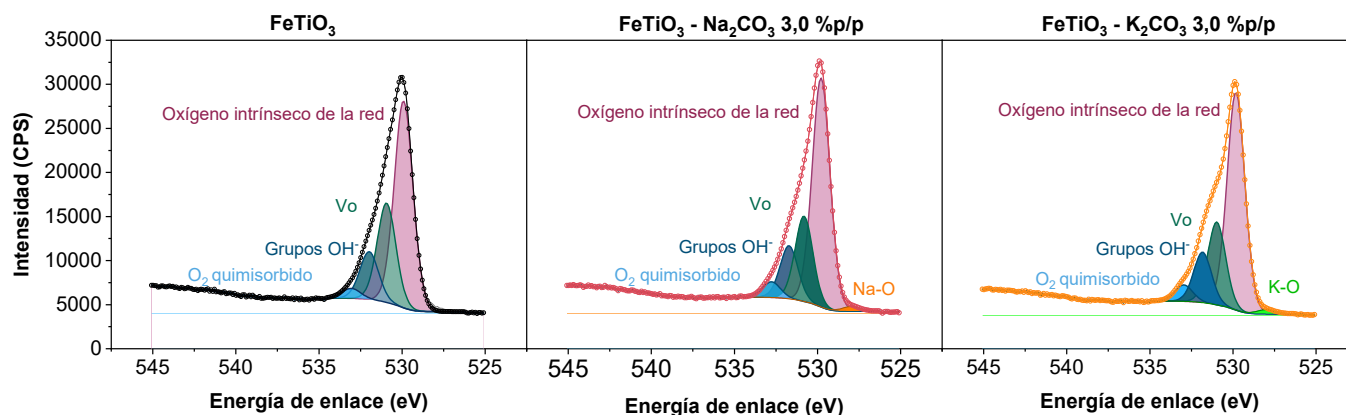
### Figura 29.

*Espectros XPS de alta resolución del O 1s para materiales tratados al 3,0 % p/p con hidróxidos.*



**Figura 30.**

*Espectros XPS de alta resolución del O 1s para materiales tratados al 3,0 % p/p con carbonatos.*



Ahora bien, los espectros de alta resolución del oxígeno (O 1s) confirmaron la presencia de los enlaces Na-O y K-O en los materiales tratados con hidróxidos o carbonatos (ver tabla A.3). Se analizaron las áreas relativas de las componentes identificadas en relación con el área total según el caso, con el fin de identificar la variación en la ocupación de las especies de oxígeno según el tipo de agente químico adicionado (hidróxidos, carbonatos). De acuerdo con las áreas relativas de las componentes se obtuvo un aumento significativo en la relación del área del oxígeno quimisorbido y del grupo OH, lo cual evidencia el aumento del grado de hidroxilación y la presencia de especies de carbonato tras el tratamiento. Así mismo, los grupos hidroxilo y especies de carbonato estarían ocupando vacancias propias y/o creadas por la adición de cationes monovalentes en el material porque se evidenció en todos los casos la disminución en el área relativa de la señal asociada a las vacancias de oxígeno (Vo).

**Tabla 5.**

*Relaciones de áreas de las componentes en el espectro de alta resolución O 1s.*

Muestra	Relación Área oxígeno quimisorbido /Área total [u.a]	Relación Área OH/Área total [u.a]	Relación Área Vo/Área total [u.a]	Relación Área O <sub>2</sub> intrínseco /Área total [u.a]
FeTiO <sub>3</sub>	0,02728	0,1316	0,2730	0,5681
FeTiO <sub>3</sub> - NaOH 3,0 % p/p	0,04928	0,1421	0,2552	0,5435
FeTiO <sub>3</sub> - KOH 3,0 % p/p	0,04270	0,1343	0,1854	0,6249
FeTiO <sub>3</sub> - Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 3,0 %p/p	0,04026	0,1372	0,2203	0,5903
FeTiO <sub>3</sub> - K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 3,0 %p/p	0,04400	0,1362	0,2231	0,5856

#### **4.3.4 Difracción de rayos X (X-ray diffraction, XRD)**

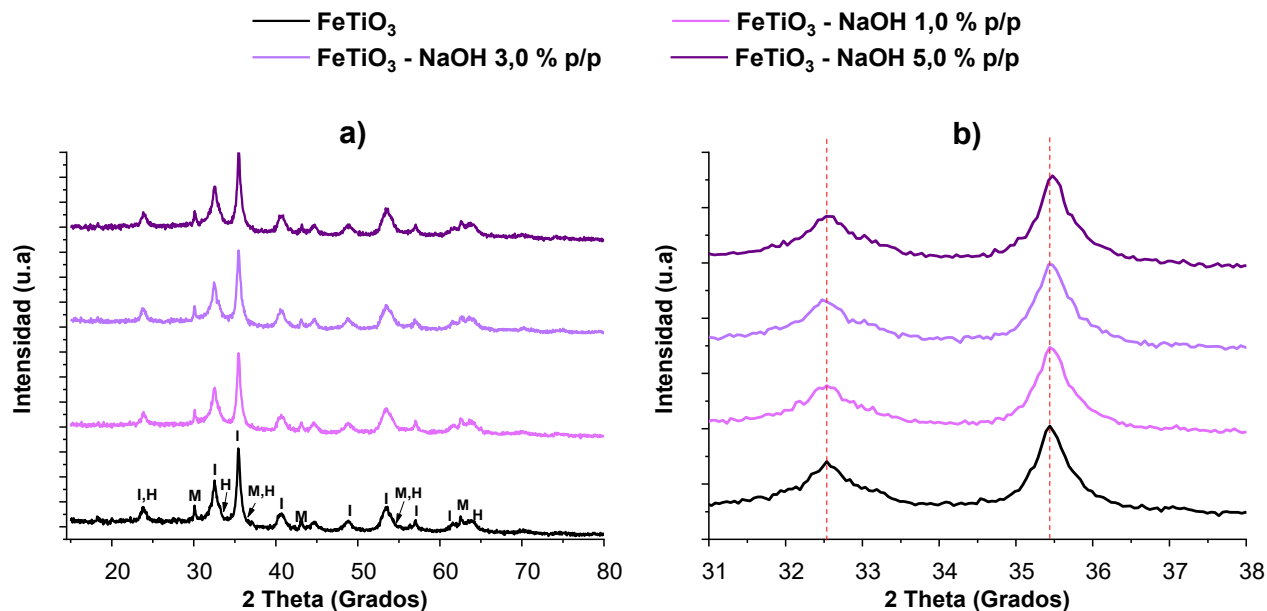
Con el fin de analizar la estructura cristalina de los materiales, los patrones de difracción de rayos X fueron adquiridos en un difractómetro D8 Advance A25 de Bruker. Las mediciones ( $2\theta$ ) se registraron en un rango ( $2\theta$ ) de  $15^\circ$ -  $80^\circ$ . Los datos registrados fueron ajustados por el método de Le-Bail en el programa FullProf Suite. Se eliminó la contribución de  $K\alpha_2$  del difractograma, además, se llevó a cabo la identificación de las fases en el programa EVA.

Las fases cristalinas que se identificaron en la ilmenita, la ilmenita tratada con NaOH y Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> correspondieron a: ilmenita (PDF 01-070-6267), magnetita (PDF 01-087-0244) y hematita (PDF 00-033-0664).

Respecto a los materiales tratados con NaOH, no se presentó cambio en intensidad y/o posición de los picos de difracción en comparación el pico más intenso de la ilmenita natural, evidenciando que, el tratamiento aplicado ocurrió superficialmente sin implicar variación en la estructura cristalina de la ilmenita.

**Figura 31.**

*Patrón de difracción de rayos X de FeTiO<sub>3</sub> y tratada con NaOH.*

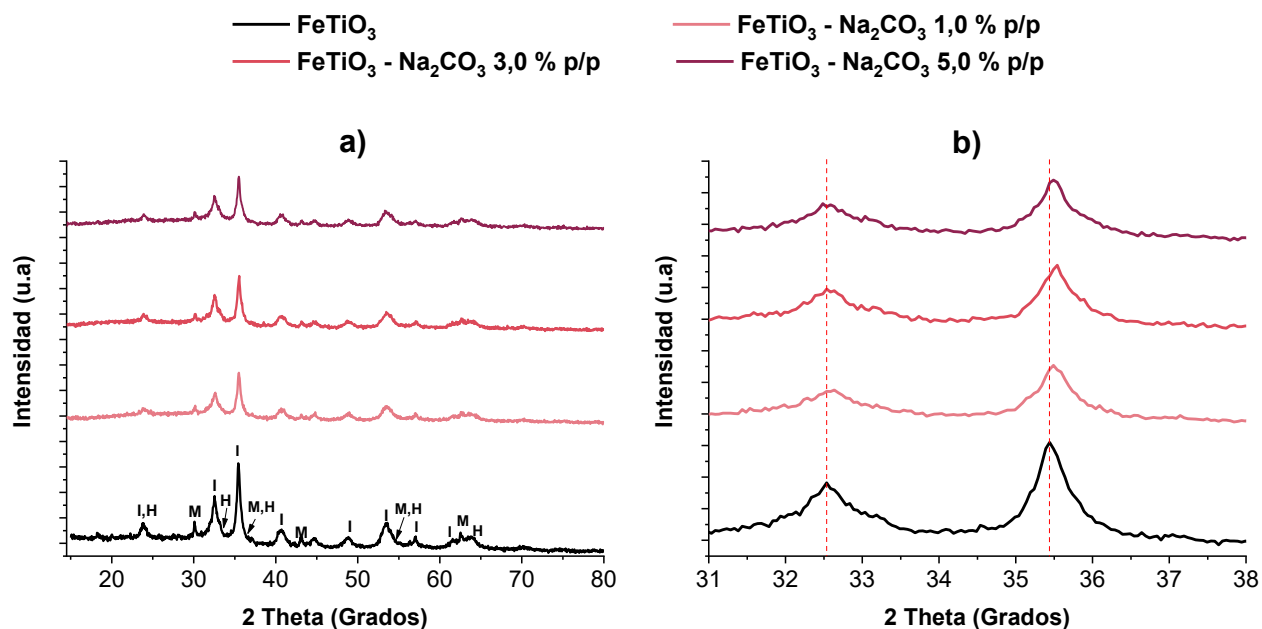


*Nota.* **a)** Patrones DRX de FeTiO<sub>3</sub> y tratada con NaOH, donde las fases identificadas fueron I: ilmenita, M: magnetita, H: hematita. **b)** Acercamiento al pico más intenso de la fase ilmenita en los patrones DRX.

Por su parte, en los materiales tratados con Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> se presentaron cambios en la intensidad de la señal para el pico de mayor magnitud de la fase ilmenita y un desplazamiento hacia la derecha de todos los patrones de difracción de los materiales tratados ( $\Delta_{2\theta, \text{promedio}} = 0,66 \pm 0,02$ ) respecto al patrón de la ilmenita. Lo anterior podría ser atribuido a la presencia de aniones carbonato y bicarbonato en el material tratado, dado que, hubo menor proporción de átomos en la estructura cristalina de la ilmenita tratada que contribuyan al pico característico en mención. Además, la presencia de especies que contengan oxígeno puede inducir el desplazamiento del patrón de difracción hacia mayores ángulos (J. Z. Guo et al., 2023; Kaszukur et al., 2014).

**Figura 32.**

Patrones de difracción de rayos X de FeTiO<sub>3</sub> y tratada con Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.



*Nota.* **a)** Patrones DRX de FeTiO<sub>3</sub> y tratada con Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, donde las fases identificadas fueron I: ilmenita, M: magnetita, H: hematita. **b)** Acercamiento al pico más intenso de la fase ilmenita de los patrones DRX.

#### 4.3.5 Microscopía electrónica de barrido (Scanning electron microscopy, SEM)

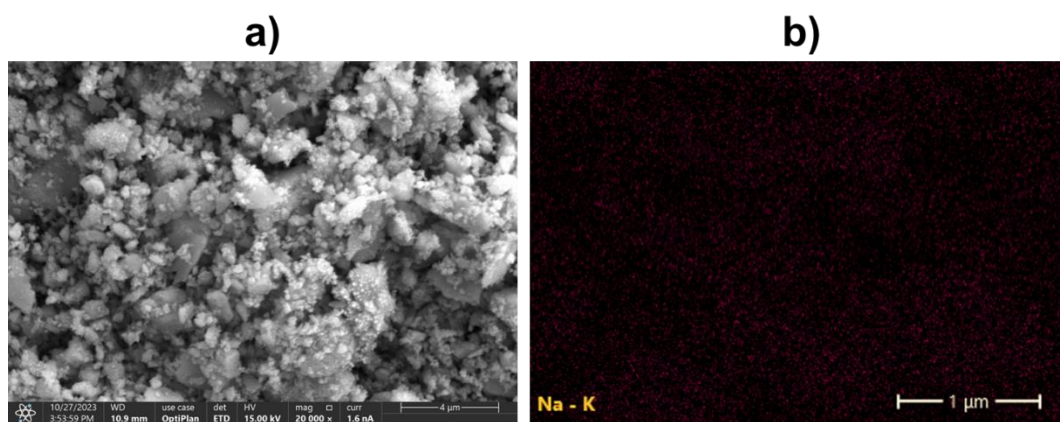
Se llevó a cabo el análisis de las muestras en un microscopio de emisión de campo FESEM marca Thermo Fisher Scientific modelo Apreo 2 S LoVac; acoplado con un analizador EDS marca Thermo Fisher modelo ANAX-30P-B UltraDry 30 mm<sup>2</sup>. A las muestras se les adicionó un recubrimiento de oro con el fin de mejorar la respuesta del material.

Sobre la caracterización fisicoquímica, por análisis SEM-EDS de los materiales tratados al 1,0 % p/p usando NaOH y KOH se obtuvo un porcentaje en peso de sodio igual a 0,2 % y de

potasio igual a 0,3%, lo cual guardó relación con los resultados obtenidos por absorción atómica. El sodio y potasio están en superficie y distribuidos homogéneamente aleatorios sobre ella (ver Figura 33 y Figura 34).

### Figura 33.

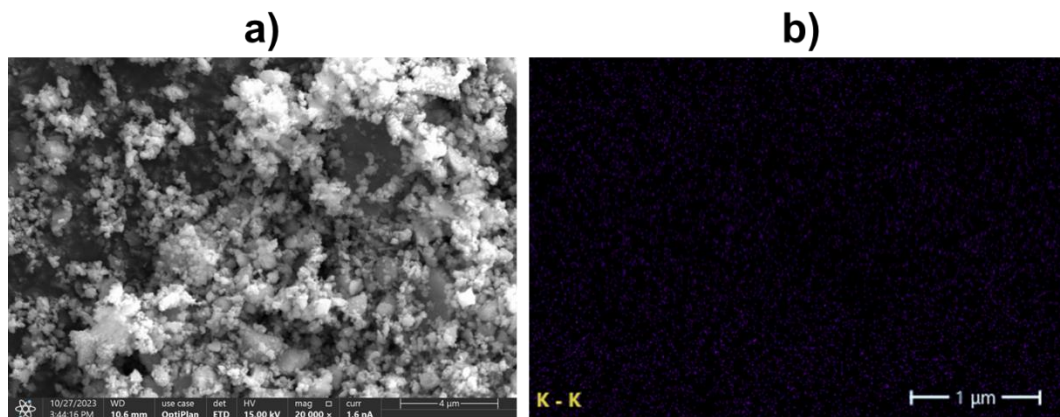
Resultado SEM-EDS de  $FeTiO_3$  - NaOH 1,0 % p/p.



Nota. a) Morfología. b) Mapeo elemental de Na.

### Figura 34.

Resultado SEM-EDS de  $FeTiO_3$  - KOH 1,0 % p/p.



Nota. a) Micrografía SEM. b) Mapeo elemental de K.

#### **4.3.6 Conclusiones parciales**

Se corroboró el contenido experimental de sodio y potasio en la ilmenita tratada con hidróxidos o carbonatos, encontrando que, existió una relación directa del contenido nominal empleado respecto a la cantidad experimental depositada de los elementos en mención en la ilmenita tratada.

La naturaleza de la sustancia alcalina influyó en cantidad de sodio y potasio depositada en la ilmenita natural, siendo, la quimisorción de sodio proveniente del hidróxido la más favorable debido a que posee el menor radio iónico y es más electronegativo respecto al potasio.

Se verificó la influencia del tratamiento alcalino sobre la naturaleza química de la ilmenita tratada mediante FTIR; tras la identificación y variación del modo de vibración asociados al enlace M-OH, por ende, se tuvo un ajuste en el carácter ácido/base de los sitios; así como, se infirió la presencia de grupos carbonato ( $\nu_3$ ) quimisorbidos en la ilmenita natural posterior al tratamiento con Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> o K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Mediante espectros XPS generales y de alta resolución, se validó la influencia del tratamiento sobre la naturaleza de la superficie para las muestras al 3,0 % p/p, donde se corroboró la presencia de los enlaces Na-O, K-O debido al tratamiento (Na 1s, K 1s, O 1s), la variación en densidad electrónica circundante de los sitios metálicos propios de la ilmenita y el área relativa de las componentes identificadas según correspondiera.

El tratamiento alcalino evaluado permitió conservar las propiedades cristalográficas de la ilmenita natural, dadas las condiciones a las cuales se llevó a cabo la impregnación.

Por lo anteriormente mencionado, el tratamiento alcalino con hidróxidos o carbonatos influyó sobre las propiedades fisicoquímicas de la ilmenita natural.

#### **4.4. Caracterización fotofísica y fotoelectroquímica de la ilmenita natural y tras el tratamiento alcalino**

La ilmenita natural y tratada con hidróxidos o carbonatos fue caracterizada mediante espectroscopia de reflectancia difusa UV- Vis para la verificación del cambio en las propiedades ópticas, electrónicas y la determinación del ancho de banda prohibida.

La caracterización y evaluación del comportamiento fotoelectroquímico consistió en la determinación del potencial de banda plana por espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) en oscuridad mediante gráficas de Mott-Schottky, además, se estableció el mecanismo de transporte de los portadores de carga mediante diagramas de Bode y diagramas de Nyquist bajo condiciones de oscuridad e iluminación. Se evaluó el efecto de la luz incidente sobre el potencial que logró alcanzar el material analizado tras la iluminación y la recuperación de dicho potencial en la oscuridad mediante pruebas de potencial de circuito abierto ( $E_{OCP}$ ). La densidad de fotocorriente en función del potencial se evaluó por voltamperometría lineal de barrido con luz intermitente (“*Chopped light linear sweep voltammetry*”, por su denominación en inglés), además, la estabilidad de los materiales tras periodos cortos de iluminación/oscuridad y la densidad de fotocorriente alcanzada en función del tiempo se determinó mediante pruebas de cronoamperometría.

##### ***4.4.1 Espectroscopía de Reflectancia Difusa UV-Vis (Ultraviolet–Visible Diffuse Reflectance Spectroscopy, UV-VIS DRS)***

Se realizó el análisis a la muestra de la ilmenita y de los materiales tratados con hidróxidos o carbonatos usando un espectrofotómetro UV/Vis/NIR Lambda 950, marca Perkin Elmer con

esfera de integración e intervalo espectral de 175-3330 nm. Los espectros de transmitancia (T) se registraron en un intervalo espectral de 1000 – 215 nm.

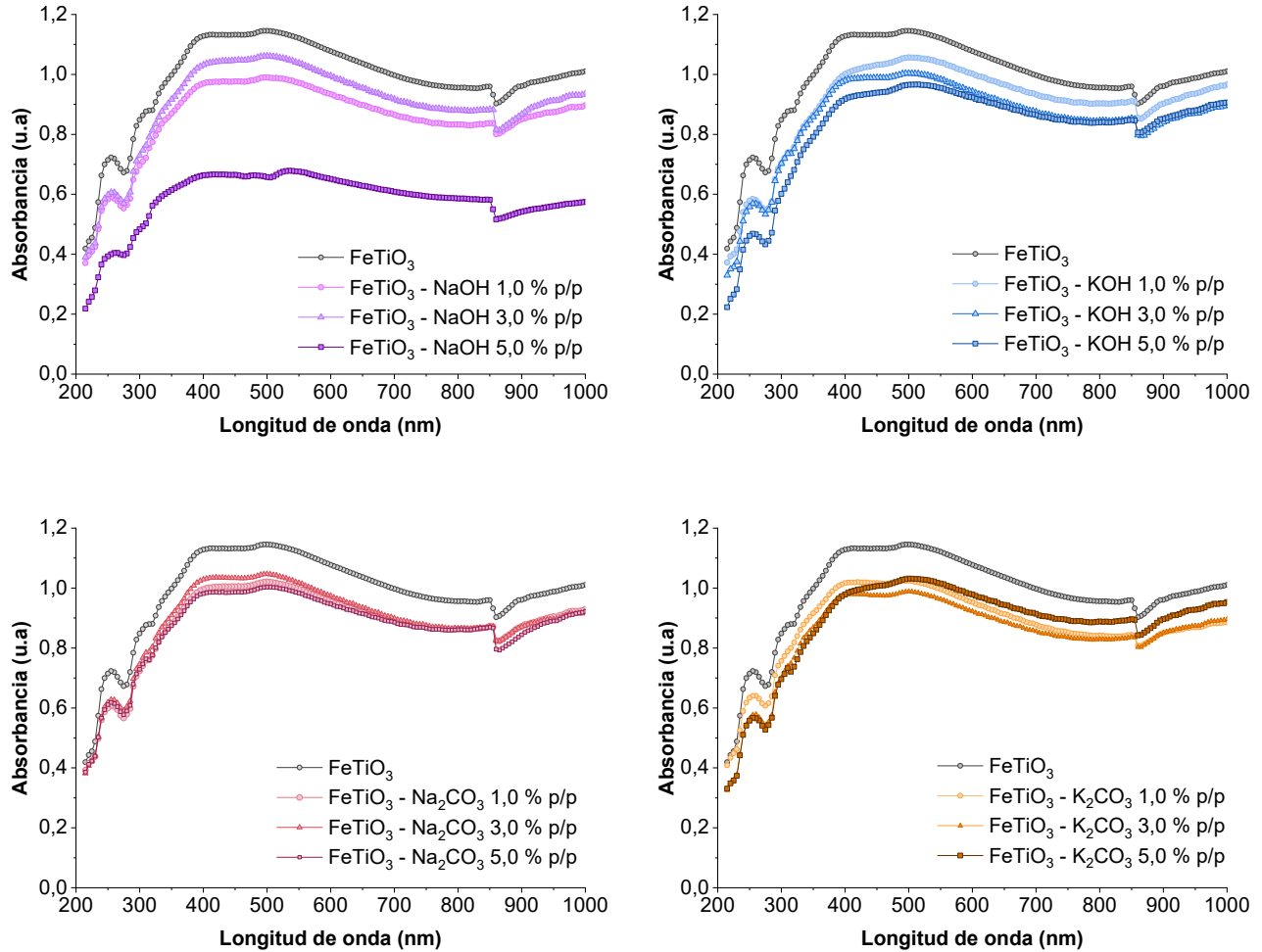
Para determinar la absorbancia (A) para todos los materiales obtenidos, se realizó tratamiento de los datos del espectro de transmitancia según la ecuación nueve (9):

$$A = 2 \log(T) [\%] \quad (\text{Ec. 9})$$

En general, la ilmenita natural y tratada con hidróxidos o carbonatos tendieron a conservar el patrón del espectro (ver Figura 35), a su vez, presentaron bordes de absorción en el rango de longitud de onda ultravioleta (100 – 400 nm) y visible (400-700 nm), por tal motivo, es probable que tras la incidencia de radiación con energía igual o superior los materiales puedan ser fotoactivados y dar lugar a transiciones electrónicas. Ahora bien, en todos los casos fue notable la disminución en la absorbancia de la ilmenita tratada con hidróxidos o carbonatos, lo cual indica cambios en las propiedades ópticas en relación con la alternación de la densidad electrónica de la ilmenita natural posterior al tratamiento. Esto está relacionado con la quimisorción de cationes monovalentes, la presencia de carbonatos amorfos y el aumento en la densidad superficial de los grupos OH tras el tratamiento implementado (Takeda & Fukawa, 2005). Marinho y colaboradores (Marinho et al., 2014) sugieren que, un óxido metálico con hierro en su estructura cristalina induce a transiciones de mayor intensidad debido al acoplamiento magnético entre los cationes  $\text{Fe}^{3+}$  adyacentes, pues dicha transición es la que se presentaría en los bordes de absorción a 285 y 390 nm, respectivamente (de Faria & Lopes, 2007).

**Figura 35.**

*Espectros de absorbancia de FeTiO<sub>3</sub> y tratada con hidróxidos o carbonatos.*



Con el fin de establecer el ancho de banda prohibida mediante lo planteado en el modelo de Kubelka-Munk, la reflectancia (R) fue determinada a partir de la ecuación 10:

$$R = 100 - T - 2 \log(T) \text{ [%]} \tag{Ec. 10}$$

Así, para la determinación del ancho de banda prohibida de los materiales se empleó el modelo de Kubelka-Munk, el cual considera que la absorción y dispersión de la luz es un fenómeno de primer orden; además, asume que el grosor de la muestra es semi-infinito. Luego el modelo está

dado según la ecuación 11, donde el coeficiente de absorción (K) y dispersión (S) de la luz dan lugar al coeficiente K-M ( $F(R_\infty)$ ) (Landi et al., 2022).

$$F(R_\infty) = \frac{K}{S} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \quad (\text{Ec. 11})$$

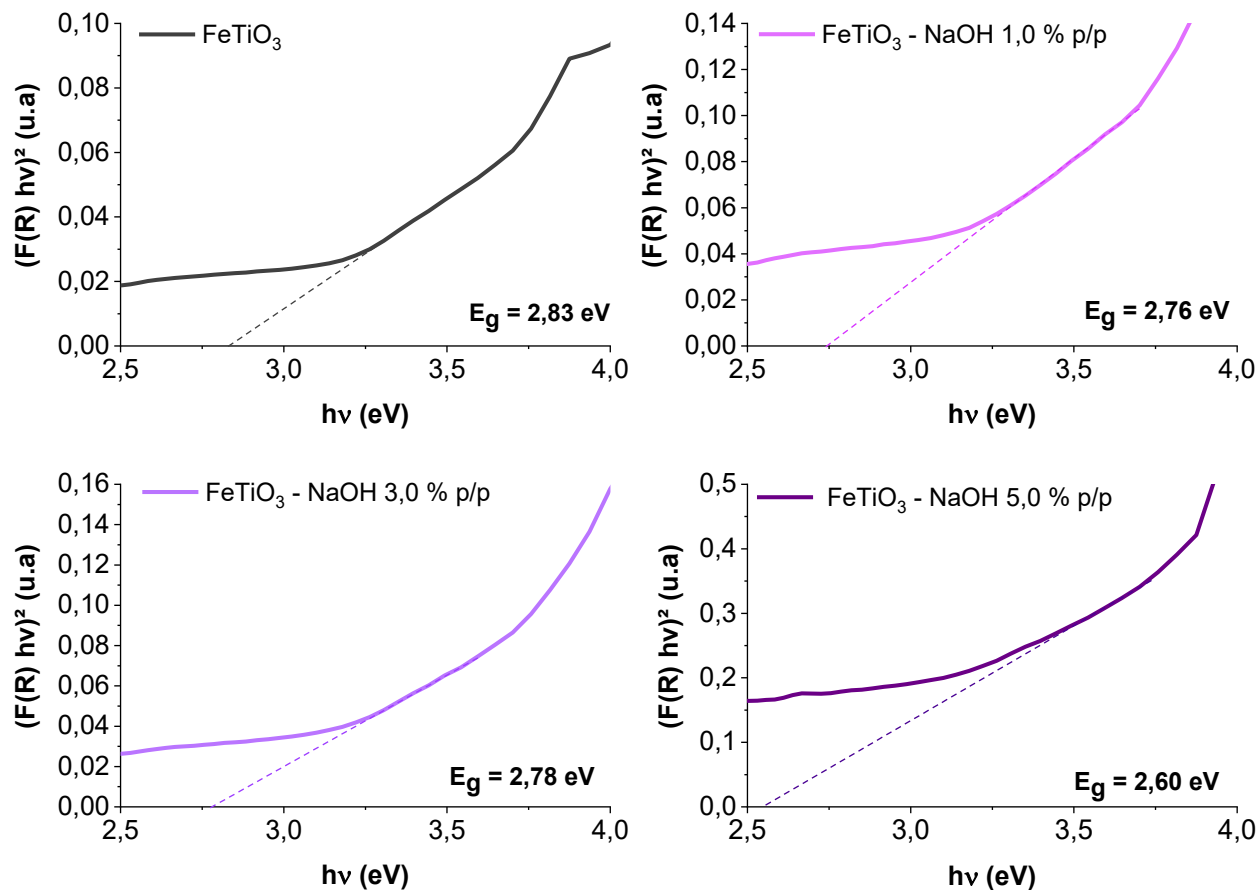
De esta manera, se realizaron los gráficos de Tauc para determinar el valor de ancho de banda prohibida de los materiales, así como, establecer el tipo de material semiconductor según el ajuste de los datos a la transición directa ( $n=1/2$ ) o indirecta ( $n=2$ ), de acuerdo con lo planteado en el modelo de Kubelka-Munk en la ecuación doce (Jubu et al., 2024; Sangiorgi et al., 2017).

$$F(R_\infty) * hv = C(hv - E_g)^n \quad (\text{Ec. 12})$$

Por lo anterior, la ilmenita natural y la ilmenita modificada mediante tratamiento alcalino con hidróxidos o carbonatos presentaron un ajuste lineal con pendiente positiva de acuerdo con la transición indirecta del modelo mencionado, luego los materiales son semiconductores tipo n, como se evidencia en la Figura 36 y Figura 37.

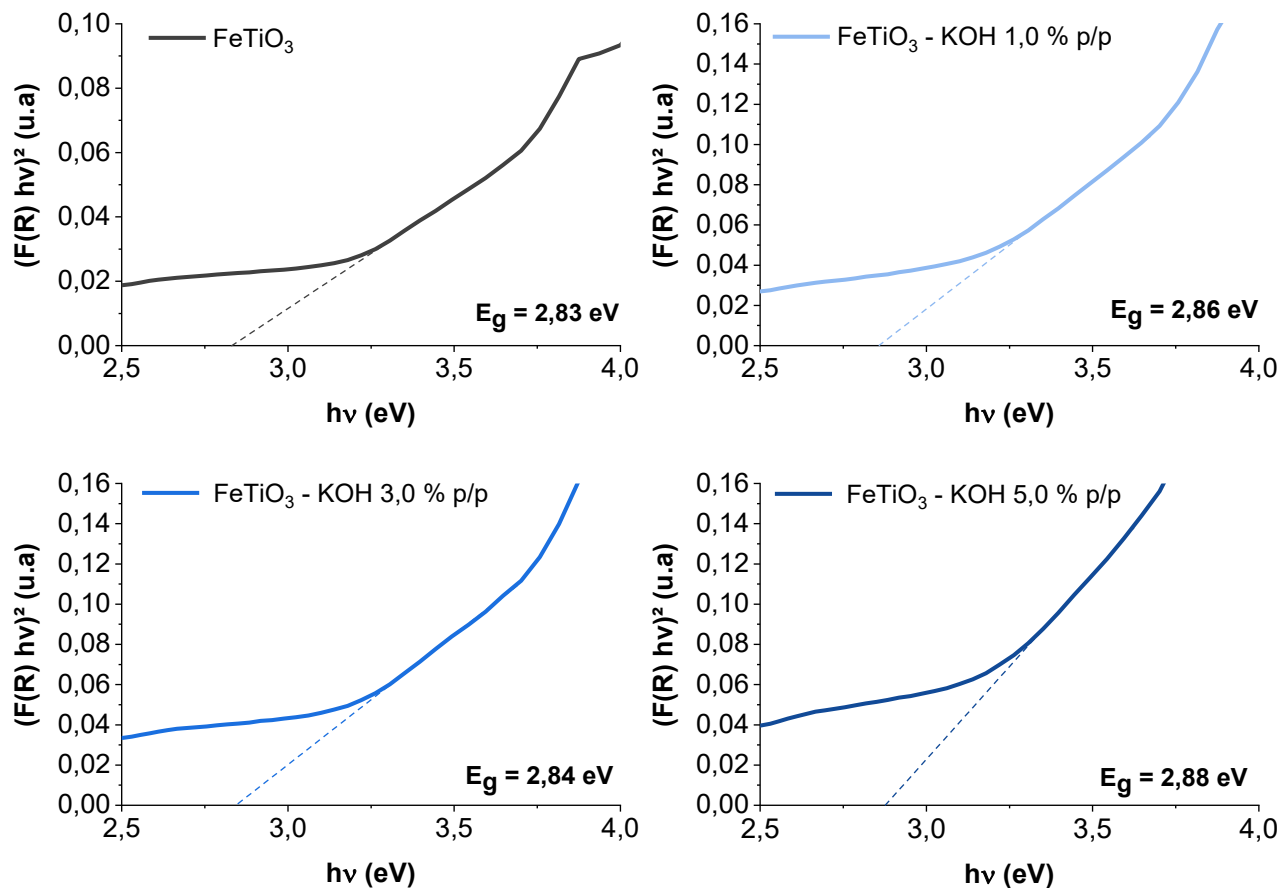
**Figura 36.**

Determinación de ancho de banda prohibida por diagramas Tauc de  $\text{FeTiO}_3$  y tratada con NaOH.



**Figura 37.**

*Determinación de ancho de banda prohibida por diagramas Tauc de  $\text{FeTiO}_3$  y tratada con KOH.*



Adicionalmente, los materiales que fueron tratados con NaOH presentaron una disminución del ancho de banda prohibida, mientras que, los tratados con KOH exhibieron un incremento en dicha propiedad en los materiales que fueron tratados al 1,0 y 5,0 % p/p.

La variación en el ancho de banda prohibida estaría relacionada con el aumento en el grado de hidroxilación de los materiales, los cuales estarían actuando como un dopaje aniónico superficial en el material, así como, la presencia de especies catiónicas quimisorbidas en el material

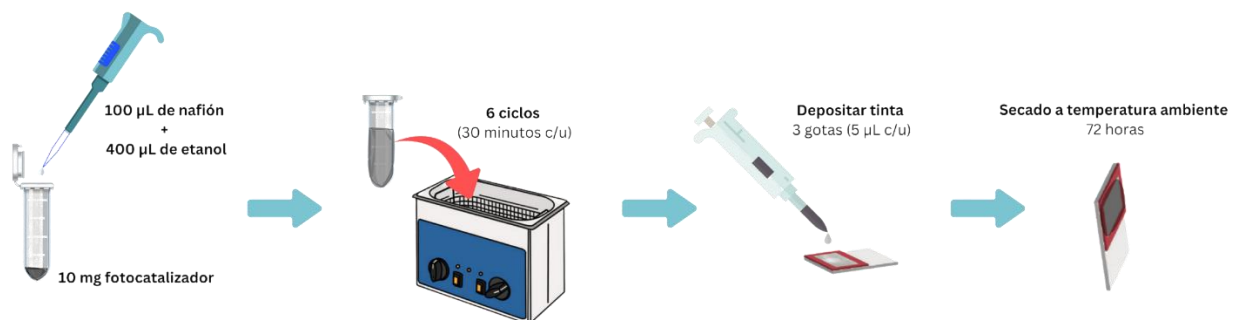
(Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>). Los diagramas de Tauc para los materiales tratados con carbonatos se tienen en el apéndice B.

#### 4.4.2 Caracterización y evaluación del comportamiento fotoelectroquímico

Las pruebas de caracterización fotoelectroquímica se realizaron en un potenciostato/galvanostato Autolab modelo PGSTAT302N usando celda de tres electrodos compuesta por un electrodo de trabajo (películas de FeTiO<sub>3</sub> y películas de FeTiO<sub>3</sub> tras el tratamiento alcalino), un electrodo de referencia (Ag/AgCl) y un contraelectrodo (barra de grafito); adicionalmente, se empleó sulfato de sodio (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – Merck ≥ 99,0 %) como electrolito al 0,1 M. El sistema se burbujeó con nitrógeno (N<sub>2</sub>) durante 10 minutos antes de iniciar las pruebas para eliminar el oxígeno disuelto (especie oxidante) en la solución de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

#### Figura 38.

Esquema sobre preparación de tinta sobre el electrodo de trabajo.



Para la preparación de las películas del electrodo de trabajo, se emplearon vidrios FTO (óxido de estaño dopado con flúor, Aldrich,  $\sim 7\Omega \text{ sq}^{-1}$ ) como material de soporte, los cuales fueron lavados en un baño de ultrasonido al sumergirlos en acetona, etanol y agua desionizada durante

30, 20 y 10 minutos respectivamente, tal que, se dejaron secar durante 24 horas, para así, delimitar el área de trabajo usando silicona aislante.

Respecto a la preparación de la tinta, se pesaron 10 mg de fotocatalizador al cual se le adicionó 100  $\mu\text{L}$  de nafión y 400  $\mu\text{L}$  de etanol. Las suspensiones se sumergieron en baño de ultrasonido por 6 ciclos (30 minutos c/u) hasta que la suspensión fue homogénea. Se depositó la tinta por el método de goteo en los vidrios FTO delimitados al añadir tres (3) gotas (5  $\mu\text{L}$  c/u). Los electrodos de trabajo se dejaron secar durante 72 horas.

Las pruebas mencionadas a continuación fueron realizadas a cada material en el siguiente orden: espectroscopía de impedancia electroquímica en la oscuridad, potencial de circuito abierto (bajo oscuridad e iluminación), espectroscopía de impedancia electroquímica bajo iluminación, voltamperometría lineal de barrido, cronoamperometría, curvas de Mott-Schottky.

#### 4.4.2.1 Gráficas de Mott-Schottky (MS)

Se configuró FRA Potential Scan en el programa NOVA. Las mediciones se realizaron en oscuridad a 100, 150, 300, 500, 800, 1300, 2200, 3600, 6000, 10000 Hz y se fijó una (1) frecuencia por década desde potencial impuesto igual al potencial de circuito abierto del material según el caso hasta -1 V ( $\Delta V = 0,2$  V), la amplitud de la perturbación  $ac$  fue de  $\pm 10$  mV. Se establecieron 300 segundos como tiempo para estabilizar las interfases.

La posición de la banda de conducción de la ilmenita natural y tras el tratamiento alcalino se estimó al graficar el inverso del cuadrado de la capacitancia respecto al potencial aplicado ( $C_{sc}^{-2}$  vs E) para así, determinar el potencial de banda plana ( $E_{fb} \approx E_{BC}$ ). La ecuación trece se aplicó a los datos que pertenecen a la región lineal de la gráfica  $C_{sc}^{-2}$  vs E, es decir entre -0,5 hasta -0,2 V, y se despreciaron los términos relacionados con la temperatura al haber realizados los ensayos a

temperatura ambiente. La constante dieléctrica ( $\xi$ ) de la ilmenita es constante e igual 16,5 (Hidayat et al., 2020),  $\xi_0$  corresponde a la permitividad del vacío ( $8,854E-14$  F cm<sup>-1</sup>), A representa el área geométrica de la zona donde se depositó el material sobre el electrodo dada en cm<sup>2</sup>, e corresponde a la carga del electrón ( $1,602E-19$  C) y  $N_D$  el número de portadores de carga.

$$C_{sc}^{-2} = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 N_d A^2 e} [E - E_{fb}] \quad (\text{Ec. 13})$$

En primer lugar, en la ilmenita tratada con hidróxidos o carbonatos, el aumento en el grado de hidroxilación de los materiales, así como, la presencia de aniones carbonato y bicarbonato tuvo un efecto significativo en los materiales tratados al 1,0 y 5,0 % p/p de acuerdo con la tendencia mostrada en las curvas de  $C_{sc}^{-2}$  vs E, debido a que se presentaron desviaciones de la linealidad en el barrido de potencial aplicado (desde 0,2 hasta -1,0 V) a 150 Hz, por su parte, el comportamiento en mención no aplica a los materiales tratados al 3,0 %p/p (ver Figura 39 y Figura 40). De esta manera, la tendencia mostrada en la capacitancia de la carga espacial respecto al potencial da noción acerca de la presencia de nuevos niveles de energía cercanos a la banda de valencia de la ilmenita modificada por tratamiento alcalino a dichos porcentajes. Este efecto no se evidencia para la ilmenita tratada al 1,0 y 5,0 % p/p, y dicho resultado es congruente con el espectro FTIR, en el que no se presentaron desplazamientos para la señal relacionada a los sitios M-OH ( $\nu(\text{OH})$ : 3428 cm<sup>-1</sup>) al 3,0% p/p en comparación con la ilmenita natural.

Figura 39.

Curvas de  $C_{sc}^{-2}$  vs  $E$  para  $FeTiO_3$  y tratada con hidróxidos.

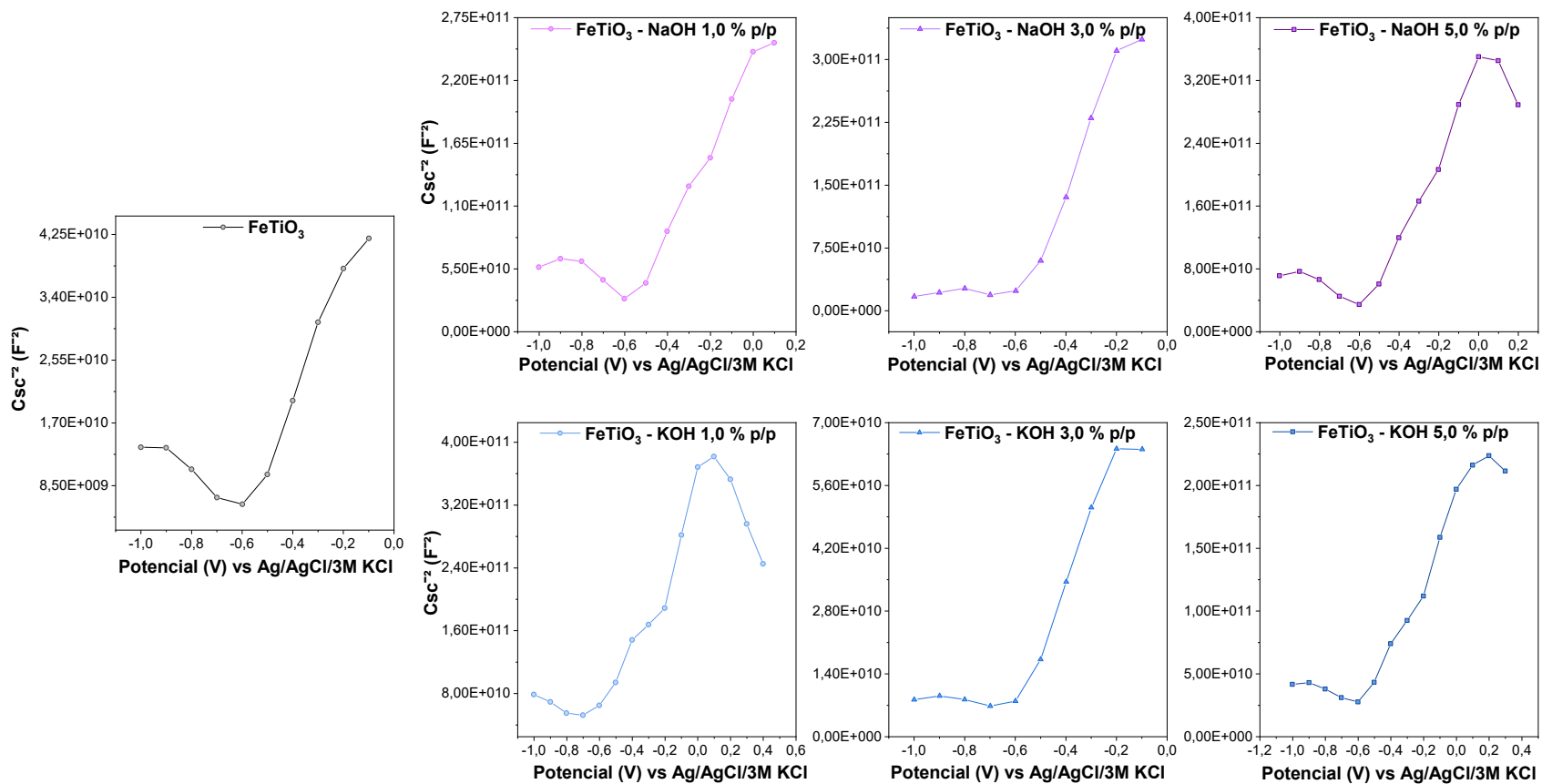
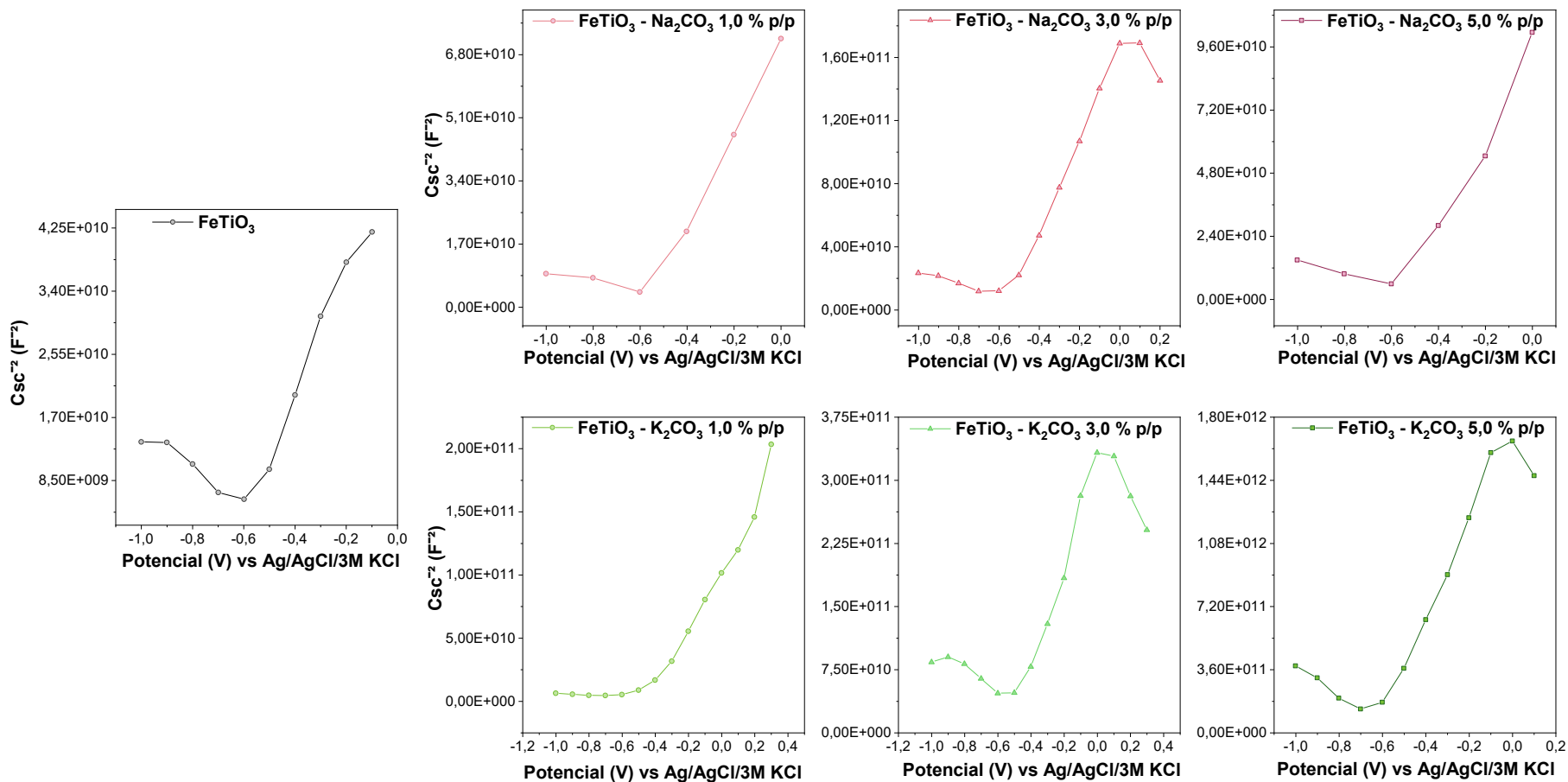


Figura 40.

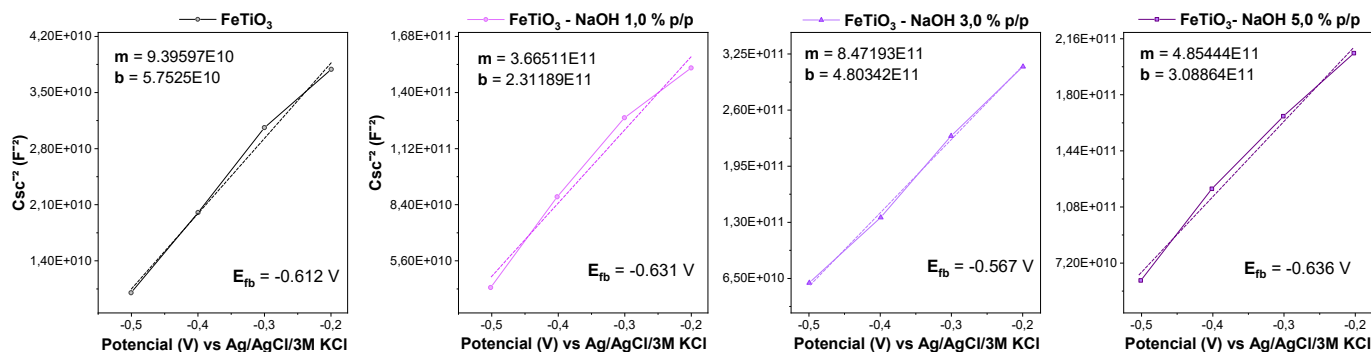
Curvas de  $C_{sc}^{-2}$  vs  $E$  para  $FeTiO_3$  y tratada con carbonatos.



En adición, se determinó el potencial de banda plana de todos los materiales al emplear los datos pertenecientes a la región lineal de las curvas del inverso cuadrado de la capacitancia vs potencial, donde dada la pendiente positiva de cada uno de ellos confirma el hecho que corresponden a materiales donadores de electrones (tipo n) como se tiene en la Figura 41. Las gráficas asociadas a la ilmenita tratada con hidróxidos (NaOH, KOH) y carbonatos ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) se presentan en el apéndice C.

**Figura 41.**

*Gráficas de Mott-Schottky de  $\text{FeTiO}_3$  y tratada con hidróxidos.*



Ahora bien, se determinó la posición de la banda de valencia ( $E_{BV}$ ) de manera indirecta según la ecuación 15, a partir el ancho de banda prohibida estimado por UV-Vis DRS, así como, la posición de la banda de conducción ( $E_{BC} \approx E_{fb}$ ) derivado del procedimiento descrito anteriormente.

$$E_{BV} = -E_{BC \text{ vs SHE}} - 4,5 ; [eV] \quad (\text{Ec. 14})$$

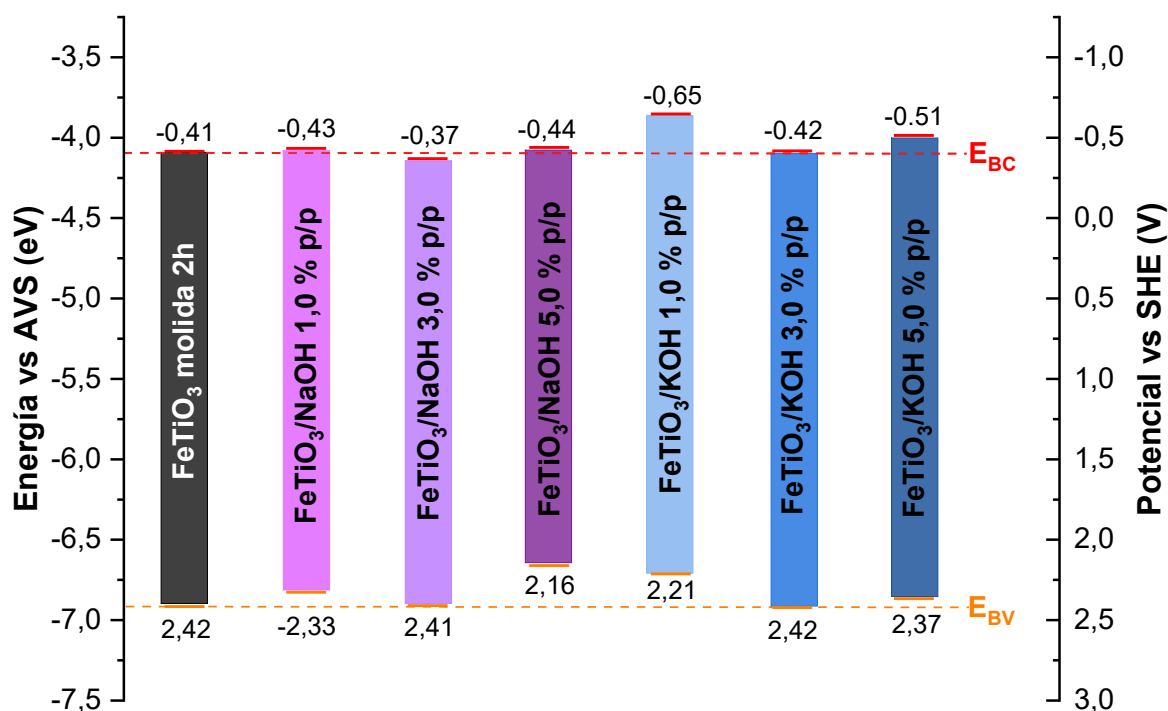
*Nota.* Tomado y adaptado de (Grubač et al., 2019; Kurnia et al., 2022).

En este sentido, el potencial de la banda de conducción de la ilmenita tratada presentó leve variación respecto a la ilmenita natural, dado que la adición de Na y K indujo la presencia de estados energéticos intermedios posicionados bajo la banda de conducción de la ilmenita natural, por ende, la inserción de estos cationes conduciría a la oxidación/reducción de sitios metálicos propios del material como efecto de compensación de la carga remanente.

En adición, el potencial de la banda de valencia fue invariante en los materiales tratados con hidróxidos al 3,0 % p/p respecto a la ilmenita natural como se evidenció mediante FTIR e XPS, donde los cambios en el entorno químico de la ilmenita natural a dicho contenido nominal ocurrieron a nivel superficial: lo anterior es congruente para la banda de conducción de la ilmenita tratada al 3,0 % p/p con KOH (ver Figura 42).

**Figura 42.**

*Diagrama de bandas de  $FeTiO_3$  y tratada con hidróxidos.*

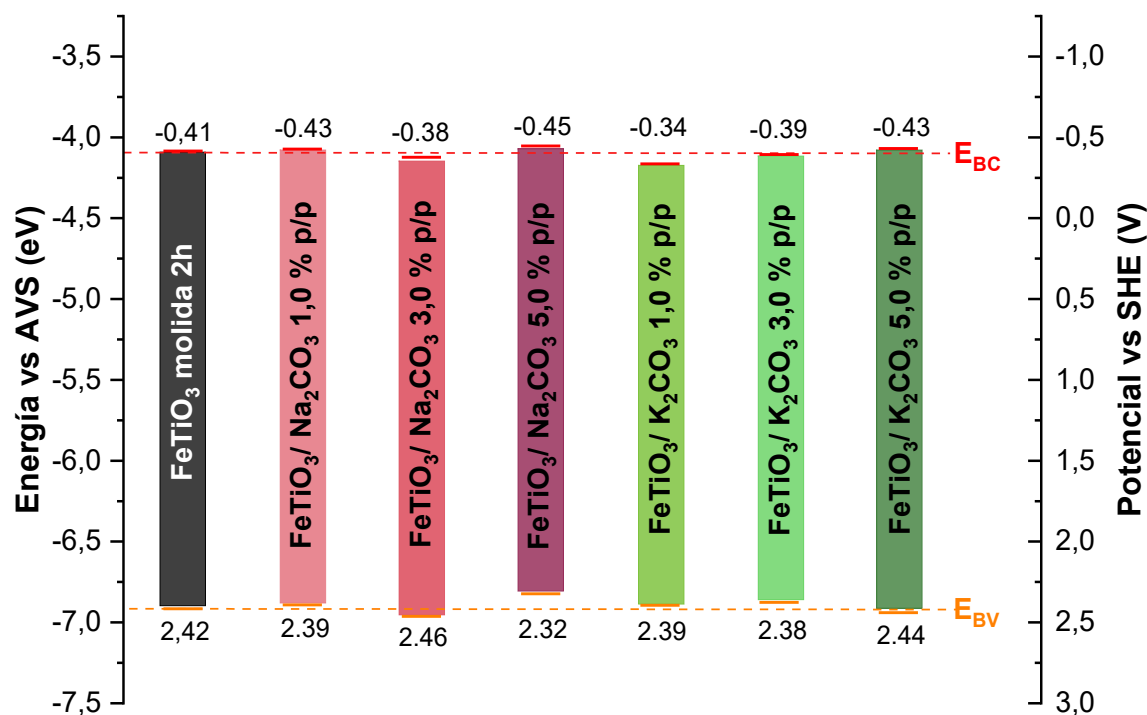


Respecto a la ilmenita tratada con hidróxidos (NaOH, KOH) al 1,0 y 5,0 % p/p (ver Figura 42), así como, la ilmenita tratada con carbonatos ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) al 3,0 y 5,0 % p/p (ver Figura 43) presentaron variación en la posición de la banda de valencia, lo cual guardó relación con los resultados PZC, PAD e FTIR, donde el ajuste en la naturaleza de los sitios M-OH se corroboró por desplazamiento significativo a menor número de onda de dicho modo de vibración en  $3428\text{ cm}^{-1}$  dado para la ilmenita natural; adicionalmente, se evidenció la quimisorción de carbonatos monodentados y bidentados ( $\nu_3$ ) tras el tratamiento.

De tal manera, que los grupos hidroxilo adicionales y las especies del grupo carbonato, según corresponda estarían ocupando vacancias propias o generadas por la adición de los cationes monovalentes ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) mediante el tratamiento evaluado.

**Figura 43.**

*Diagrama de bandas de  $\text{FeTiO}_3$  y tratada con carbonatos.*



Así, se estableció que, los materiales tratados con hidróxidos al 3,0 % p/p y, al 1,0 % p/p con carbonatos son aquellos en los que el tratamiento aplicado no indujo variación significativa en la posición de la banda de valencia de los materiales. De acuerdo con Meng y colaboradores (Meng et al., 2014), el porcentaje nominal de hidróxido al 3,0 % p/p correspondió a la cantidad óptima a adicionar, e indicaría la baja tendencia hacia la aglomeración de las partículas de FeTiO<sub>3</sub> tras el tratamiento a dicho contenido nominal.

#### 4.4.2.2 Potencial de circuito abierto (E<sub>OCP</sub>)

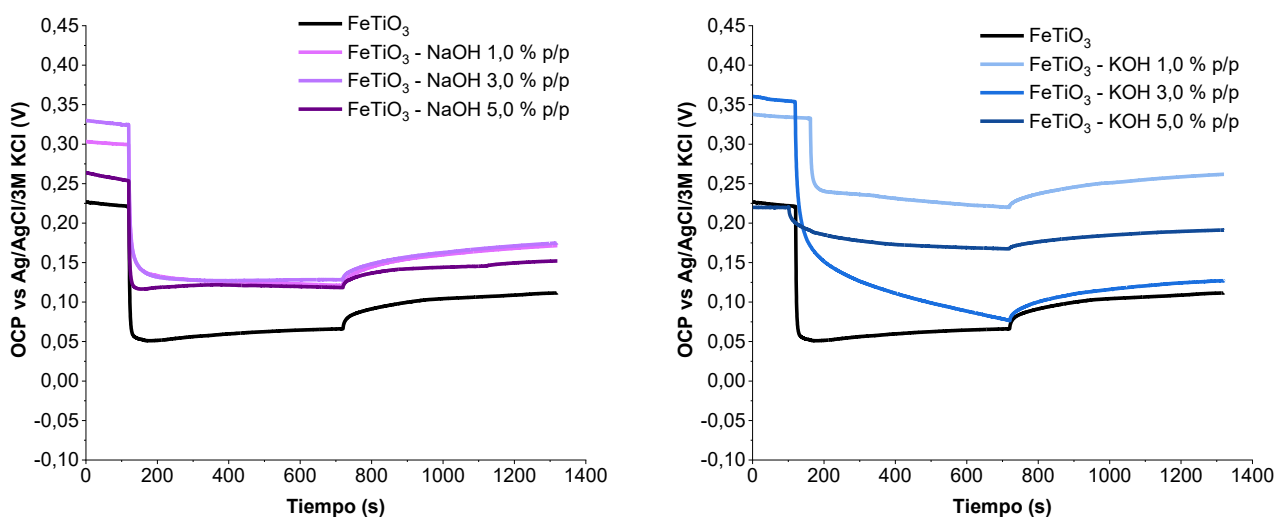
La medición se llevó a cabo durante 1320 segundos (22 minutos), tal que, alcanzados los primeros 2 minutos se ilumina el sistema y se mantiene irradiado durante 10 minutos, en dicho tiempo el potencial de circuito abierto tiende a valores más negativos debido a la acumulación de e<sup>-</sup> en el material como comportamiento asociado a semiconductores tipo n. La acumulación de los e<sup>-</sup> ocurre porque la medición se lleva a cabo sin imposición de un potencial. Luego, pasados los primeros 12 minutos de la prueba, se impide el paso de luz en el sistema por 10 minutos adicionales, donde el E<sub>OCP</sub> tiende a recuperarse de manera progresiva, así, se puede inferir la presencia presencia/ausencia de estados trampa del material según sea la tasa de recuperación de este potencial.

Se observó que tanto la ilmenita natural como modificada con hidróxidos o carbonatos exhibieron comportamientos similares, pues tienden a mantenerse reducidos, es decir, ninguno alcanza el valor del potencial inicial en condición de oscuridad tras interrumpir el periodo de iluminación al sistema (ver Figura 44 y Figura 45). Por ende, se infirió que los sitios Fe<sup>3+</sup> tienden a mantenerse reducidos y/o los defectos actuarían como trampa de los e<sup>-</sup>. En adición, la diferencia observada en el valor de E<sub>OCP</sub> alcanzado al interrumpir el periodo de iluminación de todos los

materiales ( $t > 720$  s), estuvo determinado por la posición de los estados de energía presentes entre las bandas, en los cuales se acumularían los portadores de carga y con ello se evitaría su retorno a la banda de valencia. Esto se dio a causa de las especies de carácter catiónico/aniónico quimisorbidas en la ilmenita tratada. Por lo tanto, el tratamiento alcalino indujo cambios en las propiedades electrónicas de la ilmenita natural.

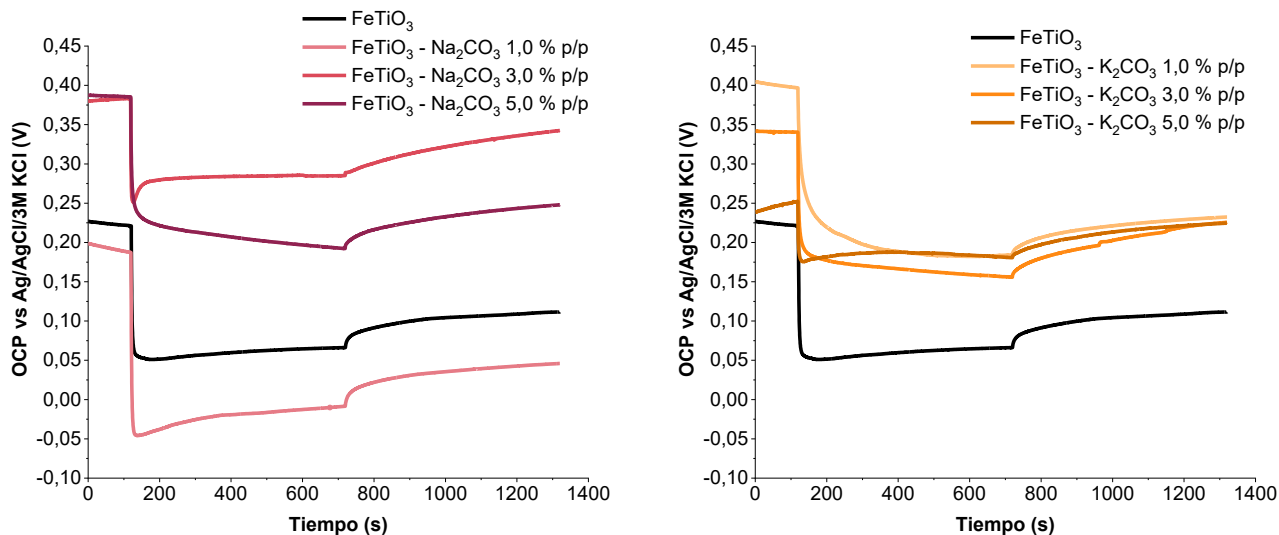
**Figura 44.**

*Pruebas de potencial de circuito abierto para  $FeTiO_3$  y tratada con hidróxidos.*



**Figura 45.**

*Pruebas de potencial de circuito abierto para FeTiO<sub>3</sub> y tratada con carbonatos.*



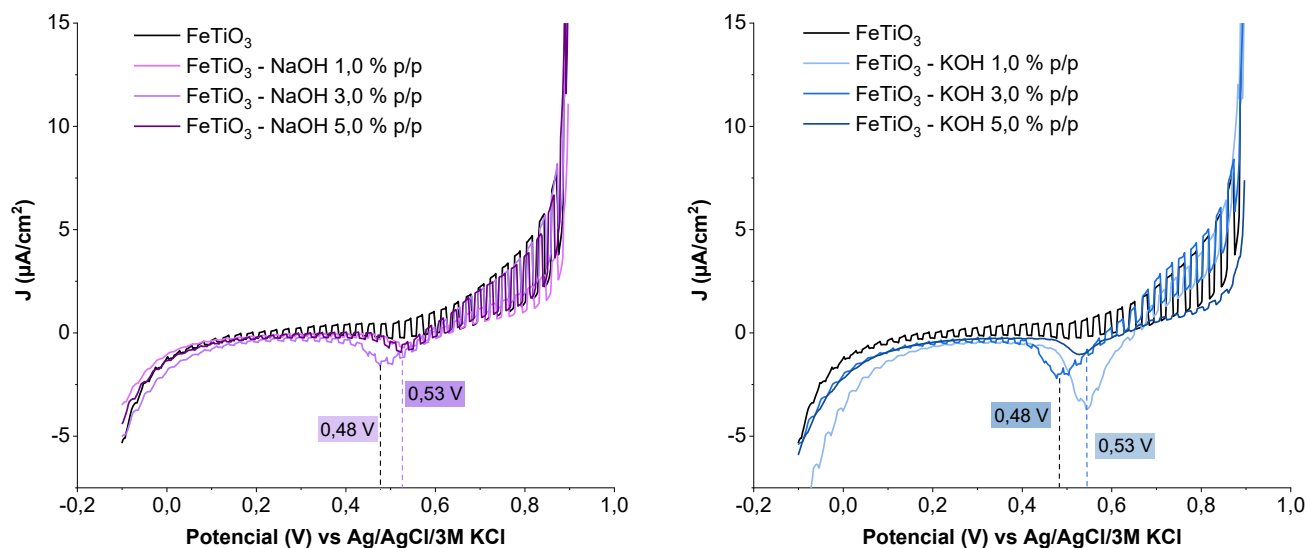
#### 4.4.2.3 Voltamperometría lineal de barrido (LSV)

Para llevar a cabo las pruebas de LSV, se configuró *Linear Sweep Voltammetry Potentiostatic* en el programa NOVA, con una velocidad de barrido de 10 mV/s, y ventana de potencial de 0,9 a -0,1 V, donde, el voltaje aplicado en cada caso correspondió al valor de  $E_{OCP}$  alcanzado en el sistema tras finalizar la prueba de espectroscopía de impedancia electroquímica bajo iluminación. Durante la prueba, se realizaron ciclos de iluminación/apagado cada segundo.

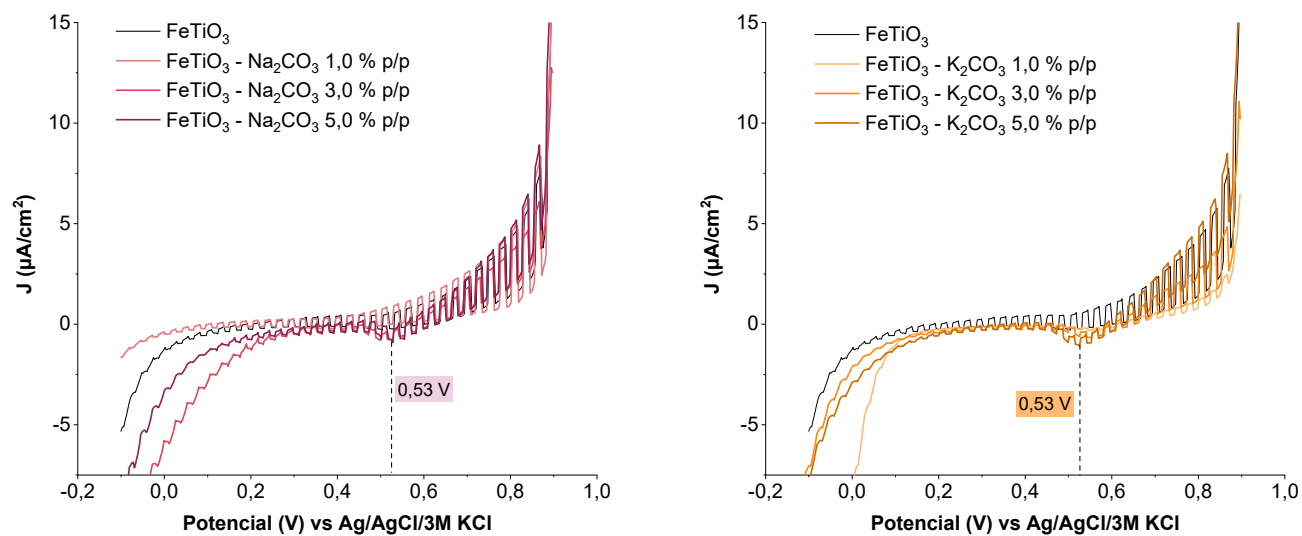
Como aspecto en común para los materiales basados en ilmenita mineral tratados con hidróxidos o carbonatos, se evidencia que el doblamiento de las bandas es cada vez mayor en la medida en que el potencial aplicado se aleja del potencial de la banda de condición, y con ello se evidencia el incremento de la fotocorriente al ser semiconductores tipo n (Ramírez Ortega et al., 2024).

**Figura 46.**

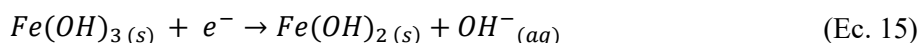
*Voltamperometría lineal de barrido (LSV) de FeTiO<sub>3</sub> y tratada con hidróxidos bajo iluminación intermitente.*

**Figura 47.**

*Voltamperometría lineal de barrido (LSV) de FeTiO<sub>3</sub> y tratada con carbonatos bajo iluminación intermitente.*



En adición, para la ilmenita natural, la ilmenita tratada con hidróxidos al 1,0 y 5,0 % p/p (ver Figura 46), así como, la modificada con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y  $\text{K}_2\text{CO}_3$  a los tres contenidos nominales establecidos (ver Figura 47), presentaron un pico de reducción a 0,53 V vs Ag/AgCl KCl sat. que corresponde al proceso  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  de las especies  $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}(\text{OH})_2$  presentes en el óxido metálico (P. Chen et al., 2020; Senthilkumar et al., 2021).



*Nota.* Adaptado de (P. Chen et al., 2020).

Lo anterior permite confirmar que, existe mayor disponibilidad de sitios M-OH en la ilmenita tras el tratamiento alcalino y este proceso ocurre en mayor proporción para los materiales tratados con hidróxidos al 1,0 y 5,0 % p/p. Esto es congruente y guardó correlación con la caracterización fisicoquímica superficial y FTIR.

Para los materiales modificados al 3,0 % p/p con hidróxidos se evidenció la aparición de un proceso redox a 0,48 V vs Ag/AgCl KCl sat. ó su valor equivalente 0,68 V vs SHE, atribuido al potencial de reducción de especies de hierro e indicaría que, dicho potencial fue ajustado dado el cambio en el entorno químico de dicho sitio metálico (Gorski et al., 2016). Por lo anterior, la modificación con hidróxidos al 3,0 % p/p influyó en la modulación del potencial redox de la especie  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  en la ilmenita natural, teniendo en cuenta que, el sodio y potasio (hidroxilado ó insaturado en el material) poseerían menor densidad electrónica en comparación al hierro presente naturalmente en la ilmenita, por ende, donan electrones al hierro tras su adsorción y favorecen el llenado de los estados antienlazantes, causando así, un aumento en la densidad electrónica del

hierro y con ello, ajustarían el potencial redox de las especies de hierro hacia potenciales menores (Kuznetsov et al., 2018).

Respecto a la densidad de fotocorriente alcanzada, para la ilmenita tratada con NaOH existe una relación directa respecto al contenido nominal, y esta tendencia se mantiene en los materiales tratados con KOH a excepción del material tratado al 3,0 % p/p (ver Figura 46). Lo anterior se correlacionó con los resultados obtenidos del espectro de alta resolución de Fe 2p por XPS, donde el área relativa de Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> del material tratado con NaOH al 3,0 % p/p fue superior al de la ilmenita natural, por su parte, para la ilmenita tratada con KOH al mismo porcentaje fue menor. En este sentido, se concluye que al modificar el material con KOH indujo a la oxidación del hierro y por ello hay menor disponibilidad de Fe<sup>2+</sup> disponibles en superficie para oxidarse y favorecer la movilidad de los e<sup>-</sup> en el material. Conforme a lo anterior, el área relativa de la señal de vacancias de oxígeno según el espectro de alta resolución del oxígeno, para la ilmenita natural fue de 0,27; para la tratada con NaOH al 3,0 % p/p fue igual a 0,25; y con KOH al 3,0 % p/p correspondió a 0,19; así pues, existe menor disponibilidad de vacancias en el material modificado con KOH, las cuales favorecerían la movilidad de los electrones fotogenerados tras la irradiación del material.

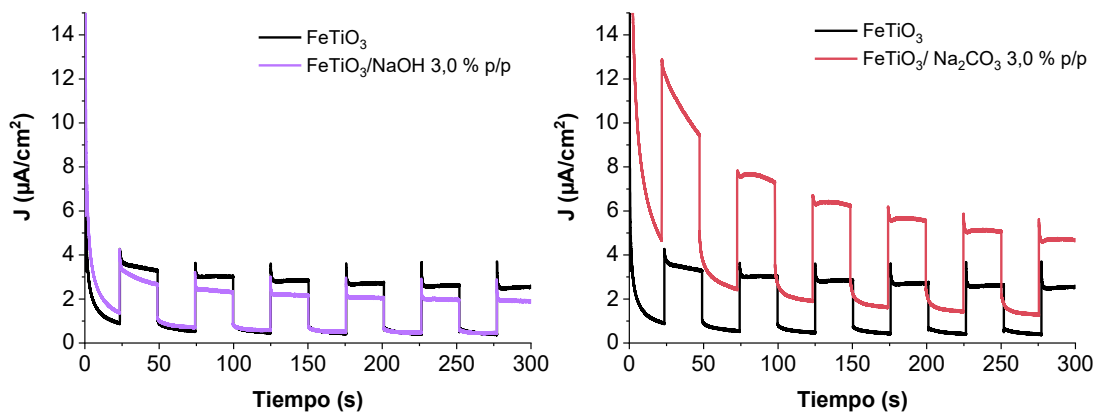
En contraste, se obtuvo una mejora significativa en la densidad de fotocorriente alcanzada para la ilmenita mineral tratada con carbonatos (ver Figura 47). Este comportamiento se atribuye a la función de los aniones HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> y CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> para favorecer la movilidad de los portadores de carga fotogenerados, y con ello, evitar la recombinación del par e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> (H. Wang et al., 2018). En el caso de los materiales tratados con K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> se mantiene la proporcionalidad respecto al contenido nominal de carbonato adicionado.

#### 4.4.2.4 Cronoamperometría (CA)

Se configuró *Chrono amperometry* ( $\Delta t > 1 \text{ ms}$ ) en el programa NOVA. La prueba se realizó en un intervalo de cinco (5) minutos, a corriente de 10 mA y potencial igual a 0,8 V el cual fue fijado de acuerdo con los resultados de LSV, pues a dicho potencial se presentó mayor densidad de fotocorriente en los materiales del presente estudio. Durante la prueba, se realizaron ciclos de iluminación/apagado cada 25 segundos. Las pruebas de cronoamperometría (ver apéndice D) permitieron corroborar lo descrito anteriormente respecto a los espectros de alta resolución de XPS y guardaron correlación con los resultados de LSV. Así, la fotocorriente alcanzada por la ilmenita tratada con Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> al 3,0 % p/p fue significativamente mayor, comparada con el material tratado con NaOH a este porcentaje (ver Figura 48). No obstante, dada la forma como decae la fotocorriente en cada uno de los materiales, se infirió que, en el tratado con el carbonato se estaría presentando degradación del material en mayor proporción, dada la pendiente pronunciada durante los primeros tres (3) ciclos.

**Figura 48.**

Fotocorriente alcanzada por FeTiO<sub>3</sub> y tratada con NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> al 3,0 % p/p, tras periodos de irradiación intermitente.

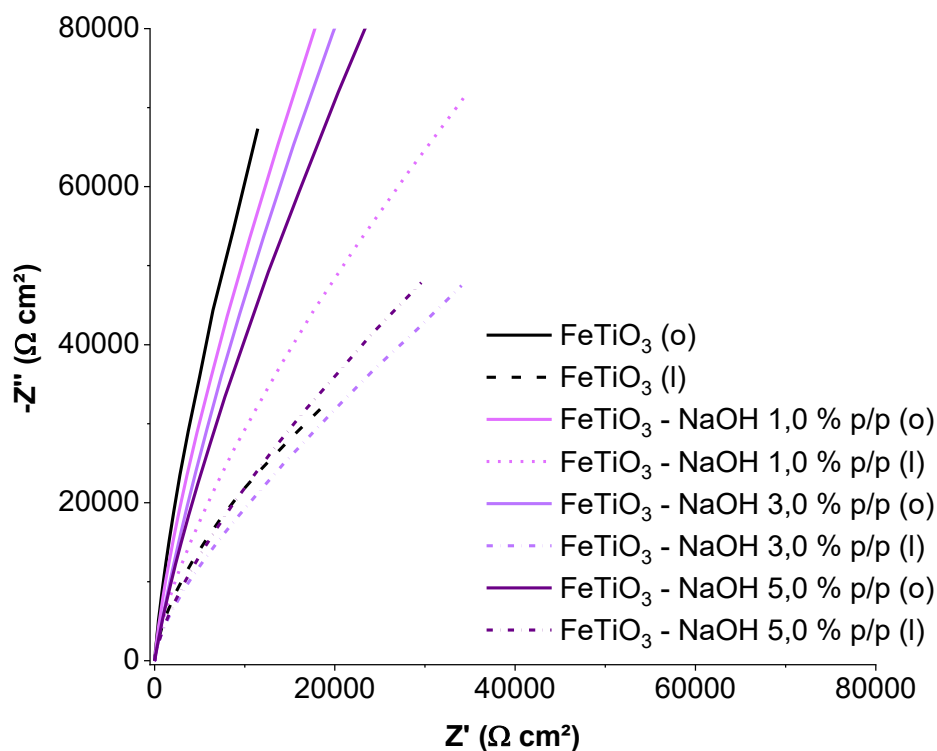


#### 4.4.2.5 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

Se configuró *FRA Impedance Potentiostatic* en el programa NOVA. La prueba se realizó al potencial de circuito abierto ( $E_{\text{OCP}}$ ) de cada material según corresponda, tanto en la oscuridad (o) como bajo iluminación (i) empleando una lámpara Newport 67005, tal que, en ambos casos se dejó estabilizar el valor de OCP durante 180 segundos antes de iniciar la prueba. El intervalo de frecuencias fue desde 0,1 Hz hasta 100 kHz, 8 frecuencias por década a 10 mV/s. La prueba se realizó sin imponer un potencial externo con el fin de evidenciar el comportamiento que tendrían los materiales tratados durante el proceso fotocatalítico.

**Figura 49.**

Diagrama de Nyquist de  $\text{FeTiO}_3$  y modificada con NaOH bajo oscuridad (o) e iluminación (l).



A través de los diagramas de Nyquist se evidenció que, el tratamiento alcalino con hidróxidos y con carbonatos permitió mejorar la respuesta de la ilmenita natural hacia la transferencia de carga (ver apéndice E), tanto en condiciones de oscuridad como de iluminación, dada la disminución en el semicírculo formado a altas frecuencias; así mismo, se tuvo una relación de proporcionalidad del decremento en la resistencia a la transferencia de carga respecto a los contenidos nominales de hidróxidos y carbonatos bajo oscuridad, es decir, la resistencia a la transferencia de carga estaría relacionada de manera directa con la cantidad de sodio y potasio depositada en la ilmenita tratada según a los resultados por espectroscopia de absorción atómica. Por lo tanto, la adición de los cationes monovalentes ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) con diferente electronegatividad al

hidrógeno (Bessekhouad et al., 2004; Tan et al., 2020), podrían actuar como sitios que favorecen el transporte de carga desde la banda de conducción de la ilmenita tratada hacia el electrolito.

Ahora bien, se evidenció un efecto adicional tras la irradiación del material tratado, pues dicha respuesta a la resistencia a la transferencia de carga disminuyó en mayor proporción. Lo anterior, se correlacionó con la presencia de sitios hidroxilo ( $-OH$ ) aislados en la superficie del óxido metálico que, en conjunto con la radiación incidente sobre el fotocatalizador, crean sitios con carácter ácido y básico. La creación de estos sitios consiste en la oxidación del grupo  $-OH$  por acción de la luz para dar lugar a sitio metálico libre del grupo  $-OH$ , que al estar ubicada junto a un grupo  $M-OH$  aislado, da lugar al denominado sitio frustrado de Lewis y actuaría como trampa de  $e^-$ . Posteriormente, el sitio metálico libre del grupo  $-OH$  se puede regenerar, debido a la presencia del agua como medio reaccionante para formar el grupo  $-OH$ , posibilitando el reinicio del ciclo (X. Wang et al., 2018).

Sin embargo, en los materiales modificados con  $Na_2CO_3$  se tiende a presentar una disminución más significativa en el radio del semicírculo formado por efecto de la luz incidente (ver Figura E.2), lo cual estaría relacionado con la disminución en la resistencia a la transferencia de carga. Este aspecto es más notorio para el material al 3,0 % p/p. Lo anterior se atribuye a la presencia del grupo carbonato ( $CO_3^{2-}$ ) que podría oxidarse por acción de los huecos ( $CO_3^{\bullet-} / CO_3^{2-}$ , ocurre a  $-6,09$  eV vs AVS) (H. Wang et al., 2018), pues es un proceso termodinámicamente posible ya que dicho potencial se encuentra en valores de potencial superiores a la banda de valencia de la ilmenita natural y tratada.



*Nota.* Tomado y adaptado de (H. Wang et al., 2018).

Adicionalmente, es posible que el radical hidroxilo ( $\bullet\text{OH}$ ) disponible en la solución reaccione con los grupos carbonato y bicarbonato presentes en la ilmenita tratada con carbonatos, según el siguiente mecanismo:

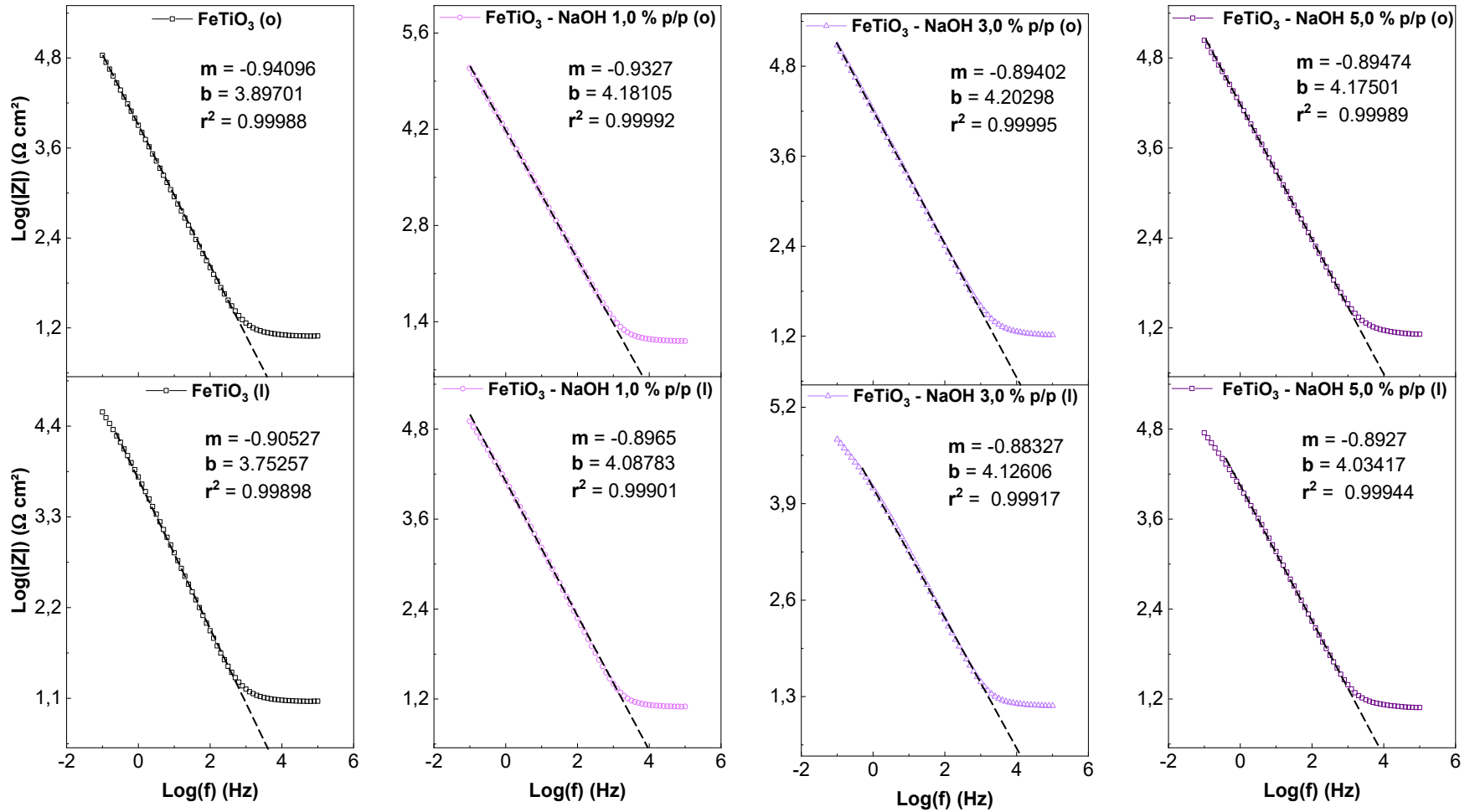


*Nota.* Tomado y adaptado de (H. Wang et al., 2018).

De esta manera, las especies del grupo carbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ) presentes en la ilmenita podrían inhibir la recombinación del par  $e^-/h^+$  y favorecerían el desempeño fotocatalítico del material. Lo anterior se confirmó mediante el diagrama de Bode ( $\log |Z|$  vs.  $\log f$ ) (ver apéndice F), donde para los materiales tratados con carbonatos bajo condiciones de iluminación, la pendiente del diagrama tendió a  $-1$  en mayor proporción respecto a la ilmenita natural, luego, se mejoró la separación de los portadores de carga dada la baja recombinación del par  $e^-/h^+$  fotogenerado. En general, el mecanismo de transferencia no está limitado por la transferencia de masa, sino es controlado por la cinética intrínseca del proceso fotocatalítico, esto se evidencia tanto en condiciones de oscuridad como de iluminación la ilmenita natural y tratada (ver Figura 50), pues la pendiente o magnitud del diagrama es un valor cercano a  $-1$  (Phogat et al., 2023).

Figura 50.

Diagramas de Bode ( $\log |Z|$  vs.  $\log f$ ) de  $\text{FeTiO}_3$  y tratada con NaOH bajo oscuridad e iluminación.



#### 4.4.2.6 Conclusiones parciales

El tratamiento alcalino causó variación en las propiedades ópticas de los materiales tras la presencia de estados de energía adicionales entre las bandas. Lo anterior se evidenció mediante UV-Vis DRS , gráficas de Mott-Schottky y OCP.

Se evidenció el efecto del tratamiento alcalino sobre la disminución de la resistencia a la transferencia de carga en oscuridad y bajo iluminación, asociado a la presencia de elementos con diferente electronegatividad al hidrógeno ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ), el efecto en el comportamiento fotoelectroquímico tras la creación de sitios frustrados de Lewis por el proceso oxidativo del sitio M-OH, así como, el rol del grupo carbonato en la ilmenita tratada que favorecería el uso efectivo del par  $e^-/h^+$ .

Las pruebas de potencial a circuito abierto corroboraron el cambio en las propiedades electrónicas de la ilmenita tras el tratamiento, tal que, la baja recuperación del potencial posterior a la iluminación indicó la presencia de estados de energía adicionales/intermedios que inhibirían la recombinación del par  $e^-/h^+$ .

La densidad de fotocorriente alcanzada por la ilmenita tras el tratamiento alcalino guardó relación con los contenidos nominales de hidróxidos y carbonatos evaluados.

Por lo anterior, el tratamiento alcalino con hidróxidos o carbonatos tuvo influencia sobre el comportamiento fotoelectroquímico de la ilmenita natural.

#### 4.5 Efecto del tratamiento alcalino de ilmenita natural sobre la afinidad hacia el CO<sub>2</sub>

Se corroboró la influencia del tratamiento alcalino sobre el área superficial al evaluar las propiedades texturales mediante isotermas de fisisorción de nitrógeno de la ilmenita natural y la ilmenita tratada con hidróxidos o carbonatos. A su vez, se corroboró el efecto sobre la naturaleza química de la superficie de la ilmenita natural y la ilmenita modificada mediante isotermas de fisisorción de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), con el propósito de confirmar la mejora en la capacidad de adsorción y/o el incremento en la afinidad de la superficie tratada hacia el CO<sub>2</sub> respecto al material natural.

Por último, se realizó la evaluación de la actividad fotocatalítica en agua de la ilmenita natural y tratada tanto con hidróxido como carbonato de sodio, con el fin de establecer si las propiedades electrónicas ó las propiedades superficiales tienen efecto sobre el desempeño en la reducción fotocatalítica del dióxido de carbono, por lo tanto, se analizó la fase líquida del sistema mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC/MS).

##### ***4.5.1 Propiedades texturales mediante isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno***

La muestra de ilmenita natural y las muestras de ilmenita tratada con KOH y K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> fueron pesadas ( $\approx 0,4$  g) en celdas de 9 mm de diámetro fabricadas en vidrio borosilicato, *Micromeritics*. Además, se desgasificaron a 70 °C y 6 Pa por 8 horas en un equipo *Vac Prep 061*, *Micromeritics*. La medición de las isotermas de adsorción de nitrógeno se realizó a -196 °C en un equipo *3FLEX<sup>TM</sup>* de *Micromeritics*, en un intervalo de presión relativa (P/P<sub>0</sub>) entre  $\sim 0,0025$  y  $\sim 0,9999$ . El análisis de los datos fue realizado con el programa *3FLEX V.4.03*, provisto por el equipo.

Mediante el método Barret-Joyner-Halenda – BJH, se estimó la distribución del tamaño de poro y el volumen de poro (Barrett et al., 1951), además, las áreas específicas de las muestras se calcularon por el método BET (*Brunauer-Emmett-Teller*) (Brunauer et al., 1938) cuyo intervalo de aplicación fue ajustado de acuerdo con el criterio de consistencia de la transformada de Rouquerol (Rouquerol et al., 2007). Los métodos mencionados se encuentran incluidos en el software MicroActive del equipo.

Las isothermas de fisisorción de nitrógeno se muestran en Figura 51 y Figura 52. De acuerdo con la clasificación dada por la IUPAC sobre la fisisorción en sistemas sólido/gas, la ilmenita natural y tratada tanto hidróxido como carbonato de potasio presentaron isothermas tipo IV correspondientes a materiales mesoporosos (tamaño de poro entre 2 a 50 nm) (Thommes et al., 2015); así mismo, cuentan con histéresis tipo H3 con poros denominados “*slit-shaped pores*” por su denominación en inglés (Kutarov et al., 2011; Sing & Williams, 2004), los cuales dificultan la desorción de nitrógeno (Cychosz & Thommes, 2018). Así, la ilmenita natural y posterior al tratamiento alcalino (KOH y/o K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), se compone superficialmente de una red interconectada y heterogénea de poros, dada la diferencia en el tamaño, forma y curvatura de estos (Grosman & Ortega, 2010; Morishige et al., 2006).

Respecto al mecanismo de adsorción/desorción para los materiales de tipo mesoporosos consta de tres etapas: en primer lugar, todas las moléculas adsorbidas que están en contacto con el material forman una monocapa, seguidamente, se da lugar a la formación de multicapas de moléculas de nitrógeno adsorbidas las cuales no todas están en contacto directo con la superficie del adsorbente. Adicionalmente, el proceso de adsorción multicapas en materiales mesoporosos involucra la condensación en los poros y ocurre a presión menor a la presión de saturación del líquido en el bulk (Thommes et al., 2015).

Figura 51.

Isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno de la ilmenita natural y tratada con KOH.

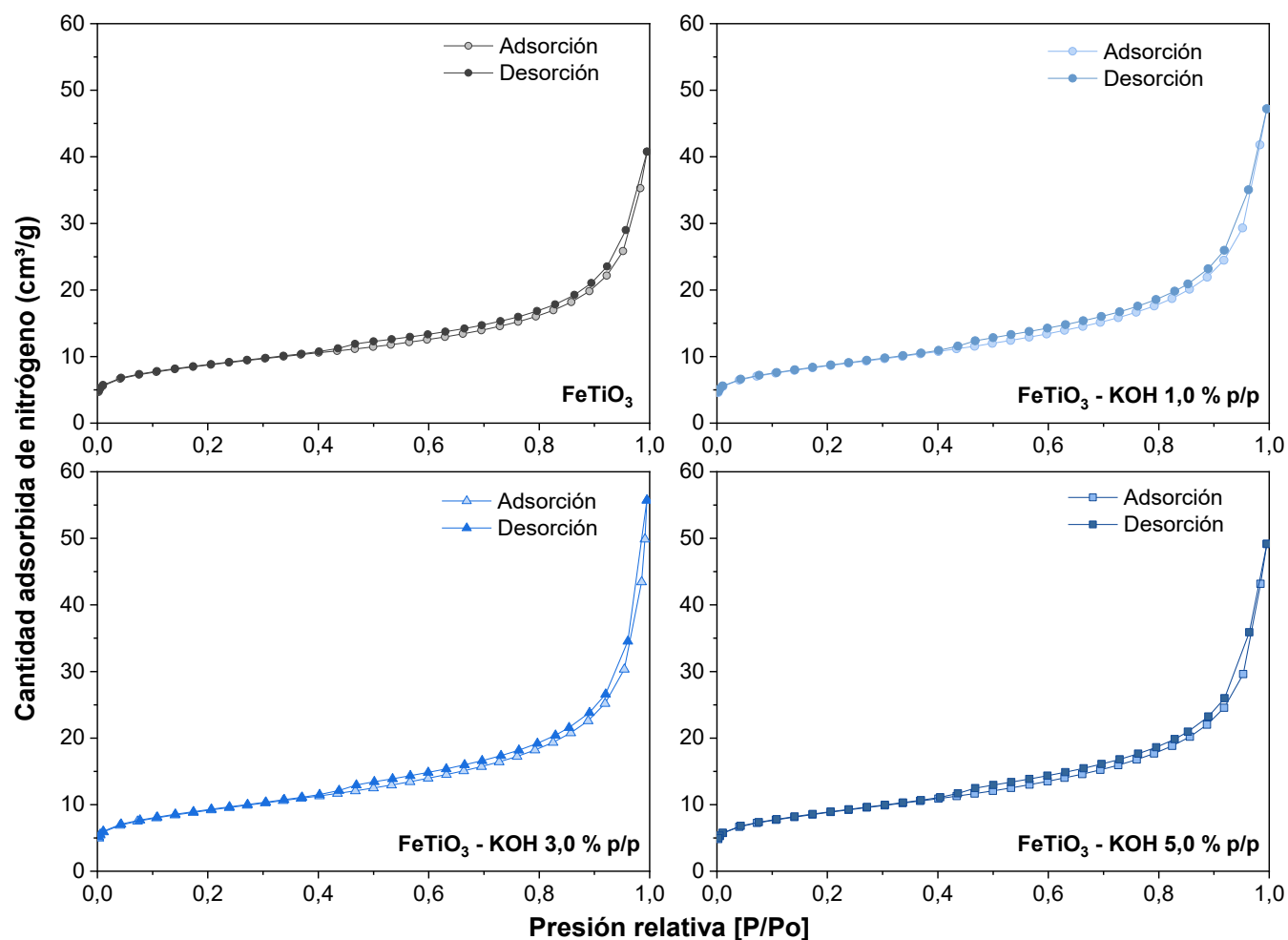
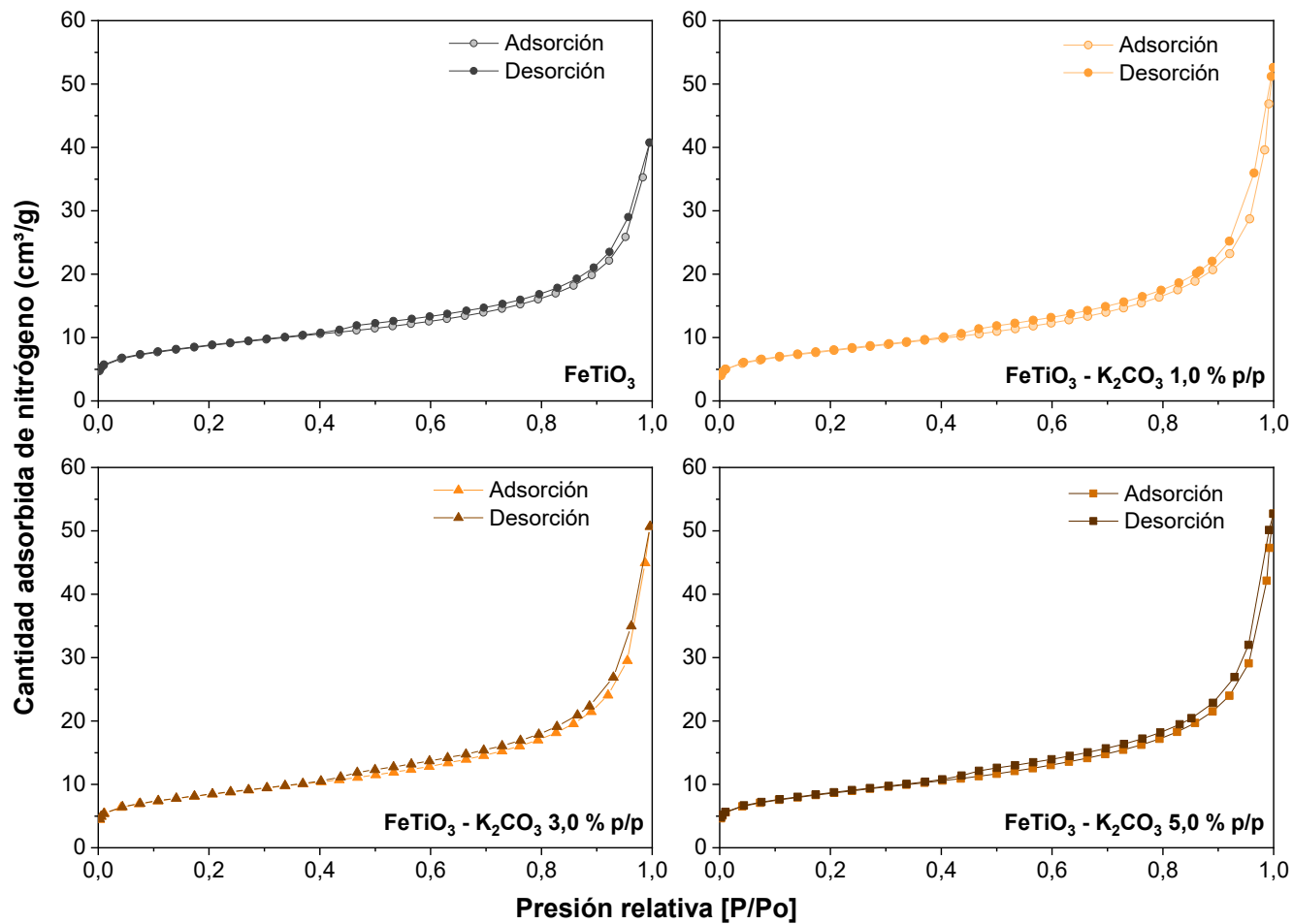


Figura 52.

Isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno de la ilmenita natural y tratada con  $K_2CO_3$ .



**Tabla 6.**

*Propiedades texturales de la ilmenita natural y tratada con KOH, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.*

Muestra	Área [m <sup>2</sup> /g]	Volumen de poro [cm <sup>3</sup> /g]	Tamaño de poro [nm]	C <sub>BET</sub>
FeTiO <sub>3</sub>	31,4	0,05	8,5	164
FeTiO <sub>3</sub> - KOH 1,0 % p/p	31,0	0,06	8,0	167
FeTiO <sub>3</sub> - KOH 3,0 % p/p	32,0	0,08	13,0	180
FeTiO <sub>3</sub> - KOH 5,0 % p/p	31,0	0,05	8,5	183
FeTiO <sub>3</sub> - K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 1,0 %p/p	28,0	0,05	9,0	165
FeTiO <sub>3</sub> - K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 3,0 %p/p	30,0	0,05	9,0	234
FeTiO <sub>3</sub> - K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 5,0 %p/p	30,0	0,07	12,0	193

De acuerdo con los resultados de área superficial de la ilmenita tratada con hidróxido y carbonato de potasio, el tratamiento alcalino no indujo variación significativa en esta propiedad según lo esperado. Como lo plantearon Zhang y colaboradores (L. Zhang et al., 2015), el potasio (K<sup>+</sup>) se deposita sobre los sitios ácidos de Lewis disponibles en un óxido metálico, lo cual, tendría influencia en causar una leve disminución en el área superficial del material. De igual forma, Kong y colaboradores (Kong et al., 2018), indicaron que, el área superficial de los materiales basados en V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> y modificados con K<sup>+</sup>, presentaron una baja disminución de la propiedad en mención, así mismo infirieron que, el aumento en el tamaño de poro si bien no es el comportamiento esperado, esto se presentaría a causa de una mayor obstrucción de los poros ligada a la presencia de dicho catión en el material, que inhibiría el contacto del nitrógeno con la superficie de la ilmenita tratada.

#### 4.5.2 Fisisorción de CO<sub>2</sub> (CO<sub>2</sub> Physisorption)

La muestra de ilmenita natural y las muestras de ilmenita tratada con hidróxidos (NaOH, KOH) y carbonatos (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), fueron pesadas ( $\approx 0,3$  g) en celdas de 9 mm de diámetro fabricadas en vidrio borosilicato, Micromeritics, además, se desgasificaron a 70°C y 6 Pa durante 7 horas en un equipo Vac Prep 061, Micromeritics. Las isothermas de adsorción de dióxido de carbono fueron realizadas entre 0-10°C, en un equipo *3FLEX<sup>TM</sup>* de *Micromeritics* con un intervalo de presión relativa ( $P/P_0$ ) entre  $\sim 0,0025$  y  $\sim 0,0130$ , tal que, el análisis de los datos fue realizado con el programa *3FLEX V.4.03* provisto por el equipo.

Las áreas específicas de las muestras se calcularon por el método BET (Brunauer-Emmett-Teller) (Brunauer et al., 1938) cuyo intervalo de aplicación fue ajustado de acuerdo con el criterio de consistencia de la transformada de Rouquerol (Rouquerol et al., 2007). El método BET se encuentra incluido en el software MicroActive del equipo.

Los resultados permitieron comparar la afinidad hacia la adsorción el CO<sub>2</sub> de la ilmenita natural y establecer el efecto de su modificación con hidróxidos o carbonatos. En este caso, las isothermas de fisisorción de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) permitieron distinguir si existieron variaciones relevantes en el área superficial o la mejora en la capacidad de adsorción de este gas estuvo influenciado por el tratamiento alcalino aplicado.

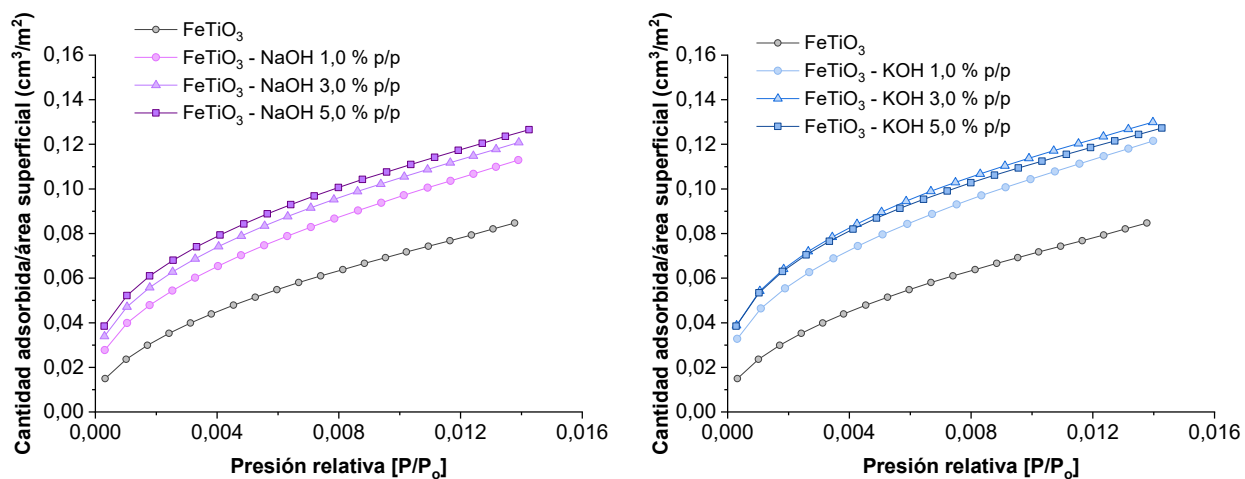
**Tabla 7.**

Área superficial de  $\text{FeTiO}_3$  y tratada con hidróxidos estimada a partir de las isothermas de adsorción de  $\text{CO}_2$ .

Nombre del material	Area superficial [m <sup>2</sup> /g]	Nombre del material	Area superficial [m <sup>2</sup> /g]
$\text{FeTiO}_3$	31,20	-	-
$\text{FeTiO}_3$ - NaOH 1,0 % p/p	30,25	$\text{FeTiO}_3$ - $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 1,0 % p/p	25,00
$\text{FeTiO}_3$ - NaOH 3,0 % p/p	29,50	$\text{FeTiO}_3$ - $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 3,0 % p/p	23,86
$\text{FeTiO}_3$ - NaOH 5,0 % p/p	28,76	$\text{FeTiO}_3$ - $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 5,0 % p/p	27,43
$\text{FeTiO}_3$ - KOH 1,0 % p/p	30,01	$\text{FeTiO}_3$ - $\text{K}_2\text{CO}_3$ 1,0 % p/p	29,84
$\text{FeTiO}_3$ - KOH 3,0 % p/p	31,75	$\text{FeTiO}_3$ - $\text{K}_2\text{CO}_3$ 3,0 % p/p	26,02
$\text{FeTiO}_3$ - KOH 5,0 % p/p	32,10	$\text{FeTiO}_3$ - $\text{K}_2\text{CO}_3$ 5,0 % p/p	30,10

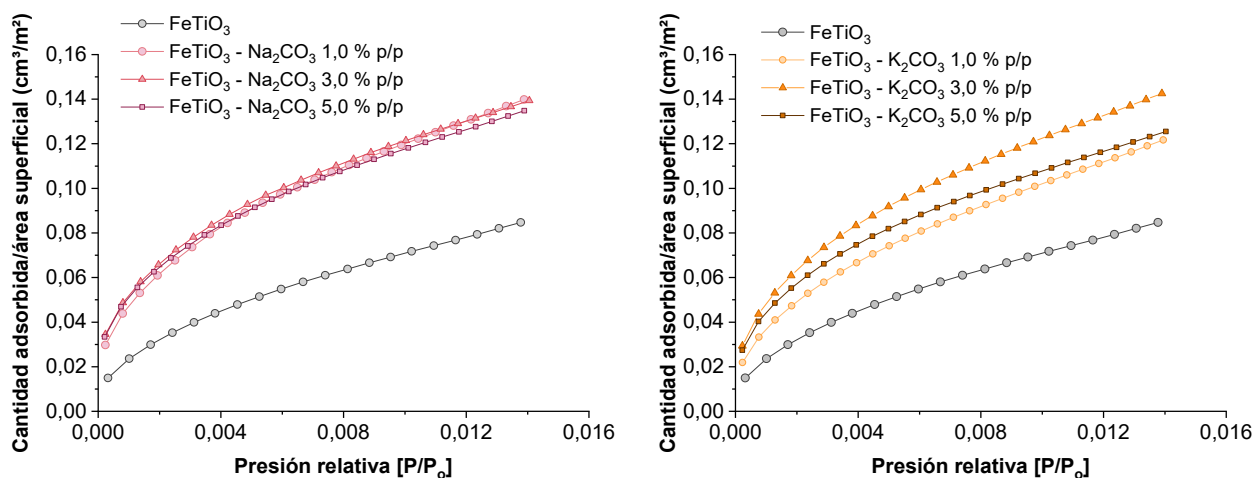
**Figura 53.**

Isotermas de fisisorción de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) de  $\text{FeTiO}_3$  y tratada con hidróxidos.



**Figura 54.**

*Isotermas de fisisorción de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) de FeTiO<sub>3</sub> y tratada con carbonatos.*



De las isotermas de fisisorción se evidenció que, la capacidad de adsorción del CO<sub>2</sub> de la ilmenita tratada con hidróxidos o carbonatos fue mejorada respecto al material de referencia (ver Figura 53 y Figura 54), lo que se atribuye a cambios en la naturaleza ácido/base de la superficie de la ilmenita tratada, especialmente considerando que el área superficial de la ilmenita no se vio drásticamente modificada por el tratamiento alcalino, como se demostró también mediante la comparación de isotermas de adsorción de nitrógeno.

De manera puntual, para las muestras de ilmenita modificadas con hidróxidos, se evidenció que la cantidad de CO<sub>2</sub> adsorbida en el material guardó proporcionalidad respecto al contenido nominal de NaOH y KOH adicionado en el medio de impregnación. Por su parte, los materiales modificados con Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> mantienen la misma tendencia a excepción del material modificado al 5,0 % p/p, el cual presentó una disminución en la cantidad de CO<sub>2</sub> adsorbido. Dicho comportamiento puede explicarse basado en lo observado durante el análisis de FTIR, en el cual se evidenció la presencia de señales definidas del grupo carbonato dadas a 1326 (J. Chen et al.,

2024), 1430, 1560 cm<sup>-1</sup> (Walspurger et al., 2008), lo cual influyó en disminuir la capacidad de adsorción del CO<sub>2</sub>, tras contar con menor disponibilidad de sitios activos sobre la ilmenita.

En el caso de la ilmenita tratada con KOH al 5,0 % p/p se evidenció que la cantidad de CO<sub>2</sub> fisisorbida tiende a ser equivalente al material modificado al 3,0 % p/p, lo anterior se correlacionó con los resultados de espectroscopía de absorción atómica, en el que se evidenció que el porcentaje relativo de potasio estimado experimentalmente fue similar en ambos materiales (0,01%).

En general, tras el tratamiento con hidróxidos o carbonatos se indujeron cambios en la naturaleza química de la superficie de la ilmenita, pues los metales alcalinos (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>) disponibles en la solución se enlazarían en el material mediante electrones de pares libres de oxígeno externo del material durante la agitación magnética durante 2 horas. Esta condición es favorable, al considerar que, a temperatura y presión ambiente, todos los óxidos metálicos tienden a neutralizar su carga tomando H<sup>+</sup> del medio, luego, al pH de impregnación de las soluciones preparadas con hidróxidos o carbonatos (10 < pH < 13), dichos protones tienden a salir del material y quedan en el medio acuoso, por lo que, la carga neta de la superficie de FeTiO<sub>3</sub> fue negativa cuando se agregó en la solución de impregnación al cumplirse que pH solución > PZC.

Ahora bien, los sitios insaturados de Na<sup>+</sup> y K<sup>+</sup> presentes en la ilmenita tratada se clasifican como sitios activos de Lewis y favorecerían la adsorción del CO<sub>2</sub> a través del par de electrones libres del oxígeno. En contraste, hubo un aumento en el grado de hidroxilación de los sitios metálicos de la capa más externa de la ilmenita según los resultados por PZC, PAD, XPS y FTIR, dichos sitios que se clasifican como básicos de Lewis, en los que el CO<sub>2</sub> reaccionaría a través del carbono debido a su carácter electrofílico. Lo anterior, se evidenció por el incremento en la pendiente de las isotermas de fisisorción de los materiales tratados, donde, dicho aumento estuvo asociado a mayor disponibilidad de sitios activos en la ilmenita tratada.

#### ***4.5.3 Evaluación fotocatalítica en la reducción de CO<sub>2</sub> en agua***

La reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub> en soluciones acuosas se evaluó de la siguiente manera: 10 mg de la muestra de catalizador se suspendieron en 10 mL de agua tipo I dentro de un vial de vidrio sellado. La suspensión se purgó con nitrógeno (N<sub>2</sub>) para expulsar el oxígeno disuelto y posteriormente se burbujeó y saturó con CO<sub>2</sub>. El sistema se agitó magnéticamente y se dejó en la oscuridad durante 15 min para alcanzar el equilibrio de adsorción-desorción; posteriormente, se irradió durante 1 h utilizando una lámpara Newport 67005 Xe a potencia de 300 W.

Se realizaron experimentos para comprobar la reducción de CO<sub>2</sub>: I) Se llevó a cabo la irradiación por 1 hora del sistema agua tipo I en ausencia de fotocatalizador burbujeado con N<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> (fotólisis), II) el sistema completo (es decir, agua tipo I y la muestra de ilmenita natural) se burbujeó únicamente con nitrógeno, III). Para la evaluación fotocatalítica de los materiales, el sistema agua tipo I en presencia de fotocatalizador suspendido, se burbujeó con N<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> durante 10 minutos para cada caso, posteriormente, se irradió el sistema por 1 hora.

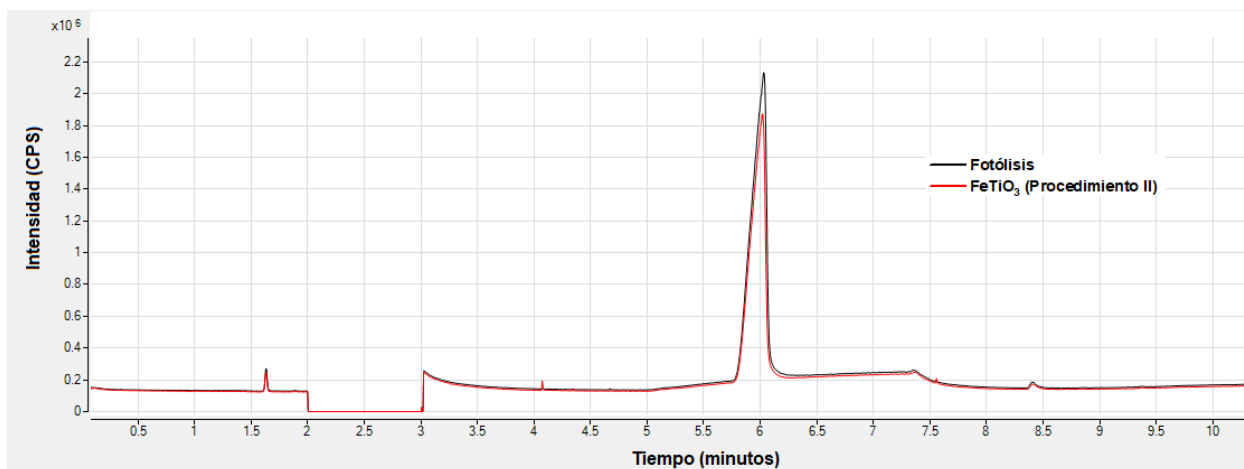
Con el fin de establecer la actividad fotocatalítica de los materiales desarrollados en la reducción de CO<sub>2</sub>, se analizaron los productos líquidos obtenidos durante la reacción; para ello, se filtró la solución empleando sistema de vacío y se empleó cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas. Las pruebas de cromatografía se realizaron en un cromatógrafo de gases (Agilent 8860) acoplado a espectrometría de masas. El cromatógrafo cuenta con una columna capilar DB-wax (30m x 250 μm x 0,25 μm). Se empleó un flujo de 0,7 mL/min con un Split de 30:1 (flujo total de 35,7 mL), la temperatura inicial fue de 40 °C y se mantuvo durante 5 min, posteriormente, se aumentó la temperatura hasta 220°C con una rampa de 40°C/min. El efluente fue analizado mediante espectrometría de masas (Agilent 5977B) usando el modo scan con un rango entre 8 a 120 m/z. La energía del electro multiplicador de voltaje, EMV, se mantuvo en

1924,6 con un factor de ganancia de 1,0. Las muestras de los experimentos en fase líquida se diluyeron en acetona pura en relación 3:1 (acetona:muestra líquida) para su análisis.

Se realizó la lectura de la fotólisis, así como, la ilmenita suspendida en el sistema en ausencia de CO<sub>2</sub>. En las Figura 55, Figura 56 y Figura 57 se muestran los resultados por GC/MS para los experimentos en mención.

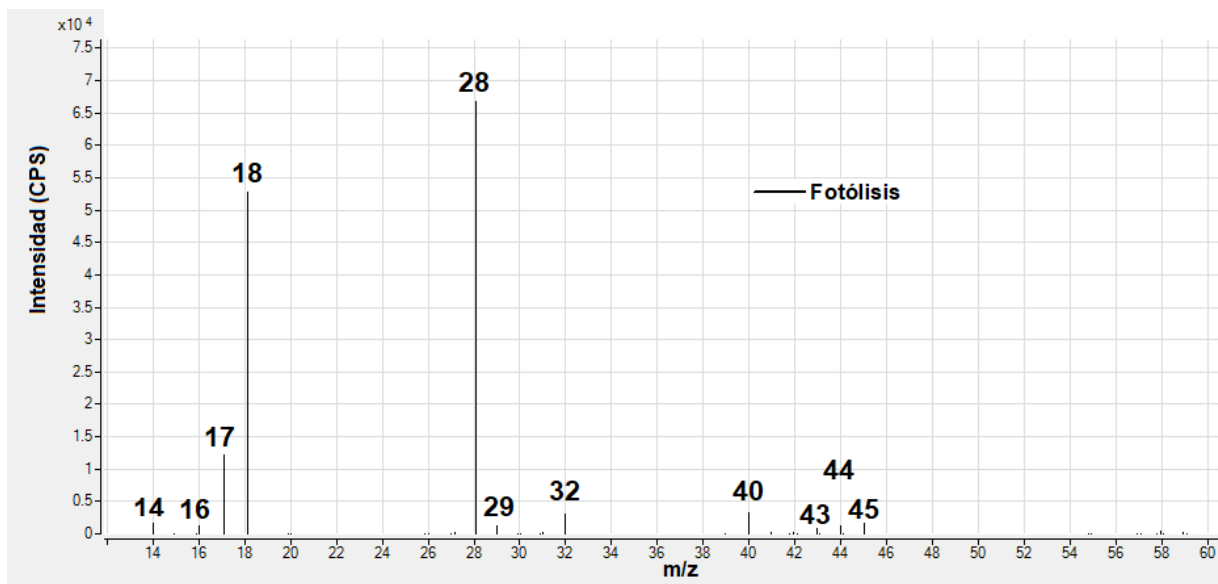
### Figura 55.

*Cromatograma (GC/MS) de la fotólisis y FeTiO<sub>3</sub> burbujada con N<sub>2</sub>.*

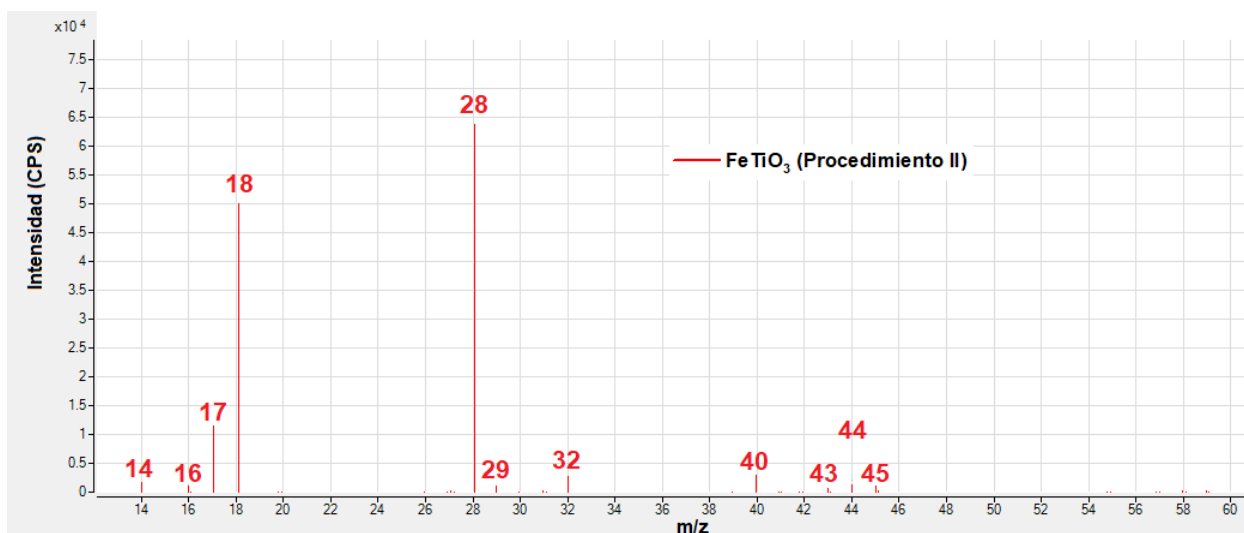


**Figura 56.**

Relación  $m/z$  general de la fotólisis mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas.

**Figura 57.**

Relación  $m/z$  general de  $\text{FeTiO}_3$  (Procedimiento II) mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas.



De acuerdo con la Figura 55, se evidenció que no hubo diferencias en el espectro de masas de los productos obtenidos durante la fotólisis y la fotocatalisis en ausencia de CO<sub>2</sub>, donde, el pico dado a 6 minutos corresponde al agua. A su vez, en la Tabla 8 se presentan las especies identificadas según la relación m/z de los cromatogramas generales (ver Figura 56 y Figura 57), al tomar como referencia los espectros de masas disponibles en el *Libro del Web de Química del NIST* (National Institute of Standards and Technology, 2025). En ambos casos, se identificó la presencia de N<sub>2</sub> (m/z = 14, 28 y 29) debido al burbujeo del sistema en el vial sellado, el agua como especie mayoritaria en el medio de reacción se identificó a m/z = 17 y 18; las señales a 32 y 16 correspondieron al oxígeno disuelto; mientras que, la señal a m/z = 40 se asoció al uso de argón para el análisis (E. X. Chen et al., 2015); adicionalmente, se identificó el ion acilo de la acetona (CH<sub>3</sub>-C≡O<sup>+</sup>, m/z=43) como solvente, así como el CO<sub>2</sub> disuelto en el sistema (m/z= 44 y 45) que se derivó de la preparación de la muestra a analizar al ser diluida en acetona. Así, se comprobó que, no hubo reacción química en los sistemas evaluados de acuerdo con lo esperado.

**Tabla 8.**

*Relaciones m/z para las especies identificadas en de cromatogramas (GC/MS) de fotólisis y FeTiO<sub>3</sub> (Procedimiento II).*

Especie química		m/z
Nitrógeno	N <sup>+</sup>	14
	N <sub>2</sub> <sup>+</sup>	28
	<sup>15</sup> N <sup>+</sup> <sup>14</sup> N <sup>+</sup>	29
Oxígeno	O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	32
	O <sup>+</sup>	16
Agua	OH <sup>-</sup>	17
	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	18
Argón	Ar <sup>+</sup>	40
Acetona	CH <sub>3</sub> -C≡O <sup>+</sup>	43
Dióxido de carbono	CO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	44
	COOH <sup>+</sup>	45

Ahora bien, se seleccionaron las muestras tratadas con NaOH al 1,0 y 5,0 % p/p, así como, materiales modificados con Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> al 3,0 y 5,0 % p/p para realizar la evaluación fotocatalítica. La selección se realizó con base en la caracterización fotoelectroquímica, la cual permitió determinar la presencia de nuevos niveles de energía entre las bandas ligado a la variación en la posición de la banda valencia y conducción tras el tratamiento alcalino. Puntualmente, la presencia de Na<sup>+</sup> indujo el desplazamiento en la banda de conducción hacia potenciales más negativos en comparación a los potenciales redox para la formación compuestos orgánicos a partir del CO<sub>2</sub>, lo cual garantizaría que, desde el punto de vista termodinámico ocurran estas reacciones (ver Tabla 1); además, el aumento en el grado de hidroxilación de la ilmenita y/o la quimisorción del grupo

carbonato desplazó la posición de la banda de valencia hacia potenciales de mayor energía respecto a la ilmenita natural, donde la reacción de oxidación del agua para generar O<sub>2</sub> sigue siendo favorable desde el punto de vista termodinámico (0,83 V vs SHE, pH=7) (Cañas Martínez, 2024; Ramírez Ortega et al., 2024). En adición, se evidenció el aumento en la capacidad de adsorción del CO<sub>2</sub> en todos los materiales en mención, así como, la presencia de especies oxigenadas que favorecerían la reacción de oxidación, en consecuencia, permitirían el uso efectivo de los electrones fotogenerados en la reacción de reducción. Los resultados se muestran desde la Figura 58 hasta la Figura 63.

De esta manera, el cromatograma tanto de la fotólisis, como de todos los materiales analizados (modificado con NaOH al 1,0 y 5,0 % p/p) mostraron un pico a los 8,4 minutos aproximadamente (ver Figura 58 hasta Figura 63), donde todos presentaron las señales de la acetona ( $m/z = 15, 26, 27, 31, 38, 39, 41, 42, 43, 57, 58, 59$  y  $60$ ), donde la señal a  $m/z=60$  correspondió al isotopo <sup>13</sup>C de la acetona; también se tuvo la señal a  $m/z = 44$  asociado al CO<sub>2</sub> disuelto, y por último tienen en común las señales correspondientes al N<sub>2</sub> disuelto ( $m/z= 28$  y  $29$ ).

Además, la ilmenita y los materiales modificados con NaOH y Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, presentan en todos los casos las señales  $m/z = 56$  y  $83$ , que indicaría la formación de productos carbonados a partir del CO<sub>2</sub>, siendo la primera asociada al butanol, mientras que,  $m/z=83$  indicaría la presencia de ácido fórmico. El ácido fórmico actúa como especie intermediaria en la reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub>, requiere de 2e<sup>-</sup> para su formación (ver Tabla 1) y se derivaría de reducción del CO<sub>2</sub> adsorbido sobre sitios M-OH tipo puente (OH<sub>b</sub>) (Y. Liu et al., 2023; Sorescu et al., 2012).

Por su parte, la formación de butanol sería factible al tener en cuenta que el potencial redox equivalente a -0,48 V vs SHE a pH=7 (Ting et al., 2020), además, el agua como medio de reacción le proveería los protones para permitir su formación a partir de las reacciones de acoplamiento

cruzado (*C-C coupling*, por su denominación en inglés) entre productos intermedios como el ácido fórmico y/o formaldehído (Choi et al., 2021).

En adición, se evidenció señal adicional a  $m/z = 98$  para la ilmenita tratada con hidróxido y carbonato de potasio, la cual se derivaría del aducto de la forma  $[A_1B + Na]^+$  a causa del uso de un solvente polar como la acetona, donde la molécula  $A_1B$  correspondería a  $[C_3H_6O]_nH_2O$  ( $m/z = 76$ ), y habría sido ionizada por el sodio ( $Na^+$ ) (Merck, 2020); por su parte, la relación  $m/z$  de 101 y 102 podría inferir la presencia de ácido pentanoico (Pérez-Hurtado et al., 2017), donde el mecanismo de formación planteado por Huang, F. y colaboradores (Huang et al., 2025) infieren que, la presencia de sitios ácidos de Lewis en el fotocatalizador contribuyen a estabilizar las especies intermediarias o dímeros del carbono necesarios para la formación de productos  $C_2$  y  $C_3$  mediante el mecanismo *C-C coupling* (Rhimi et al., 2024; H. Zhang et al., 2025), tal que, la especie  $*COHCO$  se formaría tras la adsorción, reducción e hidrogenación del  $CO_2$  sobre el fotocatalizador, en consecuencia, el acoplamiento entre ésta con la especie intermediaria  $*CO$  permitirían la formación de  $*COCO HCO$ , además de otras especies intermediarias de productos  $C_3$  como el  $*OCCCO$  y  $*CHCHCO$ , por ende, el acoplamiento e hidrogenación de las especies en mención permitirían la formación del ácido pentanoico tras la reducción del  $CO_2$  en medio acuoso (Huang et al., 2025).

Por su parte, para el material modificado con  $Na_2CO_3$  al 5,0 % p/p (ver Figura 63) se obtuvo señal adicional a  $m/z = 117$ , que inferiría la presencia de ácidos carboxílicos en solución (Atanassova et al., 2019; Zhou & Guzman, 2016), e indicaría la formación de ácido acético en solución (Karlova P, 2014); esta señal además de  $m/z = 73$  también aparece para la ilmenita tratada con  $NaOH$  al 1,0 % p/p, la cual se asocia al ácido dicarboxílico que pierde un grupo carboxilo y un átomo de hidrógeno durante su ionización (Jestilä & Uggerud, 2018; Zhou & Guzman, 2016).

Es así como, se infiere que, la presencia del grupo carbonato y el aumento en la disponibilidad de sitios OH favorecería la obtención de compuesto orgánicos con hasta cinco carbonos en fase acusa, a causa del consumo de los  $h^+$  y permitir el uso efectivo del electrón fotogenerado para la reducción.

De esta manera, se evidenció la formación de diferentes productos carbonados en fase líquida partir de la reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub> al emplear ilmenita tratada con hidróxidos y carbonatos, donde la mejora en la afinidad de la superficie hacia dicho gas, en conjunto con la variación en las propiedades electrónicas (posición de las bandas de valencia y conducción) permitirían mejorar el desempeño de la ilmenita tratada, puesto que habría mayor disponibilidad de sitios activos que conducirían a la fijación en la superficie del CO<sub>2</sub>, además, la presencia de especies aniónicas y cationes conllevaron a mejorar el uso efectivo del par  $e^-/h^+$  fotogenerado.

**Figura 58.**

*Cromatograma (GC/MS) y relación m/z de la fotólisis para t = 8,4 minutos.*

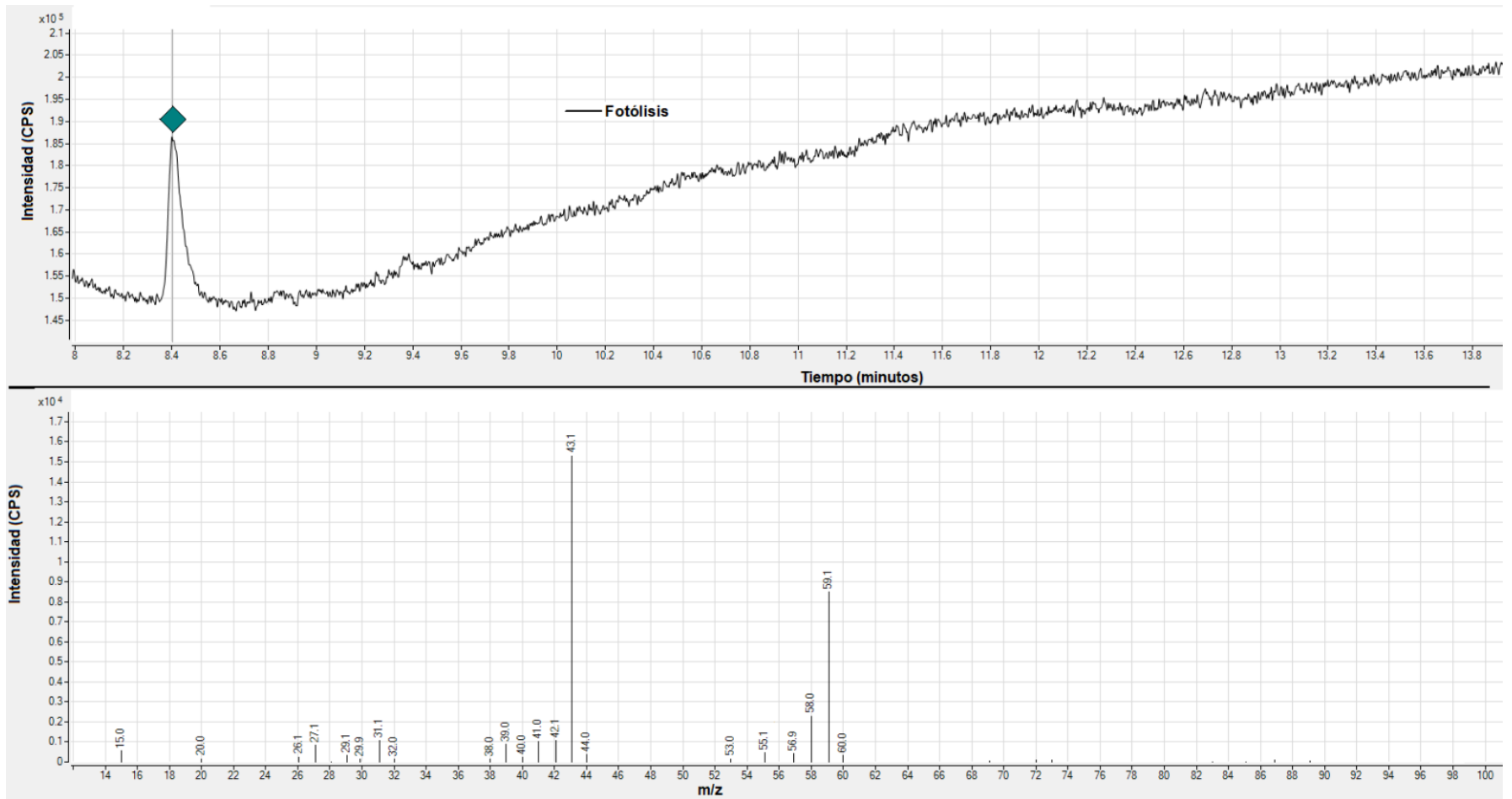


Figura 59.

Cromatograma (GC/MS) y relación  $m/z$  de  $\text{FeTiO}_3$  (fotocatálisis) para  $t = 8,4$  minutos.

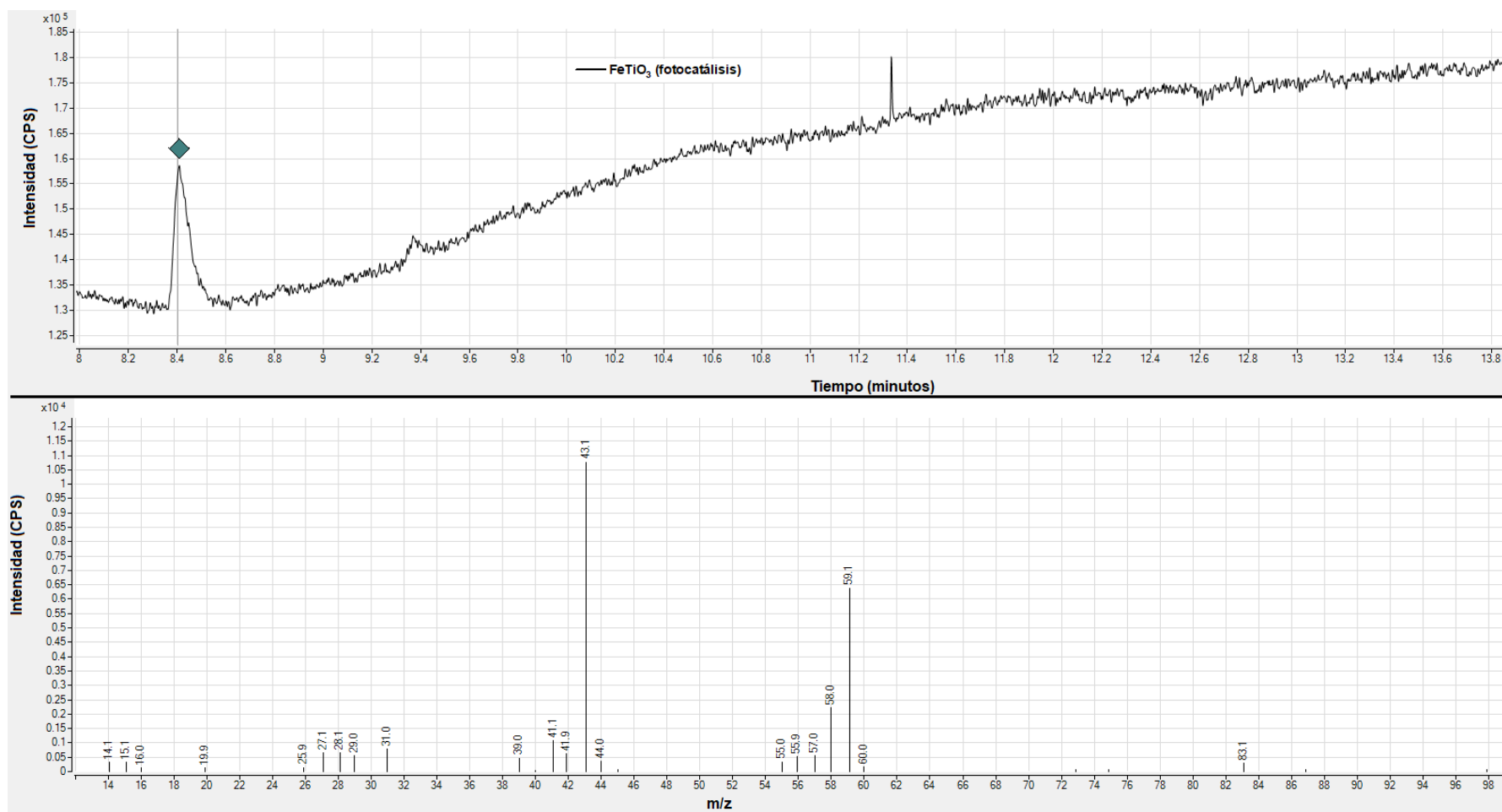
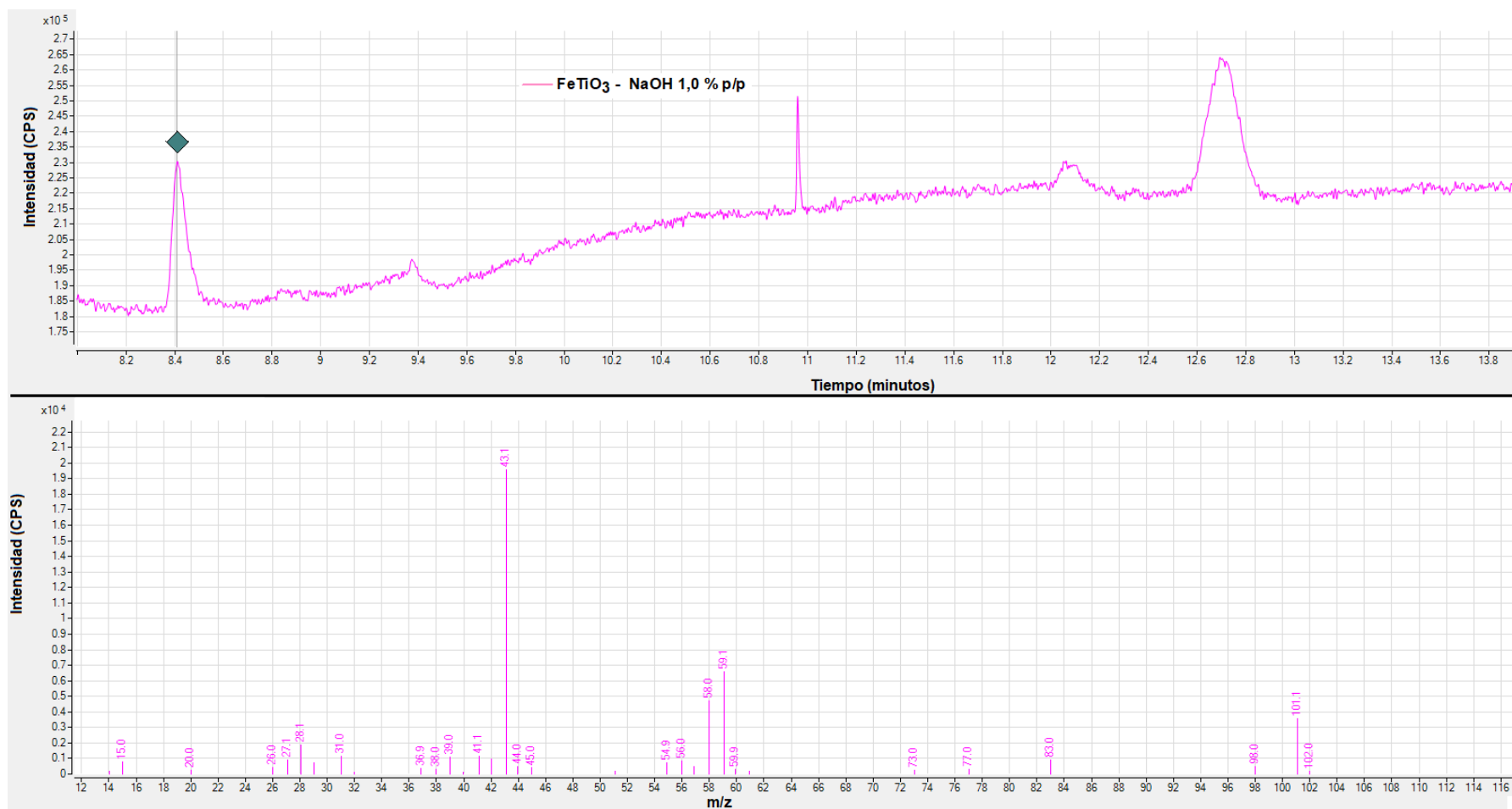


Figura 60.

Cromatograma (GC/MS) y relación  $m/z$  de  $\text{FeTiO}_3$  -  $\text{NaOH}$  1,0 % p/p (fotocatálisis) para  $t = 8,4$  minutos.



**Figura 61.**

Cromatograma (GC/MS) y relación m/z de FeTiO<sub>3</sub> - NaOH 3,0 % p/p (fotocatálisis) para  $t = 8,4$  minutos.

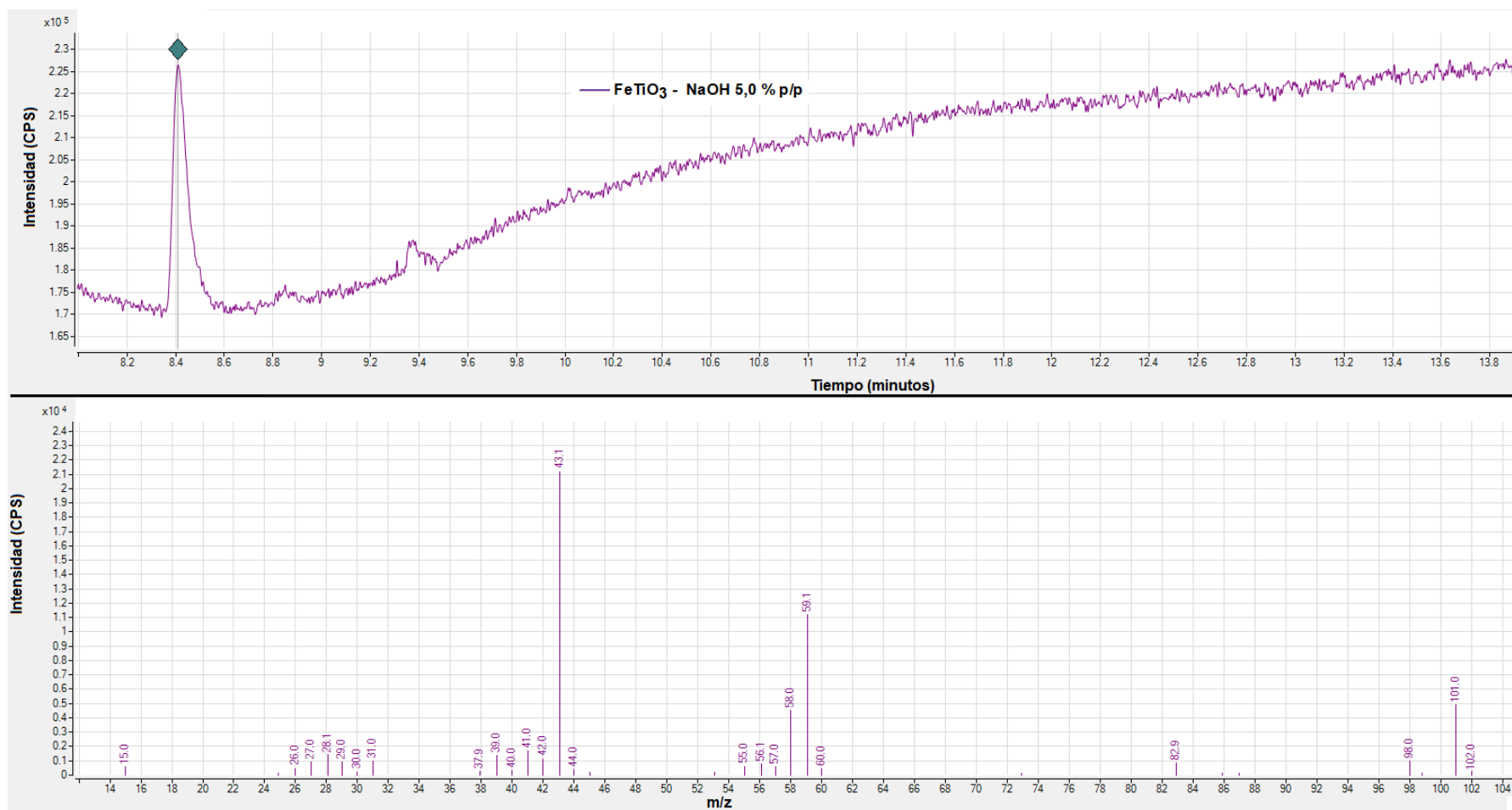


Figura 62.

Cromatograma (GC/MS) y relación  $m/z$  de  $\text{FeTiO}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3$  3,0 % p/p (fotocatálisis) para  $t = 8,4$  minutos.

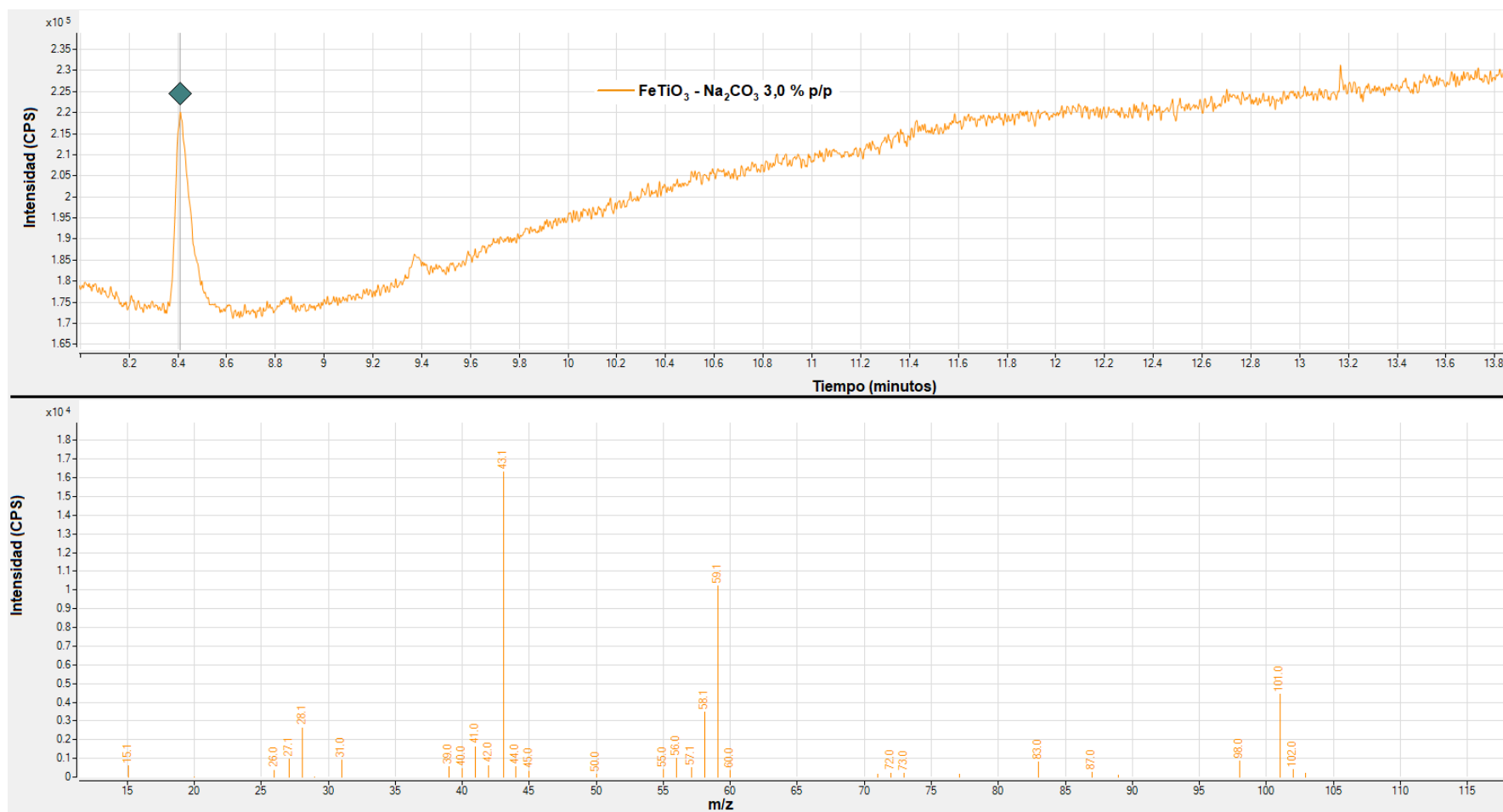
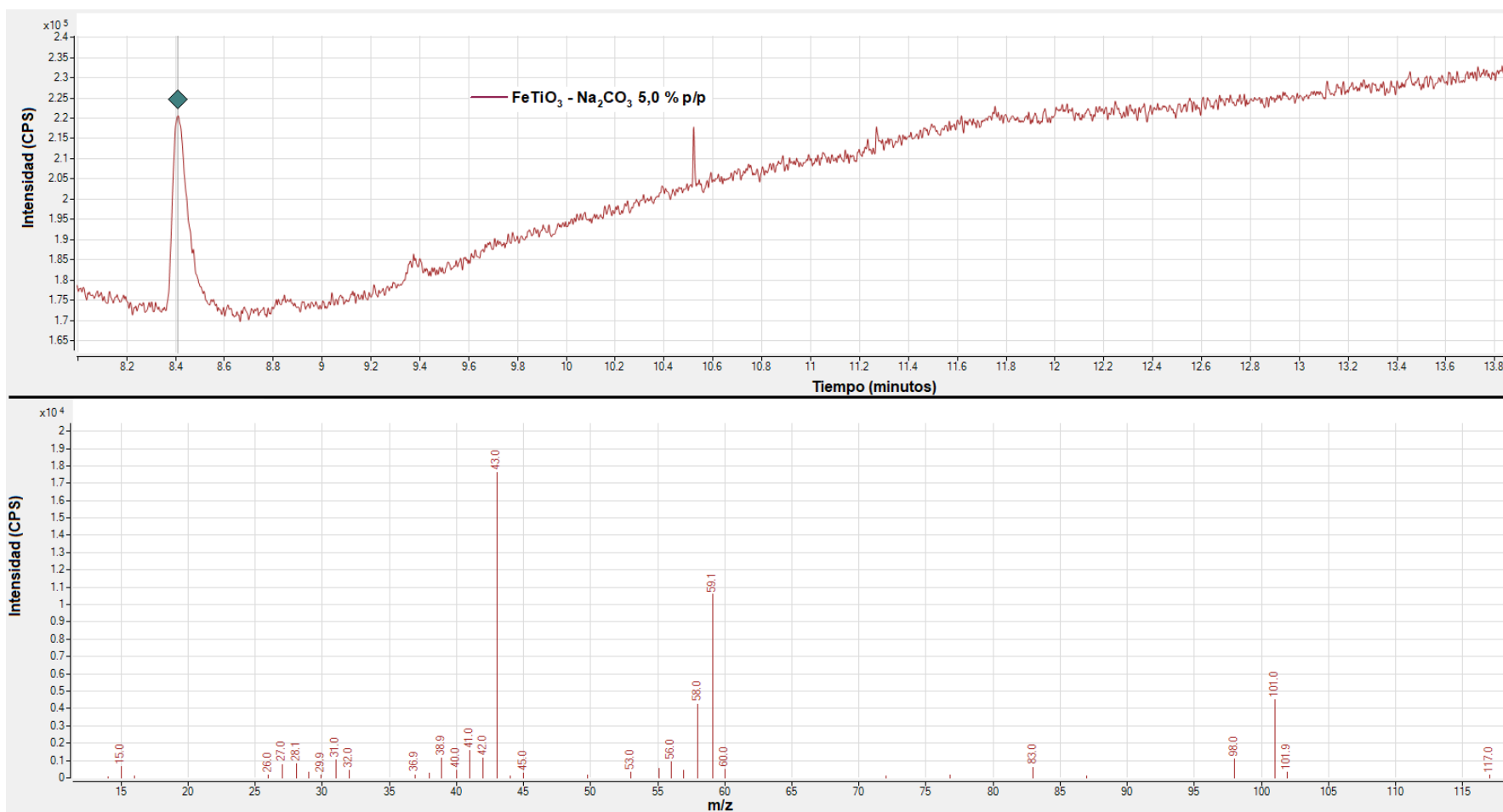


Figura 63.

Cromatograma (GC/MS) y relación m/z de  $\text{FeTiO}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3$  5,0 % p/p (fotocatálisis) para  $t = 8,4$  minutos.



Si bien, en la Figura 60 se evidenciaron picos adicionales para el cromatograma de la ilmenita tratada con NaOH al 1,0 % p/p ubicados a 10,9 minutos y 12,7 minutos, respectivamente; en ambos casos se presentaron obtuvieron las mismas señales según los diagramas de relación masa/carga (ver apéndice G), donde, como única señal adicional respecto a las relacionadas con la solución acuosa de acetona, se evidenció a  $m/z = 77$  la cual correspondería al ion  $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}]^+$  derivado de la ionización de especies C<sub>3</sub> en el medio como el ácido propiónico, tal que, este ion estaría acoplado/ionizado con una molécula de agua.

#### ***4.5.4 Conclusiones parciales***

El tratamiento alcalino con hidróxidos o carbonatos incrementó la capacidad de adsorción del CO<sub>2</sub> en la ilmenita natural. Esto se debió principalmente al ajuste en la naturaleza ácido/base de la superficie, donde los sitios activos correspondieron a los sitios M-OH denominados sitios básicos de Lewis, así como, los cationes monovalentes adicionales (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>) que se clasifican como sitios ácidos de Lewis. Lo anterior, se corroboró mediante el análisis de las propiedades texturales (área superficial, tamaño y volumen de poro) provistas por las isothermas de fisisorción de N<sub>2</sub>.

Se evaluó de manera preliminar el desempeño fotocatalítico de la ilmenita natural tratada con NaOH y Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, tal que, la mejora en la afinidad de la superficie hacia dicho gas, en conjunto con la variación en las propiedades electrónicas (posición de las bandas de valencia y conducción) permitirían mejorar el desempeño de la ilmenita tratada, lo cual se asociaría al incremento en la capacidad de adsorción, al sobrepotencial causado por el desplazamiento de las bandas que favorecería los procesos redox, y la presencia de especies aniónicas y cationes que mejorarían el uso efectivo del par e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> fotogenerado.

## 5. Conclusiones

El tratamiento alcalino evaluado con hidróxidos o carbonatos de sodio y potasio modificó el carácter ácido de los sitios de la ilmenita natural hacia sitios de transición ácido/base o de acidez moderada tras la variación en el grado de hidroxilación superficial y/o coordinación de los sitios metálicos de la ilmenita natural según las distribuciones de afinidad protónica. Se comprobó la influencia del tratamiento sobre las propiedades fisicoquímicas superficiales de la ilmenita tratada, tal que, las especies derivadas de su disociación en medio acuoso ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  y/o  $\text{HCO}_3^-$ , según corresponda) tuvieron un efecto en el balance de los sitios metal/oxígenos superficiales, siendo el tratamiento con hidróxidos el que indujo mayor ajuste en el punto de carga cero de la ilmenita.

El tratamiento alcalino con hidróxidos no indujo cambios significativos sobre las propiedades cristalográficas de la ilmenita natural tras el tratamiento con hidróxido de sodio. En general, se indujo variación en las propiedades fotofísicas y electrónicas, a causa de la inserción de estados de energía adicionales tanto en la banda de valencia como de conducción, ligado a la quimisorción de los cationes monovalentes adicionados ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ), la presencia del grupo carbonato y el aumento en el grado de hidroxilación de los sitios metálicos; los cuales, disminuyeron la resistencia a la transferencia de carga.

Se identificó que las especies de oxígeno (oxígeno quimisorbido ( $\text{O}_2$ , <sub>ads</sub>), los sitios M-OOH, M-OH) y los sitios metálicos de la ilmenita tratada, facilitarían la reducción del  $\text{O}_2$  adsorbido y con ello mejoraría el uso efectivo del par  $e^-/h^+$ .

Se mejoró la afinidad hacia la adsorción del  $\text{CO}_2$  en la ilmenita tratada con hidróxidos y carbonatos, asociada al cambio en la naturaleza ácido/base de los sitios. En adición, se

identificaron diferencias en los productos presentes en la fase líquida tras la evaluación fotocatalítica para la ilmenita tratada con hidróxido y carbonato de sodio, donde, la variación en las propiedades electrónicas permitiría mejorar el desempeño, la presencia de cationes monovalentes el uso efectivo del par  $e^-/h^+$  fotogenerado y las especies aniónicas influirían en la estabilización y formación de productos C<sub>2</sub> y C<sub>3</sub> durante el proceso fotocatalítico.

## 6. Recomendaciones

La modificación realizada en el presente trabajo se llevó a temperatura ambiente con el fin de conservar la estructura cristalina de la ilmenita, sin embargo, estudios previos empleando TiO<sub>2</sub> indican que es posible implementar la fase de calcinación a temperaturas entre 500 a 550°C, con el fin de favorecer la inserción de los cationes monovalentes en la estructura, así como, dar lugar a mezclas de óxidos metálicos que favorecerían el desempeño fotocatalítico del mineral. Por ende, se sugiere evaluar el efecto del tratamiento térmico sobre las propiedades de la ilmenita natural tras el tratamiento alcalino.

En el presente trabajo se confirmó que, la ilmenita se ajustó al modelo de distribuciones de afinidad protónica desarrollado para la alúmina, por lo tanto, es posible diferenciar la naturaleza de los sitios activos mediante la implementación de esta técnica de caracterización fisicoquímica para futuros trabajos de investigación relacionados con la ilmenita natural.

Se sugiere realizar la evaluación del mecanismo de reacción implicado en la reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub> mediante técnicas de caracterización in-situ y/o EPR, con el fin de identificar las especies intermediarias para dar lugar a los diferentes productos orgánicos derivados del CO<sub>2</sub>.

### Referencias Bibliográficas

- Abdul Rahman, N. R., Muniandy, L., Adam, F., Iqbal, A., Ng, E. P., & Lee, H. L. (2019). Detailed photocatalytic study of alkaline titanates and its application for the degradation of methylene blue (MB) under solar irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 375, 219–230. <https://doi.org/10.1016/J.JPHOTOCHEM.2019.02.020>
- Al-Amin, M., Chandra Dey, S., Rashid, T. U., Ashaduzzaman, M., & Shamsuddin, S. M. (2016). Solar Assisted Photocatalytic Degradation of Reactive Azo Dyes in Presence of Anatase Titanium Dioxide. *International Journal of Latest Research in Engineering and Technology (IJLRET)*, 2, 14–21. [www.ijlret.com](http://www.ijlret.com) | [www.ijlret.com](http://www.ijlret.com)
- Albero, J., & García, H. (2016). Photocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction. In Y.-J. Xu & J. C. Colmenares (Eds.), *Heterogeneous Photocatalysis From Fundamentals to Green Applications* (pp. 1–31). Springer. [https://doi.org/10.1007/978-3-662-48719-8\\_1](https://doi.org/10.1007/978-3-662-48719-8_1)
- Albero, J., Peng, Y., & García, H. (2020). Photocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction to C<sub>2</sub>+ Products. *ACS Catalysis*, 10(10), 5734–5749. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c00478>
- Amini, M., Mousazade, Y., Zand, Z., Bagherzadeh, M., & Najafpour, M. M. (2021). Ultra-small and highly dispersive iron oxide hydroxide as an efficient catalyst for oxidation reactions: a Swiss-army-knife catalyst. *Scientific Reports* 2021 11:1, 11(1), 1–10. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-85672-x>
- An, T., Zhao, H., & Wong, P. K. (2017). *Advances in photocatalytic disinfection*. Springer. <http://www.springer.com/series/11661>
- Arias González, A. F., & Celis Barrera, H. D. (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 nanométrico* [Tesis de pregrado].  
Universidad Industrial de Santander.

Arrieta Ospino, J. E. (2023). *PURIFICACIÓN DE ILMENITA CONTENIDA EN ARENAS NEGRAS COLOMBIANAS PARA SU POTENCIAL APLICACIÓN EN PROCESOS FOTOCATALÍTICOS* [Tesis de pregrado]. Universidad Industrial de Santander.

Atanassova, I., Milena, H., & Banov, M. (2019). Free Lipid Biomarkers in Anthropogenic Soils. *Soil Health Restoration and Management*, 321–355. [https://doi.org/10.1007/978-981-13-8570-4\\_9](https://doi.org/10.1007/978-981-13-8570-4_9)

Banda Alemán, J. A. (2018). ESTUDIO DE LA REDUCCIÓN ELECTROCATALÍTICA DE CO<sub>2</sub> EN MEDIO NO ACUOSO MEDIANTE ELECTRODOS SEMICONDUCTORES MODIFICADOS CON NANOARREGLOS BIMETÁLICOS DE Ag|Cu. *Tesis Doctoral*.

Bao, S. (2021). Modification of Mineral Surfaces and Microstructures. In S. Song & B. Li (Eds.), *Adsorption at Natural Minerals/Water Interfaces. Engineering Materials* (pp. 93–143). <http://www.springer.com/series/4288>

Barrett, E. P., Joyner, L. G., & Halenda, P. P. (1951). The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. *Journal of the American Chemical Society*, 73(1), 373–380. [https://doi.org/10.1021/JA01145A126/ASSET/JA01145A126.FP.PNG\\_V03](https://doi.org/10.1021/JA01145A126/ASSET/JA01145A126.FP.PNG_V03)

Baysal, Z., Kirchner, J., Mehne, M., & Kureti, S. (2021). Study on the reduction of ilmenite-type FeTiO<sub>3</sub> by H<sub>2</sub>. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(5), 4447–4459. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.10.266>

- Bessekhouad, Y., Robert, D., Weber, J. V., & Chaoui, N. (2004). Effect of alkaline-doped TiO<sub>2</sub> on photocatalytic efficiency. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, *167*(1), 49–57. <https://doi.org/10.1016/J.JPHOTOCHEM.2003.12.001>
- Bhattacharyya, K., Danon, A., Vijayan, B. K., Gray, K. A., Stair, P. C., & Weitz, E. (2013). Role of the surface lewis acid and base sites in the adsorption of CO<sub>2</sub> on titania nanotubes and platinumized titania nanotubes: An in situ FT-IR study. *Journal of Physical Chemistry C*, *117*(24), 12661–12678. <https://doi.org/10.1021/jp402979m>
- Bishop, J. L., King, S. J., Lane, M. D., Brown, A. J., Lafuente, B., Hiroi, T., Roberts, R., Swayze, G. A., Lin, J. F., & Sánchez Román, M. (2021). Spectral Properties of Anhydrous Carbonates and Nitrates. *Earth and Space Science*, *8*(10), e2021EA001844. <https://doi.org/10.1029/2021EA001844>
- Bo, Y., Gao, C., & Xiong, Y. (2020). Recent advances in engineering active sites for photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction. *Nanoscale*, *12*(23), 12196–12209. <https://doi.org/10.1039/d0nr02596h>
- Bobrova, A. M., Zhigun, I. G., Bragina, M. I., & Fotiev, A. A. (1968). Infrared absorption spectra of various titanium compounds. *Journal of Applied Spectroscopy*, *8*(1), 59–63. <https://doi.org/10.1007/BF00938159/METRICS>
- Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E. (1938). Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, *60*(2), 309–319. [https://doi.org/10.1021/JA01269A023/ASSET/JA01269A023.FP.PNG\\_V03](https://doi.org/10.1021/JA01269A023/ASSET/JA01269A023.FP.PNG_V03)
- Busca, G., & Lorenzelli, V. (1982). Infrared spectroscopic identification of species arising from reactive adsorption of carbon oxides on metal oxide surfaces. *Materials Chemistry*, *7*(1), 89–126. [https://doi.org/10.1016/0390-6035\(82\)90059-1](https://doi.org/10.1016/0390-6035(82)90059-1)

- Cai, J., Deng, J., Wen, S., Zhang, Y., Wu, D., Luo, H., & Cheng, G. (2020). Surface modification and flotation improvement of ilmenite by using sodium hypochlorite as oxidant and activator. *Journal of Materials Research and Technology*, 9(3), 3368–3377. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.01.031>
- Cañas Martínez, D. M. (2018). *Modificación con Mg de concentrados de FeTiO<sub>3</sub> para aplicaciones fotocatalíticas* [Tesis de maestría]. Universidad Industrial de Santander.
- Cañas Martínez, D. M. (2024). *Natural Ilmenite Doped with Magnesium or Strontium for Artificial Photosynthesis* [Tesis Doctoral, Universidad Industrial de Santander]. <https://noesis.uis.edu.co/handle/20.500.14071/44047>
- Cañas-Martínez, D. M., Cipagauta-Díaz, S., Manrique, M., Gómez, R., & Pedraza-Avella, J. A. (2020). Photocatalytic hydrogen production using FeTiO<sub>3</sub> concentrates modified by high energy ball milling and the presence of Mg precursors. *Topics in Catalysis* 2020 64:1, 64(1), 2–16. <https://doi.org/10.1007/S11244-020-01396-8>
- Cañas-Martínez, D. M., Gauthier, G. H., & Pedraza-Avella, J. A. (2020). Photo-oxidative and photo-reductive capabilities of ilmenite-rich black sand concentrates using methyl orange as a probe molecule. *Photochemical & Photobiological Sciences* 2019 18:4, 18(4), 912–919. <https://doi.org/10.1039/C8PP00315G>
- Cañas-Martínez, D. M., Kumar, P., Vazquez-Samperio, J., Kibria, M. G., & Pedraza-Avella, J. A. (2023). Production of renewable fuels by the photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> using magnesium doped natural ilmenite. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11(6), 111179. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2023.111179>

- Chang, X., Wang, T., & Gong, J. (2016). CO<sub>2</sub> photo-reduction: Insights into CO<sub>2</sub> activation and reaction on surfaces of photocatalysts. *Energy and Environmental Science*, *9*(7), 2177–2196. <https://doi.org/10.1039/c6ee00383d>
- Chen, E. X., Russell, Z. E., Amsden, J. J., Wolter, S. D., Danell, R. M., Parker, C. B., Stoner, B. R., Gehm, M. E., Glass, J. T., & Brady, D. J. (2015). Order of Magnitude Signal Gain in Magnetic Sector Mass Spectrometry Via Aperture Coding. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, *26*(9), 1633–1640. [https://doi.org/10.1007/S13361-015-1178-Y/SUPPL\\_FILE/JS8B05109\\_SI\\_001.DOCX](https://doi.org/10.1007/S13361-015-1178-Y/SUPPL_FILE/JS8B05109_SI_001.DOCX)
- Chen, J., Zhang, F., Kuang, M., Wang, L., Wang, H., Li, W., & Yang, J. (2024). Unveiling synergy of strain and ligand effects in metallic aerogel for electrocatalytic polyethylene terephthalate upcycling. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, *121*(17), e2318853121. [https://doi.org/10.1073/PNAS.2318853121/SUPPL\\_FILE/PNAS.2318853121.SAPP.PDF](https://doi.org/10.1073/PNAS.2318853121/SUPPL_FILE/PNAS.2318853121.SAPP.PDF)
- Chen, P., De Meulenaere, E., Deheyn, D. D., & Bandaru, P. R. (2020). Iron redox pathway revealed in ferritin via electron transfer analysis. *Scientific Reports*, *10*(1). <https://doi.org/10.1038/S41598-020-60640-Z>,
- Chen, S., Qi, Y., Li, C., Domen, K., & Zhang, F. (2018). Surface Strategies for Particulate Photocatalysts toward Artificial Photosynthesis. In *Joule* (Vol. 2, Issue 11, pp. 2260–2288). Cell Press. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.07.030>
- Chen, X. Y., Lai, G. X., Gu, D., Zhu, W. L., Lai, T. S., & Zhao, Y. J. (2018). First-principles study on the stability and magnetoelectric properties of multiferroic materials XTiO<sub>3</sub> (X = Mn, Fe, Co, Ni). *https://doi.org/10.1142/S0217979218501059*, *32*(9). <https://doi.org/10.1142/S0217979218501059>

- Chen, Y. H., & Li, F. A. (2018). Nano-ilmenite with Dual Functions of Photocatalysis and Adsorption. *JOM*, 70(10), 1924–1928. <https://doi.org/10.1007/s11837-018-3078-7>
- Choi, M., Bong, S., Kim, J. W., & Lee, J. (2021). Formation of 1-Butanol from CO<sub>2</sub> without \*CO Dimerization on a Phosphorus-Rich Copper Cathode. *ACS Energy Letters*, 6(6), 2090–2095. [https://doi.org/10.1021/ACSENERGYLETT.1C00723/SUPPL\\_FILE/NZ1C00723\\_SI\\_001.PDF](https://doi.org/10.1021/ACSENERGYLETT.1C00723/SUPPL_FILE/NZ1C00723_SI_001.PDF)
- Chupas, P. J., Chapman, K. W., & Halder, G. J. (2011). Elucidating the structure of surface acid sites on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Journal of the American Chemical Society*, 133(22), 8522–8524. [https://doi.org/10.1021/JA2029574/SUPPL\\_FILE/JA2029574\\_SI\\_001.PDF](https://doi.org/10.1021/JA2029574/SUPPL_FILE/JA2029574_SI_001.PDF)
- Coenen, K., Gallucci, F., Mezari, B., Hensen, E., & van Sint Annaland, M. (2018). An in-situ IR study on the adsorption of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O on hydrotalcites. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 24, 228–239. <https://doi.org/10.1016/J.JCOU.2018.01.008>
- Collado, L., Reñones, P., Feroso, J., Fresno, F., Garrido, L., Pérez-Dieste, V., Escudero, C., Hernández-Alonso, M. D., Coronado, J. M., Serrano, D. P., & de la Peña O'Shea, V. A. (2022). The role of the surface acidic/basic centers and redox sites on TiO<sub>2</sub> in the photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction. *Applied Catalysis B: Environmental*, 303. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120931>
- Collins, S. E., Baltanás, M. A., & Bonivardi, A. L. (2006). Infrared Spectroscopic Study of the Carbon Dioxide Adsorption on the Surface of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Polymorphs. *Journal of Physical Chemistry B*, 110(11), 5498–5507. <https://doi.org/10.1021/JP055594C>
- Colón, G. (2016). Towards the hydrogen production by photocatalysis. *Applied Catalysis A: General*, 518, 48–59. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.11.042>

- Compton, R. N., Reinhardt, P. W., & Cooper, C. D. (2008). Collisional ionization of Na, K, and Cs by CO<sub>2</sub>, COS, and CS<sub>2</sub>: Molecular electron affinities. *The Journal of Chemical Physics*, *63*(9), 3821. <https://doi.org/10.1063/1.431875>
- Contescu, C., Jagiello, J., & Schwarz, J. A. (1995). Proton affinity distributions: A scientific basis for the design and construction of supported metal catalysts. *Studies in Surface Science and Catalysis*, *91*(C), 237–252. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(06\)81760-X](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(06)81760-X)
- Cristiano, E., Hu, Y. J., Siegfried, M., Kaplan, D., & Nitsche, H. (2011). A comparison of point of zero charge measurement methodology. *Clays and Clay Minerals*, *59*(2), 107–115. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2011.0590201>
- Cuda, J., Zboril, R., Schneeweiss, O., Tucek, J., Prochazka, V., Maslan, M., & Tucek, P. (2010). Mössbauer study and macroscopic/global magnetic behavior of powdered ilmenite (FeTiO<sub>3</sub>) sample. *AIP Conference Proceedings*, *1258*, 55–67. <https://doi.org/10.1063/1.3473899>
- Cychosz, K. A., & Thommes, M. (2018). Progress in the Physisorption Characterization of Nanoporous Gas Storage Materials. *Engineering*, *4*(4), 559–566. <https://doi.org/10.1016/J.ENG.2018.06.001>
- Das, S., & Wan Daud, W. M. A. (2014). A review on advances in photocatalysts towards CO<sub>2</sub> conversion. *RSC Advances*, *4*(40), 20856–20893. <https://doi.org/10.1039/c4ra01769b>
- de Faria, D. L. A., & Lopes, F. N. (2007). Heated goethite and natural hematite: Can Raman spectroscopy be used to differentiate them? *Vibrational Spectroscopy*, *45*(2), 117–121. <https://doi.org/10.1016/J.VIBSPEC.2007.07.003>
- Ding, L., Li, M., Zhao, Y., Zhang, H., Shang, J., Zhong, J., Sheng, H., Chen, C., & Zhao, J. (2020). The vital role of surface Brønsted acid/base sites for the photocatalytic formation of free ·OH

- radicals. *Applied Catalysis B: Environmental*, 266, 118634. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2020.118634>
- Du, Y., Meng, Q., Yuan, Z., Zhao, X., & Xu, Y. (2020). Impact of acid surface pretreatment on the flotation of ilmenite and titanite and its functional mechanism. *Powder Technology*, 376, 622–630. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2020.08.057>
- EDGAR - The Emissions Database for Global Atmospheric Research. (2024). *GHG emissions of all world countries*. Unión Europea. [https://edgar.jrc.ec.europa.eu/report\\_2024](https://edgar.jrc.ec.europa.eu/report_2024)
- Estephane, G. C., Kassir, M. M., & El Jamal, M. M. (2020). Kinetic study of the metal ions doped TiO<sub>2</sub> samples for the photocatalytic degradation of E 131 VF. *Portugaliae Electrochimica Acta*, 38(6), 365–376. <https://doi.org/10.4152/pea.202006365>
- Etim, U. J., Zhang, C., & Zhong, Z. (2021). Impacts of the catalyst structures on CO<sub>2</sub> activation on catalyst surfaces. *Nanomaterials*, 11(12), 1–41. <https://doi.org/10.3390/nano11123265>
- Foucaud, Y., Badawi, M., Filippov, L. O., Barres, O., Filippova, I. V., & Lebègue, S. (2019). Synergistic adsorptions of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> on calcium minerals revealed by spectroscopic and ab initio molecular dynamics studies. *Chemical Science*, 10(43), 9928–9940. <https://doi.org/10.1039/C9SC03366A>
- Ganesh, I. (2014). Conversion of carbon dioxide into methanol – a potential liquid fuel: Fundamental challenges and opportunities (a review). *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 31, 221–257. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2013.11.045>
- García-Muñoz, P., Pliego, G., Zazo, J. A., Bahamonde, A., & Casas, J. A. (2016). Ilmenite (FeTiO<sub>3</sub>) as low cost catalyst for advanced oxidation processes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(1), 542–548. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.11.037>

- Giordano, L., Du, H., Castaing, V., Luan, F., Guo, D., & Viana, B. (2022). Enhanced red-UC luminescence through Ce<sup>3+</sup> co-doping in NaBiF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Ho<sup>3+</sup>(Er<sup>3+</sup>)/Ce<sup>3+</sup> phosphors prepared by ultrafast coprecipitation approach. *Optical Materials: X*, 16, 100199. <https://doi.org/10.1016/J.OMX.2022.100199>
- Gómez Noriega, Y. M., & Mora Guevara, A. D. (2020). *Estudio del comportamiento de catalizadores níquel-molibdeno soportados en zeolitas que combinan micro y meso porosidad en la reacción de hidro desulfuración de dibenzotiofeno* [Universidad Industrial de Santander]. <https://noesis.uis.edu.co/handle/20.500.14071/40377>
- Gorski, C. A., Edwards, R., Sander, M., Hofstetter, T. B., & Stewart, S. M. (2016). Thermodynamic Characterization of Iron Oxide-Aqueous Fe<sup>2+</sup> Redox Couples. *Environmental Science and Technology*, 50(16), 8538–8547. <https://doi.org/10.1021/ACS.EST.6B02661>
- Grosman, A., & Ortega, C. (2010). Influence of elastic strains on the adsorption process in porous materials. Thermodynamics and experiment. *Applied Surface Science*, 256(17), 5210–5215. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2009.12.098>
- Grubač, Z., Katić, J., & Metikoš-Huković, M. (2019). Energy-Band Structure as Basis for Semiconductor n-Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/n-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Photocatalyst Design . *Journal of The Electrochemical Society*, 166(10), H433–H437. <https://doi.org/10.1149/2.0481910JES/XML>
- Grzechulska, J., Hamerski, M., & Morawski, A. W. (2000). Photocatalytic decomposition of oil in water. *Water Research*, 34(5), 1638–1644. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00275-4](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00275-4)
- Guo, J. Z., Gu, Z. Y., Du, M., Zhao, X. X., Wang, X. T., & Wu, X. L. (2023). Emerging characterization techniques for delving polyanion-type cathode materials of sodium-ion batteries. *Materials Today*, 66, 221–244. <https://doi.org/10.1016/J.MATTOD.2023.03.020>

- Guo, S., Huang, R., Yuan, J., Chen, R., & Chen, F. (2023). Efficient removal of aromatic pollutants via catalytic wet peroxide oxidation over synthetic anisotropic ilmenite/carbon nanocomposites. *Npj Clean Water*, 6(1). <https://doi.org/10.1038/s41545-023-00287-1>
- Hadjivanov, K. (2014). Identification and Characterization of Surface Hydroxyl Groups by Infrared Spectroscopy. *Advances in Catalysis*, 57, 99–318. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-800127-1.00002-3>
- Hakim, A., Marliza, T. S., Abu Tahari, N. M., Wan Isahak, R. W. N., Yusop, R. M., Mohamed Hisham, W. M., & Yarmo, A. M. (2016). Studies on CO<sub>2</sub> Adsorption and Desorption Properties from Various Types of Iron Oxides (FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 55(29), 7888–7897. [https://doi.org/10.1021/ACS.IECR.5B04091/ASSET/IMAGES/MEDIUM/IE-2015-040915\\_0011.GIF](https://doi.org/10.1021/ACS.IECR.5B04091/ASSET/IMAGES/MEDIUM/IE-2015-040915_0011.GIF)
- Halmann, M. (1978). Photoelectrochemical reduction of aqueous carbon dioxide on p-type gallium phosphide in liquid junction solar cells. *Nature*, 275(5676), 115–116. <https://doi.org/10.1038/275115a0>
- Hidayat, M. I. P., Felicia, D. M., Rafandi, F. I., & Machmudah, A. (2020). Effects of Sample Shapes and Thickness on Distribution of Temperature inside the Mineral Ilmenite Due to Microwave Heating. *Minerals* 2020, Vol. 10, Page 382, 10(4), 382. <https://doi.org/10.3390/MIN10040382>
- Hong, Z., Maleki, H., Ludwig, T., Zhen, Y., Wilhelm, M., Lee, D., Kim, K. H., & Mathur, S. (2021). New insights into carbon-based and MXene anodes for Na and K-ion storage: A review. *Journal of Energy Chemistry*, 62, 660–691. <https://doi.org/10.1016/J.JECHEM.2021.04.031>

- Huang, F., Wang, F., Liu, Y., & Guo, L. (2025). Cu-ZnS Modulated Multi-Carbon Coupling Enables High Selectivity Photoreduction CO<sub>2</sub> to CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>COOH. *Advanced Materials*, 37(7), 2416708. <https://doi.org/10.1002/ADMA.202416708>
- Hunault, M. O. J. Y., Khan, W., Minár, J. M., Kroll, T., Sokaras, D., Zimmermann, P., Delgado-Jaime, M. U., & De Groot, F. M. F. (2017). *Local vs Nonlocal States in FeTiO<sub>3</sub> Probed with 1s2pRIXS: Implications for Photochemistry*. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b00938>
- Hutin, A. (2022). Difference between Isoelectric point (IEP), Point of zero charge (PZC), and Isoionic point (IIP). *Zenodo*, March, 1–5. <https://zenodo.org/record/6346860#.YzT4AHbMLIV>
- Ibhadon, A. O., & Fitzpatrick, P. (2013). Heterogeneous photocatalysis: Recent advances and applications. *Catalysts*, 3(1), 189–218. <https://doi.org/10.3390/catal3010189>
- Iman, R. N., Younas, M., Harrabi, K., & Mekki, A. (2024). Fabrication and characterization of natural dye-sensitized solar cells using an efficient natural sensitizer derived from *Laurus nobilis* L. *Dyes and Pigments*, 225, 112057. <https://doi.org/10.1016/J.DYEPIG.2024.112057>
- Inoue, T., Fujishima, A., Konishi, S., & Honda, K. (1979). Photoelectrocatalytic reduction of carbon dioxide in aqueous suspensions of semiconductor powders. *Nature*, 277(5698), 637–638. <https://doi.org/10.1038/277637a0>
- International Energy Agency. (2025). *CO<sub>2</sub> Emissions – Global Energy Review 2025*. <https://www.iea.org/reports/global-energy-review-2025/co2-emissions>
- Irannajad, M., Salmani Nuri, O., & Mehdilo, A. (2019). Surface dissolution-assisted mineral flotation: A review. In *Journal of Environmental Chemical Engineering* (Vol. 7, Issue 3). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103050>

- Jagminas, A., Mažeika, K., Juška, E., Reklaitis, J., & Baltrunas, D. (2010). Electrochemical fabrication and characterization of lepidocrocite ( $\gamma$ -FeOOH) nanowire arrays. *Applied Surface Science*, 256(12), 3993–3996. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2010.01.064>
- Jean, Y., Volatron, F., & Burdett, J. K. (1993). *An introduction to molecular orbitals*. 337. <https://www.worldcat.org/title/472831184>
- Jestilä, J. S., & Uggerud, E. (2018). Unimolecular dissociation of anions derived from succinic acid (H<sub>2</sub>Su) in the gas phase: HSu<sup>-</sup> and ClMgSu<sup>-</sup>. Relationship to CO<sub>2</sub> fixation. *European Journal of Mass Spectrometry*, 24(1), 33–42. [https://doi.org/10.1177/1469066717729904/SUPPL\\_FILE/SI\\_SUCCINATE\\_230617\\_SUPPLEMENTARY.PDF](https://doi.org/10.1177/1469066717729904/SUPPL_FILE/SI_SUCCINATE_230617_SUPPLEMENTARY.PDF)
- Jubu, P. R., Obaseki, O. S., Ajayi, D. I., Danladi, E., Chahrour, K. M., Muhammad, A., Landi, S., Igbawua, T., Chahul, H. F., & Yam, F. K. (2024). Considerations about the determination of optical bandgap from diffuse reflectance spectroscopy using the tauc plot. *Journal of Optics (India)*, 53(5), 5054–5064. <https://doi.org/10.1007/S12596-024-01741-0/TABLES/2>
- Karamian, E., & Sharifnia, S. (2016). On the general mechanism of photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub>. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 16, 194–203. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2016.07.004>
- Karlova P, R. J. (2014). Determination of Impurities in Bioproduced Succinic Acid. *Journal of Chromatography & Separation Techniques*, 06(02). <https://doi.org/10.4172/2157-7064.1000264>
- Kaszur, Z., Rzeszotarski, P., & Juszczak, W. (2014). Powder diffraction in studies of nanocrystal surfaces: Chemisorption on Pt. *Journal of Applied Crystallography*, 47(6), 2069–2077. <https://doi.org/10.1107/S1600576714023917/HE5654SUP4.TXT>

- Kim, Y. J., Gao, B., Han, S. Y., Jung, M. H., Chakraborty, A. K., Ko, T., Lee, C., & Lee, W. I. (2009). Heterojunction of FeTiO<sub>3</sub> nanodisc and TiO<sub>2</sub> nanoparticle for a novel visible light photocatalyst. *Journal of Physical Chemistry C*, *113*(44), 19179–19184. <https://doi.org/10.1021/jp908874k>
- Knözinger, E., Jacob, K. H., Singh, S., & Hofmann, P. (1993). Hydroxyl groups as IR active surface probes on MgO crystallites. *Surface Science*, *290*(3), 388–402. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(93\)90721-U](https://doi.org/10.1016/0039-6028(93)90721-U)
- Knözinger, H., & Ratnasamy, P. (1978). Catalytic Aluminas: Surface Models and Characterization of Surface Sites. *Catalysis Reviews Science and Engineering*, *17*(1), 31–70. <https://doi.org/10.1080/03602457808080878>
- Kočí, K., Matějů, K., Obalová, L., Krejčíková, S., Lacný, Z., Plachá, D., Čapek, L., Hospodková, A., & Šolcová, O. (2010). Effect of silver doping on the TiO<sub>2</sub> for photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub>. In *Applied Catalysis B: Environmental* (Vol. 96, Issues 3–4, pp. 239–244). <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.02.030>
- Köck, E. M., Kogler, M., Bielz, T., Klötzer, B., & Penner, S. (2013). In situ FT-IR spectroscopic study of CO<sub>2</sub> and CO adsorption on Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, and yttria-stabilized ZrO<sub>2</sub>. *Journal of Physical Chemistry C*, *117*(34), 17666–17673. [https://doi.org/10.1021/JP405625X/SUPPL\\_FILE/JP405625X\\_SI\\_001.PDF](https://doi.org/10.1021/JP405625X/SUPPL_FILE/JP405625X_SI_001.PDF)
- Kong, M., Liu, Q., Zhou, J., Jiang, L., Tian, Y., Yang, J., Ren, S., & Li, J. (2018). Effect of different potassium species on the deactivation of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> SCR catalyst: Comparison of K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KCl and K<sub>2</sub>O. *Chemical Engineering Journal*, *348*, 637–643. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2018.05.045>

- Kongsong, P., Masae, M., & Jeenarong, A. (2018). Super hydrophilic property and photocatalytic activity of Na doped K/TiO<sub>2</sub> thin films coated on Ti substrates under visible light irradiation. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 13(2), 459–464.
- Korah, J., Spieker, W. A., & Regalbuto, J. R. (2003). Why ion-doped, PZC-altered silica and alumina fail to influence platinum adsorption. *Catalysis Letters*, 85(1–2), 123–127. <https://doi.org/10.1023/A:1022189312386/METRICS>
- Kosmulski, M. (2021). The pH dependent surface charging and points of zero charge. IX. Update. *Advances in Colloid and Interface Science*, 296, 102519. <https://doi.org/10.1016/J.CIS.2021.102519>
- Kovačič, Ž., Likožar, B., & Huš, M. (2020). Photocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction: A Review of Ab Initio Mechanism, Kinetics, and Multiscale Modeling Simulations. In *ACS Catalysis* (pp. 14984–15007). American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c02557>
- Kulal, P. M., Dubal, D. P., Lokhande, C. D., & Fulari, V. J. (2011). Chemical synthesis of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films for supercapacitor application. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(5), 2567–2571. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2010.11.091>
- Kurnia, F., Scott, J. A., Valanoor, N., & Hart, J. N. (2022). A review of non-oxide semiconductors for photoelectrochemical water splitting. *Journal of Materials Chemistry C*. <https://doi.org/10.1039/D2TC02533G>
- Kutarov, V. V., Tarasevich, Y. I., Aksenenko, E. V., & Ivanova, Z. G. (2011). Adsorption hysteresis for a slit-like pore model. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 85(7), 1222–1227. <https://doi.org/10.1134/S0036024411070193>
- Kuznetsov, D. A., Han, B., Yu, Y., Rao, R. R., Hwang, J., Román-Leshkov, Y., & Shao-Horn, Y. (2018). Tuning Redox Transitions via Inductive Effect in Metal Oxides and Complexes, and

- Implications in Oxygen Electrocatalysis. *Joule*, 2(2), 225–244.  
<https://doi.org/10.1016/J.JOULE.2017.11.014>
- Landi, S., Segundo, I. R., Freitas, E., Vasilevskiy, M., Carneiro, J., & Tavares, C. J. (2022). Use and misuse of the Kubelka-Munk function to obtain the band gap energy from diffuse reflectance measurements. *Solid State Communications*, 341, 114573.  
<https://doi.org/10.1016/J.SSC.2021.114573>
- Lee, R. Bin, Juan, J. C., Lai, C. W., & Lee, K. M. (2017). Ilmenite: Properties and photodegradation kinetic on Reactive Black 5 dye. *Chinese Chemical Letters*, 28(7), 1613–1618. <https://doi.org/10.1016/j.cclet.2017.03.006>
- Lee, R. Bin, Lee, K. M., Lai, C. W., Pan, G. T., Yang, T. C. K., & Juan, J. C. (2018). The relationship between iron and Ilmenite for photocatalyst degradation. *Advanced Powder Technology*, 29(8), 1779–1786. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2018.04.013>
- Li, L., Liu, X., Li, R., & Wang, S. (2014). The Influence of Ti<sup>4+</sup> Doping on the Electrical Conductivity and Synthetic Kinetics of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Powders. *Metallurgical and Materials Transactions E*, 1(1), 2–7. <https://doi.org/10.1007/S40553-014-0005-X>
- Litke, A., Su, Y., Tranca, I., Weber, T., Hensen, E. J. M., & Hofmann, J. P. (2017). Role of Adsorbed Water on Charge Carrier Dynamics in Photoexcited TiO<sub>2</sub>. *Journal of Physical Chemistry C*, 121(13), 7514–7524.  
[https://doi.org/10.1021/ACS.JPCC.7B00472/ASSET/IMAGES/LARGE/JP-2017-00472T\\_0007.JPEG](https://doi.org/10.1021/ACS.JPCC.7B00472/ASSET/IMAGES/LARGE/JP-2017-00472T_0007.JPEG)
- Liu, G., Hoivik, N., Wang, K., & Jakobsen, H. (2012). Engineering TiO<sub>2</sub> nanomaterials for CO<sub>2</sub> conversion/solar fuels. In *Solar Energy Materials and Solar Cells* (Vol. 105, pp. 53–68).  
<https://doi.org/10.1016/j.solmat.2012.05.037>

- Liu, Y., Ge, Q., Wang, T., Li, K., Deng, Y., You, W., Xie, L., & Zhang, L. (2023). Investigating the impact of pretreatment strategies on photocatalyst for accurate CO<sub>2</sub>RR productivity quantification: A machine learning approach. *Chemical Engineering Journal*, 473, 145255. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2023.145255>
- Low, J., Cheng, B., & Yu, J. (2017). Surface modification and enhanced photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction performance of TiO<sub>2</sub>: a review. *Applied Surface Science*, 392, 658–686. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.09.093>
- Madi, M., Tahir, M., & Tasleem, S. (2021). Advances in structural modification of perovskite semiconductors for visible light assisted photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction to renewable solar fuels: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(5), 106264. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2021.106264>
- Mähler, J., & Persson, I. (2012). A study of the hydration of the alkali metal ions in aqueous solution. *Inorganic Chemistry*, 51(1), 425–438. <https://doi.org/10.1021/ic2018693>
- Mao, J., Li, K., & Peng, T. (2013). Recent advances in the photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction over semiconductors. In *Catalysis Science and Technology* (Vol. 3, Issue 10, pp. 2481–2498). <https://doi.org/10.1039/c3cy00345k>
- Marinho, J. Z., Montes, R. H. O., De Moura, A. P., Longo, E., Varela, J. A., Munoz, R. A. A., & Lima, R. C. (2014). Rapid preparation of  $\alpha$ -FeOOH and  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanostructures by microwave heating and their application in electrochemical sensors. *Materials Research Bulletin*, 49(1), 572–576. <https://doi.org/10.1016/J.MATERRESBULL.2013.09.052>
- Marpani, F., Binti, ;, Pinelo, M. ;, & Meyer, A. S. (2017). General rights Enzymatic conversion of CO<sub>2</sub> to CH<sub>3</sub>OH via reverse dehydrogenase cascade biocatalysis: Quantitative comparison of

- efficiencies of immobilized enzyme systems. *Biochemical Engineering Journal*.  
<https://doi.org/10.1016/j.bej.2017.08.011>
- McCammon, C. (1996). Crystal chemistry of iron-containing perovskites. *Phase Transitions*, 58(1–3992), 1–26. <https://doi.org/10.1080/01411599608242391>
- Mehdilo, A., & Irannajad, M. (2016). Comparison of microwave irradiation and oxidation roasting as pretreatment methods for modification of ilmenite physicochemical properties. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 33, 59–72. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.09.018>
- Mehdilo, A., Irannajad, M., & Rezai, B. (2013). Effect of chemical composition and crystal chemistry on the zeta potential of ilmenite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 428, 111–119. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.03.032>
- Mehta, A., Mishra, A., Basu, S., Shetti, N. P., Reddy, K. R., Saleh, T. A., & Aminabhavi, T. M. (2019). Band gap tuning and surface modification of carbon dots for sustainable environmental remediation and photocatalytic hydrogen production – A review. *Journal of Environmental Management*, 250. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109486>
- Mei, L., Liao, L., Wang, Z., & Xu, C. (2015). Interactions between Phosphoric/Tannic Acid and Different Forms of FeOOH. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2015(1), 250836. <https://doi.org/10.1155/2015/250836>
- Meng, X., Ouyang, S., Kako, T., Li, P., Yu, Q., Wang, T., & Ye, J. (2014). Photocatalytic CO<sub>2</sub> conversion over alkali modified TiO<sub>2</sub> without loading noble metal cocatalyst. *Chemical Communications*, 50(78), 11517–11519. <https://doi.org/10.1039/c4cc04848b>
- Merck. (2020). Appendix I. Common mass spectrometry contaminants and their sources. In *LC-MS Contaminants Avoid, identify, minimize*. Supelco Analytical Products.

<https://www.sigmaaldrich.com/deepweb/assets/sigmaaldrich/product/documents/236/340/lc-ms-contaminants-brochure-mk.pdf>

- Morawski, A. W., Grzechulska, J., & Kałucki, K. (1996). A new method for preparation of potassium-pillared layered titanate applied in photocatalysis. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 57(6–8), 1011–1017. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(95\)00389-4](https://doi.org/10.1016/0022-3697(95)00389-4)
- Morishige, K., Tateishi, M., Hirose, F., & Aramaki, K. (2006). Change in desorption mechanism from pore blocking to cavitation with temperature for nitrogen in ordered silica with cage-like pores. *Langmuir*, 22(22), 9220–9224. <https://doi.org/10.1021/LA061360O/ASSET/IMAGES/MEDIUM/LA061360ON00001.GIF>
- Nahar, S., Zain, M. F. M., Kadhum, A. A. H., Hasan, H. A., & Hasan, M. R. (2017). Advances in photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction with water: A review. In *Materials* (Vol. 10, Issue 6). MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/ma10060629>
- National Institute of Standards and Technology. (2025). *Libro del Web de Química del NIST*. <https://webbook.nist.gov/>
- Osterloh, F. E. (2021). Kinetic and Thermodynamic Considerations for Photocatalyst Design. In *Heterogeneous Photocatalysis* (pp. 1–27). John Wiley & Sons, Ltd. <https://doi.org/10.1002/9783527815296.CH1>
- Ouyang, S., Tong, H., Umezawa, N., Cao, J., Li, P., Bi, Y., Zhang, Y., & Ye, J. (2012). Surface-alkalinization-induced enhancement of photocatalytic H<sub>2</sub> evolution over SrTiO<sub>3</sub>-based photocatalysts. *Journal of the American Chemical Society*, 134(4), 1974–1977. <https://doi.org/10.1021/ja210610h>
- Pan, Y. M., Zhang, W., Hu, Z. F., Feng, Z. Y., Ma, L., Xiong, D. ping, Hu, P. J., Wang, Y. H., Wu, H. yi, & Luo, L. (2019). Synthesis of Ti<sup>4+</sup>-doped ZnWO<sub>4</sub> phosphors for enhancing

- photocatalytic activity. *Journal of Luminescence*, 206, 267–272.  
<https://doi.org/10.1016/J.JLUMIN.2018.10.054>
- Parirenyatwa, S., Escudero-Castejon, L., Sanchez-Segado, S., Hara, Y., & Jha, A. (2016). Comparative study of alkali roasting and leaching of chromite ores and titaniferous minerals. *Hydrometallurgy*, 165, 213–226. <https://doi.org/10.1016/J.HYDROMET.2015.08.002>
- Pashai Gatabi, M., Milani Moghaddam, H., & Ghorbani, M. (2016). Point of zero charge of maghemite decorated multiwalled carbon nanotubes fabricated by chemical precipitation method. *Journal of Molecular Liquids*, 216, 117–125.  
<https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2015.12.087>
- Pataquiva-Mateus, A. Y., Zea, H. R., & Ramirez, J. H. (2017). Degradation of Orange II by Fenton reaction using ilmenite as catalyst. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(7), 6187–6194. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7263-3>
- Paukshtis, E. A., Yaranova, M. A., Batueva, I. S., & Bal'zhinimaev, B. S. (2019). A FTIR study of silanol nests over mesoporous silicate materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, 288, 109582. <https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2019.109582>
- Pérez Martínez, D. de J., Acevedo Quiroga, G. A., Giraldo Duarte, S. A., & Centeno Hurtado, A. (2013). Surface characterization of borated  $\gamma$ -alumina by using proton affinity distributions. *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*, 57, 23–30.  
<https://doi.org/10.17533/UDEA.REDIN.14640>
- Pérez-Hurtado, P., Palmer, E., Owen, T., Aldcroft, C., Allen, M. H., Jones, J., Creaser, C. S., Lindley, M. R., Turner, M. A., & Reynolds, J. C. (2017). Direct analysis of volatile organic compounds in foods by headspace extraction atmospheric pressure chemical ionisation mass

- spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 31(22), 1947. <https://doi.org/10.1002/RCM.7975>
- Phogat, P., Shreya, Jha, R., & Singh, S. (2023). Diffusion Controlled Features of Microwave Assisted ZnS/ZnO Nanocomposite with Reduced Band Gap. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 12(3), 034004. <https://doi.org/10.1149/2162-8777/ACC426>
- Pinto, P. S., Lanza, G. D., Ardisson, J. D., & Lago, R. M. (2019). Controlled Dehydration of Fe(OH)<sub>3</sub> to Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Developing Mesopores with Complexing Iron Species for the Adsorption of  $\beta$ -Lactam Antibiotics. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 30(2), 310–317. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20180179>
- Ponce-Castañeda, S., Martínez, J. R., Palomares-Sánchez, S., Ruiz, F., Ayala-Valenzuela, O., & Matutes-Aquino, J. A. (2003). Infrared spectroscopy analysis of oxyhydroxides as intermediate species in the formation of iron oxides-silica xerogels. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 27(3), 247–254. <https://doi.org/10.1023/A:1024009916120/METRICS>
- Quintanilla-Serrano, E. A., Acevedo-Peña, P., Vazquez-Samperio, J., Cruz-Orellana, S., Rodríguez-Hernández, J., & Reguera, E. (2025). Dimethyl formamide pillared cobalt tetracyanonickelate coupled with rGO as a bifunctional pre-electrocatalyst for Zn-air batteries. *Electrochimica Acta*, 513, 145571. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2024.145571>
- Rahman, H., Norbert, A., Nair, P. S., Joseph, J. A., Shaji, S., Deshpande, U., Naduvath, J., S, S. A., & Philip, R. R. (2022). Influence of sodium doping on the material properties and photocatalytic activity of anatase titanium dioxide nanotubes prepared by anodization. *Optical Materials*, 134, 113172. <https://doi.org/10.1016/J.OPTMAT.2022.113172>

- Rajenimbalkar, R. S., Ghuge, S. S., Deshmukh, V. J., Dawi, E. A., & Somvanshi, S. B. (2024). Effect of Zn<sup>2+</sup>-Ti<sup>4+</sup> co-doping on the structural, infrared, surface, magnetic, electric and dielectric parameters of nanoscale CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 2024 35:27, 35(27), 1–20. <https://doi.org/10.1007/S10854-024-13567-4>
- Ramírez Ortega, D., Guerrero Araque, D. C., 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(33), e69825–e69825. <https://doi.org/10.22201/CEIICH.24485691E.2024.33.69825>
- Rao, B. V. J. (1964). Properties and Structure of Glasses in the Binary Systems Alkali—TiO<sub>2</sub>. *Journal of the American Ceramic Society*, 47(9), 455–463. <https://doi.org/10.1111/J.1151-2916.1964.TB14435.X>
- Reddy, P. A. K., Reddy, P. V. L., Kwon, E., Kim, K. H., Akter, T., & Kalagara, S. (2016). Recent advances in photocatalytic treatment of pollutants in aqueous media. *Environment International*, 91, 94–103. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2016.02.012>
- Réocreux, R., Girel, Clabaut, P., Tuel, A., Besson, M., Chaumonnot, A., Cabiach, A., Sautet, P., & Michel, C. (2019). Reactivity of shape-controlled crystals and metadynamics simulations locate the weak spots of alumina in water. *Nature Communications*, 10(1), 3139. <https://doi.org/10.1038/S41467-019-10981-9>
- Restrepo-Garcia, J. R., Ramírez, G. E., & Baldovino-Medrano, V. G. (2018). Hydroprocessing of Phenanthrene Over Sulfided Fe–W Supported on Modified SBA-15. *Catalysis Letters*, 148(2), 621–641. <https://doi.org/10.1007/S10562-017-2269-0/FIGURES/16>

- Rhimi, B., Zhou, M., Yan, Z., Cai, X., & Jiang, Z. (2024). Cu-Based Materials for Enhanced C<sub>2</sub>+ Product Selectivity in Photo-/Electro-Catalytic CO<sub>2</sub> Reduction: Challenges and Prospects. *Nano-Micro Letters* 2024 16:1, 16(1), 1–42. <https://doi.org/10.1007/S40820-023-01276-2>
- Roth, J. P., & Pacchioni, G. (2020). Influence of Strain on Acid-Basic Properties of Oxide Surfaces. *Journal of Physical Chemistry C*, 124(35), 19126–19135. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c05913>
- Rouquerol, J., Llewellyn, P., & Rouquerol, F. (2007). Is the bet equation applicable to microporous adsorbents? *Studies in Surface Science and Catalysis*, 160, 49–56. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(07\)80008-5](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(07)80008-5)
- Roy, P., & Fuerstenau, D. W. (1972). The effect of doping on the point of zero of charge of alumina. *Surface Science*, 30(2), 487–490. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(72\)90016-7](https://doi.org/10.1016/0039-6028(72)90016-7)
- Samal, S., Mukherjee, P. S., & Mukherjee, T. K. (2013). Thermal plasma processing of ilmenite: a review. <Http://Dx.Doi.Org/10.1179/174328509X481891>, 119(2), 116–123. <https://doi.org/10.1179/174328509X481891>
- Sanchez-Segado, S., Lahiri, A., & Jha, A. (2015). Alkali roasting of bomar ilmenite: Rare earths recovery and physico-chemical changes. *Open Chemistry*, 13(1), 270–278. <https://doi.org/10.1515/CHEM-2015-0033>
- Sangiorgi, N., Aversa, L., Tatti, R., Verucchi, R., & Sanson, A. (2017). Spectrophotometric method for optical band gap and electronic transitions determination of semiconductor materials. *Optical Materials*, 64, 18–25. <https://doi.org/10.1016/J.OPTMAT.2016.11.014>
- Senthil Kumar, R., & Rajkumar, P. (2014). Characterization of minerals in air dust particles in the state of Tamilnadu, India through FTIR, XRD and SEM analyses. *Infrared Physics & Technology*, 67, 30–41. <https://doi.org/10.1016/J.INFRARED.2014.06.002>

- Senthilkumar, S. T., Park, J. S., Marcilla, R., Palma, J., & Kim, Y. (2021). Using redox electrolytes to extend the charge storage capacity in an aqueous hybrid ion battery. *Chemical Engineering Journal*, *411*, 128416. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2021.128416>
- Shcherban, N. D., Filonenko, S. M., Barakov, R. Y., Sergiienko, S. A., Yu, K., Heinmaa, I., Ivaska, A., & Murzin, D. Y. (2017). New insights in evaluation of acid sites in micro-mesoporous zeolite-like materials using potentiometric titration method. *Applied Catalysis A: General*, *543*, 34–42. <https://doi.org/10.1016/J.APCATA.2017.05.039>
- Shehzad, N., Tahir, M., Johari, K., Murugesan, T., & Hussain, M. (2018). A critical review on TiO<sub>2</sub> based photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction system: Strategies to improve efficiency. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, *26*, 98–122. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2018.04.026>
- Shen, R., Jiang, C., Xiang, Q., Xie, J., & Li, X. (2019). Surface and interface engineering of hierarchical photocatalysts. *Applied Surface Science*, *471*, 43–87. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2018.11.205>
- Siaka, H., Dujardin, C., Moissette, A., & Granger, P. (2019). Structural Induced Effect of Potassium on the Reactivity of Vanadate Species in V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> SCR-Catalyst. *Topics in Catalysis*, *62*, 56–62. <https://doi.org/10.1007/s11244-018-1103-2>
- Sing, K. S. W., & Williams, R. T. (2004). Physisorption hysteresis loops and the characterization of nanoporous materials. *Adsorption Science and Technology*, *22*(10), 773–782. <https://doi.org/10.1260/0263617053499032>
- Singh, R., & Dutta, S. (2018). A review on H<sub>2</sub> production through photocatalytic reactions using TiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>-assisted catalysts. In *Fuel* (Vol. 220, pp. 607–620). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.02.068>

- Smink, S., Majer, L. N., Boschker, H., Mannhart, J., & Braun, W. (2024). Long-Range Atomic Order on Double-Stepped Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) Surfaces. *Advanced Materials*, 36(24). <https://doi.org/10.1002/ADMA.202312899>
- Sorescu, D. C., Lee, J., Al-Saidi, W. A., & Jordan, K. D. (2012). Coadsorption properties of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O on TiO<sub>2</sub> rutile (110): A dispersion-corrected DFT study. *Journal of Chemical Physics*, 137(7). <https://doi.org/10.1063/1.4739088/192030>
- Sriprang, P., Wongnawa, S., & Sirichote, O. (2014). Amorphous titanium dioxide as an adsorbent for dye polluted water and its recyclability. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 71(1), 86–95. <https://doi.org/10.1007/S10971-014-3327-3/METRICS>
- Strunk, J. (2021). *Heterogeneous Photocatalysis From Fundamentals to Applications in Energy Conversion and Depollution*. WILEY-VCH.
- Sun, D., Wang, X., Ji, Q., Yang, S., He, H., Li, S., Xu, C., Qi, C., Song, H., & Liu, Y. (2022). Heterogeneous Fenton-like removal of tri(2-chloroisopropyl) phosphate by ilmenite (FeTiO<sub>3</sub>): Kinetic, degradation mechanism and toxic assessment. *Chemosphere*, 307. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135915>
- Takeda, S., & Fukawa, M. (2005). Role of surface OH groups in surface chemical properties of metal oxide films. *Materials Science and Engineering: B*, 119(3), 265–267. <https://doi.org/10.1016/J.MSEB.2004.12.078>
- Tan, J. Z. Y., Gavrielides, S., Xu, H. R., Thompson, W. A., & Maroto-Valer, M. M. (2020). Alkali modified P25 with enhanced CO<sub>2</sub> adsorption for CO<sub>2</sub> photoreduction. *RSC Advances*, 10(47), 27989–27994. <https://doi.org/10.1039/d0ra05010e>

- Tanaka, T., Kameshima, Y., Nishimoto, S., & Miyake, M. (2012). Determination of carbonate ion contents in layered double hydroxides by FTIR spectrometry. *Analytical Methods*, 4(12), 3925–3927. <https://doi.org/10.1039/C2AY25850A>
- Tao, T., Glushenkov, A. M., Liu, H., Liu, Z., Dai, X. J., Chen, H., Ringer, S. P., & Chen, Y. (2011). Ilmenite FeTiO<sub>3</sub> nanoflowers and their pseudocapacitance. *Journal of Physical Chemistry C*, 115(35), 17297–17302. <https://doi.org/10.1021/jp203345s>
- Tavares, T. S., da Rocha, E. P., Esteves Nogueira, F. G., Torres, J. A., Silva, M. C., Kuca, K., & Ramalho, T. C. (2020).  $\Delta$ -FeOOH as support for immobilization peroxidase: Optimization via a chemometric approach. *Molecules*, 25(2), 259. <https://doi.org/10.3390/MOLECULES25020259>
- Theodosoglou, E., Koroneos, A., Soldatos, T., Zorba, T., & Paraskevopoulos, K. M. (2010). Comparative Fourier transform infrared and X-ray powder diffraction analysis of naturally occurred K-feldspars. *Bulletin of the Geological Society of Greece*, 43(5), 2761. <https://doi.org/10.12681/BGSG.11681>
- Thermo Fisher Scientific. (n.d.). *Iron | XPS Periodic Table*. <https://www.thermofisher.com/co/en/home/materials-science/learning-center/periodic-table/transition-metal/iron.html>
- Thiruvengkatachari, R., Vigneswaran, S., & Moon, I. S. (2008). A review on UV/TiO<sub>2</sub> photocatalytic oxidation process. In *Korean J. Chem. Eng* (Vol. 25, Issue 1).
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. W. (2015). *IUPAC Technical Report Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)*. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>

- Thompson, W. A., Sanchez Fernandez, E., & Maroto-Valer, M. M. (2020). Review and Analysis of CO<sub>2</sub> Photoreduction Kinetics. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 8(12), 4677–4692. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b06170>
- Ting, L. R. L., García-Muelas, R., Martín, A. J., Veenstra, F. L. P., Chen, S. T. J., Peng, Y., Per, E. Y. X., Pablo-García, S., López, N., Pérez-Ramírez, J., & Yeo, B. S. (2020). Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide to 1-Butanol on Oxide-Derived Copper. *Angewandte Chemie - International Edition*, 59(47), 21072–21079. <https://doi.org/10.1002/ANIE.202008289>,
- Torres-Luna, J. A., Sanabria, N. R., & Carriazo, J. G. (2016). Powders of iron(III)-doped titanium dioxide obtained by direct way from a natural ilmenite. *Powder Technology*, 302, 254–260. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2016.08.056>
- Trueba, M., & Trasatti, S. P. (2005).  $\gamma$ -alumina as a support for catalysts: A review of fundamental aspects. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 17, 3393–3403. <https://doi.org/10.1002/ejic.200500348>
- Tsiourvas, D., Tsetsekou, A., Arkas, M., Diplas, S., & Mastrogianni, E. (2011). Covalent attachment of a bioactive hyperbranched polymeric layer to titanium surface for the biomimetic growth of calcium phosphates. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 22(1), 85–96. <https://doi.org/10.1007/S10856-010-4181-7/FIGURES/8>
- Tu, W., Zhou, Y., & Zou, Z. (2014). Photocatalytic Conversion of CO<sub>2</sub> into Renewable Hydrocarbon Fuels: State-of-the-Art Accomplishment, Challenges, and Prospects. *Advanced Materials*, 26(27), 4607–4626. <https://doi.org/10.1002/ADMA.201400087>

- Țucureanu, V., Matei, A., & Avram, A. M. (2016). FTIR Spectroscopy for Carbon Family Study. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 46(6), 502–520. <https://doi.org/10.1080/10408347.2016.1157013>
- Usubharatana, P., McMartin, D., Veawab, A., & Tontiwachwuthikul, P. (2006). Photocatalytic Process for CO<sub>2</sub> Emission Reduction from Industrial Flue Gas Streams. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 45(8), 2558–2568. <https://doi.org/10.1021/IE0505763>
- Valderrama Zapata, R. (2020). *An analysis of the catalytic performance of supported Ni in hydrotreating* [Tesis de pregrado, Universidad Industrial de Santander]. <https://noesis.uis.edu.co/handle/20.500.14071/40325>
- Villarreal-Valencia, T., Machuca-Martínez, F., & Mueses, M. A. (2012). Synthesis, characterization and evaluation of an adsorbent/photocatalyst type alumina by photodegradation of methylene blue. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 15(2), 399–404. <https://doi.org/10.1515/JAOTS-2012-0220>
- Wagner, C. D. (1979). Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy: a reference book of standard data for use in X-ray photoelectron spectroscopy. In Physical Electronics Division (Ed.), (*No Title*). Perkin-Elmer Corporation.
- Walspurger, S., Boels, L., Cobden, P. D., Elzinga, G. D., Haije, W. G., & Van Den Brink, R. W. (2008). The Crucial Role of the K<sup>+</sup>-Aluminium Oxide Interaction in K<sup>+</sup>-Promoted Alumina- and Hydrotalcite-Based Materials for CO<sub>2</sub> Sorption at High Temperatures. *ChemSusChem*, 1(7), 643–650. <https://doi.org/10.1002/CSSC.200800085>
- Wang, H., You, C., & Tan, Z. (2018). Enhanced photocatalytic oxidation of SO<sub>2</sub> on TiO<sub>2</sub> surface by Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> modification. *Chemical Engineering Journal*, 350, 89–99. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2018.05.128>

- Wang, X., Lu, L., Wang, B., Xu, Z., Xin, Z., Yan, S., Geng, Z., & Zou, Z. (2018). Frustrated Lewis Pairs Accelerating CO<sub>2</sub> Reduction on Oxyhydroxide Photocatalysts with Surface Lattice Hydroxyls as a Solid-State Proton Donor. *Advanced Functional Materials*, 28(43), 1–9. <https://doi.org/10.1002/adfm.201804191>
- Waychunas, G. (1987). Synchrotron radiation XANES spectroscopy of Ti in minerals; effects of Ti bonding distances, Ti valence, and site geometry on absorption edge structure | American Mineralogist | GeoScienceWorld. *American Mineralogist*, 72(1–2), 89–101. <https://pubs.geoscienceworld.org/msa/ammin/article-abstract/72/1-2/89/41929/Synchrotron-radiation-XANES-spectroscopy-of-Ti-in>
- Wu, J., Huang, Y., Ye, W., & Li, Y. (2017). CO<sub>2</sub> Reduction: From the Electrochemical to Photochemical Approach. In *Advanced Science* (Vol. 4, Issue 11). Wiley-VCH Verlag. <https://doi.org/10.1002/advs.201700194>
- Xiao, W., Lu, X. G., Zou, X. L., Wei, X. M., & Ding, W. Z. (2013). Phase transitions, micro-morphology and its oxidation mechanism in oxidation of ilmenite (FeTiO<sub>3</sub>) powder. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, 23(8), 2439–2445. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(13\)62752-1](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(13)62752-1)
- Xie, S., Zhang, Q., Liu, G., & Wang, Y. (2016). Photocatalytic and photoelectrocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> using heterogeneous catalysts with controlled nanostructures. *Chemical Communications*, 52(1), 35–59. <https://doi.org/10.1039/C5CC07613G>
- Xiong, Z., Lei, Z., Li, Y., Dong, L., Zhao, Y., & Zhang, J. (2018). A review on modification of facet-engineered TiO<sub>2</sub> for photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 36, 24–47. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2018.07.002>

- Yang, G., Yan, Z., Xiao, T., & Yang, B. (2013). Low-temperature synthesis of alkalis doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts and their photocatalytic performance for degradation of methyl orange. *Journal of Alloys and Compounds*, 580, 15–22. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2013.05.074>
- Yong, Z., Mata, V., Rodrigues, A. E., & Frias, R. (2002). Adsorption of carbon dioxide at high temperature—a review. In *Separation and Purification Technology* (Vol. 26). [www.elsevier.com/locate/seppur](http://www.elsevier.com/locate/seppur)
- Youssry, M., & Mussa, A. (2021). Controllable synthesis of sodium titanates using facile ball milling method. *Ceramics International*, 47(10), 14021–14032. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2021.01.271>
- Zhang, H., Ji, J., Guo, F., & Shen, Z. (2022). Mechanistic Investigation of Alkali-Treated Photocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction: The Role of OH<sup>−</sup> and Metal Cations for Almost 100 % Selectivity of CO. *Chemistry - A European Journal*, 28(68), 1–7. <https://doi.org/10.1002/chem.202201985>
- Zhang, H., Yohannes, A., Zhao, H., Li, Z., Xiao, Y., Cheng, X., Wang, H., Li, Z., Siahrostami, S., Kibria, M. G., & Hu, J. (2025). Photocatalytic asymmetric C-C coupling for CO<sub>2</sub> reduction on dynamically reconstructed Ru<sup>δ+</sup>-O/Ru<sup>0</sup>-O sites. *Nature Communications* 2025 16:1, 16(1), 1–14. <https://doi.org/10.1038/s41467-025-55885-z>
- Zhang, J., Tian, B., Wang, L., Xing, M., & Lei, J. (2018). Mechanism of Photocatalysis. In *Photocatalysis Fundamentals, Materials and Applications* (pp. 1–15). <http://www.springer.com/series/632>

- Zhang, L., Cui, S., Guo, H., Ma, X., & Luo, X. (2015). The poisoning effect of potassium ions doped on MnO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts for low-temperature selective catalytic reduction. *Applied Surface Science*, 355, 1116–1122. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2015.07.026>
- Zhang, X., Lu, B., Li, R., Fan, C., Liang, Z., & Han, P. (2015). Structural, electronic and optical properties of Ilmenite ATiO<sub>3</sub>(A=Fe, Co, Ni). *Materials Science in Semiconductor Processing*, 39, 6–16. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.04.041>
- Zhang, Y., Xia, B., Ran, J., Davey, K., & Qiao, S. Z. (2020). Atomic-Level Reactive Sites for Semiconductor-Based Photocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction. In *Advanced Energy Materials* (Vol. 10, Issue 9). Wiley-VCH Verlag. <https://doi.org/10.1002/aenm.201903879>
- Zheng, H., Ding, C., Xu, H. S., Tang, L., Liu, H., Wei, L., & Tang, K. (2021). Semiconducting and magnetic properties of FeS-derived compounds (C<sub>2</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>)<sub>x</sub>FeS and A<sub>x</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>)<sub>y</sub>FeS (A = Li, Na). *Dalton Transactions*, 50(37), 13052–13058. <https://doi.org/10.1039/D1DT02108G>
- Zhou, R., & Guzman, M. I. (2016). Photocatalytic Reduction of Fumarate to Succinate on ZnS Mineral Surfaces. *Journal of Physical Chemistry C*, 120(13), 7349–7357. [https://doi.org/10.1021/ACS.JPCC.5B12380/SUPPL\\_FILE/JP5B12380\\_LIVESLIDES.MP4](https://doi.org/10.1021/ACS.JPCC.5B12380/SUPPL_FILE/JP5B12380_LIVESLIDES.MP4)
- Zhu, Z., Qin, J., Jiang, M., Ding, Z., & Hou, Y. (2017). Enhanced selective photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction into CO over Ag/CdS nanocomposites under visible light. *Applied Surface Science*, 391, 572–579. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.06.148>
- Zielińska, B., & Morawski, A. W. (2005). TiO<sub>2</sub> photocatalysts promoted by alkali metals. *Applied Catalysis B: Environmental*, 55(3), 221–226. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2004.08.015>
- Zyoud, A. H., Zubi, A., Zyoud, S. H., Hilal, M. H., Zyoud, S., Qamhieh, N., Hajamohideen, A. R., & Hilal, H. S. (2019). Kaolin-supported ZnO nanoparticle catalysts in self-sensitized

tetracycline photodegradation: Zero-point charge and pH effects. *Applied Clay Science*, 182, 105294. <https://doi.org/10.1016/J.CLAY.2019.105294>

## Apéndices

## Apéndice A. Información sobre descomposición y señales para los espectros XPS de alta resolución

Tabla A.1.

Posición de las señales de espectros XPS de alta resolución Fe 2p, Ti 2p.

		Muestra				
Componente		FeTiO <sub>3</sub>	NaOH 3 %p/p	KOH 3 %p/p	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 3 %p/p	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 3 %p/p
<b>Señales Fe 2p [eV]</b>						
Fe <sup>2+</sup>	Fe2p <sub>3/2</sub>	710,8201	710,9286	710,5323	710,7307	710,7099
	Fe2p <sub>1/2</sub>	724,2686	724,4864	724,1224	724,2414	724,3423
	ΔFe <sup>2+</sup>	13,4485	13,5578	13,5901	13,5107	13,6324
	Satélite	719,7295	719,8018	719,3738	719,864	719,6038
Fe <sup>3+</sup>	Fe2p <sub>3/2</sub>	712,4777	712,5479	711,9930	712,3129	712,3794
	Fe2p <sub>1/2</sub>	726,3204	726,3048	725,9168	726,1279	726,1836
	Satélite	732,9228	733,4312	732,8010	732,7585	732,8070
	ΔFe <sup>3+</sup>	13,8427	13,7569	13,9238	13,8150	13,8042
<b>Señales Ti 2p [eV]</b>						
Ti <sup>4+</sup>	Ti 2p <sub>3/2</sub>	458,4177	458,4953	458,1662	458,2796	458,3261
	Ti 2p <sub>1/2</sub>	464,1082	464,1714	463,8703	463,9724	464,0305
	ΔTi <sup>4+</sup>	5,6905	5,6761	5,7041	5,6928	5,7044

**Tabla A.2.***Área de las señales de espectros XPS de alta resolución Fe 2p, Ti 2p.*

		Muestra				
Componente		FeTiO <sub>3</sub>	NaOH 3,0 %p/p	KOH 3,0 %p/p	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 3,0 %p/p	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 3,0 %p/p
<b>Señales Fe 2p [u.a]</b>						
<b>Fe<sup>2+</sup></b>	<b>Fe2p<sub>3/2</sub></b>	11476,7	11684,8	9715,1	12401,7	12065,0
	<b>Fe2p<sub>1/2</sub></b>	5738,3	5842,4	4857,6	6200,8	6032,5
	<b>Satélite</b>	11324,3	10371,5	14968,8	13432,7	15122,5
<b>Fe<sup>3+</sup></b>	<b>Fe2p<sub>3/2</sub></b>	19484,9	20058,9	24305,6	22470,5	22684,0
	<b>Fe2p<sub>1/2</sub></b>	9742,5	10029,4	12152,8	11235,3	11342,0
	<b>Satélite</b>	4505,2	3061,3	4986,5	5447,6	5234,3
<b>Señales Ti 2p [u.a]</b>						
<b>Ti<sup>4+</sup></b>	<b>Ti 2p<sub>3/2</sub></b>	18857,0	20514,4	21451,1	21455,2	21645,1
	<b>Ti 2p<sub>1/2</sub></b>	9428,5	10257,2	10725,5	10727,6	10822,5

**Tabla A.3.**

*Posición de las señales de espectros XPS de alta resolución O 1s, Na 1s, K 2p.*

Componente	Muestra				
	FeTiO <sub>3</sub>	NaOH 3,0 %p/p	KOH 3,0 %p/p	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 3,0 %p/p	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 3,0 %p/p
<b>Señales O 1s [eV]</b>					
<b>Oxígeno intrínseco</b>					
red	529,9048	529,9300	529,7124	529,7812	529,8156
V <sub>o</sub>	530,9309	530,8686	530,7312	530,8102	530,9743
<b>Grupos OH<sup>-</sup></b>	531,9787	531,8135	531,5455	531,7120	531,8242
<b>O<sub>2</sub> quimisorbido</b>	533,0520	532,8123	532,5205	532,7640	532,9483
<b>Na-O</b>	N/A	527,9505	N/A	527,9494	N/A
<b>K-O</b>	N/A	N/A	527,8412	N/A	527,9874
<b>Señales Na 1s [eV]</b>					
<b>Na-O</b>	N/A	1071,9738	N/A	1071,8154	N/A
<b>Ti L<sub>3</sub>M<sub>23</sub>M<sub>45</sub></b>	N/A	1067,4572	N/A	1067,3265	N/A
<b>Na<sup>+</sup></b>	N/A	1075,8130	N/A	1075,1006	N/A
<b>Señales K 2p [eV]</b>					
<b>K 2p<sub>3/2</sub></b>	N/A	N/A	292,8557	N/A	292,9756
<b>K 2p<sub>1/2</sub></b>	N/A	N/A	295,6635	N/A	295,6651
<b>Δ K 2p</b>	N/A	N/A	2,8078	N/A	2,6895

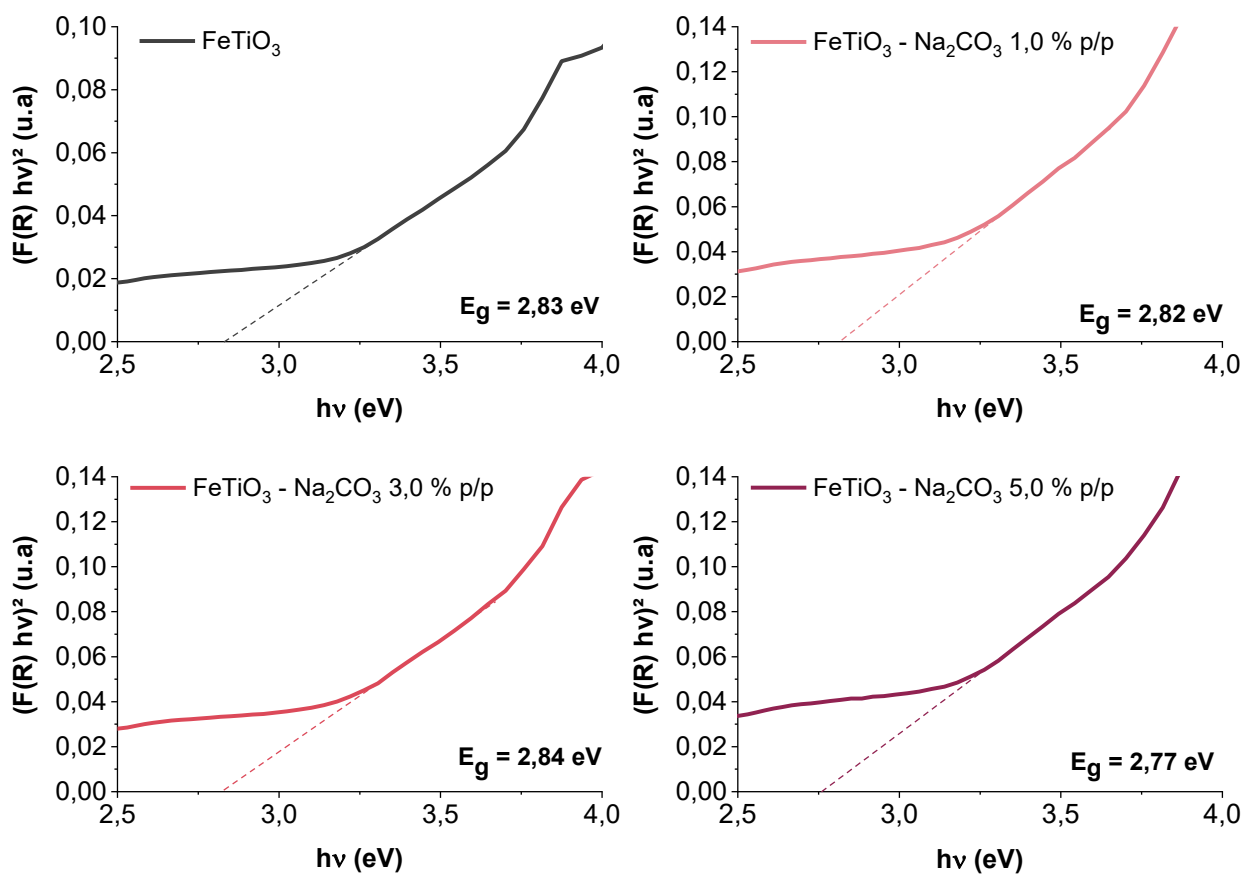
**Tabla A. 4.***Área de las señales de espectros XPS de alta resolución O 1s, Na 1s, K 2p.*

Componente	Muestra				
	FeTiO <sub>3</sub>	NaOH 3,0 %p/p	KOH 3,0 %p/p	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 3,0 %p/p	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 3,0 %p/p
<b>Señales O 1s [u.a]</b>					
<b>Oxígeno intrínseco red</b>	33538,0	35222,6	42405,8	40547,1	41022,4
<b>V<sub>O</sub></b>	16119,1	16534,8	12579,6	15133,1	15625,6
<b>Grupos OH<sup>-</sup></b>	7767,0	9211,3	9111,8	9421,7	9537,4
<b>O<sub>2</sub> quimisorbido</b>	1610,3	3193,5	2897,8	2765,0	3082,3
<b>Na-O</b>	N/A	641,1	N/A	819,9	N/A
<b>K-O</b>	N/A	N/A	865,3	N/A	780,5
<b>Señales Na 1s [u.a]</b>					
<b>Na-O</b>	N/A	8150,7	N/A	5075,8	N/A
<b>Ti L<sub>3</sub>M<sub>23</sub>M<sub>45</sub></b>	N/A	1429,9	N/A	1114,1	N/A
<b>Na<sup>+</sup></b>	N/A	1123,1	N/A	813,0	N/A
<b>Señales K 2p [u.a]</b>					
<b>K 2p<sub>3/2</sub></b>	N/A	N/A	1785,0	N/A	1179,2
<b>K 2p<sub>1/2</sub></b>	N/A	N/A	892,5	N/A	589,6

## Apéndice B. Diagramas Tauc de la ilmenita tratada con carbonatos

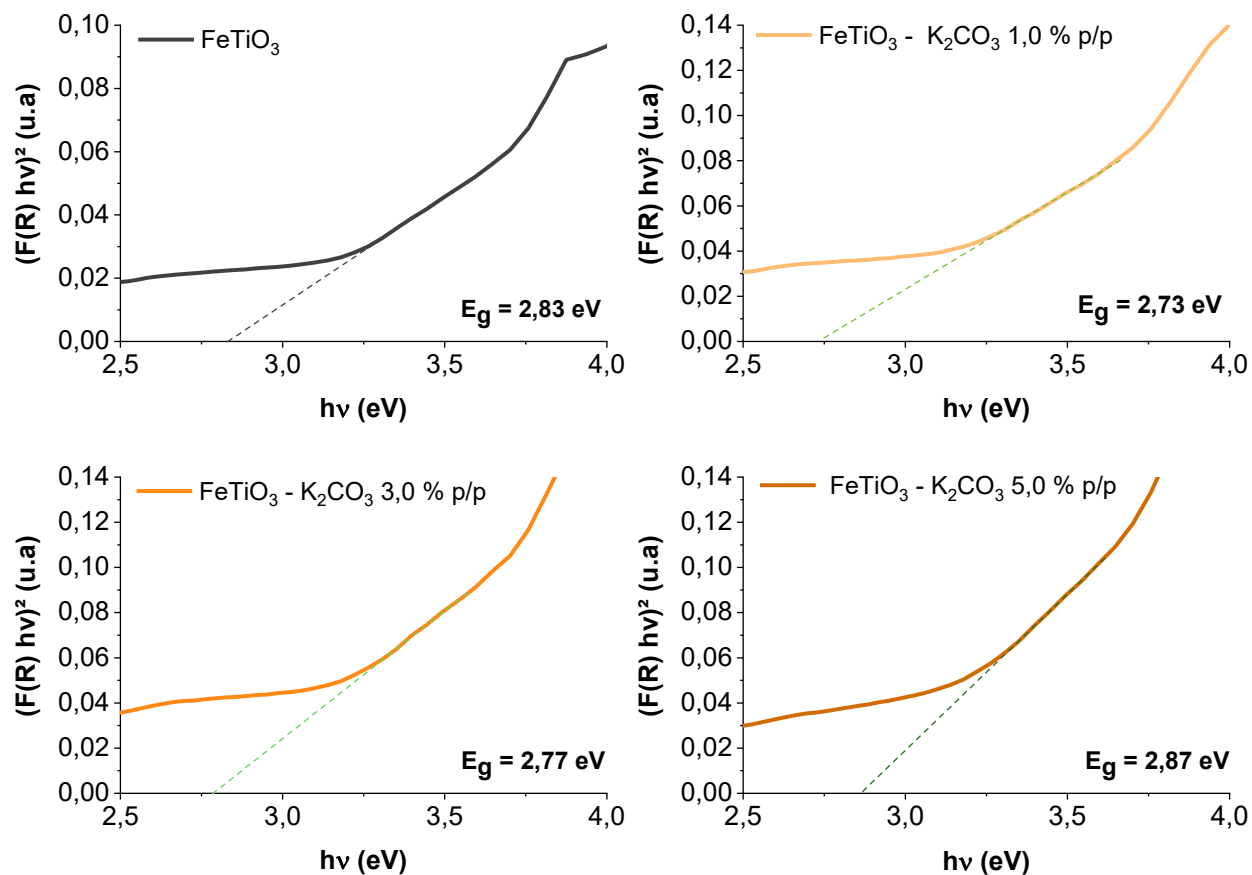
Figura B.1.

Determinación de ancho de banda prohibida por diagramas Tauc de  $\text{FeTiO}_3$  y modificada con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .



**Figura B.2.**

Determinación de ancho de banda prohibida por diagramas Tauc de  $\text{FeTiO}_3$  y modificada con  $\text{K}_2\text{CO}_3$ .



Apéndice C. Gráficas de Mott-Schottky (MS) de FeTiO<sub>3</sub> y tratada con hidróxidos o carbonatos

Figura C.1.

Región lineal de la curva  $C_{sc}^{-2}$  vs  $E$  para FeTiO<sub>3</sub> y tratada con hidróxidos.

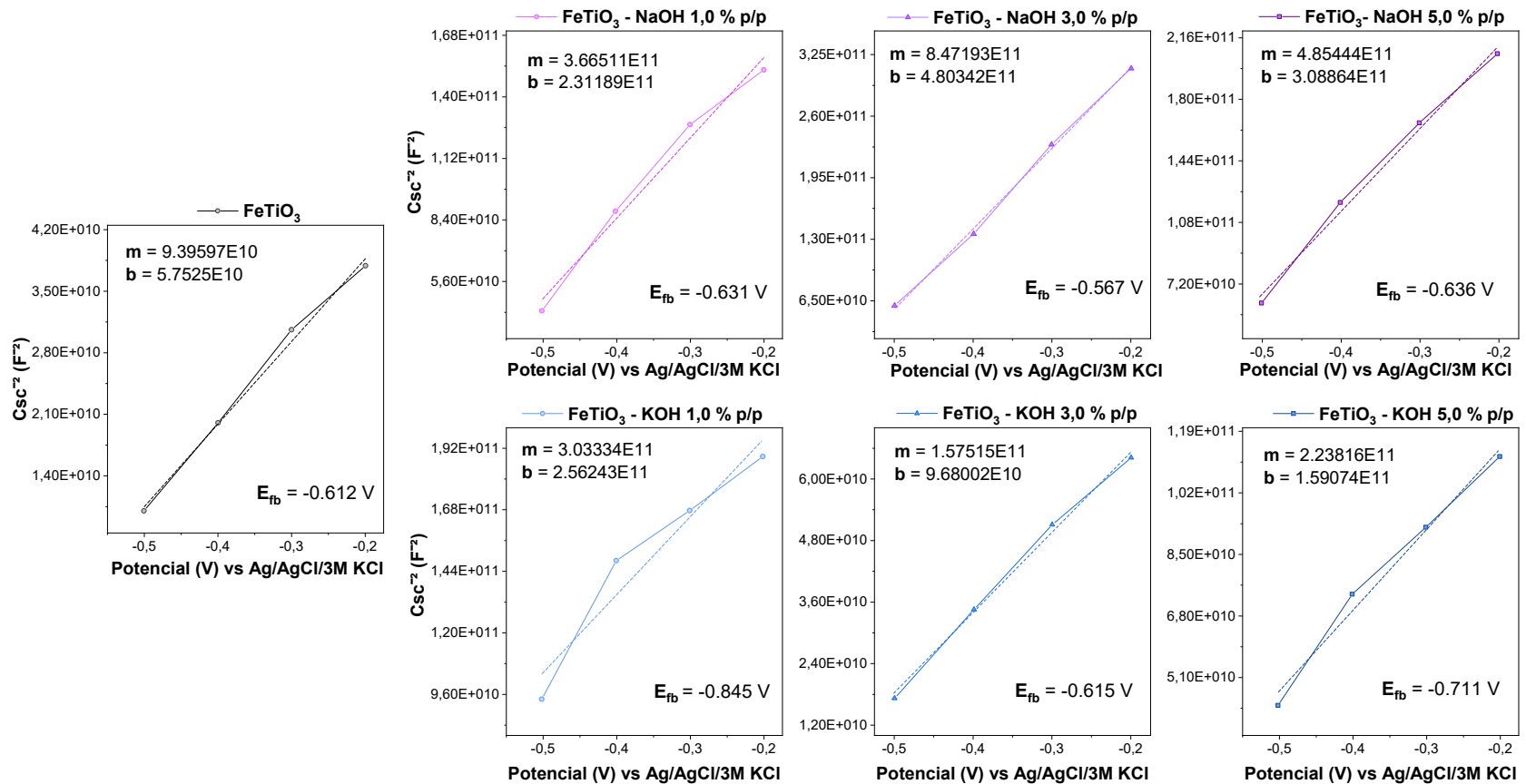
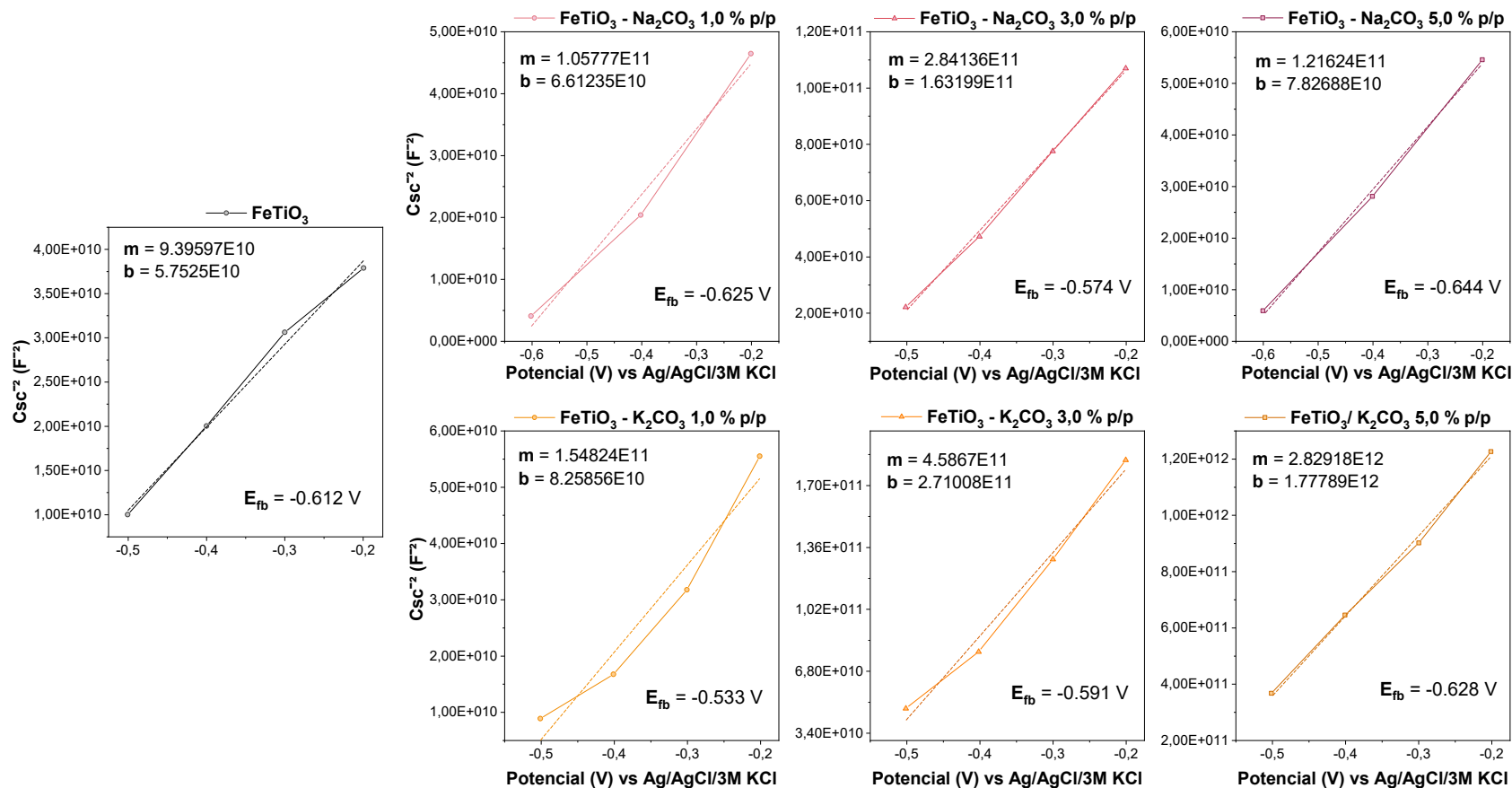


Figura C.2.

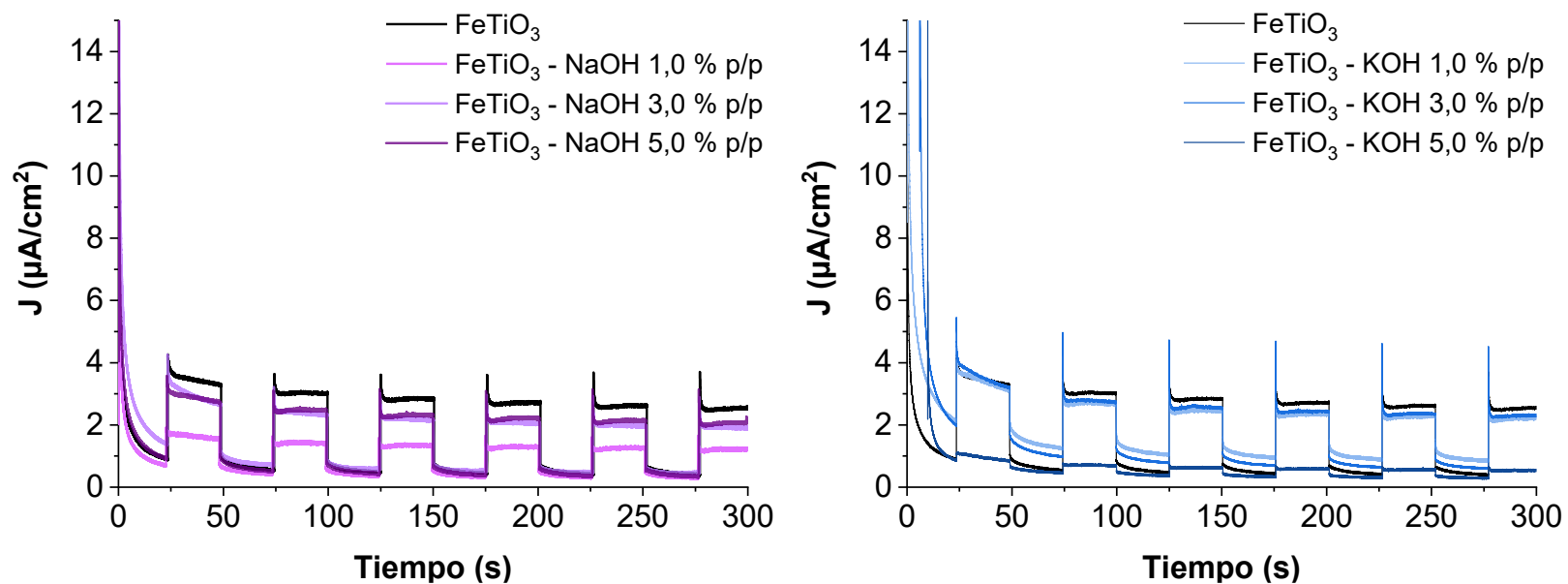
Región lineal de la curva  $C_{sc}^{-2}$  vs  $E$  para  $FeTiO_3$  y tratada con carbonatos.



## Apéndice D. Fotocorriente alcanzada en la ilmenita natural y tras el tratamiento alcalino

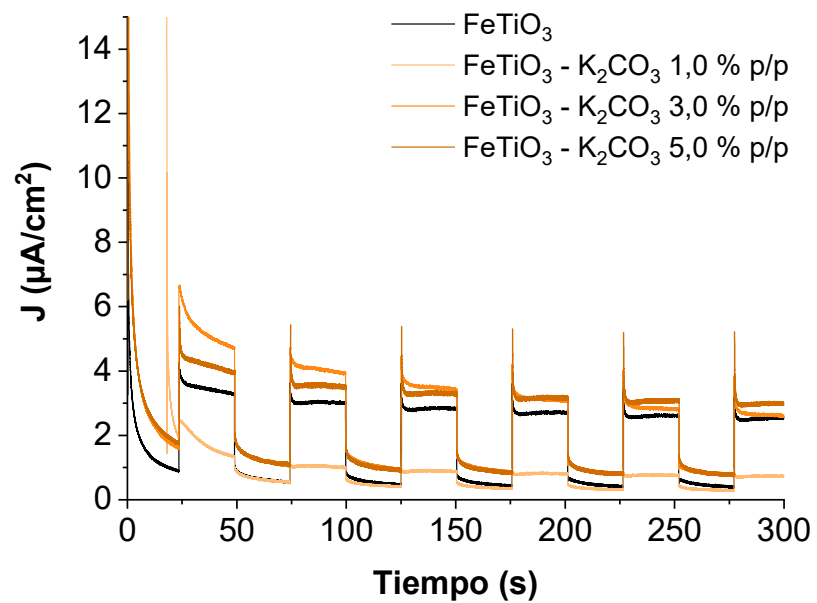
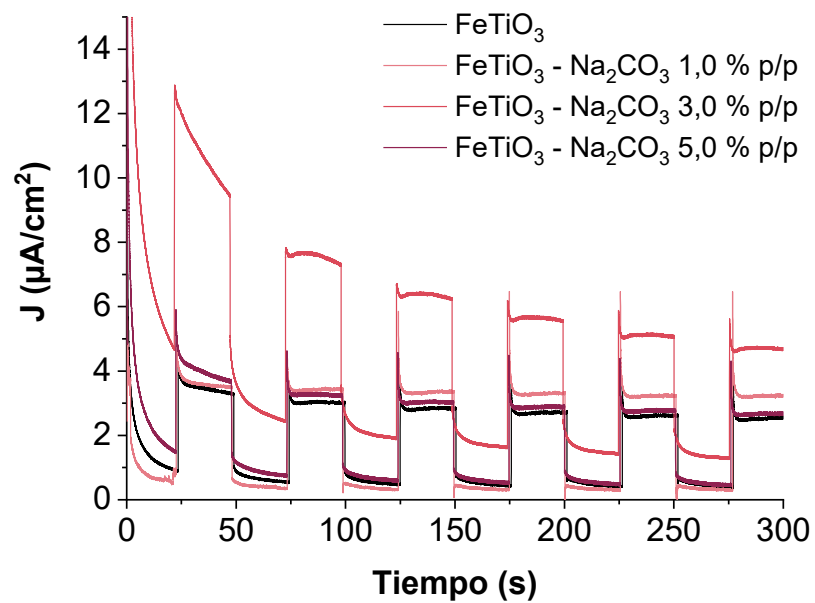
Figura D.1.

Cronoamperometría de  $FeTiO_3$  y tratada con hidróxidos.



**Figura D.2.**

*Cronoamperometría de FeTiO<sub>3</sub> y tratada con carbonatos.*



Apéndice E. Diagramas de Nyquist de FeTiO<sub>3</sub> tratada con hidróxidos o carbonatos

Figura E. 1

Diagramas de Nyquist de FeTiO<sub>3</sub> y tratada con hidróxidos.

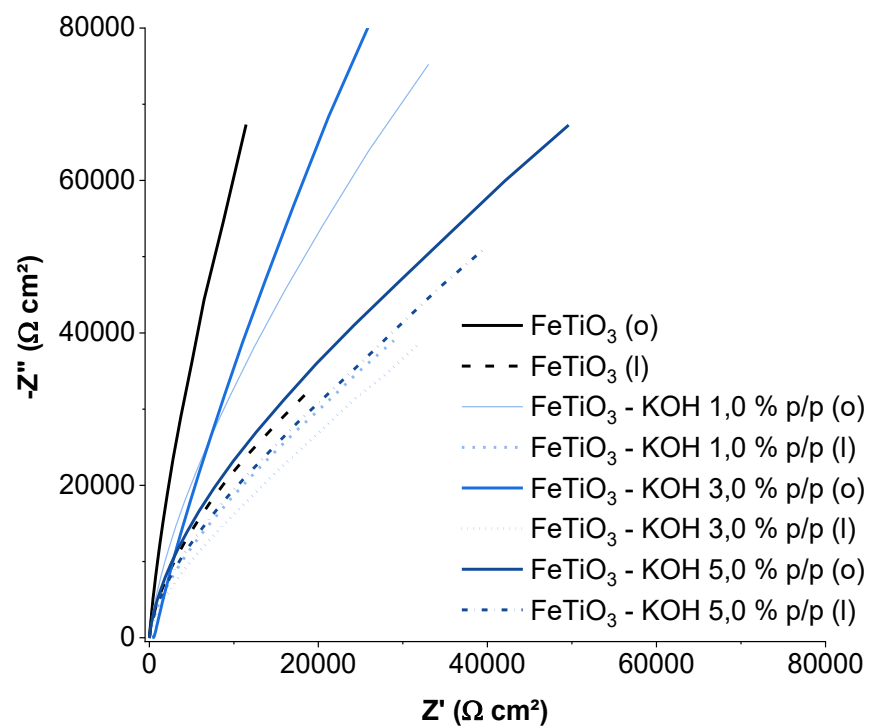
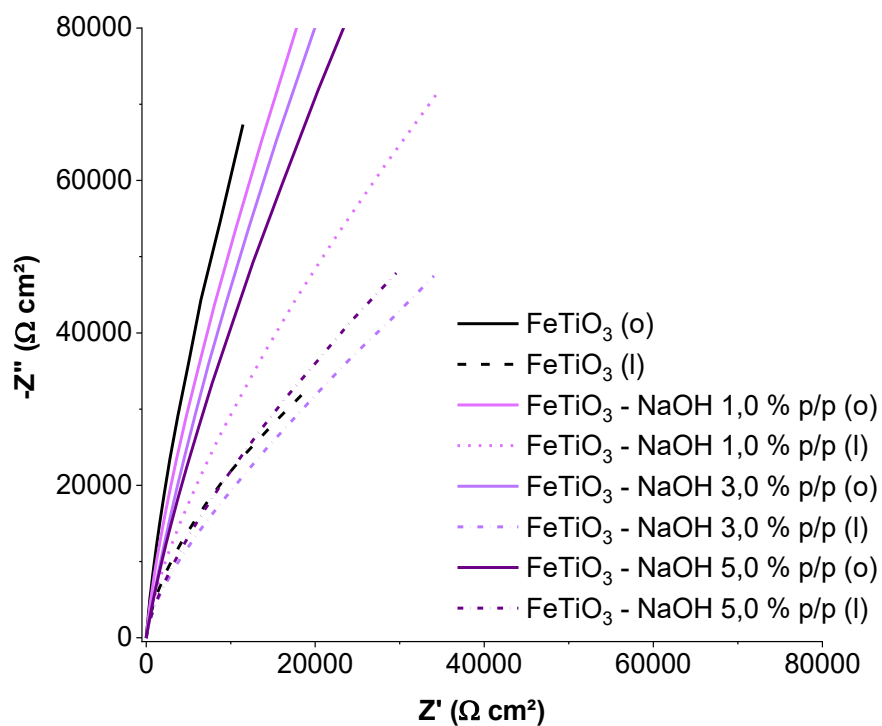
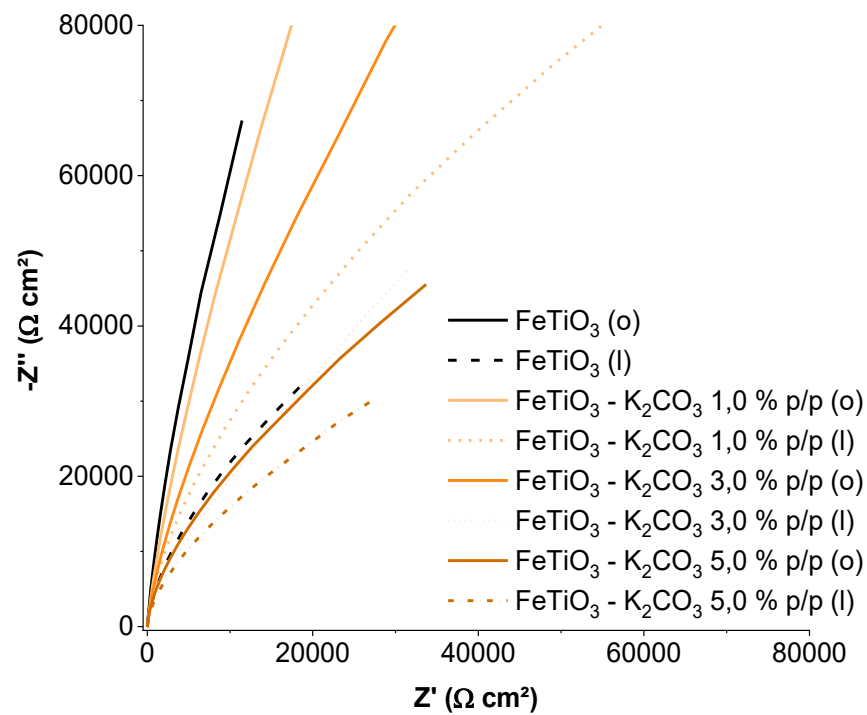
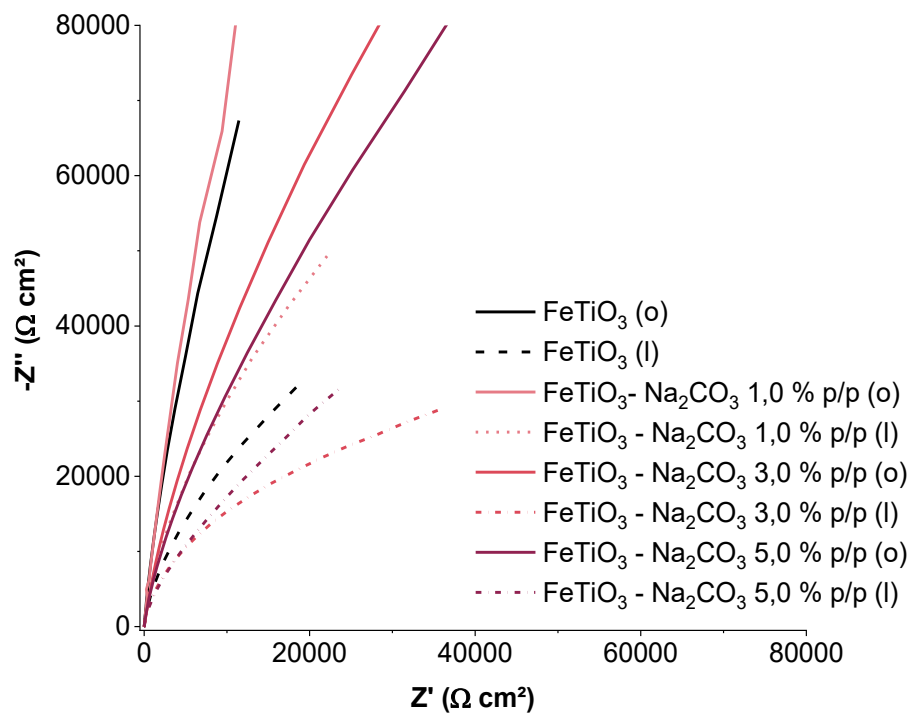


Figura E.2

Diagramas de Nyquist de  $FeTiO_3$  y tratada con carbonatos.



Apéndice F. Diagramas de Bode de FeTiO<sub>3</sub> tratada con hidróxidos o carbonatos

Figura F.1

Diagramas de Bode ( $\log |Z|$  vs.  $\log f$ ) de FeTiO<sub>3</sub> y tratada con KOH bajo oscuridad e iluminación.

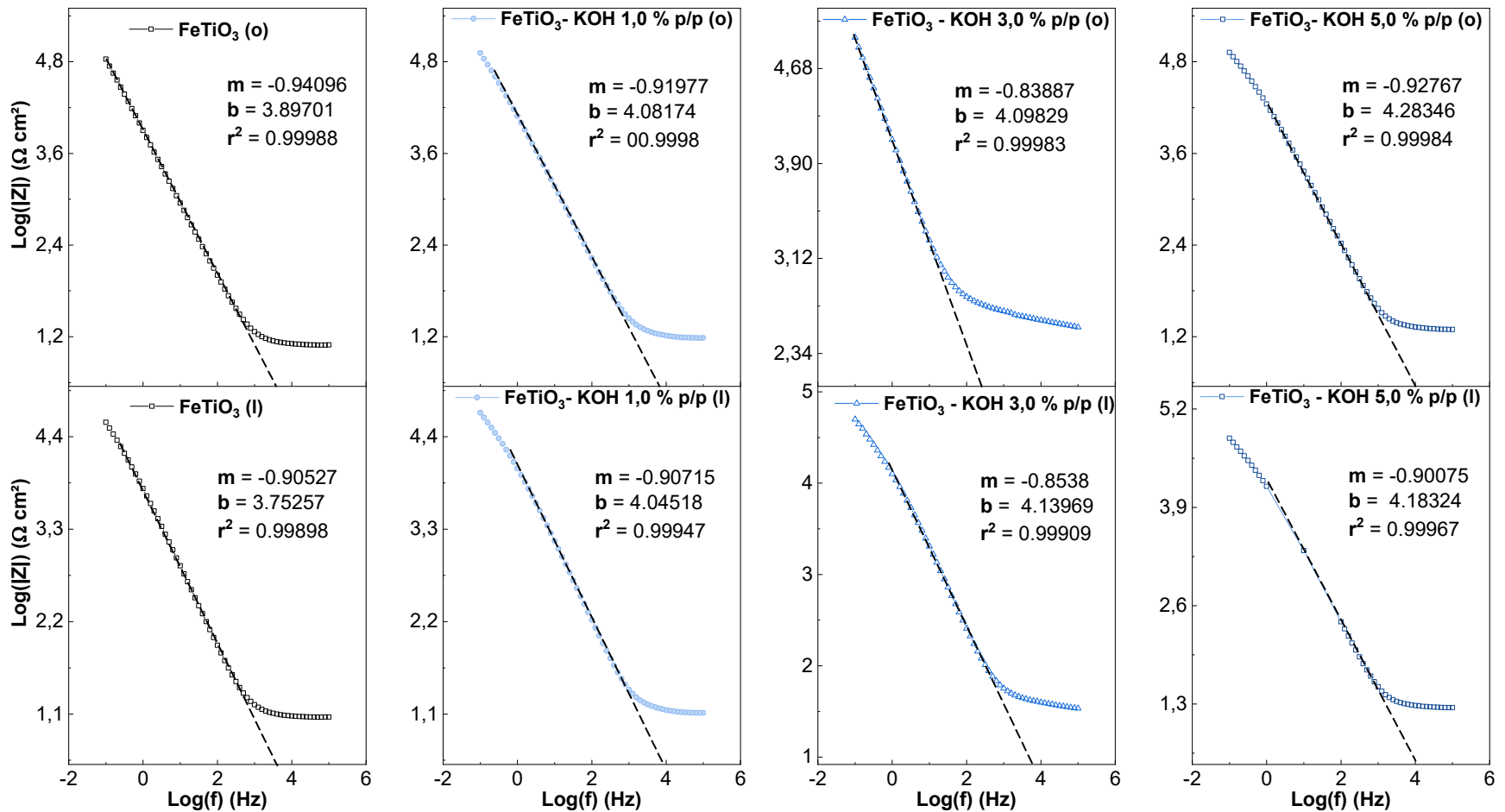


Figura F.2

Diagramas de Bode ( $\log |Z|$  vs.  $\log f$ ) de  $\text{FeTiO}_3$  y tratada con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  bajo oscuridad e iluminación.

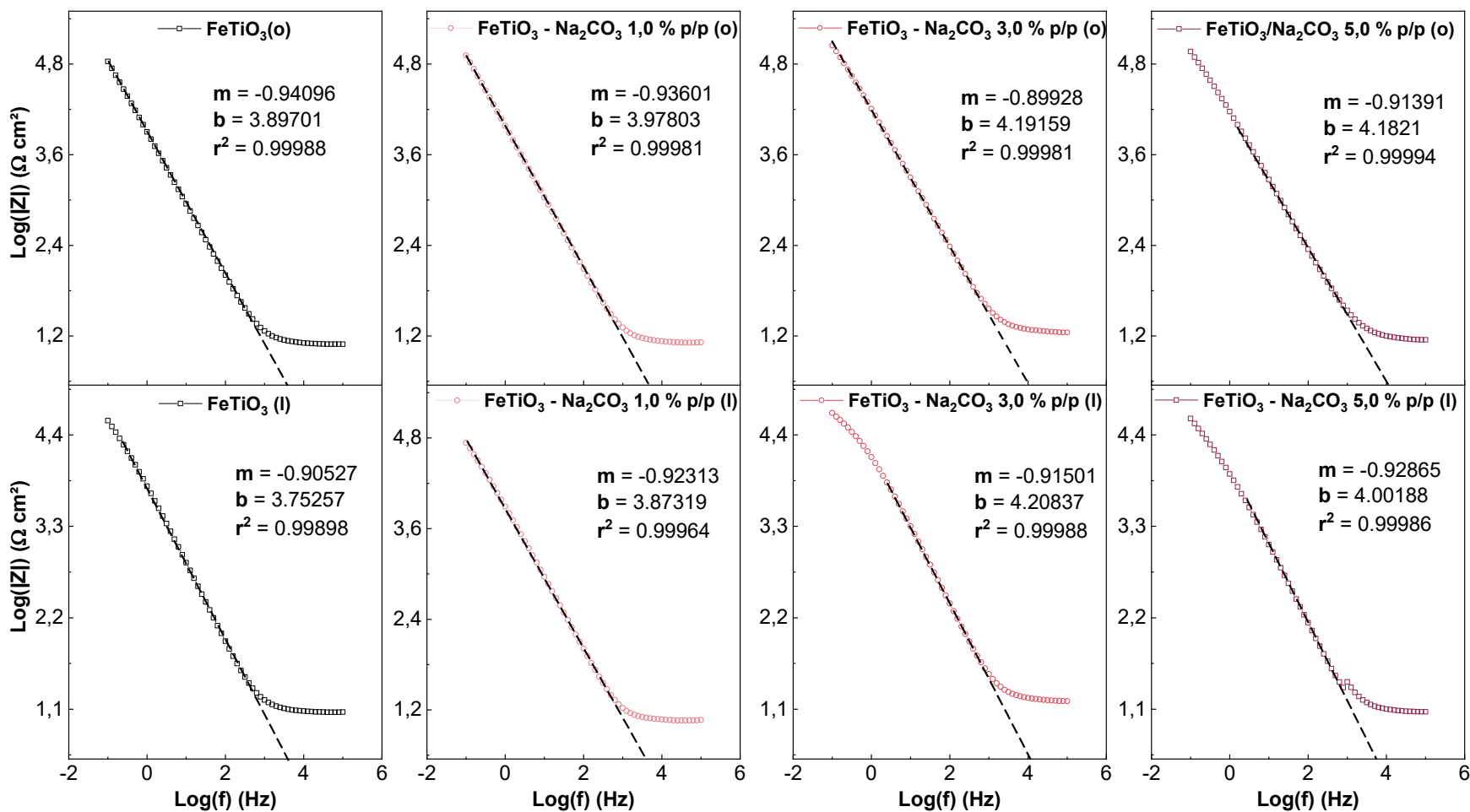
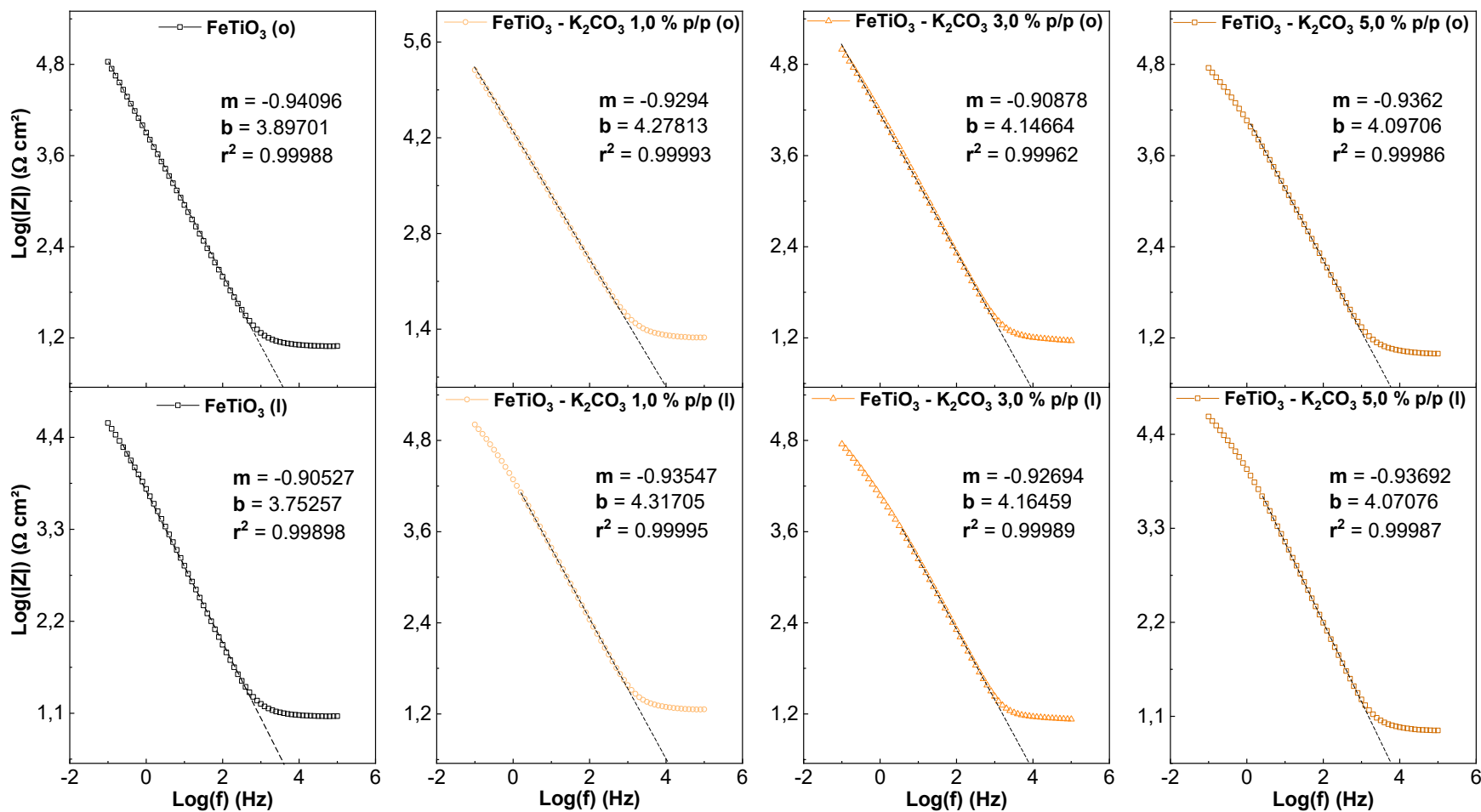


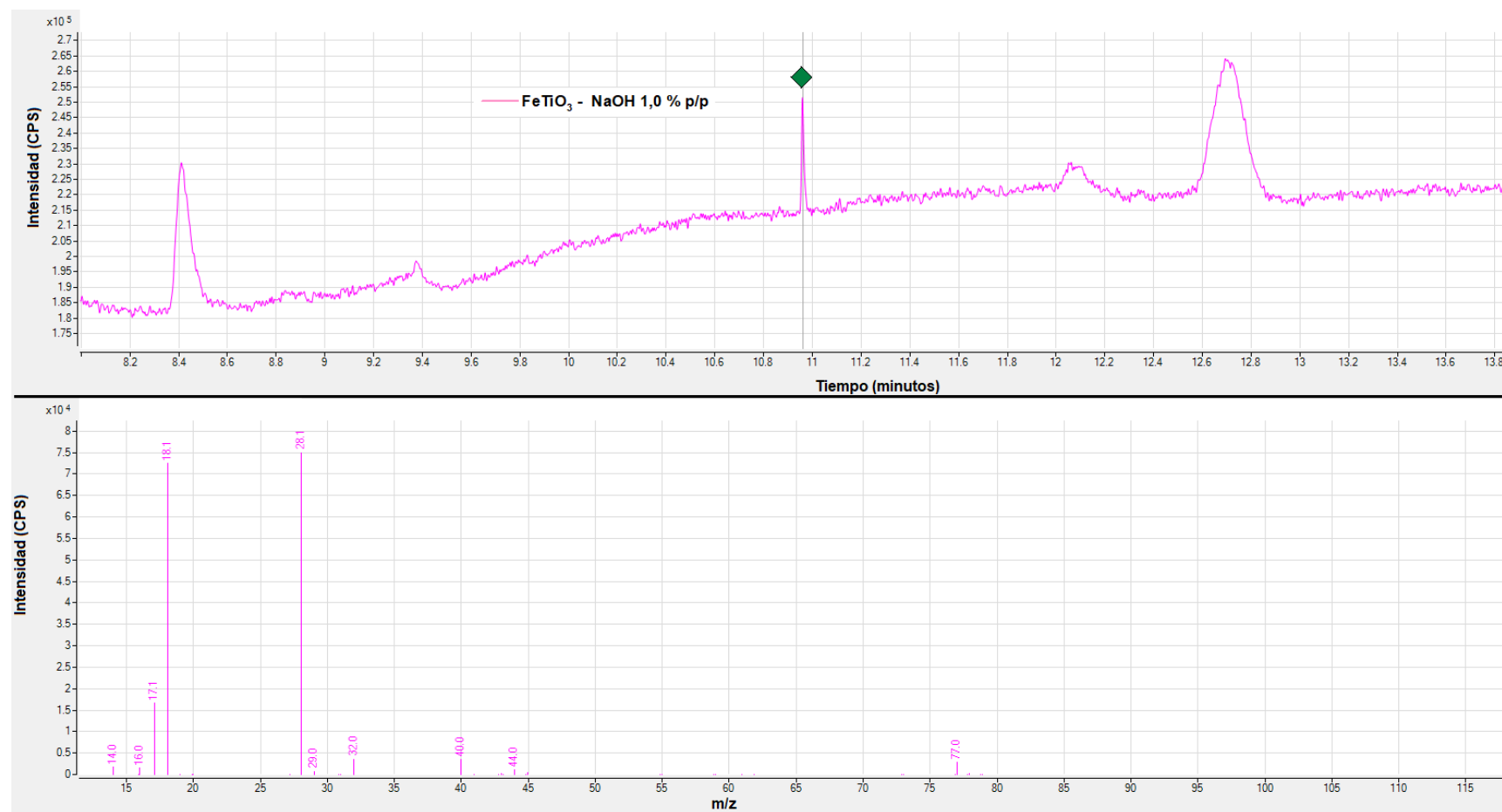
Figura F.3

Diagramas de Bode ( $\log |Z|$  vs.  $\log f$ ) de  $\text{FeTiO}_3$  y tratada con  $\text{K}_2\text{CO}_3$  bajo oscuridad e iluminación.



**Apéndice G. Cromatograma (GC/MS) y relación m/z de FeTiO<sub>3</sub> - NaOH 1,0 % p/p (fotocatálisis) para t = 10,9 y 12,7 minutos.****Figura G.1.**

*Cromatograma (GC/MS) y relación m/z de FeTiO<sub>3</sub> - NaOH 1,0 % p/p (t = 10,9 minutos).*



**Figura G.2.**

Cromatograma (GC/MS) y relación  $m/z$  de  $\text{FeTiO}_3$  -  $\text{NaOH}$  1,0 % p/p ( $t = 12,7$  minutos).

