

VNIVERSITAT Đ VALÈNCIA



VNIVERSITAT Đ VALÈNCIA

**Arenas ferrotitaníferas ecuatorianas
como un precursor de bajo costo
para la síntesis de nanoestructuras
a base de óxidos de hierro y titanio**

Karina Janneri Lagos Álvarez

Tesis Doctoral - 2023

Programa de Doctorado
“Técnicas Experimentales en Química”

VNIVERSITAT
D VALÈNCIA



Facultad de
Química

TESIS DOCTORAL

*Arenas ferrotitaníferas ecuatorianas como un
precursor de bajo costo para la síntesis de
nanoestructuras a base de óxidos de hierro y titanio*

Karina Janneri Lagos Álvarez

Programa de Doctorado “Técnicas Experimentales en Química”

Línea de investigación “Síntesis y caracterización de materiales”

Codirectores:

Dr. Emilio Pardo

Dr. Víctor Guerrero

Dra. Patricia Pontón

Valencia, septiembre 2023



VNIVERSITAT
DE VALÈNCIA

El **Dr. Emilio Pardo** Profesor Titular de la Universidad de Valencia,
el **Dr. Víctor Guerrero** Profesor Titular de la Escuela Politécnica Nacional y
la **Dra. Patricia Pontón** Profesora Ocasional de la Escuela Politécnica Nacional;

CERTIFICAN que:

El trabajo que presenta **Karina Janneri Lagos Álvarez** en esta memoria, bajo el título "*Arenas ferrotitaníferas ecuatorianas como un precursor de bajo costo para la síntesis de nanoestructuras a base de óxidos de hierro y titanio*" ha sido realizado bajo su dirección.

Y para que así conste, a efectos de su presentación para optar el Título de Doctora en Técnicas Experimentales en Química, expedimos la presente y firmamos en Paterna, España; y Quito, Ecuador el 26 de septiembre de 2023.

PARDOMARIN
EMILIO JOSE
48306932D

Firmado digitalmente por
PARDOMARIN EMILIO
JOSE - 48306932D
Fecha: 2023.09.26 14:20:33
+02'00'

Dr. Emilio Pardo

Dr. Víctor Guerrero

Dra. Patricia Pontón

Dedicatoria

A mi compañerito de aventuras Josué,

esto es por ti, por nosotros.

Te amo,

de aquí a Japón y dos centavos más.

Agradecimientos

Con este manuscrito he culminado una de las etapas más desafiantes de mi vida. Nada de esto habría sido posible sin la ayuda, consejos, y directrices de las siguientes personas; muchas de las cuales las he llegado a considerar mis angelitos en tierra.

En primer lugar, quiero agradecer a mis codirectores, Dr. Emilio Pardo, Dr. Víctor H. Guerrero y Dra. Patricia I. Pontón; gracias por la confianza depositada en mí. Este trabajo es fruto de sus valiosas enseñanzas a lo largo de todos estos años.

Agradezco efusivamente a las instituciones que colaboraron con la financiación de esta investigación, a la Universidad de Valencia y al Ayuntamiento de Valencia por la Beca de Doctorado Juan Castelló curso 2018-2019; y a la Secretaría de Educación Superior, Ciencia, Tecnología e Innovación por el Programa Inédita, Proyecto 20180146.

Hago un gran reconocimiento a la Escuela Politécnica Nacional y a sus autoridades. En especial a la Facultad de Ingeniería Mecánica, al Departamento de Materiales, al Laboratorio de Nuevos Materiales y al Laboratorio de Materia Condensada. Muchas gracias a todas las personas que ayudaron brindándome las facilidades para desarrollar mi doctorado. También agradezco a los proyectos PIJ-18-01 y PIM-20-03.

Sin lugar a duda, este trabajo habría sido imposible sin la asesoría técnica, colaboración y apoyo de excelentes profesionales quienes me dieron la mano en diferentes etapas. Muchas gracias Bojan A. Marinkovic, Anja Dosen, Alexis Debut, Karla Vizuite, Carlita Valdivieso, Salomé Galeas, Marco V. Guamán, Pamela Galárraga, Alex Tamayo, Katherine Aguinza y Gary Villaruel.

El cursar este programa doctoral conllevó un crecimiento integral en mí. A nivel académico y profesional he aprendido muchísimo, pero es un hecho que seguiré estudiando e investigando, hay mucho por hacer y esto apenas comienza. Cumplí mi sueño de convertirme en investigadora, y aunque no ha sido fácil porque muchas veces tuve que batallar con la frustración, la presión, la ansiedad e incertidumbre, esto también me sirvió para crecer como ser humano. Gracias a mi equipo de “contención”, quienes estuvieron a mi lado cuando atravesé estas batallas. Hoy lo he logrado gracias a ustedes, mi familia, la de sangre y la de corazón.

Infinitas gracias a mi eterno compañerito de aventuras Josué, gracias por ser esa magia que mueve mi mundo, gracias por alentarme y decirme “yo sé que lo vas a lograr”, aun cuando por tu corta edad, no comprendías bien lo que mamá estaba estudiando. Gracias y perdón por intentar ser una mamá pulpo que no siempre logró con todo a la vez.

Gracias mamá, gracias tía, son las mejores abuelitas de este mundo. Gracias por darme la mano siempre y hacernos la vida bastante más fácil a Josué y a mí. Sin ustedes jamás hubiera podido llegar hasta aquí.

Pequeño Tomasito, gracias por pisar mi acelerador, no hay mejor motivación que un “deadline”, esto también te lo debo a ti.

Y finalmente, ¡gracias osito!, mi Ricky del trabajo, ha sido una bendición tenerte en este tramo de mi vida. Agradezco desde lo más profundo todo tu amor, paciencia y compañía en todo este tiempo.

Este logro no es solo mío, sino de todos ustedes.

¡Lo hicimos!

Abreviaciones, acrónimos y unidades

AD:	Agua destilada.
AF:	Arenas minerales ferrotitaníferas.
AHT:	Alkaline hydrothermal treatment.
BET:	Brunauer-Emmett-Teller.
DMS:	Grados, minutos y segundos (en inglés, Degrees, Minutes and Seconds).
DRX:	Difracción de rayos X.
EDS:	Espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (en inglés, Energy Dispersive X-ray Spectroscopy).
FRX:	Fluorescencia de rayos X.
FS:	Mineral ferrotitaniferous sands.
GPS:	Sistema de posicionamiento global (en inglés, Global Positioning System).
GSC:	Google Scholar Citation.
ICDD:	Centro internacional de datos de difracción (en inglés, International Centre for Diffraction Data).
IHSS:	Ilmenite-hematite solid solution.
LA:	Lavado ácido.
MEB:	Microscopía electrónica de barrido.
MET:	Microscopía electrónica de transmisión.
MO:	Microscopía óptica.
NE:	No especificado.
OM:	Optical microscopy.
PDF:	Archivo de difracción de polvo (en inglés, Powder Diffraction File).
SA:	Solución alcalina.
SAED:	Difracción de electrones de área seleccionada (en inglés, Selected Area Electron Diffraction).
SEM:	Scanning electron microscopy.
SSIH:	Solución sólida ilmenita-hematita.
THA:	Tratamiento hidrotérmico alcalino.
TEM:	Transmission electron microscopy.
XRD:	X-ray diffraction.
XRF:	X-ray fluorescence.

0D:	Nanoestructura cero dimensional.
1D:	Nanoestructura unidimensional.
2D:	Nanoestructura bidimensional.
°:	Grado.
°C:	Grado Celsius.
g:	Gramo.
M:	Moles/litro.
km	Kilómetro.
m	Metro.
mm:	Milímetro.
µm:	Micra.
nm	Nanómetro.
h:	Hora.
min:	Minuto.
rpm:	Revoluciones por minuto.

Lista de figuras

Figura 1.1 Fotografía de la playa “El Ostional”. Fuente propia.	10
Figura 1.2 Resumen de los procesos convencionales y alternativos para convertir la ilmenita en TiO_2 . Adaptado de [94].	11
Figura 1.3 Estructura cristalina de la ilmenita. Reproducido con permiso de [119].	13
Figura 1.4 Estructura cristalina de la hematita. Adaptado de [140].	14
Figura 1.5 Estructuras cristalinas de titanatos: a) monoclinico (trítitanato); y b) ortorrómbico. Adaptada de [17].	17
Figura 1.6 Algunas de las características fisicoquímicas de los nanomateriales. Fuente propia.	19
Figura 1.7 Diagrama morfológico de nanotitanatos obtenidos a partir de distintos precursores utilizando diferentes condiciones de THA. Adaptado de [263].	26
Figura 1.8 Rangos estimados de temperatura para la formación de titanatos con THA utilizando KOH y NaOH 10 M. Adaptado de [262].	27
Figura 3.1 Localización geográfica del área de recolección de muestras de AF. Adaptado de [295].	37
Figura 4.1 Imágenes por MO de todas las muestras recolectadas de AF. Puntos: a) S1, b) S2, c) S3, d) S4, e) S5 y f) S6. Fuente propia.	47
Figura 4.2 Imágenes MEB de las AF del punto de recolección S1: a) morfología y tamaño, b) cavidades donde aparentemente estaban incrustadas partículas secundarias (círculos blancos). Adaptado de [295].	48
Figura 4.3 Imágenes MEB de las AF recolectadas de los puntos: a-b) S2, c-d) S3, e-f) S4 y g-h) S5. Reproducido con permiso de [295].	49
Figura 4.4 Imágenes MEB de las AF molidas con diferentes magnificaciones. Fuente propia.	50
Figura 4.5 Imagen MEB donde se identifican tres fases en un grano de las AF. Fuente propia.	51
Figura 4.6 Imágenes MEB y espectros EDS de las fases identificadas en las AF del punto de recolección S6: a) fase color gris, b) fase color gris oscuro y c) fase color blanco. Adaptado de [295].	52
Figura 4.7 Patrones de DRX de las muestras de AF recolectadas de los puntos S1 a S6. Adaptado de [295].	54
Figura 4.8 Identificación de fases cristalinas en las AF. Fuente propia.	55
Figura 4.9 Imágenes de MEB de los productos: a-b) NaOH24h, c-d) NaOH48h, e-f) NaOH72h y g-h) NaOH96h. Fuente propia.	61
Figura 4.10 Imágenes MET de los nanocinturones identificados en el producto NaOH72h. Fuente propia.	62

Figura 4.11 Patrones de DRX de los productos NaOH. Fuente propia.	64
Figura 4.12 Mecanismo de formación de las nanoestructuras identificadas en los productos NaOH. Fuente propia.	69
Figura 4.13 Imágenes de MEB de los productos: a-b) KOH24h, c-d) KOH48h, e-f) KOH72h y g-h) KOH96h. Fuente propia.	72
Figura 4.14 Imágenes MET de las nanohojas identificadas en el producto KOH72h. Fuente propia.	73
Figura 4.15 Patrones de DRX de los productos KOH. Fuente propia.	74
Figura 4.16 Mecanismo de formación de las nanohojas ensambladas en estructuras 3D identificadas en el producto KOH72h. Fuente propia.	78
Figura 4.17 Imágenes MEB del producto P-NaOH72h. Fuente propia.	80
Figura 4.18 Imágenes MEB del producto P-KOH72h. Fuente propia.	81
Figura 4.19 Patrones de DRX de los productos con pretratamiento. Fuente propia.	83
Figura 8.1 Isotermas de adsorción y diagramas BET: a) AF en su estado natural ($R=0,999452$); y b) AF molidas ($R=0,999959$). Fuente propia.	175
Figura 8.2 Refinamiento de Le Bail de los patrones de DRX de las muestras de AF recolectadas, S1 a S6, en la playa “El Ostional”, utilizando como modelo de partida los parámetros de celda unitaria $Fe_{1,4}Ti_{0,6}O_3$ (PDF 01-070-8143). Patrón experimental (negro), patrón calculado (rojo) y diagrama de diferencia (azul). Reproducido con permiso de [295].	176
Figura 8.3 Composición de fases de las AF a partir del patrón DRX. PDF 01-070-8143: $Fe_{1,4}Ti_{0,6}O_3$; PDF 01-070-6223: $Fe_{1,2}Ti_{0,8}O_3$. Fuente propia.	177
Figura 8.4 Isotermas de adsorción y diagramas BET: a) NaOH24h ($R=0,999984$); y b) NaOH48h ($R=0,999964$). Fuente propia.	178
Figura 8.5 Isotermas de adsorción y diagramas BET: a) NaOH72h ($R=0,999984$); y b) NaOH96h ($R=0,999969$). Fuente propia.	179
Figura 8.6 Imágenes MEB y espectros EDS de las nanoestructuras identificadas en los productos obtenidos luego de THA-NaOH: a) NaOH24h, b) NaOH48h, c) NaOH72h y d) NaOH96h. Fuente propia.	180
Figura 8.7 Isotermas de adsorción y diagramas BET: a) KOH24h ($R=0,999819$); y b) KOH48h ($R=0,999944$). Fuente propia.	181
Figura 8.8 Isotermas de adsorción y diagramas BET: a) KOH72h ($R=0,999887$); y b) KOH96h ($R=0,999871$). Fuente propia.	182
Figura 8.9 Imágenes MEB y espectros EDS de las nanohojas identificadas en los productos obtenidos luego de THA-KOH: a) KOH24h, b) KOH48h y c) KOH72h. Fuente propia.	183
Figura 8.10 Patrón de difracción de electrones (SAED) de las nanohojas del producto KOH72h, usando el archivo CIF, PDF 00-032-0861. Fuente propia.	184

Figura 8.11 Isotermas de adsorción y diagramas BET: a) P-NaOH72h ($R=0,99992$); y
b) P-KOH72h ($R=0,99997$). Fuente propia. 185

Figura 8.12 Mapeo EDS de los productos con pretratamiento: a) P-KOH72h y
b) P-NaOH72h. Fuente propia. 186

Lista de tablas

Tabla 1.1 Condiciones del THA para obtener diferentes nanotitanatos a partir de TiO_2 y características de los productos.	25
Tabla 1.2 Condiciones del THA para obtener diferentes nanoestructuras partir de AF.	29
Tabla 3.1 Coordenadas de los puntos de muestreo de AF en la Playa “El Ostional”. Fuente propia.	38
Tabla 4.1 Composición química elemental semi-cuantitativa de las AF recolectadas (puntos S1 a S6). Adaptada de [295].	53
Tabla 4.2 Área superficial de los productos NaOH. Fuente propia.	62
Tabla 4.3 Composición química elemental* en % p/p** de las nanoestructuras identificadas en los productos NaOH. Fuente propia.	63
Tabla 4.4 Área superficial de los productos KOH. Fuente propia.	73
Tabla 4.5 Composición química elemental* en % p/p** de las nanohojas identificadas en los productos KOH. Fuente propia.	74
Tabla 4.6 Área superficial de los productos con pretratamiento. Fuente propia.	82
Tabla 4.7 Composición química elemental* en % p/p** de las morfologías identificadas en los productos con pretratamiento.	82

Lista de anexos

Anexo I Isotermas de adsorción y diagramas BET de las AF	175
Anexo II Refinamiento de Le Bail de los patrones de DRX de las muestras de AF recolectadas en la playa “El Ostional”	176
Anexo III Análisis cuantitativo de las AF por DRX sin considerar las fases secundarias de ortoclase feldespato y circón.....	177
Anexo IV Isotermas de adsorción y diagramas BET de los productos obtenidos con NaOH	178
Anexo V Imágenes MEB y espectros EDS de las nanoestructuras identificadas en los productos obtenidos luego de THA-NaOH	180
Anexo VI Isotermas de adsorción y diagramas BET de los productos obtenidos con KOH	181
Anexo VII Imágenes MEB y espectros EDS de las nanoestructuras identificadas en los productos obtenidos luego de THA-KOH	183
Anexo VIII Indexación de las nanohojas identificadas en el producto KOH72h	184
Anexo IX Isotermas de adsorción y diagramas BET de los productos con pretratamiento	185
Anexo X Mapeo EDS de los productos con pretratamiento.....	186

Contenido

Dedicatoria.....	III
Agradecimientos.....	V
Abreviaciones, acrónimos y unidades	VII
Lista de figuras	IX
Lista de tablas	XIII
Lista de anexos	XV
Resumen	1
Abstract.....	3
1. Introducción y antecedentes	5
1.1 Arenas minerales ferrotitaníferas	9
1.1.1 Ilmenita.....	12
1.1.2 Hematita	14
1.1.3 Solución sólida ilmenita-hematita	15
1.2 Nanoestructuras a base de óxidos de hierro y titanio	16
1.2.1 Titanatos	16
1.2.2 Ferrititanatos.....	18
1.2.3 Caracterización de nanoestructuras a base de óxidos de hierro y titanio	19
1.3 Tratamiento hidrotérmico alcalino para la obtención de titanatos	21
1.3.1 Obtención de titanatos a partir de óxidos de titanio e influencia de las condiciones de síntesis	23
1.3.2 Obtención de titanatos y/o ferrititanatos a partir de arenas minerales ferrotitaníferas	28
2. Objetivos	31
3. Materiales y métodos	35
3.1 Precursor: Arenas minerales ferrotitaníferas ecuatorianas	37
3.1.1 Recolección del precursor	37
3.1.2 Preparación y molienda del precursor	38
3.1.3 Caracterización del precursor	39
3.1.4 Tratamiento hidrotérmico alcalino	40
3.1.5 Caracterización de los productos del tratamiento hidrotérmico alcalino	42

4.	Resultados y discusión	45
4.1	Caracterizaciones del precursor	47
4.1.1	Tamaño y morfología - Precursor	47
4.1.2	Área superficial - Precursor.....	51
4.1.3	Composición química y de fases - Precursor	51
4.2	Discusión de las caracterizaciones del precursor	55
4.3	Caracterización de los productos obtenidos mediante distintos tratamientos hidrotérmicos alcalinos	59
4.3.1	Resultados - Productos NaOH.....	59
4.3.2	Discusión - Productos NaOH	64
4.3.3	Resultados – Productos KOH.....	70
4.3.4	Discusión - Productos KOH	75
4.3.5	Resultados – Productos con pretratamiento	80
4.3.6	Discusión – Productos con pretratamiento	83
5.	Conclusiones y perspectivas	87
6.	Publicaciones derivadas de este trabajo	93
7.	Referencias.....	153
8.	Anexos.....	173

Resumen

Este trabajo demostró por primera vez la factibilidad de sintetizar nanoestructuras a base de óxidos de hierro y titanio a partir de arenas minerales ferrotitaníferas (AF) ecuatorianas; precursor de bajo costo que no había sido estudiado de manera exhaustiva hasta el momento.

Para ello, se realizó la recolección de las AF en la playa “El Ostional” para luego caracterizarlas por microscopía óptica (MO), microscopía electrónica de barrido con espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (MEB-EDS), fluorescencia de rayos X (FRX) y difracción de rayos X (DRX).

A continuación, las AF molidas fueron utilizadas como precursor en distintos tratamientos hidrotérmicos alcalinos (THA). Se usaron dos tipos de medios alcalinos: hidróxido de sodio (NaOH) e hidróxido de potasio (KOH), ambos de concentración 10 M. Los THA se llevaron a cabo dentro de un reactor sellado. También se realizaron experimentos con pretratamiento del precursor. Las condiciones de síntesis fueron: 1,75 g de AF; 350 mL de solución alcalina; 180 °C; agitación de 350 rpm y tiempos de reacción de 24 h, 48 h, 72 h y 96 h. Los productos obtenidos de los THA fueron caracterizados por MEB-EDS, microscopía electrónica de transmisión (MET), DRX y fisisorción.

Se determinaron como principales resultados que, en su estado natural las AF tienen un tamaño entre 50 a 200 μm , su relación másica hierro/titanio (Fe/Ti) es de $\sim 2,8$ (precursor rico en Fe) y su composición de fases corresponde predominantemente a una solución sólida ilmenita-hematita (SSIH) del tipo $(x)\text{FeTiO}_3 \cdot (1-x)\text{Fe}_2\text{O}_3$.

En referencia a los productos obtenidos de los THA-NaOH y THA-KOH se demostró que la morfología y la composición de los ferrititanatos nanoestructurados son dependientes con el tiempo, en ambos casos. Además, se evidenció que la transformación morfológica más significativa del precursor en estas nanoestructuras ocurre a las 72 h. En el producto **NaOH72h**, se identificaron nanocinturones, probablemente con una estructura de hexatitanato de sodio, y una relación másica Fe/Ti de $\sim 1,6$. Mientras que en el producto **KOH72h** se detectaron nanohojas apiladas de manera ordenada, cuya estructura posiblemente corresponde a un tetratitanato de potasio enriquecido en Fe (relación másica Fe/Ti de $\sim 7,1$). De esta manera, se determinó que el efecto del THA en la transformación morfológica y química de las AF ecuatorianas está drásticamente

influenciado por el tipo de medio alcalino empleado. Asimismo, se comprobó que el pretratamiento con NaOH promueve una diferencia morfológica bastante significativa en el producto obtenido, lo cual no se observó al utilizar KOH. Cabe indicar que en todos los productos se identificaron partículas del precursor sin reaccionar. Por lo tanto, fue evidente que las AF ecuatorianas presentan relativa estabilidad en medios alcalinos concentrados de NaOH y KOH, bajo las condiciones de síntesis estudiadas.

De esta manera, el desarrollo del presente trabajo de investigación permitió aprovechar un mineral ecuatoriano de bajo costo para preparar materiales de mayor valor agregado como son los nanomateriales. A pesar de no haber conseguido una transformación completa de las AF, fue posible sintetizar materiales híbridos que estaban compuestos por ferrititanatos nanoestructurados y SSIH micrométricas. De acuerdo con la literatura estos productos tendrían potenciales aplicaciones como refuerzos de materiales compuestos, catalizadores, y sensores de gases y vapores, sin embargo, el estudio de su aplicación está fuera del alcance de esta tesis, ya que ésta se ha centrado únicamente en la síntesis y caracterización.

Abstract

This work demonstrated for the first time the feasibility of synthesizing nanostructures based on iron and titanium oxides from Ecuadorian mineral ferrotitaniferous sands (FS); low-cost precursor that had not been studied exhaustively until now.

For this purpose, the FS were collected from "El Ostional" beach and then characterized by optical microscopy (OM), scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDS), X-ray fluorescence (XRF) and X-ray diffraction (XRD).

Then, the ground FS were used as precursor in different alkaline hydrothermal treatments (AHT). Two types of alkaline media were used, sodium hydroxide (NaOH) and potassium hydroxide (KOH), both of 10 M concentration. The AHT were carried out inside a sealed reactor. Experiments with pretreatment of the precursor were also carried out. The synthesis conditions were: 1.75 g of FS; 350 mL of alkaline solution; 180 °C; 350 rpm of stirring and reaction times of 24 h, 48 h, 72 h and 96 h. The products obtained from the AHT were characterized by SEM-EDS, transmission electron microscopy (TEM), XRD and physisorption.

The main results were determined as follows, in their natural state the FS have a size between 50 to 200 μm , their iron/titanium (Fe/Ti) mass ratio is ~ 2.8 (Fe-rich precursor) and their phase composition corresponds predominantly to an ilmenite-hematite solid solution (IHSS) of the $(x)\text{FeTiO}_3 \cdot (1-x)\text{Fe}_2\text{O}_3$ type.

With reference to the products obtained from AHT-NaOH and AHT-KOH, it was demonstrated that the morphology and composition of the nanostructured ferrotitanates are time-dependent in both cases. Furthermore, it was evidenced that the most significant morphological transformation of the precursor into these nanostructures occurs at 72 h. In the **NaOH72h** product, nanobelts were identified, probably with a sodium hexatitanate structure, and a Fe/Ti mass ratio of ~ 1.6 . While in the **KOH72h** product, well-organized stacked nanosheets were detected, which structure possibly corresponds to a Fe-rich potassium tetratitanate (Fe/Ti mass ratio of ~ 7.1). Thus, it was determined that the effect of the AHT on the morphological and chemical transformation of Ecuadorian FS is drastically influenced by the type of alkaline medium used. Likewise, it was found that the pretreatment with NaOH promotes a significant morphological difference in the

product obtained, which was not observed when KOH was used. It should be noted that unreacted precursor particles were identified in all the products. Therefore, it was evident that the Ecuadorian FS present relative stability in concentrated alkaline media of NaOH and KOH, under the studied synthesis conditions.

Thus, the development of the present research work allowed the harnessing of a low-cost Ecuadorian mineral to prepare materials of higher added value such as nanomaterials. Even though a complete transformation of the FS was not achieved, it was possible to synthesize hybrid materials that were composed of nanostructured ferrititanates and micrometric IHSS. According to the literature these products would have potential applications as reinforcements of composite materials, catalysts, and gas and vapor sensors, however, the study of their application is beyond the scope of this thesis, since only the synthesis and characterization were covered.



1. Introducción y antecedentes

1. Introducción y antecedentes

A nivel mundial el diseño y preparación de nanomateriales multifuncionales se encuentra en constante desarrollo [1–4]. Particularmente, se busca controlar su tamaño, forma y composición, ya que su desempeño depende de estas características. Hasta el momento, obtener nanomateriales a medida continúa siendo un desafío [3,5–7]. Este tipo de materiales tienen por lo menos una de sus dimensiones en la escala nanométrica (< 100 nm), y se destacan por exhibir propiedades físico-químicas específicas, diferentes, y la mayoría de veces, superiores a las que presentarían en tamaños micro- o macrométricos [8–11].

En este contexto se enmarca la síntesis de nanoestructuras a base de óxidos metálicos, y de manera más específica, la de los nanotitanatos. Varios investigadores se han interesado por este tipo de materiales, ya que presentan una singular estructura cristalina y propiedades únicas [12–14]. Por ejemplo, debido a su gran espacio interlaminar y que sus parámetros de red pueden ser ajustables, exhiben excelentes propiedades de intercambio iónico. Asimismo, se ha demostrado que presentan una banda prohibida (band gap, en inglés) reducida entre 3,3–3,9 eV [15–17]. Estas y otras características han promovido la aplicación de los nanotitanatos en diversas áreas como adsorción, catálisis, fotoquímica, almacenamiento de energía, y muchas otras [18–21]. Otra peculiaridad de los nanotitanatos que ha llamado la atención, es la simplicidad que tiene uno de los métodos más utilizados para su preparación: el tratamiento hidrotérmico alcalino (THA) [22–25]. Este procedimiento de un solo paso que no requiere de plantillas (templates, en inglés), se lleva a cabo dentro de un recipiente cerrado donde se producen reacciones químicas, que dan lugar a los productos nanoestructurados. Es importante indicar que este método trabaja con temperaturas moderadas, generalmente menores a < 210 °C [26–28].

Para la preparación de nanotitanatos mediante el THA, convencionalmente se utilizan precursores sintéticos de dióxido de titanio (TiO_2), tales como anatasa, rutilo o mezclas de estos; junto con soluciones alcalinas comúnmente de hidróxido de sodio (NaOH) o hidróxido de potasio (KOH) [29–31]. Las nanoestructuras obtenidas de titanatos suelen presentar la fórmula química de $\text{A}_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$ (A = ion del metal alcalino o hidrógeno, $n = 3\text{--}6$) y diversas morfologías como nanopartículas, nanohojas, nanotubos, nanofibras, entre otras; dependiendo de las condiciones de síntesis [32–34]. Por lo tanto, el THA constituye un método sencillo y versátil para preparar nanotitanatos con características determinadas.

Dentro de esta línea de investigación, ha surgido una alternativa bastante atractiva desde el punto de vista económico, ya que propone utilizar arenas minerales sin refinar compuestas de rutilo o ilmenita (FeTiO_3), como fuentes de TiO_2 . Esta tendencia ha captado gran interés, incluido el de la autora de la presente tesis, ya que varios trabajos han demostrado satisfactoriamente que es posible sintetizar nanotitanatos a partir de estos precursores de bajo costo [35–38]. Vale indicar que, algunas investigaciones que utilizaron arena mineral ilmenítica como material de partida, también han confirmado que es posible sintetizar ferrititanatos, estructuras a base de titanatos dopados con hierro (Fe) [39,40]. La presencia de Fe en estos productos proviene de la composición química natural del precursor que contiene este elemento. Se han sintetizado, por ejemplo, nanohojas de ferrititanato con estructura análoga a la lepidocrocita, junto con una pequeña cantidad de nanopartículas de hematita, a partir de un THA a 130 °C por 70 h con NaOH 10 M [39,41,42]. Asimismo, otro trabajo obtuvo cristales submicrónicos y micrométricos de ferrititanato con estructura tipo CaFe_2O_4 , junto con magnetita, mediante un THA a 190 °C por 70 h con NaOH 10 M [43].

En realidad, el estudio de nanoestructuras de titanato ricas en Fe también ha ganado terreno dentro de la comunidad científica [44–48]. De hecho, convencionalmente primero se sintetizan los nanotitanatos y luego estos son sometidos a diferentes procesos para doparlos con Fe. Se realiza esta modificación porque la presencia de este elemento provoca una mejora en las propiedades ópticas y fotocatalíticas de los nanotitanatos [49–51]. La incorporación del Fe en la estructura del titanato reduce aún más la banda prohibida, lo que induce un desplazamiento del espectro de absorción hacia longitudes de onda mayores, mejorando la eficiencia de absorción de la luz, abarcando no solo la región ultravioleta, sino también el rango visible, que no es absorbido por los titanatos libres de Fe [42,52]. De esta manera los ferrititanatos se han convertido en excelentes candidatos para aplicaciones en remediación de aguas, como intercambiadores iónicos o catalizadores [53,54].

Frente a este panorama, el presente trabajo propone el aprovechamiento de arenas minerales ecuatorianas para sintetizar nanoestructuras a base de óxidos de hierro y titanio mediante el THA. Cabe destacar que esta vía no había sido explorada de manera exhaustiva previamente, ni tampoco se habían planteado a las AF como precursor para generar productos de mayor valor añadido, tales como los ferrititanatos nanoestructurados. Así, en este manuscrito se encuentran detalladas todas las etapas que

se llevaron a cabo para alcanzar este objetivo, los principales resultados obtenidos y su discusión.

1.1 Arenas minerales ferrotitaníferas

Las AF han sido ampliamente estudiadas durante décadas [55–58]. Sus principales componentes corresponden a óxidos de hierro y óxidos de titanio. Comúnmente se las conoce como arenas negras debido a que la presencia de Fe les atribuye un característico color oscuro [59–61].

Los depósitos de AF se encuentran en costas fósiles no consolidadas, a escasos o hasta cientos de kilómetros tierra adentro desde el litoral actual [62]. Los yacimientos de AF se dividen en dos categorías según el modo de deposición: aluviales o eólicos. A su vez, los depósitos aluviales se dividen en placeres marinos de playa y acumulaciones lacustres [63]. La distribución de las AF está relacionada en parte con la configuración de la línea costera [64], y su acumulación se debe a la lixiviación de minerales ligeros de feldespato y al desgaste de rocas que contienen componentes pesados como las graníticas o gnéisicas. Por lo tanto, el tamaño, densidad, composición química y mineralógica de las AF difiere dependiendo de su origen, factores geológicos y ubicación [65–67]. Sin embargo, varias publicaciones indican que su componente mayoritario, generalmente corresponde a la ilmenita [62,68–72]. En estos casos se las denomina, arenas ilmeníticas. Adicionalmente, algunos trabajos han reportado la presencia de hematita, rutilo, zircón, magnetita, granate, leucoxeno, monacita, entre otros [59,73–75]. En las secciones 1.1.1 y 1.1.2 se describen con más detalle las principales características de la ilmenita y hematita, respectivamente; así como las de las soluciones sólidas que se pueden presentar entre estos óxidos (sección 1.1.3).

En cuanto a su ubicación específica, depósitos de AF han sido reportados en diversas partes alrededor del mundo. Se han registrado reservas de estos recursos en playas de varios países como Australia [76,77], India [78], Egipto [75,79], Estados Unidos [64], México [80], Brasil [41,81], Argentina [82], Ecuador [83], entre otros. En referencia con este último (Ecuador), uno de los yacimientos de AF se encuentra al norte del país en Muisne-Esmeraldas, concretamente en la playa “El Ostional” (ver Figura 1.1). En este lugar se realizó la recolección de muestras de AF para el desarrollo del presente trabajo.



Figura 1.1 Fotografía de la playa “El Ostional”. Fuente propia.

La composición de las AF ha llamado la atención a nivel mundial, ya que contiene minerales pesados que son muy valiosos, estratégicos y económicos. Las AF han sido utilizadas principalmente por industrias metalúrgicas y de ingeniería [84–87].

Por ejemplo, a gran escala, las han usado como materia prima para la obtención de escorias de sus componentes (Fe o Ti); y para la extracción de TiO_2 puro [62,88–91], siendo esta última la más común.

Para la producción de TiO_2 , convencionalmente las AF que contienen ilmenita o rutilo, son sometidas (i) a procesos con cloro gaseoso; (ii) a tratamientos de digestión con ácidos fuertes como sulfúrico, clorhídrico o fosfórico seguida de extracción con disolventes; o (iii) a tratamientos de lixiviación alcalina seguida de hidrólisis-calcinación [92–94]. En la literatura, se han reportado varias alternativas para lograr este fin, algunos de estos procesos se muestran en la Figura 1.2. Vale indicar que el TiO_2 es empleado como pigmento para la fabricación de pinturas, papeles, tintas de imprenta, caucho, revestimientos para pisos, cerámica, productos farmacéuticos y otras áreas de la industria química [94–97].

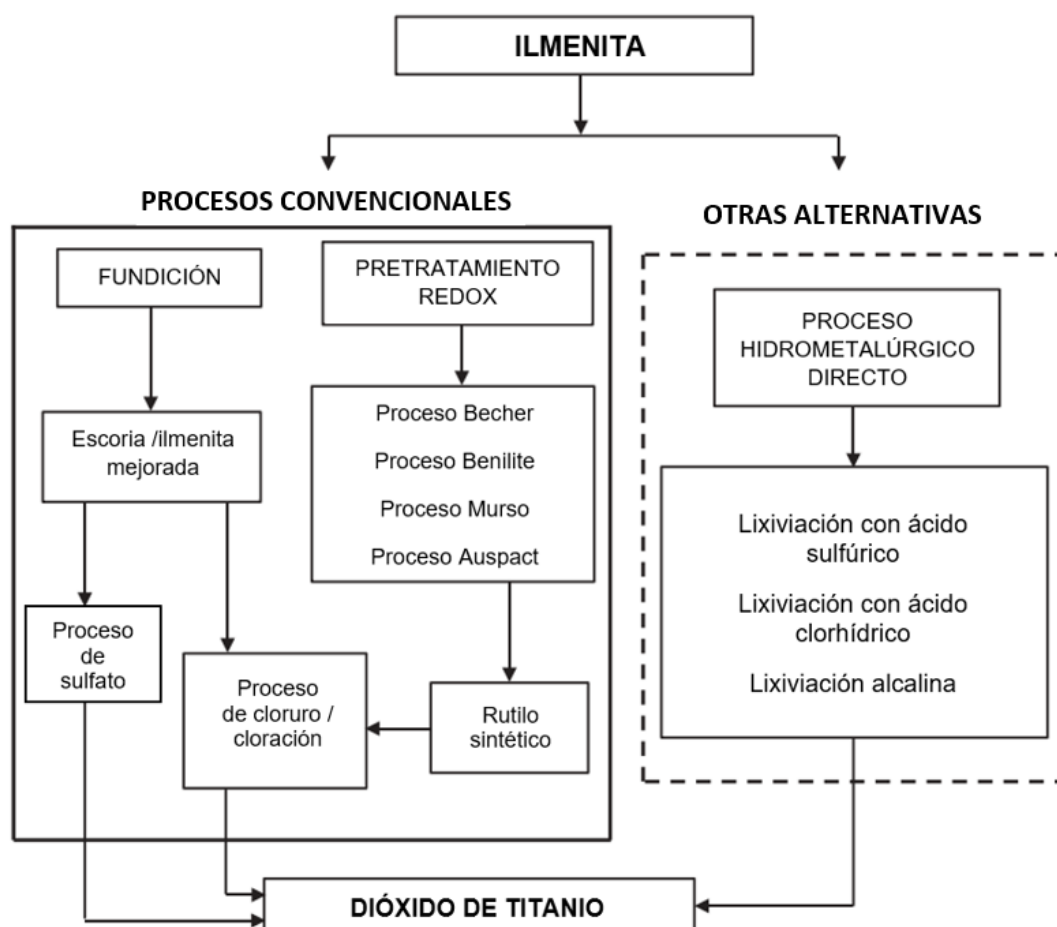


Figura 1.2 Resumen de los procesos convencionales y alternativos para convertir la ilmenita en TiO_2 . Adaptado de [94].

Por otro lado, a nivel laboratorio, se ha propuesto la aplicación de AF para preparar productos de mayor valor agregado. Por ejemplo, para sintetizar nanoestructuras a base de óxidos de Fe y Ti [98–102]. Dentro de esta línea de investigación, han sido reportados diversos tipos de síntesis que involucran procedimientos ácidos o alcalinos. Los primeros, suelen ser más complejos, ya que requieren de procesos adicionales de lixiviación con ácidos concentrados y/o etapas de calcinación a temperaturas superiores a los 600 °C [69–72]. Por esta razón, para el desarrollo de esta tesis se seleccionó el tratamiento hidrotérmico alcalino (THA) que es un método bastante sencillo y de un solo paso. Este método se aborda a profundidad más adelante en la sección 1.3.

De esta manera, el presente trabajo propone utilizar como un nuevo precursor, AF de origen ecuatoriano, para sintetizar nanoestructuras a base de óxidos de Fe y Ti. En Ecuador, a escala industrial las AF solamente han sido utilizadas como correctores en la

fabricación de cemento [103]; y, a escala de laboratorio se conoce que se han publicado escasos trabajos sobre su aprovechamiento, por ejemplo, para extraer TiO_2 [83,104], sintetizar materiales a base de Fe/Ti [105,106], y como refuerzos de materiales compuestos poliméricos [107]. Cabe destacar que estas últimas investigaciones surgieron luego de la primera publicación que se realizó a partir de la presente tesis, misma que está relacionada con la caracterización de las AF ecuatorianas.

Finalmente, es muy importante indicar que las AF ecuatorianas corresponden a un recurso de bajo costo, ya que tienen un precio local de ~ 24 dólares americanos la tonelada (reporte del 2016) [103]; es decir, aproximadamente 2 centavos de euro el kilogramo. El factor económico es una de las razones fundamentales que motivó el estudio exhaustivo de las AF del Ecuador.

1.1.1 Ilmenita

La ilmenita constituye un material de interés por su alto contenido en Ti [108]. De hecho, para refinar minerales que contienen ilmenita, se utilizan tecnologías como separaciones gravimétricas, magnéticas, electrostática y/o procesos de flotación [109,110].

Como se indicó anteriormente, las características físicas y químicas de este tipo de minerales, como las arenas ilmeníticas, dependen de la fuente de extracción [111]. Por lo tanto, pueden no ser precisamente las mismas y deben ser consideradas como pertenecientes únicamente a ese material en específico. Se debe comprender también que estas características influyen directamente en sus diferentes propiedades [112,113].

La ilmenita, cuya fórmula química estándar es FeTiO_3 o $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$ (36,8% p/p Fe, 31,6% p/p Ti, 31,6% p/p O), corresponde a un óxido metálico semiconductor cuyo valor de la banda prohibida es $\sim 2,5$ eV [114]. En referencia a sus características estructurales, al ser un material del tipo ABO_3 , su estructura cristalina se basa en la del corundo [111,115,116]. Es decir, consiste en una red aniónica hexagonal empaquetada con cationes que ocupan dos tercios de los intersticios octaédricos disponibles, de modo que los octaedros AO_6 comparten bordes en una disposición de panal en planos (001), así como las caras octaédricas entre planos adyacentes (grupo espacial R-3) [114,117,118]. En la Figura 1.3 se muestra la estructura cristalina de la ilmenita.

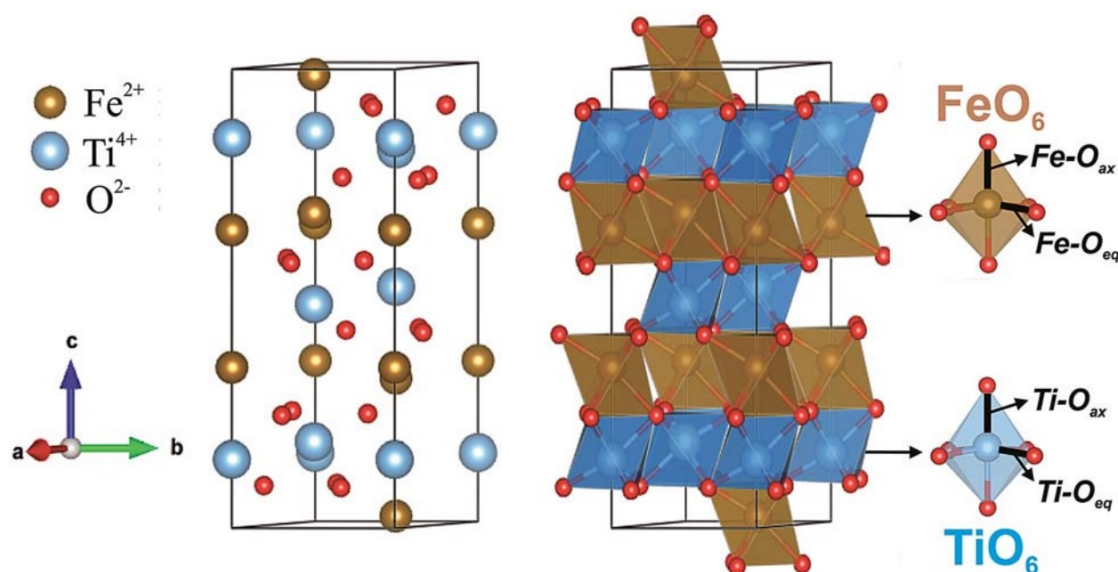


Figura 1.3 Estructura cristalina de la ilmenita. Reproducido con permiso de [119].

A nivel mundial, más del 90 % de los recursos totales de Ti existen en forma de ilmenita. En estados de alta pureza, la ilmenita contiene hasta ~53% p/p de TiO_2 , razón por la cual se la utiliza como precursor de materiales a base de Ti [109,120–122]. Una interesante aplicación constituye su aprovechamiento para la síntesis de nanoestructuras de titanatos y/o ferrititanatos [39,42], tópico en el cual se enfoca la presente investigación y que se abordará a profundidad más adelante en la sección 1.3.2.

Es importante indicar que la ilmenita ha llamado la atención, no solo por la posibilidad de extraer sus componentes, sino también por sus características propias [123,124]. La ilmenita posee atractivas propiedades antiferromagnéticas y semiconductoras, mismas que han promovido su aplicación en diversos campos tales como la espintrónica, optoelectrónica, circuitos integrados de alta temperatura, catalizadores químicos y fotocatalizadores [125,126]. De esta manera, a pesar de que su preparación tiende a ser compleja por la inestabilidad del Fe^{2+} , varios autores han sugerido la síntesis de ilmenita en diferentes tamaños y morfologías. Para ello, se han utilizado varias rutas, como métodos sol-gel, reacciones en estado sólido, molienda de bolas, técnicas de reducción química, co-precipitación, entre otras [127–129].

1.1.2 Hematita

En condiciones ambientales, la hematita es la forma termodinámicamente más estable de los óxidos de hierro [130–132]. Corresponde a un mineral abundante de color rojizo que es ferromagnético (a temperatura ambiente) y semiconductor de tipo n (1,9 a 2,2 eV) [133–135]. Posee singulares propiedades tales como buena absorción de la luz, estabilidad química en ambientes acuosos, alta resistencia a la corrosión y no es tóxica [133,136].

La hematita, cuya fórmula química es $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, posee una estructura cristalina casi idéntica a la de la ilmenita (basada en la del corundo con grupo espacial R-3c), con la excepción de que todos los átomos de titanio se reemplazan por los de hierro [137,138]. Los átomos de oxígeno forman un arreglo compacto hexagonal distorsionado y los cationes Fe^{+3} ocupan dos tercios de los sitios octaédricos, lo cual forma capas simétricamente equivalentes y paralelas a (001) [139]. Su estructura se muestra en la Figura 1.4.

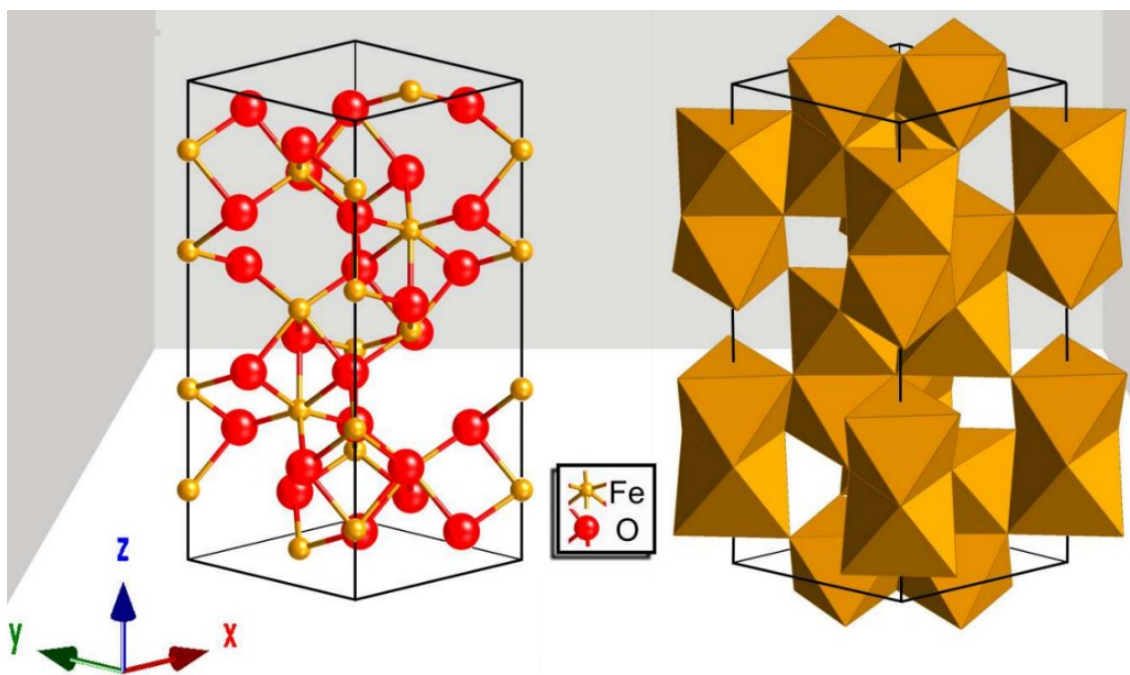


Figura 1.4 Estructura cristalina de la hematita. Adaptado de [140].

Al igual que la ilmenita, la hematita también puede ser obtenida artificialmente por varios métodos tales como sol-gel, electrodeposición, anodización, sonoquímica, descomposición térmica de precursores inorgánicos, tratamientos solvotermales e

hidrotermales, entre otros [136,141–143]. Varios autores se han centrado en la síntesis de hematita nanoestructurada, obteniendo morfologías muy interesantes parecidas a una flor, microcubos, arreglos de nanovarillas (nanorod arrays, en inglés), nanocables, nanotubos y nanohojuelas [144].

Dentro de sus aplicaciones, la hematita es utilizada como un recurso para la producción de acero y hierro [134,145,146]. Además, es empleada como pigmento en la industria de las pinturas y cosméticos [147–149]. Aplicaciones de mayor complejidad abarcan la separación fotoelectroquímica del agua, sensores de gas y de humedad, catalizadores, procesos fotocatalíticos, baterías de litio y remoción de metales pesados [133,134,157,142,150–156].

1.1.3 Solución sólida ilmenita-hematita

Las soluciones sólidas se refieren a sólidos o redes cristalinas, que están constituidas por una mezcla coexistente de dos sólidos con igual estructura cristalina [158–160]. Generalmente, estas pueden ser obtenidas al combinar sus componentes en estado líquido (fundidos), o mediante rutas de deposición de vapor [161]. Las soluciones sólidas también se encuentran de manera natural, como minerales que se crearon por procesos a alta presión y temperatura. Para que se pueda formar una solución sólida es necesario que los componentes tengan similares radios atómicos (como máximo 15 % de diferencia), electronegatividades y valencias [158,162,163].

En referencia al grado de solubilidad de los componentes de una solución sólida, esta puede ser parcial o completa (abarca todo el rango de concentraciones relativas), y dependerá de las características fisicoquímicas y de la estructura cristalina de los sólidos constituyentes [164,165].

Las soluciones sólidas ilmenita-hematita (SSIH), también conocidas como titanohematita o hemoilmenita [166,167], se forman a través de una sustitución $2\text{Fe}^{3+}=\text{Fe}^{2+}+\text{Ti}^{4+}$, y presentan una transición ordenada-desordenada de R-3c a R-3 [139,161]. La familia de las SSIH se denota con la fórmula química general $(x)\text{FeTiO}_3 \cdot (1-x)\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, donde “x” indica la fracción molar de la ilmenita dentro de la SSIH. También se puede usar su fórmula simplificada que corresponde a $\text{Fe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ [139,168,169]. En cuanto a su composición molar, cuando “x” es mayor a 0,5 se considera que la SSIH es rica en ilmenita, mientras que valores menores indican que se trata de una

SSIH rica en hematita. Vale indicar que la composición está relacionada con la historia térmica del material [170,171]. Asimismo, ésta determina las propiedades magnéticas de las SSIH, ya que son función del ordenamiento catiónico de la microestructura [172–174]. Las propiedades eléctricas también dependen de la composición [175,176]. De hecho, si el valor de “x” es menor a 0,73 se espera que la SSIH sea un material conductor tipo n, mientras que a mayores concentraciones molares será tipo p [177,178]. Las singulares propiedades de las SSIH han promovido que varios autores las propongan como materiales candidatos para aplicaciones electrónicas, ópticas, espintrónica, como sensores magnéticos, entre otras [179–181].

Al igual que la ilmenita y la hematita, las SSIH pueden encontrarse naturalmente en ciertos minerales, pero también pueden ser obtenidas de manera sintética. Para esto se ha propuesto la molienda de ilmenita a alta energía, técnicas de deposición de plasma, spin-coating, y deposición láser pulsado [181–184].

1.2 Nanoestructuras a base de óxidos de hierro y titanio

1.2.1 Titanatos

Uno de los compuestos, generalmente sintetizado a base de TiO_2 , que ha ganado gran interés por la comunidad científica en las últimas décadas, corresponde a los titanatos de metales alcalinos [185–187]. De acuerdo a la simetría cristalina de los titanatos más estudiados, estos se pueden subdividir en dos categorías: monoclinicos y ortorrómbicos [17,188,189]. La fórmula química general de los titanatos monoclinicos, corresponde a $\text{A}_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$ ($n = 3-6$), donde A es el catión metálico alcalino [190,191]; mientras que la de los titanatos ortorrómbicos, también conocidos como tipo lepidocrocita, es $\text{A}_x\text{Ti}_{2-x/4}\text{V}_{x/4}\text{O}_4$ (V representa una vacancia) [27,192,193]. Vale indicar que, la distinción entre estos dos tipos de titanatos suele ser compleja, ya que existe gran similitud estructural (picos característicos cercanos en DRX) y tienen baja cristalinidad (picos anchos) [194,195].

De manera general, los titanatos están constituidos por las mismas unidades básicas (octaedros de TiO_6) que los óxidos de titanio [196]. Estos octaedros se unen de distintas maneras por los vértices y aristas, formando diferentes titanatos lamelares [197]. Los

espacios interlamelares son ocupados por el catión metálico alcalino, lo que promueve un equilibrio de cargas [198]. En los titanatos monoclinicos ($A_2Ti_nO_{2n+1}$), la estequiometría está relacionada al número de octaedros de TiO_6 “n”. De esta manera si n es igual a tres se denominarán trititanatos, si n es igual a cuatro, tetratitanatos, y así sucesivamente [16,17]. En la Figura 1.5, se muestran esquemas de las estructuras cristalinas de los titanatos.

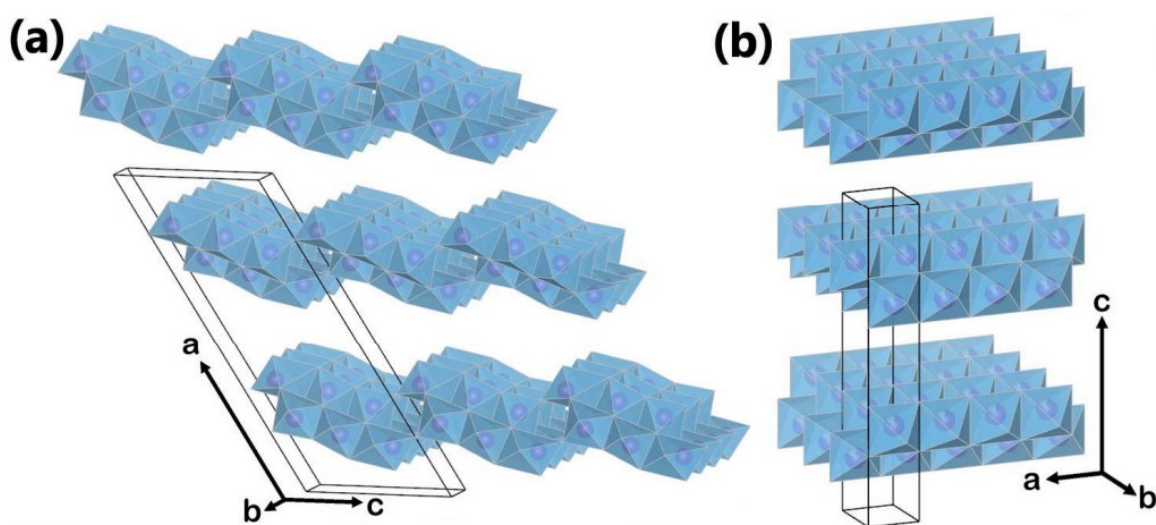


Figura 1.5 Estructuras cristalinas de titanatos: a) monoclinico (trititanato); y b) ortorrómbico. Adaptada de [17].

La estructura en capas de los titanatos les atribuye singulares características como capacidad de intercambio iónico (fórmula química protónica: $H_2Ti_nO_{2n+1}$) o de intercalación (fórmula química intercalada: $H_2Ti_nO_{2n+1} \cdot xH_2O$), lo cual podría mejorar la separación de carga efectiva y área interfacial [199,200]. Asimismo, otras singulares características que presentan los titanatos incluyen, rápida difusión de iones y propiedades semiconductoras [17,29].

Por sus novedosas características, varios investigadores han sugerido sintetizar titanatos de metales alcalinos, también en tamaños nanométricos [201–203]. Esto con el objetivo de combinar sus singulares propiedades con los beneficios de contar con una mayor área superficial y porosidad. Las nanoestructuras de titanatos han sido ampliamente utilizadas en áreas como fotocatalisis, soporte para catálisis, electrocatálisis, intercambio iónico, almacenamiento de hidrógeno, baterías de litio, celdas fotovoltaicas, entre otras [16,204–206].

Para la preparación de nanotitanatos de metales alcalinos, se han utilizados diversas rutas de síntesis, tales como reacción en estado sólido, sol-gel, oxidación a alta temperatura, métodos de exfoliación, tipo plantilla, THA, entre otras [17,207–209]. Esta última, será abordada en la sección 1.3.

1.2.2 Ferrititanatos

Para ampliar las aplicaciones de los titanatos se ha propuesto modificar sus propiedades mediante (i) funcionalización por adhesión de nanopartículas [210]; (ii) fabricación de compuestos [211]; o, (iii) dopaje con distintos elementos como carbono (C) [212], nitrógeno (N) [213], azufre (S) [214], vanadio (V) [215], litio (Li) [216], Fe [217], entre otros.

En referencia al dopaje de nanotitanatos de metales alcalinos, con iones metálicos de transición, este procedimiento puede ser realizado de dos maneras, dopando las nanoestructuras, o a su vez dopando el material precursor de los nanotitanatos [50,218,219]. En ambos casos el ion de dopaje se intercala en las capas intersticiales por un intercambio iónico con el ion alcalino o hidronio. Sin embargo, el ion metálico de transición también puede formar partículas de óxidos metálicos en la superficie y dentro de los intersticios [220].

Dentro de este tópico el dopaje con Fe, que da lugar a los “ferrititanatos”, ha sido atractivo para varios investigadores. Su incorporación en la estructura del titanato modifica las propiedades ópticas y magnéticas [52,221–224]. Por ejemplo, se ha demostrado que este dopaje en nanotubos de titanato ($\text{Fe}:\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) provoca un incremento de la magnetización en comparación con la del titanato solo [29]. Asimismo, se ha confirmado que la presencia del Fe en los titanatos promueve una reducción en la energía de la banda prohibida, lo cual mejora su actividad fotocatalítica por presentar absorción no solo de la luz ultravioleta (4% del espectro solar), sino también de la luz visible [27,42].

Las principales aplicaciones de los ferrititanatos se centran en la remediación de aguas, y fabricación de materiales compuestos; como fotocatalizadores [225,226] e intercambiadores iónicos [53], y materiales de refuerzo en matrices poliméricas [39], respectivamente.

Para la obtención de ferrititanatos, usualmente, primero se preparan los titanatos y luego se los coloca en agitación con soluciones de sales de Fe por varias horas hasta lograr el intercambio iónico [218,226,227]. Otra opción, radica en mezclar anatasa en polvo de alta pureza con sales de hierro como $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ o FeCl_3 , y realizar un THA [228]. Dentro del segundo tipo de preparación, ha surgido una alternativa que propone usar AF que están compuestas naturalmente por Fe y Ti [41,42]. Tendencia en la que se enmarca esta tesis, al explorar un nuevo precursor de origen ecuatoriano, que no ha sido explorado hasta el momento para la preparación de titanatos o ferrititanatos.

1.2.3 Caracterización de nanoestructuras a base de óxidos de hierro y titanio

Para determinar las características fisicoquímicas de los nanomateriales (ver Figura 1.6) se utilizan diversas técnicas experimentales. Su selección depende del objeto de la caracterización, y de la disponibilidad de equipos y de muestra.

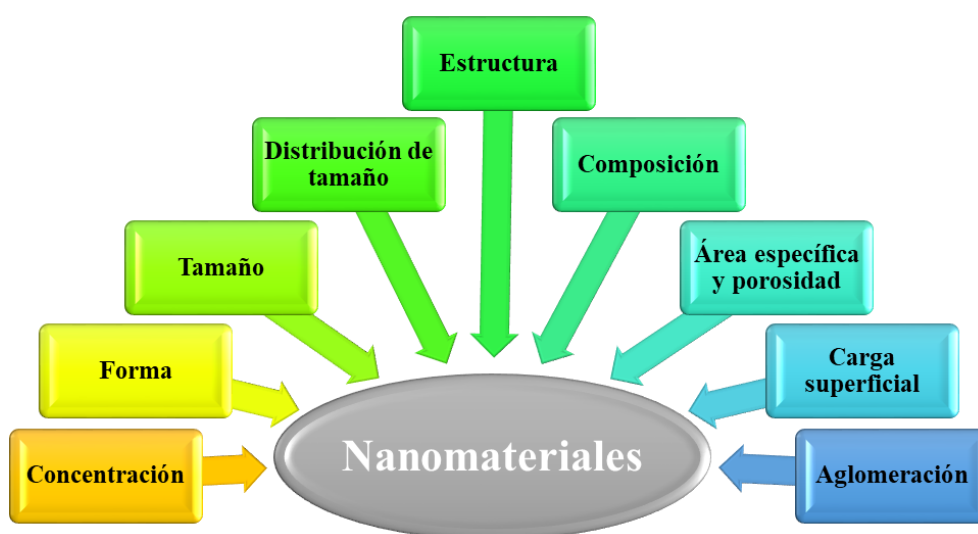


Figura 1.6 Algunas de las características fisicoquímicas de los nanomateriales. Fuente propia.

Dado que el propósito de esta tesis es evaluar la factibilidad de utilizar AF ecuatorianas para la síntesis de nanoestructuras a base de óxidos de hierro y titanio, se seleccionaron en primera instancia, técnicas tradicionales de microscopía electrónica que permiten determinar el tamaño, morfología y grado de aglomeración de los productos obtenidos [229,230].

De esta manera se escogió la microscopía electrónica de barrido (MEB) que es una técnica de imagen superficial. Un haz de electrones bombardea la superficie de la muestra, y esta interacción emite diferentes señales mediante las cuales, por ejemplo, se obtiene información topográfica y de composición, a partir de electrones secundarios y retrodispersados, respectivamente [231,232]. Asimismo, es común que la MEB esté acoplada a espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS, por sus siglas en inglés) para determinar la composición química elemental a partir de la señal de rayos X. Este análisis puede ser cualitativo por mapeo o semicuantitativo [229,233]. Para la caracterización de nanotitanatos con MEB, se puede verificar si alguna de sus dimensiones es menor a 100 nm, y determinar el tipo de nanoestructura en relación con su morfología, como nanohojas, nanotubos, nanocables, nanofibras, entre otras. Además, se puede determinar la presencia o ausencia de elementos alcalinos como Na o K, u otros elementos de interés [234–236].

Otra técnica importante corresponde a la microscopía electrónica de transmisión (MET) que permite alcanzar mayores magnificaciones que con MEB. De hecho, se alcanzan resoluciones con las que se puede observar dimensiones menores a un nanómetro [237,238]. La principal diferencia con MEB, es que en MET el haz de electrones atraviesa la muestra (ultradelgada < 100 nm), es decir la caracterización brinda información del interior de esta, más no de su superficie [239]. Con MET también se puede realizar una caracterización puntual de la estructura cristalina utilizando la difracción de electrones de área seleccionada (SAED, por sus siglas en inglés) [240]. En referencia a los titanatos, a partir de MET se puede corroborar si están conformados por estructuras lamelares, y determinar sus espesores y los de sus respectivos espacios interlaminares [241–243].

Otro parámetro relevante que comúnmente se determina en los nanomateriales corresponde al área superficial [244–246]. Para ello, en esta investigación se optó por realizar análisis de fisisorción por el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET), que se fundamenta en isothermas de adsorción de gases no reactivos como nitrógeno (N_2) [247–249]. El análisis BET determina el área superficial a partir del volumen de gas adsorbido en el nanomaterial sólido, asumiendo que este tiene acceso a toda la superficie de las partículas. Las mediciones se basan en la adsorción de moléculas de gas en capas infinitas sin interacción entre ellas. Bajo estas condiciones se aplica la teoría de Langmuir a cada capa para establecer el área superficial BET [250].

Asimismo, dentro de la caracterización de nanoestructuras a base de óxidos de hierro y titanio es fundamental determinar las fases cristalinas (tipo de titanato) presentes en la muestra [251–253]. Para ello, frecuentemente se emplea la difracción de rayos X (DRX) [254]. Con esta técnica se obtiene un difractograma o también llamado patrón DRX, que sirve como “huella dactilar” inequívoca. Si se trata de materiales cristalinos el patrón DRX presenta picos bien definidos en ángulos específicos (2θ); mientras que en muestras amorfas aparecen picos anchos con un máximo de intensidad que se extiende sobre varios grados [231]. Para la identificación de fases, generalmente se compara el difractograma obtenido con archivos de la base de datos del “International Centre for Diffraction Data” (ICDD). Cuando se trabaja con compuestos complejos, se pueden realizar indexaciones por el método de Le Bail [255], o incluso determinar composiciones relativas por el método de Rietveld [254]. Si la identificación de los compuestos dentro de la muestra es lo suficientemente precisa, inclusive se puede estimar la composición cuantitativa de las fases presentes mediante programas especiales como MDI JADE.

A pesar de que existen técnicas experimentales adicionales para caracterizar a las nanoestructuras a base de óxidos de hierro y titanio, las detalladas anteriormente brindan información adecuada, completa y suficiente para comprobar si se cumplieron los objetivos de la presente investigación. Cabe destacar, que todas las técnicas seleccionadas tienen la gran ventaja de no ser destructivas; es decir, luego de realizar los análisis las muestras quedan prácticamente intactas.

1.3 Tratamiento hidrotérmico alcalino para la obtención de titanatos

La definición del tratamiento hidrotérmico o también llamado tratamiento hidrotermal no es totalmente unánime. En el libro de Byrappa, K., y Yoshimura, M. [256], se recopilaron algunas definiciones de diversos trabajos, y con base en esta información, los autores propusieron la siguiente definición: “Cualquier reacción química homogénea o heterogénea en la presencia de un fluido (ya sea acuoso o no) sobre la temperatura ambiente y presión mayor a 1 atm en un sistema cerrado”.

De esta manera, dentro del tratamiento hidrotérmico se pueden dar la siguientes reacciones [256]:

- Síntesis de nuevas fases o estabilización de nuevos complejos.

- Crecimiento de cristal de diversos compuestos inorgánicos.
- Preparación de materiales finos y microcristales con tamaños y morfología definidos.
- Fabricación *in situ* de materiales con tamaño y forma deseados, e incluso dispersabilidad en el caso de nanomateriales.
- Lixiviación de minerales para la extracción de metales.
- Descomposición, alteración, corrosión y grabado.

Los principales parámetros que influyen en estas reacciones y que se pueden modificar en el tratamiento hidrotérmico son: temperatura, presión, tiempo de reacción, relación entre reactivos, porcentaje de llenado y agitación [256–258]. El fluido utilizado también juega un papel muy importante ya que puede actuar como medio de transferencia, adsorbato, solvente o reactivo [259,260]. Por ejemplo, para el desarrollo de este trabajo se utilizaron como fluidos soluciones alcalinas concentradas de NaOH y KOH. Por lo tanto, a este método de lo denomina tratamiento hidrotérmico alcalino (THA).

El THA ha sido ampliamente utilizado para la obtención de nanoestructuras de titanatos. Este enfoque fue propuesto por primera vez por Kasuga y colaboradores en 1998 [261], quienes sintetizaron nanotubos de titanatos (diámetro < 10 nm) a partir de TiO₂. Desde entonces se han probado distintas condiciones de síntesis para la obtención de titanatos nanoestructurados con diferentes morfologías y tamaños para aplicaciones específicas [23,34,262,263].

Generalmente, para llevar a cabo un THA se coloca el material precursor junto a una solución alcalina en el interior de un reactor o autoclave, a una temperatura y tiempo determinados. También han sido ocupados equipamientos más sencillos, como sistemas con reflujo, para lograr este fin [262]. Finalizado el proceso, se deja enfriar el equipo naturalmente y se procede a recuperar y lavar el material sintetizado [134].

Normalmente este tipo de tratamientos se llevan a cabo a temperaturas relativamente bajas. Por esta razón, varios autores han denominado al THA como una “soft-chemical technique” [263,264].

Las principales ventajas de esta ruta de síntesis radican en que es relativamente sencilla, de un solo paso, fácil de operar, presenta buena reproducibilidad, no requiere de

reactivos especiales, ni de plantillas y tiene gran potencial para aplicación industrial [263,264].

1.3.1 Obtención de titanatos a partir de óxidos de titanio e influencia de las condiciones de síntesis

Para la obtención de titanatos nanoestructurados mediante el THA se han utilizado como precursores varios polimorfos de TiO_2 , tales como rutilo, anatasa o raramente brookita; así como P-25, TiO_2 comercial, entre otros [34,242,263–265]. Generalmente, se involucran dos tipos de mecanismos: uno de disolución del material de partida y otro de reprecipitación. A continuación, se detalla en qué consiste cada uno de estos mecanismos y qué parámetros están relacionados.

En el mecanismo de disolución hay tres etapas principales: (i) transporte del disolvente a la superficie del precursor, (ii) interacción del disolvente con la superficie del precursor y (iii) transporte del soluto fuera de la superficie [266,267]. La velocidad de las etapas i) y iii) está controlada por el régimen de transporte de masa en el sistema, y se puede mejorar aumentando la agitación, hasta el punto en que el paso determinante de la velocidad es la interacción con la superficie del precursor. El transporte de masa también se puede incrementar aumentando la temperatura. Entre mayor sea la temperatura mayor será la solubilidad del precursor. Por otro lado, el factor determinante en la etapa (ii) suele ser químico, sin embargo, también puede verse afectada por la naturaleza física del precursor [76,268,269]. Las partículas pequeñas tienden a disolverse más rápidamente debido a la mayor energía superficial por unidad de volumen en comparación con las partículas grandes [270,271]. Por lo tanto, muchas veces el material precursor es sometido a un proceso de reducción de tamaño, como molienda, para generar una mayor área superficial de una fase cristalina preferentemente soluble, lo que aumenta la velocidad de disolución [76]. Asimismo, la solución disolvente (alcalina), presión, condiciones hidrodinámicas y superficie de contacto de las fases son algunos de los parámetros fisicoquímicos básicos que determinan el régimen y velocidad de disolución del precursor, el transporte de masa y la posibilidad de la formación de nuevas fases [256,267].

De manera simultánea al mecanismo de disolución, se produce un mecanismo de reprecipitación [272–275]. Es decir, a medida que el precursor se disuelve, las especies

liberadas reaccionan con los iones alcalinos disponibles en el medio y forman otro tipo de compuestos [276–278]. Consecuentemente, el tipo de precursor, así como la composición y concentración de la solución alcalina, junto con las respectivas cantidades utilizadas de cada uno, también son factores determinantes dentro del THA [279].

Otro parámetro a considerar es el post-tratamiento, que consiste en etapas de lavado, ya sea con agua destilada o con soluciones ácidas diluidas luego de culminado el THA. Este post-tratamiento promueve un intercambio iónico donde los iones alcalinos se sustituyen por H^+ . La sustitución puede ser parcial o total dependiendo de las condiciones del lavado [34,262,280].

En la Tabla 1.1 se resumen las condiciones de diferentes THA que han utilizado varios autores para la obtención de nanotitanatos a partir de precursores a base de TiO_2 . También se detallan las principales características de los productos obtenidos en cada trabajo.

Tabla 1.1 Condiciones del THA para obtener diferentes nanotitanatos a partir de TiO_2 y características de los productos.

Precursor		THA				Post-tratamiento	Titanato		Ref.
Fase(s) cristalina(s)	Tamaño	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Solución alcalina	Agitación		Fase(s) cristalina(s)	Morfología	
Anatasa	< 25 nm	160	18	NaOH 5 M	No	LA con HCl 0,1 M y luego con AD	$A_2Ti_2O_5 \cdot H_2O$ (A= Na y/o H)	Nanohojas Dimensiones NE	[280]
Anatasa	NE	160	23	NaOH 10 M	No	Lavado con AD	Trititanato $Na_2Ti_3O_7$	Nanotubos Diámetro externo: ~10 nm Largo: 20-200 nm	[29]
Anatasa	NE	160	16	NaOH 9 M	No	LA con HCl 0,1 M y luego con AD	NE	Nanotubos Diámetro: ~10 nm Largo: cientos nm	[32]
Anatasa	NE	180	24	NaOH (i) 3 M (ii) 10 M (iii) 15 M	No	Lavado con AD, etanol y luego con HCl 0,01 M	(i) y (ii) $Na_2Ti_2O_5 \cdot H_2O$	(i) Nanohojas (ii) Mezcla de nanotubos y nanocables (iii) Partículas amorfas Dimensiones NE	[30]
Anatasa y rutilo	NE	(i) 56 (ii) 140	(i) 288 (ii) 22	KOH 10 M	Si	Lavado con AD y luego con H_2SO_4 0,5 M	NE	(i) Nanotubos (ii) Nanofibras Diámetro: 5-10 nm Largo: varias micras	[262]
Anatasa y rutilo (P25)	10 a 50 nm	110	72	NaOH 10 M	No	LA con HCl 0,1 M y luego con AD	Trititanato $Na_2Ti_3O_7$	Nanotubos Diámetro externo: ~8,4 nm, Largo: 34 nm	[31]
Anatasa y rutilo (P25)	10 a 50 nm	120 a 210	NE	NaOH 10 M	No	LA con HCl 1 M y luego con AD	NE	Nanotubos Dimensiones NE	[281]
NE	NE	150	20	NaOH 10 M	Si	LA con y luego con AD	NE	Nanotubos Diámetro externo: ~9 nm Largo: 1500 nm	[204]

NE: no especificado, LA: lavado ácido y AD: agua destilada.

Con base en la información de la Tabla 1.1, se observa que hasta el momento no se han estandarizado estrictamente las condiciones del THA para la obtención de nanotitanatos. Sin embargo, se evidencia claramente que las características de los productos dependen de los parámetros utilizados en cada “receta”, y tienen una tendencia que se explica a continuación.

En referencia a la naturaleza del material precursor varios trabajos reportados en la literatura indican que, a pesar de ocupar similares condiciones en el THA, al utilizar anatasa hay una conversión total del precursor y se obtienen nanotubos; mientras que al utilizar rutilo hay una conversión incompleta y se obtienen nanovarillas/nanocintas [27,32]. De hecho, Morgan et al. [282], aseguró que cuando se utiliza rutilo para la obtención de nanotubos de titanato se requieren condiciones mucho más agresivas en comparación a cuando se trabaja con anatasa [282]. En la Figura 1.7 se muestra cómo cambia la morfología de nanopartículas de diferentes fases cristalinas (precursor), probando diferentes concentraciones de solución de NaOH y temperaturas. Vale indicar que en el área correspondiente a nanotubos también se reportó la presencia de nanohojas [263].

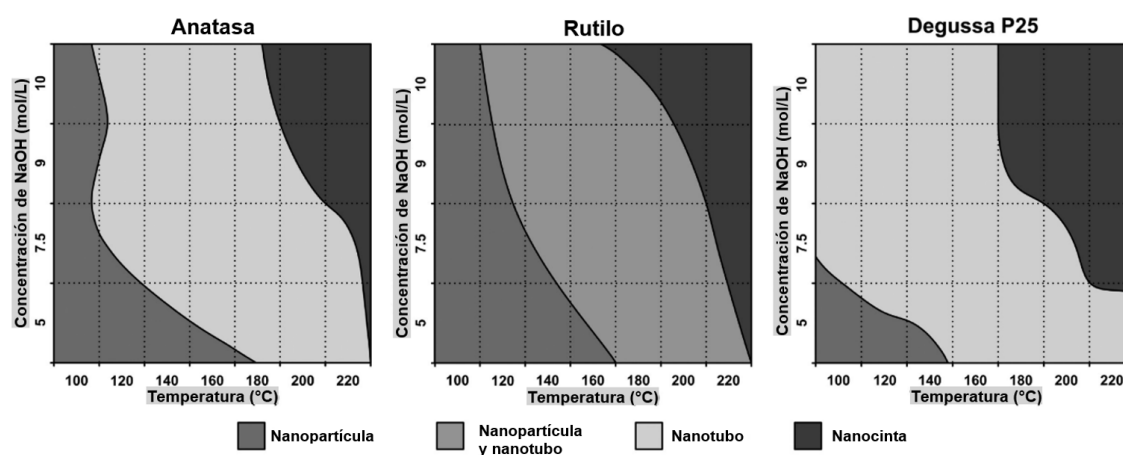


Figura 1.7 Diagrama morfológico de nanotitanatos obtenidos a partir de distintos precursores utilizando diferentes condiciones de THA. Adaptado de [263].

Con respecto al tipo y concentración de las soluciones alcalinas utilizadas, estas determinan la cantidad de Ti^{4+} disuelto en solución, lo que puede influir en la tasa de cristalización de las nanoestructuras y a su vez controlar la morfología final de los productos [262]; de acuerdo a reportes en la literatura han sido utilizadas soluciones

alcalinas con hidróxidos como: NaOH, LiOH, NH₄OH y KOH [283]. Este último se ha determinado como el más reactivo con el TiO₂ [283]. Sin embargo, la solución alcalina preferida para obtener titanatos corresponde a NaOH. Asimismo, varios autores han demostrado que cuando se trabaja con soluciones de NaOH o KOH, un aumento de la concentración o de la temperatura, no promueve la formación de titanatos con morfologías distintas. El incremento de estas condiciones solo acelera el proceso espontáneo de evolución morfológica de nanoestructuras establecidas [30]. En la Figura 1.8, se muestran rangos de temperatura estimados para la obtención de determinadas morfologías de titanatos.

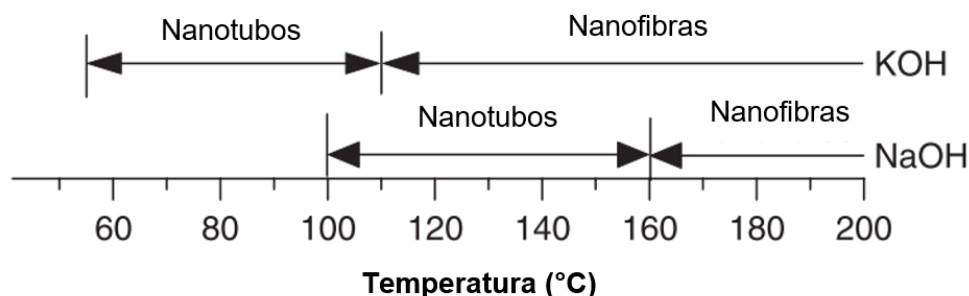


Figura 1.8 Rangos estimados de temperatura para la formación de titanatos con THA utilizando KOH y NaOH 10 M. Adaptado de [262].

El mecanismo que ha tenido mayor aceptación por la comunidad científica para explicar cómo se forman estos nanotitanatos se detalla a continuación. Primero se forman nanohojas que crecen de manera anisotrópica, siendo el crecimiento más rápido a lo largo del eje b, lo que provoca su enrollamiento formando nanotubos [26]. Esta tendencia a doblarse, también es promovida por el incremento de la tensión superficial debido a la deficiencia de hidrógeno en la superficie de las nanohojas (más sitios con deficiencia de hidrógeno, mayor energía de deformación superficial) [20,31,284]. De esta manera se da una transformación de una estructura 2D (nanohojas) a una 1D (nanotubos). La formación de nanohojas de titanatos ha sido considerada como un paso intermedio a la formación de nanotubos, y luego estos a nanocables, nanofibras, nanocintas o nanocinturones [17,280]. En referencia a estos cuatro últimos, se ha evidenciado la obtención de este tipo de morfologías cuando se aumenta la concentración de la solución alcalina o la temperatura, una vez obtenidos los nanotubos [253,264,283,285] (ver Figura 1.8). Es probable que el

Ti⁴⁺ disuelto existente en el canal interno de los nanotubos, pueda recrystalizarse dando lugar la transformación de nanotubos a nanocables/nanocintas [30].

La formación de las tres nanoestructuras consecutivas: nanohojas, nanotubos y nanocables (nanofibras o nanocinturones), también es obtenida como una evolución morfológica a lo largo del tiempo. Esto fue demostrado por Huang y colaboradores [30], quienes realizaron THA con TiO₂ a 180°C, utilizando NaOH 8 M y 12 M, y tiempos de reacción de 2-40 h (8 M) y 12-80 h (12 M), respectivamente [30].

Igualmente, es importante señalar que cuando se trabaja con precursores convencionales de TiO₂, es posible obtener nanotitanatos sin necesidad de que haya agitación en el sistema durante la síntesis. Es decir, la disolución del precursor se da en condiciones estáticas (ver Tabla 1.1).

Finalmente, vale indicar que para la obtención de titanatos mediante THA, también se han propuesto procesos asistidos con el objetivo de promover una mayor intercalación de iones alcalinos y aumentar la longitud de titanatos 1D nanoestructurados, utilizando para ello microondas y ultrasonido, respectivamente [286–288].

1.3.2 Obtención de titanatos y/o ferrititanatos a partir de arenas minerales ferrotitaníferas

Como se ha indicado en secciones anteriores, una alternativa económicamente atractiva para la preparación de titanatos o ferrititanatos nanoestructurados, corresponde al aprovechamiento de AF como precursor de bajo costo para sintetizar estos nanomateriales mediante el THA.

Para lograr este fin, las AF han sido utilizadas sin y con pretratamientos. Es decir, se las ha ocupado en su estado natural [289,290] y también las han sometido a procesos de separación y/o reducción de tamaño de partícula [291,292], previo a su uso dentro del THA.

A continuación, en la Tabla 1.2, se muestra una recopilación de trabajos reportados en la literatura relacionados con esta línea de investigación. En esta Tabla se resume, las características del precursor, las condiciones experimentales del THA y las particularidades de los productos sintetizados en cuanto a composición de fases, morfología y tamaños.

Tabla 1.2 Condiciones del THA para obtener diferentes nanoestructuras partir de AF.

Precursor AF		THA				Post-tratamiento	Titanato		Ref.
Fase(s) cristalina(s)	Relación másica Fe/Ti	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Solución alcalina	Agitación		Fase(s) cristalina(s)	Morfología	
Rutilo	0,42	120	72	NaOH 10 M	Si	Lavado con HCl y AD	Trititanato $H_2Ti_3O_7$	NC: Nanofibras de titanato dopadas con Fe Diámetro: 20–90 nm Largo: 2–7 nm	[289,290]
Rutilo y anatasa	NE	150	72	NaOH 10 M	Si	Lavado con HCl y AD	Trititanato	Nanofibras sólidas Diámetro: 20–50 nm Largo: cientos de nm	[37]
Rutilo y anatasa	0,01	150	120	NaOH 10 M	Si	Lavado con HCl y AD	Trititanato con defecto tipo hexatitanato	NC: Nanofibras de titanato Diámetro: 20–50 nm Largo: 10–500 μm	[36,290,293]
Rutilo, anatasa y zircón	0,02	140	70	NaOH 10 M	Si	Lavado con AD	Trititanato (60 min); pentatitanato y trititanato (0, 30, 90 min)	NC: Nanotubos (60 min molienda AF) Diámetro: < 10 nm Largo: varios cientos de nm NC: Nanofibras (0, 30, 90 min molienda AF) Diámetro: 20–50 nm Largo: varios cientos de nm	[292]
Pseudorutilo, ilmenita, hematita, rutilo y cuarzo	0,90	110, 130, 150, 170 y 190	70	NaOH 10 M	Si	Lavado con AD	Titanato tipo lepidocrocita y hematita	NC: Nanohojas de titanato dopadas con Fe (110, 130 y 150 °C) NC: Nanocintas de titanato (sin Fe) + Nanohojas de titanato dopadas con Fe y nanopartículas de hematita (170 y 190 °C)	[42]
Ilmenita	1,20	120	2	NaOH 2 M	Si	Lavado	Ilmenita	Microflores (150 h molienda AF) Diámetro: 1–2 μm Espesor de pétalo: 5–20 nm Ancho de pétalo: 100–200 nm	[291]
Ilmenita, rutilo, pseudorutilo y cuarzo	0,81	130	70	NaOH 10 M	Si	Lavado con AD	Titanato tipo lepidocrocita y pequeñas cantidades de hematita	NC: Nanoláminas de titanato en forma de hoja Espesor: < 30 nm Largo: < 1 μm , y nanopartículas de hematita	[41]
Ilmenita	1,31	150	12	KOH 10 M	Si	Lavado con AD	Titanato de potasio K_2TiO_3	NE	[294]
Ilmenita y rutilo	NE	190	70	NaOH 10 M	Si	Lavado con AD	Tipo de estructura grupo $CaFe_2O_4$ y magnetita	Cristales de submicras a micras con facetas bien definidas	[43]
NE	NE	130	70	NaOH 10 M	Si	Lavado con AD y HCL	Titanato tipo lepidocrocita	NC: Nanohojas de titanato dopadas con Fe, compuestas por ~10 capas apiladas. Espesor de cada capa < 1 nm	[39]

AD: agua destilada, NC: nanoestructuras en capas o también conocidas como lamelares, y NE: no especificado.

Al comparar las condiciones de los THA que ocuparon precursores de TiO_2 (ver Tabla 1.1) con los que utilizaron AF (ver Tabla 1.2), se observa que han sido exploradas temperaturas máximas similares, abarcando rangos de 56-210 °C [262,281], y 110-190 °C [42], respectivamente. Asimismo, en relación a las soluciones alcalinas utilizadas para ambos casos existen escasos trabajos con KOH, ya que la mayoría de investigaciones ha ocupado NaOH a una concentración convencional de 10 M [29–31,37,41,42]. Sin embargo, es claro que existen dos diferencias significativas entre los THA que han utilizado TiO_2 y AF. En los trabajos donde el precursor corresponde a TiO_2 se han reportado tiempos de reacción que no suelen sobrepasar las 24 h [32,204,280]; no obstante, cuando se trata de AF es muy común que los periodos de reacción bordeen los tres días o incluso sean superiores [36,289,290,293]. Además, cuando el precursor corresponde a AF, siempre se utiliza agitación en el THA. Estas observaciones sugieren que, para obtener nanoestructuras a partir de AF es necesario utilizar condiciones más agresivas; probablemente, porque las AF presentan mayor resistencia a disolverse en soluciones alcalinas.

En referencia a las nanoestructuras sintetizadas a partir de AF, a diferencia de las obtenidas de TiO_2 , hasta el momento sus mecanismos de formación no han sido estrictamente definidos. De hecho, este tópico aún genera controversia entre la comunidad científica. Sin embargo, se han identificado ciertas particularidades. A partir de AF, es inusual la obtención de nanotubos [292], la mayoría de trabajos han reportado como productos nanohojas y nanofibras [36,41,42,289,290,293]. Este hecho podría indicar que los mecanismos de formación son diferentes a los que ocurren con precursores a base de TiO_2 .

Es importante reiterar, que la naturaleza de las AF depende de su origen, factores geológicos y ubicación [67]. Por lo tanto, su composición química y de fases es distinta y específica para cada caso; es decir, hasta el momento no se encuentra estandarizada. Por lo tanto, la presente investigación ha definido como parámetro de comparación entre AF a la relación másica de Fe y Ti (ver Tabla 1.2). Tómese en cuenta que en las AF existen minerales adicionales a los que contienen Ti, que también podrían disolverse e intervenir en las reacciones del THA, como es el caso del Fe, que puede reprecipitar como óxido, o dopar a los titanatos [41,42]. Estos factores, estarían relacionados con la complejidad de determinar los mecanismos de formación.



2. Objetivos

2. Objetivos

El objetivo general de este trabajo de investigación es evaluar la factibilidad de utilizar AF ecuatorianas para la síntesis de nanoestructuras a base de óxidos de hierro y titanio mediante el THA.

Para lograr este objetivo general se definieron los siguientes objetivos específicos:

- Recolectar AF de la playa “El Ostional” y caracterizarlas para determinar su tamaño, composición química y de fases.
- Sintetizar nanoestructuras a base de óxidos de hierro y titanio utilizando AF molidas como precursor y diferentes THA con dos tipos de soluciones alcalinas NaOH y KOH, a distintos tiempos de reacción de 24 h, 48 h, 72 h y 96 h.
- Caracterizar las nanoestructuras a base de óxidos de hierro y titanio obtenidas mediante distintas técnicas experimentales para determinar su morfología, tamaño, área superficial específica, composición química, y estructura cristalina.



3. Materiales y métodos

3. Materiales y métodos

3.1 Precursor: Arenas minerales ferrotitaníferas ecuatorianas

3.1.1 Recolección del precursor

La recolección de las AF se realizó en Esmeraldas-Ecuador (América del sur), específicamente en la playa “El Ostional”. Se realizó un muestreo sistemático simple que abarcó toda la playa de aproximadamente 20.000 m² (~500 m de largo por ~40 m de ancho). Para ello, se delineó un patrón de cuadrícula rectangular de seis celdas de 83×40 m². En la Figura 3.1 se muestra la localización geográfica del área de muestreo y los puntos de recolección.

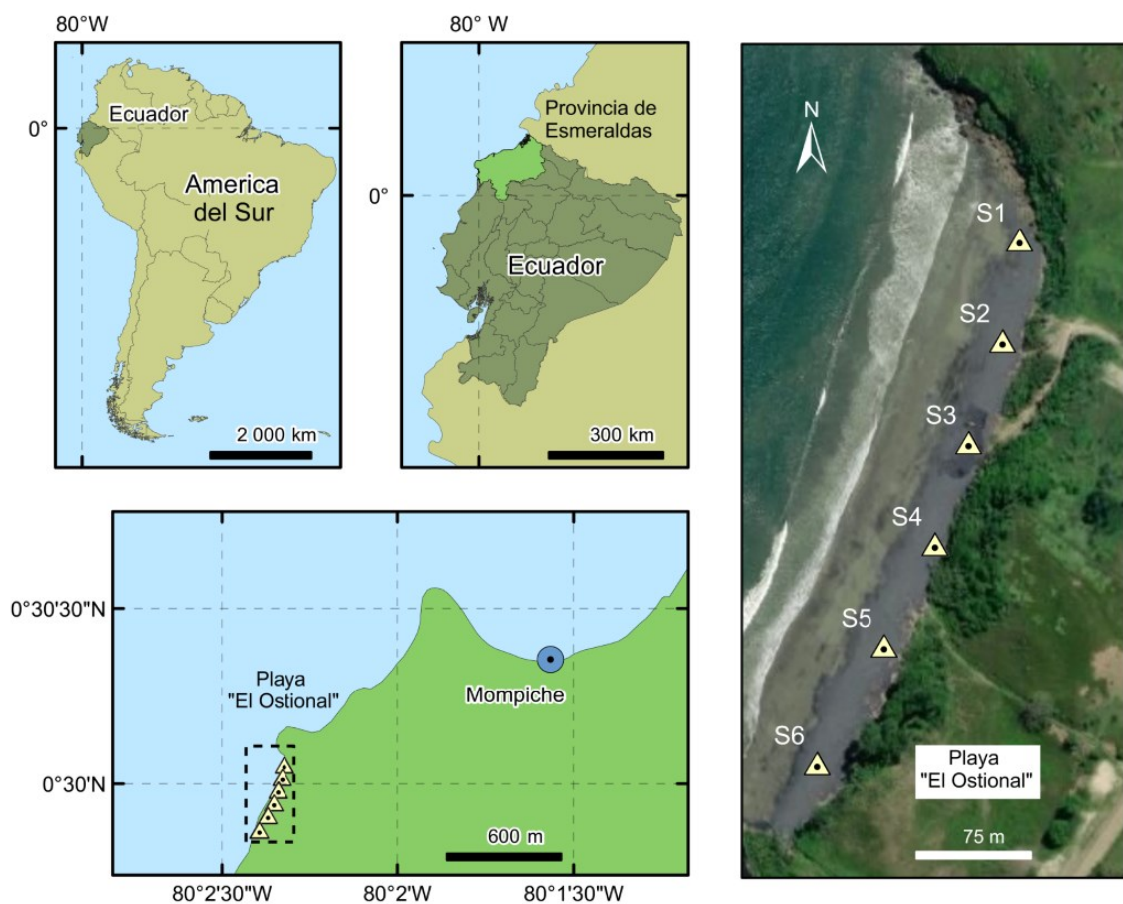


Figura 3.1 Localización geográfica del área de recolección de muestras de AF. Adaptado de [295].

Se recolectaron alrededor de 5 kg de AF de los centros de cada rectángulo, a una profundidad de ~0,5 m. Los puntos de muestreo fueron rastreados por el sistema de posicionamiento global (GPS, por sus siglas en inglés) y registrados en coordenadas Grados, Minutos y Segundos (DMS, por sus siglas en inglés). Esta información se detalla en la Tabla 3.1.

*Tabla 3.1 Coordenadas de los puntos de muestreo de AF en la Playa “El Ostional”.
Fuente propia.*

Punto de muestreo	Coordenadas
S1	0°30'3.24" N 80°2'19.32" W
S2	0°30'1.08" N 80°2'19.68" W
S3	0°29'58.92" N 80°2'20.40" W
S4	0°29'56.76" N 80°2'21.12" W
S5	0°29'54.60" N 80°2'22.20" W
S6	0°29'52.08" N 80°2'23.64" W

3.1.2 Preparación y molienda del precursor

Todas las muestras de AF, denotadas como S1 hasta S6, se lavaron con agua destilada a 50 °C y fueron filtradas sucesivas veces para disminuir el contenido de sal proveniente del mar. Luego de este proceso fueron secadas en una estufa a 80 °C durante 24 h.

Posteriormente, las AF fueron molidas en seco para reducir el tamaño de partícula y aumentar su área superficial. Para ello, se utilizó un molino planetario de bolas marca Retch modelo PM400 con las siguientes condiciones: 5,5 g de AF, relación másica bolas:arena de 20:1, velocidad de 300 rpm, tiempo de 9 min en intervalos de 3 min. Cabe indicar que la molienda se efectuó en jarras de acero inoxidable utilizando bolas del mismo material. El polvo resultante se hizo pasar por un tamiz N° 400, para comprobar que el tamaño de partícula era inferior a 38 µm.

3.1.3 Caracterización del precursor

3.1.3.1 Microscopía óptica - Precursor

Para la obtención de imágenes por MO se tomó una pequeña porción de cada muestra recolectada (S1-S6) y se la observó en un estereomicroscopio marca Olympus 4J02079 con un objetivo de 2,8X de magnificación. Se utilizó el software Stream Essentials para procesar las imágenes.

3.1.3.2 Microscopía electrónica de barrido - Precursor

Para el análisis por MEB se ocuparon los microscopios Hitachi TM3000, Tescan Vega 3 y Tescan Mira 3, con voltajes de aceleración de 20, 15 y 20 kV, respectivamente. Se realizaron análisis MEB de las AF en su estado natural y luego de la molienda.

Adicionalmente, se realizaron análisis por EDS en ciertas áreas de los granos de las AF en su estado natural para determinar su composición química elemental.

En todos los casos, las muestras fueron espolvoreadas sobre una cinta conductora de carbono y analizadas directamente sin ningún tipo de recubrimiento.

3.1.3.3 Fisisorción - Precursor

Para determinar el área superficial específica del precursor en su estado natural y molido, se realizaron mediciones por adsorción de N₂ a través del método BET. Para ello, se utilizó un analizador de fisisorción de gas marca Quantachrome Instruments modelo Novatouch LX-1.

La preparación de muestra consistió en un calentamiento de 100 °C en vacío (5 Torr) durante 24 h.

3.1.3.4 Fluorescencia de rayos X - Precursor

Para los análisis por FRX se utilizó un espectrómetro Bruker S8 Tiger WDXRF con tubo de rayos X con ánodo de rodio y voltaje de aceleración de 50 kV. Se ocupó el programa Quant Express of SpectraPlus para el procesamiento de los datos semicuantitativos.

Todas las muestras se analizaron en forma de pastillas prensadas que se prepararon con una relación másica muestra:aglutinante de 9:1.

3.1.3.5 Difracción de rayos X - Precursor

Se realizaron análisis por DRX de las AF molidas en un difractómetro Bruker D8 Endeavor, con una fuente de Cu K α , en el rango 2θ de 10 a 80 °, paso de 0,02 ° y 2 s por paso. Se utilizó el programa EVA y la base de datos PDF2 ICDD (Powder Diffraction File) para la identificación de fases [296]. Además, se realizó un refinamiento de los patrones de difracción por el método de Le Bail, empleando el software TOPAS.

También se realizó un análisis cuantitativo para determinar las fases cristalinas presentes en el precursor. Para adquirir el patrón DRX se ocupó un difractómetro Bruker D2 Advance, con una fuente de Cu K α , en el rango 2θ de 5 a 60 °, paso de 0,02 ° y 0,6 s por paso y rotación de la muestra. Para la identificación de fases cristalinas se utilizó la base de datos PDF2 ICDD, y para el ajuste y cuantificación se utilizó el software MDI JADE.

3.1.4 Tratamiento hidrotérmico alcalino

3.1.4.1 Condiciones de síntesis

Es importante indicar que se llevaron a cabo diversos THA probando diferentes condiciones de síntesis y equipos (reactores con y sin agitación). Los parámetros que se modificaron fueron: tipo de solución alcalina, relación masa de arena molida:volumen de solución alcalina, volumen de llenado, temperatura y presión. Sin embargo, en esta sección se detallan las condiciones de los THA que presentaron los resultados más significativos en relación con la conversión morfológica en nanoestructuras.

Para llevar a cabo los THA se utilizó un reactor Berghof BR-500, que en su interior disponía de un vaso de teflón de 500 mL de capacidad. Este equipo dispone de controladores de temperatura y agitación. Cada THA se efectuó con 1,75 g de AF molidas y 350 mL de solución alcalina, ya sea de NaOH o KOH con una concentración de 10 M. Es así que, se utilizó una relación masa de arena molida:volumen de solución alcalina de 1:200, y un porcentaje de llenado del reactor del 70%. La temperatura de trabajo de 180 °C, fue la mayor permitida para el equipo; a mayores temperaturas como 190 °C, el

vaso de teflón presentó deformaciones considerables que promovían un deterioro acelerado de este accesorio. Todos los THA fueron realizados con agitación constante de 350 rpm. Para evaluar el comportamiento del precursor en el tiempo bajo estas condiciones, se llevaron a cabo síntesis con distintas duraciones de 24 h, 48 h, 72 h y 96 h, con cada medio alcalino.

Terminado cada THA, se dejó enfriar el reactor hasta temperatura ambiente para poder manipularlo y sacar el vaso de teflón que contenía la dispersión. Una vez separada la fase sólida (producto del THA) de la líquida (solución alcalina) se realizaron sucesivos lavados con agua destilada hasta bajar el pH desde 14 hasta 9-7. Los productos fueron recuperados mediante filtración y luego se secaron. Como último paso, todos los productos obtenidos, que estaban en forma de polvo, fueron molidos manualmente en un mortero de ágata.

A continuación, se describe la nomenclatura utilizada para denotar a los productos sintetizados:

Para los productos obtenidos luego del THA con NaOH, muestras:

- ***NaOH24h.***
- ***NaOH48h.***
- ***NaOH72h.***
- ***NaOH96h.***

Para los productos obtenidos luego del THA con KOH, muestras:

- ***KOH24h.***
- ***KOH48h.***
- ***KOH72h.***
- ***KOH96h.***

3.1.4.2 Experimentos con pretratamiento del precursor

Con la intención de aumentar la transformación del precursor (AF molidas) en nanoestructuras, se planteó realizar el siguiente pretratamiento.

Se llevó a cabo un THA previo con 3,5 g de AF, 350 mL de NaOH 10 M a 180 °C por 28 h con agitación constante de 350 rpm. Luego, la dispersión que se obtuvo del

reactor se dejó reposar por 28 días a temperatura ambiente, sin agitación y tapada con una película plástica para evitar la evaporación de la solución alcalina. Posteriormente, la dispersión fue agitada por 5 días adicionales a temperatura ambiente. Finalmente, se recuperó el material sólido para llevar a cabo un THA por 72 h con las mismas condiciones descritas en la sección 3.1.4.1.

Este pretratamiento se realizó con NaOH y KOH. A los productos obtenidos se los denominó de la siguiente manera:

- ***P-NaOH72h.***
- ***P-KOH72h.***

3.1.5 Caracterización de los productos del tratamiento hidrotérmico alcalino

3.1.5.1 Microscopía electrónica de barrido - Productos

Se utilizaron MEB y EDS para evaluar el tamaño-morfología y la composición elemental semicuantitativa, respectivamente. Para ello, se utilizó un microscopio Tescan Mira 3 equipado con un cañón de emisión de campo Schottky a un voltaje de aceleración de 20 kV. El análisis EDS se realizó utilizando un detector marca Bruker modelo X-Flash 6|30 con una resolución de 123 eV en la línea $K\alpha$ del manganeso.

Las muestras fueron esparcidas sobre una cinta de carbono y analizadas directamente sin ningún tipo de tratamiento.

3.1.5.2 Microscopía electrónica de transmisión - Productos

Para el análisis por MET se ocupó un microscopio FEI Tecnai G2 Spirit Twin con una aceleración de 80 kV.

La preparación de las muestras consistió en tomar una pequeña cantidad de cada una y dispersarlas en etanol con ultrasonido. Luego dicha dispersión se dejó caer sobre una película de carbono perforada sostenida por una rejilla de cobre.

3.1.5.3 *Difracción de rayos X - Productos*

Para los análisis de DRX se ocupó un difractómetro Bruker D2 Advance con las mismas condiciones descritas para este equipo en la sección 3.1.3.5. La identificación de fases se realizó a partir de la base de datos PDF2 ICDD.

3.1.5.4 *Fisisorción - Productos*

Para determinar las áreas superficiales específicas de los productos se utilizaron las mismas condiciones descritas en la sección 3.1.3.3., que fueron ocupadas para analizar al precursor.



4. Resultados y discusión

4. Resultados y discusión

4.1 Caracterizaciones del precursor

4.1.1 Tamaño y morfología - Precursor

A continuación, se presentan las imágenes obtenidas por MO de una pequeña porción de muestra de cada uno de los seis puntos de recolección (S1-S6) de las AF según se detalló en la sección 3.1.1.

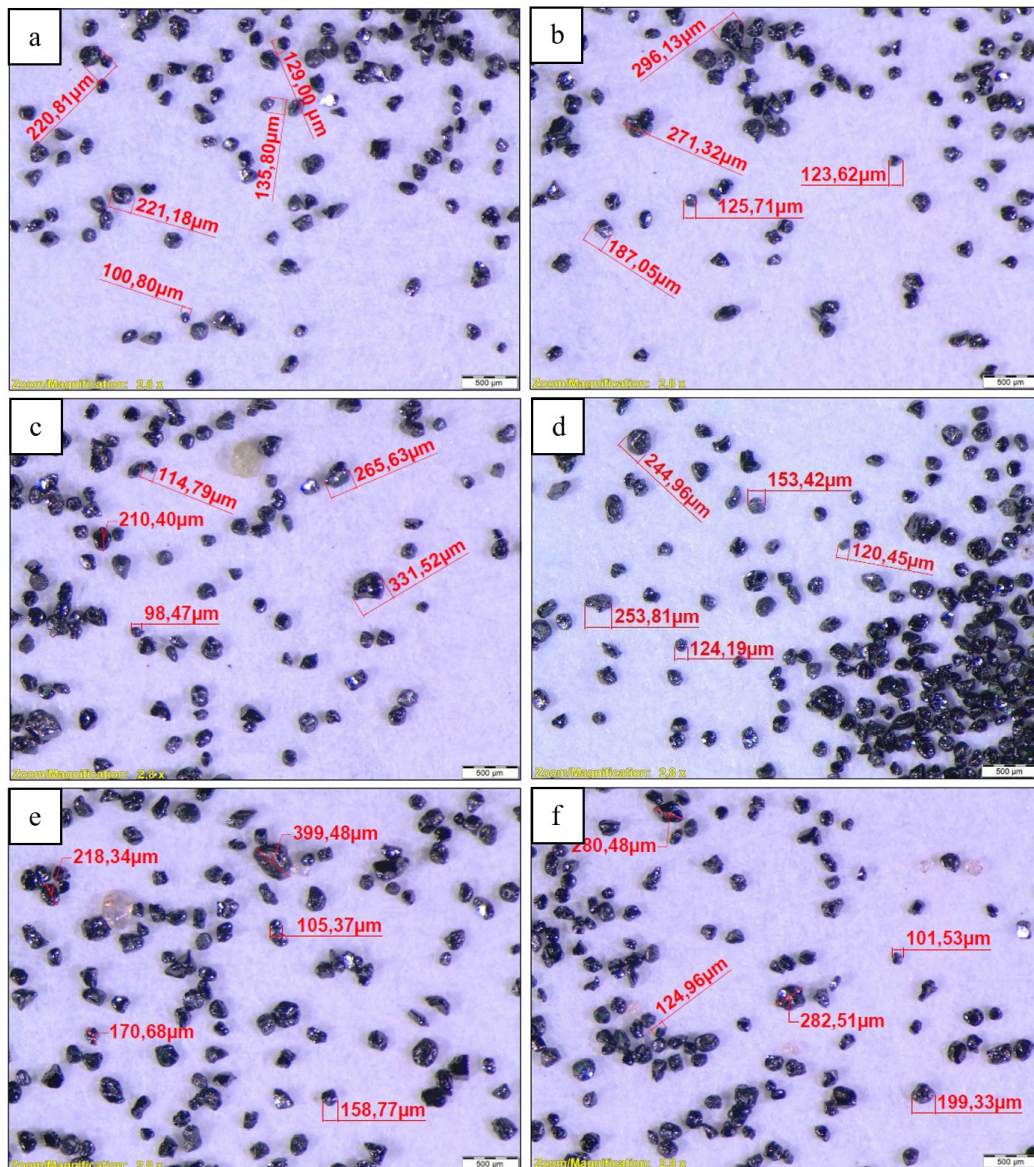


Figura 4.1 Imágenes por MO de todas las muestras recolectadas de AF. Puntos: a) S1, b) S2, c) S3, d) S4, e) S5 y f) S6. Fuente propia.

En la Figura 4.1 se puede observar que la apariencia de las AF es bastante pareja en todos los puntos de recolección. La forma de los granos de AF es irregular y su tamaño es variado. Las medidas que se muestran en color rojo oscilan entre ~ 100 a $300\ \mu\text{m}$. Asimismo, se evidencia el color negro característico y brillo de las AF.

En referencia a los resultados obtenidos por MEB, en la Figura 4.2 y Figura 4.3 se presentan las imágenes correspondientes de las AF de ciertos puntos de recolección. Vale indicar que para su adquisición se utilizó la señal de electrones retrodispersados.

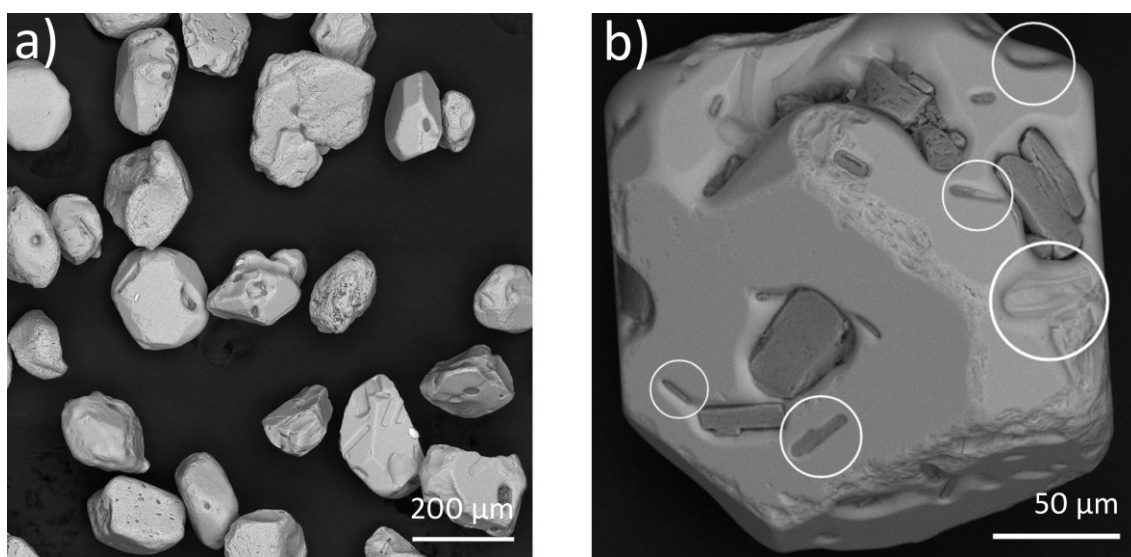


Figura 4.2 Imágenes MEB de las AF del punto de recolección S1: a) morfología y tamaño, b) cavidades donde aparentemente estaban incrustadas partículas secundarias (círculos blancos). Adaptado de [295].

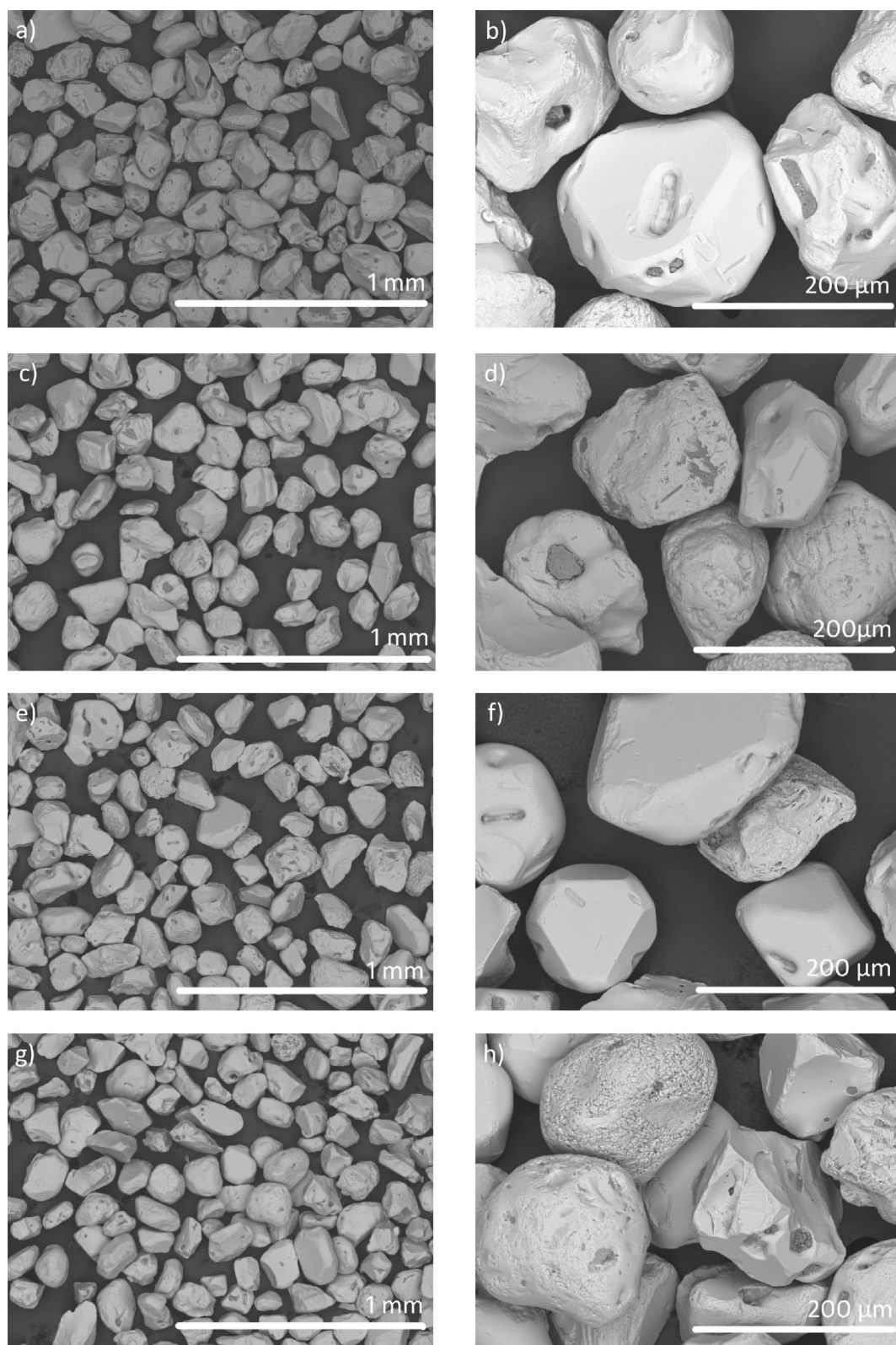


Figura 4.3 Imágenes MEB de las AF recolectadas de los puntos: a-b) S2, c-d) S3, e-f) S4 y g-h) S5. Reproducido con permiso de [295].

Las imágenes MEB corroboran lo observado por MO, ya que se puede apreciar con mayor detalle la morfología irregular y tamaño heterogéneo de las AF en su estado natural.

En relación con el tamaño y morfología de las AF molidas, en la Figura 4.4 se presentan las correspondientes imágenes MEB a distintas magnificaciones. La apariencia de las AF molidas, es la típica de un polvo obtenido después de una molienda en seco. Cabe señalar que las imágenes MEB de la Figura 4.4 fueron adquiridas con la señal de electrones secundarios.

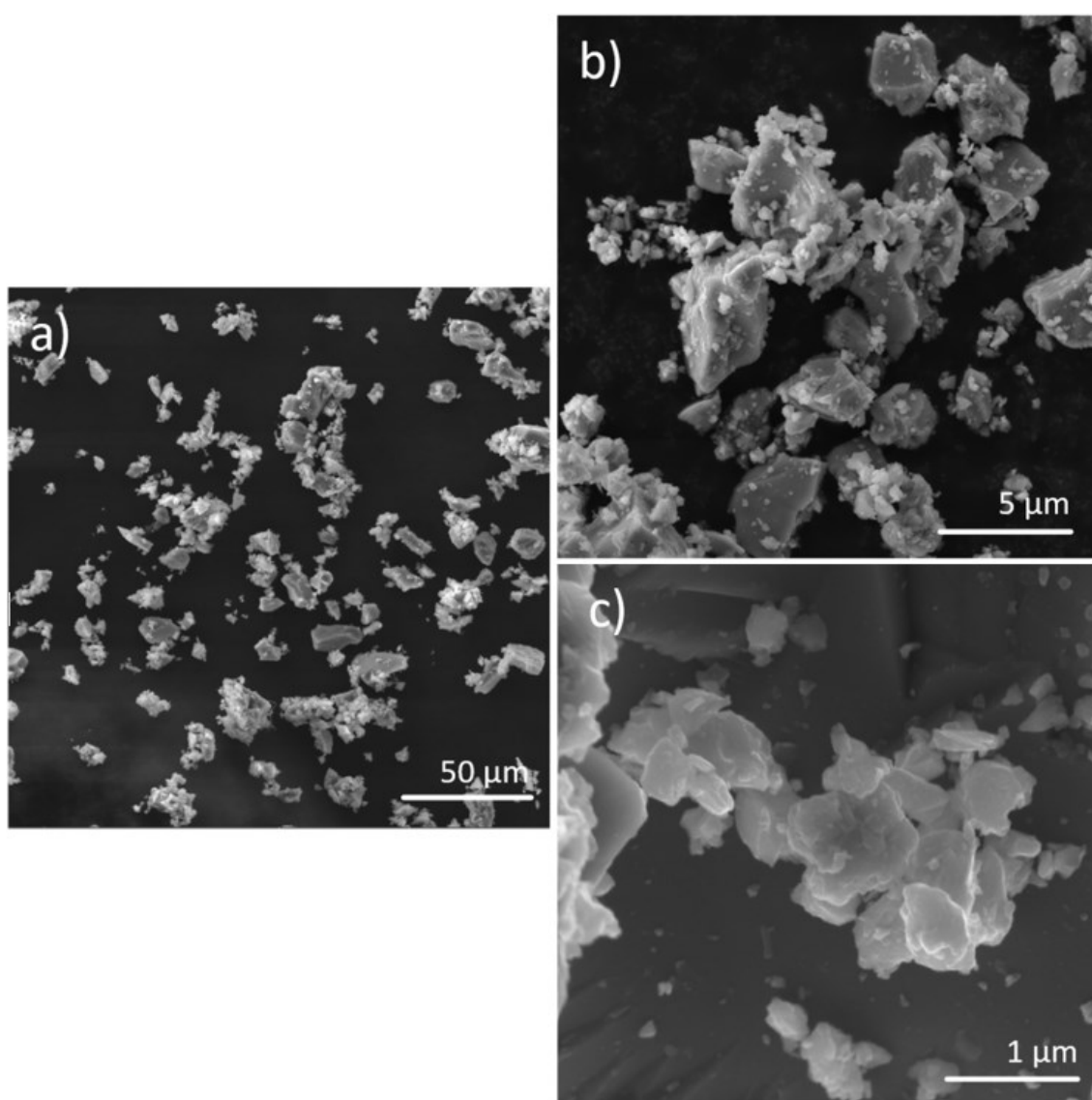


Figura 4.4 Imágenes MEB de las AF molidas con diferentes magnificaciones. Fuente propia.

4.1.2 Área superficial - Precursor

Se determinó el área superficial tanto de las AF en su estado natural, como de las AF molidas. Los resultados fueron $0,30 \text{ m}^2/\text{g}$ y $20,70 \text{ m}^2/\text{g}$, respectivamente. En el Anexo I se presentan las correspondientes isothermas de adsorción y diagramas BET.

4.1.3 Composición química y de fases - Precursor

Para determinar la (i) composición química y (ii) de fases de las AF, se utilizaron tres tipos de análisis: MEB (i y ii), FRX (i) y DRX (ii).

A partir de MEB y utilizando la señal de electrones retrodispersados, fue posible identificar la presencia de tres fases por la diferencia de tonalidades: una mayoritaria gris; y dos minoritarias, gris oscuro y blanco, que están señaladas con flechas gris, azul y blanca, respectivamente en la Figura 4.5.

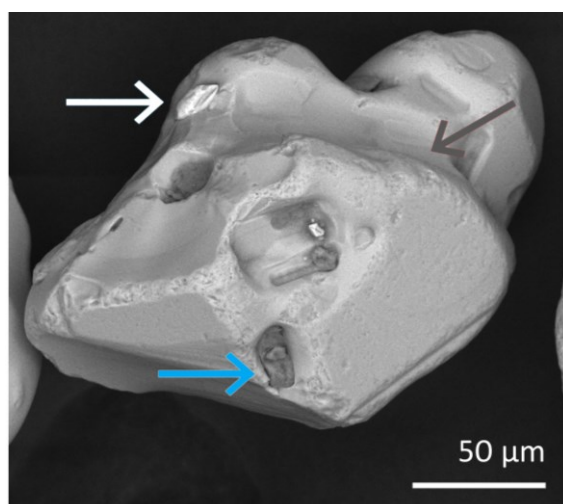


Figura 4.5 Imagen MEB donde se identifican tres fases en un grano de las AF. Fuente propia.

Adicionalmente, se realizaron análisis EDS para determinar la composición química elemental de cada fase identificada. Los resultados se presentan en la Figura 4.6.

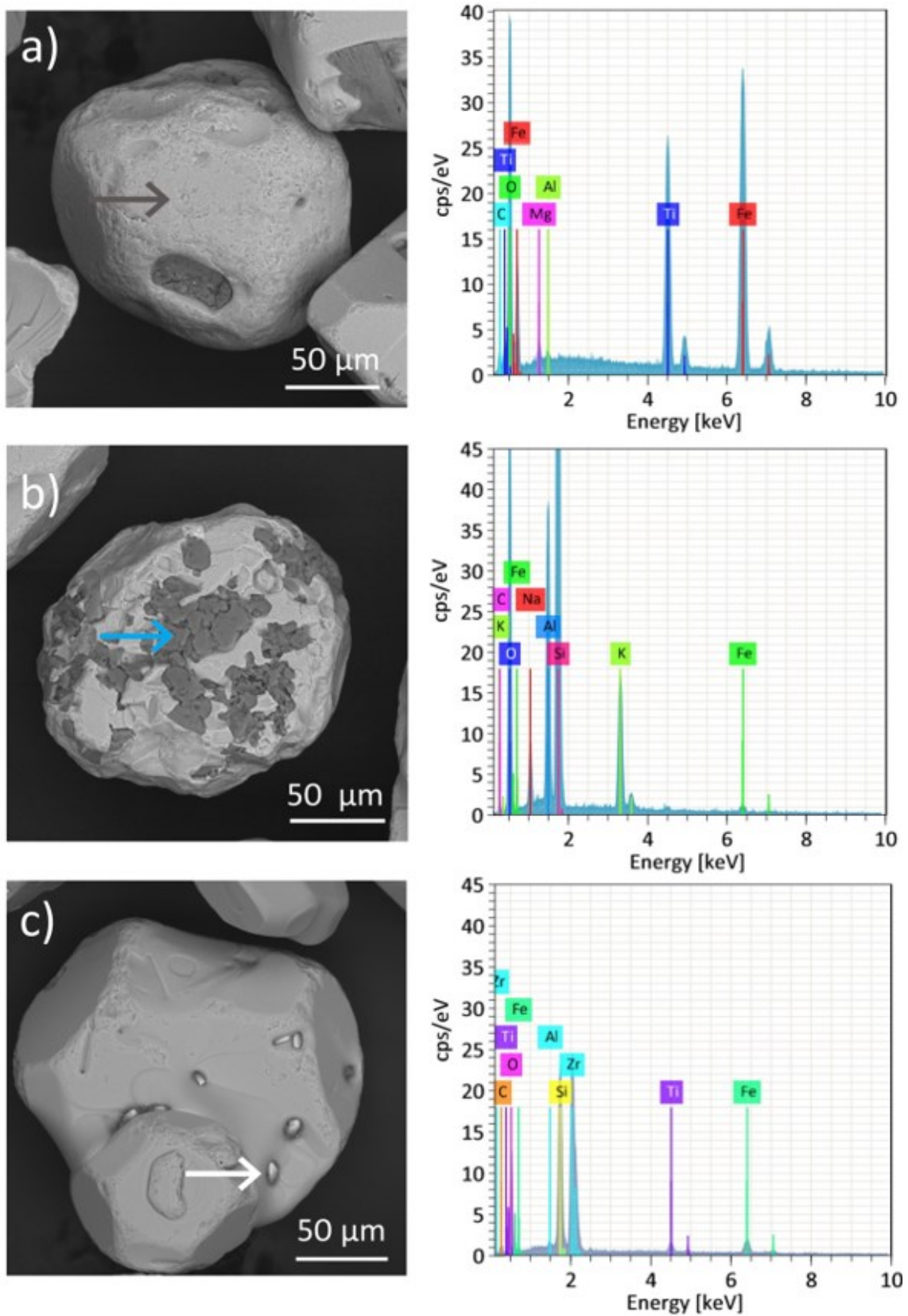


Figura 4.6 Imágenes MEB y espectros EDS de las fases identificadas en las AF del punto de recolección S6: a) fase color gris, b) fase color gris oscuro y c) fase color blanco. Adaptado de [295].

La fase predominante de tonalidad gris (ver Figura 4.6 a)), está compuesta mayoritariamente por Fe, Ti y oxígeno (O), y se determinó que la relación másica Fe/Ti es de 3,1; en esta fase también se detectaron pequeñas cantidades de magnesio (Mg) y aluminio (Al). En cuanto a la fase de color gris oscuro (ver Figura 4.6 b)), esta contiene potasio (K), Al, silicio (Si), sodio (Na) y O. Finalmente, la fase de color blanco (ver Figura 4.6 c)) contiene Si, circonio (Zr) y O.

Para definir la composición química elemental de las AF de una manera más representativa y de forma semi-cuantitativa se utilizó FRX. En la Tabla 4.1 se presentan los resultados obtenidos para cada punto de recolección de las AF.

Tabla 4.1 Composición química elemental semi-cuantitativa de las AF recolectadas (puntos S1 a S6). Adaptada de [295].

Elemento	Composición (% p/p)*						Promedio
	S1	S2	S3	S4	S5	S6	
Fe	70,13	70,64	69,13	68,08	70,48	71,00	69,91 ± 1,10
Ti	25,48	24,57	24,57	23,73	24,69	24,64	24,61 ± 0,56
Si	0,99	1,26	1,89	2,95	1,51	1,17	1,63 ± 0,72
Mg	0,65	0,75	0,79	1,33	0,55	0,63	0,78 ± 0,28
Ca	0,79	0,62	0,73	1,07	0,50	0,45	0,69 ± 0,23
Al	0,44	0,46	0,54	0,85	0,41	0,39	0,51 ± 0,17
V	0,46	0,46	0,43	0,47	0,44	0,48	0,46 ± 0,02
Na	0,18	0,30	0,64	0,48	0,50	0,36	0,41 ± 0,17
Zr	0,32	0,27	0,32	0,28	0,28	0,29	0,29 ± 0,02
Mn	0,25	0,25	0,25	0,28	0,24	0,23	0,25 ± 0,01
P	0,12	0,18	0,13	0,19	0,15	0,13	0,15 ± 0,03
Cr	0,09	0,11	0,13	0,16	0,13	0,13	0,12 ± 0,02
S	0,05	0,05	0,11	0,05	0,06	0,05	0,06 ± 0,02
Zn	0,04	0,04	0,04	0,03	0,04	0,04	0,04 ± 0,00
K	0,02	0,04	0,05	0,03	0,04	0,02	0,03 ± 0,01

*Estos datos excluyen el contenido de oxígeno.

Los resultados de la Tabla 4.1 demuestran que la composición química elemental de las AF es bastante parecida en todos los puntos de recolección. Es decir, se constató que las AF son uniformes a lo largo de toda la playa “El Ostional”. Además, según lo

esperado el Fe y Ti son los elementos mayoritarios, ya que son constituyentes de la fase predominante (color gris, MEB).

Con respecto a la composición de fases, en la Figura 4.7 se presentan los patrones de DRX de las AF (S1 a S6). Todas las muestras presentaron el mismo perfil en cuanto a la posición de picos, demostrando que la composición de fases es equivalente en todos los puntos de recolección.

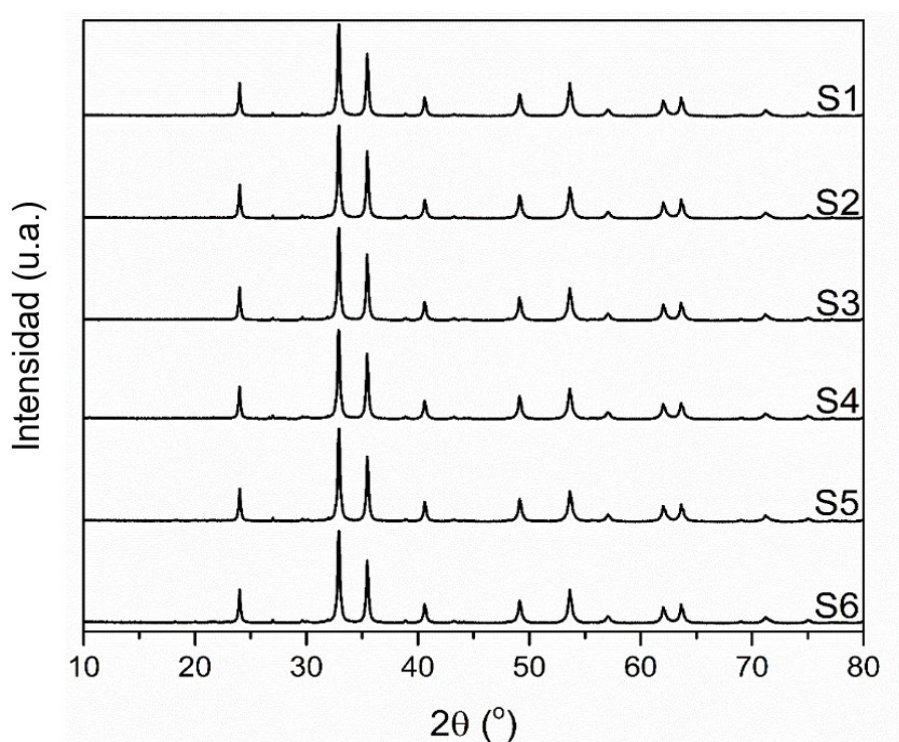


Figura 4.7 Patrones de DRX de las muestras de AF recolectadas de los puntos S1 a S6. Adaptado de [295].

En la Figura 4.8 se presenta la identificación de fases en las AF, se detectaron tres. La mayoritaria corresponde a un óxido de Fe y Ti (PDF 01-070-8143); y las dos fases secundarias son de feldespato ortoclasa (PDF 19-0931) y circonio (PDF 06-0266). Los picos característicos y más intensos de la fase óxido de Fe y Ti (PDF 01-070-8143) aparecen en 24,0°; 32,9°; 35,4°; 40,6°; 49,1° y 53,6°, y están asociados a los planos (012), (104), (110), (113), (024), y (116), respectivamente. Esta fase se ajustó a una estructura ordenada romboédrica dentro del grupo espacial R3-.

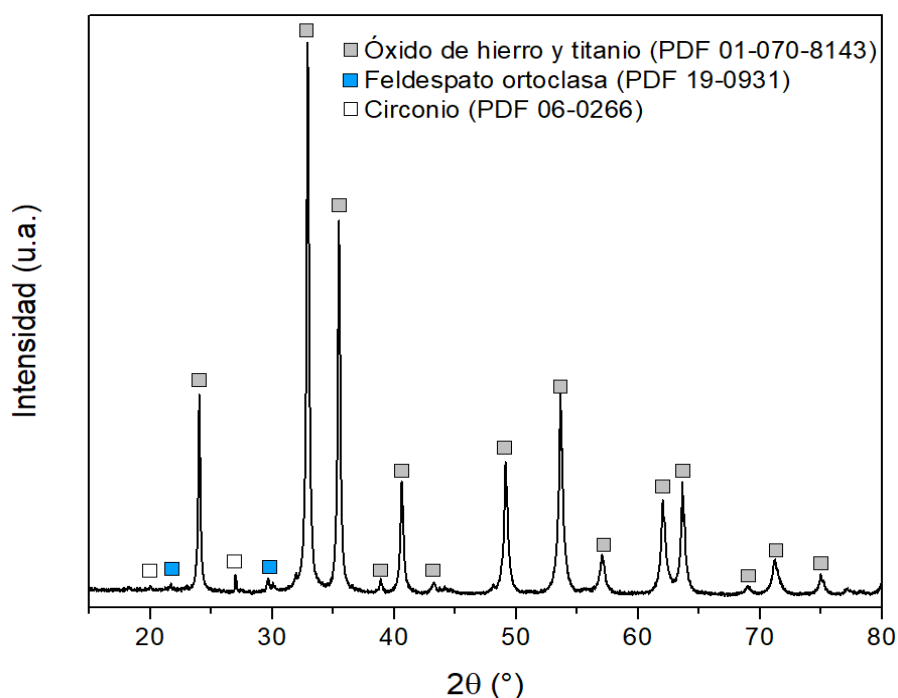


Figura 4.8 Identificación de fases cristalinas en las AF. Fuente propia.

Considerando la fase predominante, se realizaron ajustes por Le Bail para corroborar la identificación de este óxido de Fe y Ti en todas las muestras recolectadas (ver Anexo II).

A partir del patrón de DRX de las AF se realizó un análisis cuantitativo con el programa MDI JADE, sin tomar en cuenta las fases secundarias. Para lograr un mejor ajuste se consideró un óxido de Fe y Ti adicional (PDF 01-070-6223), con mayor contenido de Ti que el previamente identificado (PDF 01-070-8143). Este ajuste se presenta en el Anexo III.

De esta manera se estableció que las AF están compuestas por dos tipos de óxidos de Fe y Ti: ~72% de $\text{Fe}_{1.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3$ (PDF 01-070-8143); y, ~26% de $\text{Fe}_{1.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ (PDF 01-070-6223).

4.2 Discusión de las caracterizaciones del precursor

Los resultados de la Figura 4.1, Figura 4.2 y Figura 4.3 muestran el tamaño y morfología de las AF ecuatorianas en su estado natural.

El rango de tamaños de estas AF va desde ~ 100 a $300\ \mu\text{m}$, lo cual está dentro de lo esperado, ya que generalmente las arenas de minerales pesados tienen dimensiones de 53 o $75\ \mu\text{m}$ a $500\ \mu\text{m}$ o $2\ \text{mm}$ [63,297,298]. De hecho, las AF ecuatorianas estarían dentro del intervalo inferior por ser bastante finas.

Con respecto a su morfología, en las imágenes adquiridas por MEB que tienen mayor magnificación (ver Figura 4.2 b) y Figura 4.3 b), d), f), y h)), es posible apreciar claramente la irregularidad de los granos, observándose formas que van desde sub-angulares hasta redondeadas [299]. Varios factores afectan la forma del grano de las arenas minerales, entre los más importantes se encuentran el entorno fisiográfico, clima del área de origen, y la abrasión y destrucción mecánica durante el transporte [300]. La mayoría de granos de las AF ecuatorianas presenta una morfología que tiende a ser redondeada, lo cual es típico de un entorno marino cercano a la costa [301]. Asimismo, se puede observar imperfecciones superficiales debido al desgaste. En efecto, se puede inferir que las depresiones más grandes, se deben a la salida de partículas secundarias incrustadas (ver Figura 4.2 b)). En la literatura se han reportado AF con similar apariencia y tamaño en Colombia [302], Brasil [303], Arabia Saudita [304], y Sudáfrica [305].

En relación al tamaño y morfología de las AF ecuatorianas luego del proceso de molienda (ver Figura 4.4), se observa fácilmente que las dimensiones de las partículas son inferiores a $38\ \mu\text{m}$ según lo previsto, ya que el polvo obtenido luego de la reducción de tamaño se hizo pasar por un tamiz N° 400. En realidad, se ve que los tamaños van desde unos cuantos cientos de nanómetros hasta unas pocas decenas de micras. Cabe indicar que, la molienda corresponde a una activación mecánica que puede aumentar la reactividad de las AF, y por lo tanto mejorar la disolución de la ilmenita; esto, debido a que el tamaño, forma y área superficial se ven modificados [306–308].

En este estudio, gracias a la molienda, el tamaño de las AF ecuatorianas se redujo aproximadamente 10 veces, su forma cambió de ser redondeada a angular, y el área superficial se incrementó casi 70 veces.

Con respecto a la textura de las AF molidas, nótese que el aspecto de la superficie de las partículas más grandes de AF molidas parece ser relativamente liso. Esto se aprecia en la Figura 4.4 c), donde la zona más oscura del fondo corresponde a la superficie de una partícula de mayor tamaño. Esta particularidad, será tomada en cuenta más adelante

cuando se analizan los cambios que se producen en las AF molidas cuando son sometidas a distintos THA.

Por otro lado, en cuanto a la composición química y de fases; y de acuerdo con los resultados de MEB, la fase predominante es la de color gris que está compuesta por Fe y Ti (ver Figura 4.6 a)). Por lo tanto, es coherente que estos dos elementos sean los mayoritarios, tal y como se demostró por FRX (ver Tabla 4.1). Los demás elementos identificados, a excepción del Si ($1,63 \pm 0,72$ % p/p), presentaron concentraciones menores al 1% p/p, lo cual indica que corresponderían a compuestos minoritarios (trazas).

En cuanto a la identificación de fases por DRX, esta caracterización es congruente con los resultados de MEB-EDS y FRX. La fase predominante detectada por MEB estaba compuesta por (i) Fe, Ti y O, y las otras dos fases minoritarias por (ii) K, Al, Si, Na y O, y (iii) Si, Zr, y O. Por lo tanto, las tonalidades de color gris, gris oscuro y blanco corresponden a las fases: (i) óxido de Fe y Ti, (ii) feldespato ortoclasa y (iii) circonio, respectivamente. Cabe señalar que las dos últimas fases son minoritarias, nótese que en la Figura 4.8 apenas se distinguen sus picos característicos.

Con referencia a la fase mayoritaria, la fórmula química de este óxido de Fe y Ti corresponde a $\text{Fe}_{1,4}\text{Ti}_{0,6}\text{O}_3$ de acuerdo con el PDF 01-070-8143. Al comparar la relación molar Fe:Ti de este compuesto con la de la ilmenita FeTiO_3 pura, cuyos valores son 2,3:1 y 1:1; correspondientemente, se observa que el contenido de Fe es superior en las AF ecuatorianas. En realidad, estas AF están compuestas por una solución sólida ilmenita-hematita (SSIH). La fórmula química general de las SSIH es $x\text{FeTiO}_3 \cdot (1-x)\text{Fe}_2\text{O}_3$, donde x es la fracción molar de ilmenita ($0 \leq x \leq 1$) [309,310]. Cabe notar que la hematita presenta la misma estructura cristalina que la ilmenita; consecuentemente, tienen patrones de DRX muy similares y los picos característicos se superponen.

A partir de los valores promedio de la concentración de Fe y Ti reportados en la Tabla 4.1, (caracterización por FRX), se determinó que la relación másica de estos elementos es $\sim 2,8$. Con este dato se corroboró que la fórmula química $\text{Fe}_{1,4}\text{Ti}_{0,6}\text{O}_3$ de las AF corresponde a una SSIH. Para ello, se planteó la siguiente ecuación:

$$\text{relación másica} \frac{\text{Fe}}{\text{Ti}} = \frac{(x)(\text{Fe}_{\text{peso atómico}}) + (1-x)(2*\text{Fe}_{\text{peso atómico}})}{(x)(\text{Ti}_{\text{peso atómico}})}$$

Donde,

$$Fe_{\text{peso atómico}} = 55,8 \frac{g}{mol}$$

$$Ti_{\text{peso atómico}} = 47,9 \frac{g}{mol}$$

Por lo tanto,

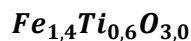
$$2,8 = \frac{55,8x + (1 - x)(2 * 55,8)}{47,9 x}$$

Entonces,

$$x = 0,6$$

Reemplazando el valor de x en $xFeTiO_3 \cdot (1-x)Fe_2O_3$:

$$0,6 FeTiO_3 \cdot 0,4 Fe_2O_3$$



Es importante destacar que la composición de las AF ecuatorianas resulta bastante interesante porque difiere de la composición de otras AF que han sido reportadas previamente en la literatura para la obtención de titanatos nanoestructurados mediante THA. De acuerdo con la información de la Tabla 1.2, las arenas que han sido utilizadas para este fin, como máximo tiene una relación másica de Fe/Ti de 1,31. Por lo tanto, el precursor que se utilizó en la presente investigación tiene mayor concentración de Fe, lo cual resultó en productos distintos a los obtenidos por otros autores (ver Tabla 1.2). Las características de los productos NaOH y KOH serán discutidas más adelante.

4.3 Caracterización de los productos obtenidos mediante distintos tratamientos hidrotérmicos alcalinos

4.3.1 Resultados - Productos NaOH

4.3.1.1 Tamaño y morfología – Productos NaOH

En la Figura 4.9 se presentan las imágenes MEB de los productos obtenidos luego de los THA con NaOH a diferentes tiempos de reacción de 24 h, 48 h, 72 h y 96 h.

En todos los casos, incluido el producto **NaOH96h** (obtenido con el tiempo de reacción de mayor duración), se observa que la disolución del precursor fue parcial, ya que se evidencian partículas remanentes de las AF molidas. Estas se encuentran señaladas con flechas amarillas en la Figura 4.9 a), c), e) y g).

Asimismo, en todos los productos obtenidos (**NaOH24h**, **NaOH48h**, **NaOH72h** y **NaOH96h**) se detectó la formación de nanoestructuras, mismas que están marcadas con flechas celestes en las mismas imágenes indicadas anteriormente. A continuación, se describen a detalle sus características en cuanto a tamaño y morfología.

En el producto **NaOH24h** (ver Figura 4.9 a) y b)), se distingue claramente la formación de nanohojas “nanosheets” también denominadas nanoláminas o nanocapas. De acuerdo con sus dimensiones, este tipo de nanomateriales planos y finos corresponden a la clasificación 2D (bidimensional), debido a que de sus tres dimensiones solo el espesor es menor a 100 nm [311–313]. Las nanohojas del producto **NaOH24h** presentaron longitudes que van desde unos cientos de nanómetros hasta valores submicrónicos; y su distribución no fue ordenada ni seguía un patrón definido.

En cuanto al producto **NaOH48h** (ver Figura 4.9 c) y d)), las nanoestructuras identificadas corresponden a nanocinturones “nanobelts” cortos. Este tipo de nanomateriales se clasifican como 1D (unidimensional), ya que dos de sus dimensiones se encuentran en la escala nanométrica [314,315]. En cuanto al ancho de los nanocinturones se midieron valores aproximados entre 20 y 125 nm; y sus longitudes fueron submicrónicas.

Las nanoestructuras detectadas en el producto **NaOH72h** (ver Figura 4.9 e) y f)) también corresponden a nanocinturones con anchos similares a los identificados en el

producto ***NaOH48h***; sin embargo, la longitud de estos fue mucho mayor, ya que presentaron valores de hasta unas pocas micras de largo, aproximadamente. De manera general, se evidenció una mayor cantidad de nanocinturones que estaban mejor definidos y menos aglomerados. Por esta razón, se seleccionó al producto ***NaOH72h*** para analizarlo por MET, resultados que se presentan más adelante.

En el producto ***NaOH96h*** (ver Figura 4.9 g) y h)) igualmente se observaron nanocinturones, pero en menor cantidad y no tan bien definidos como los del producto ***NaOH72h***. De hecho, el producto ***NaOH96h*** contiene partículas con una morfología más irregular y aglomerada que las del producto ***NaOH72h***.

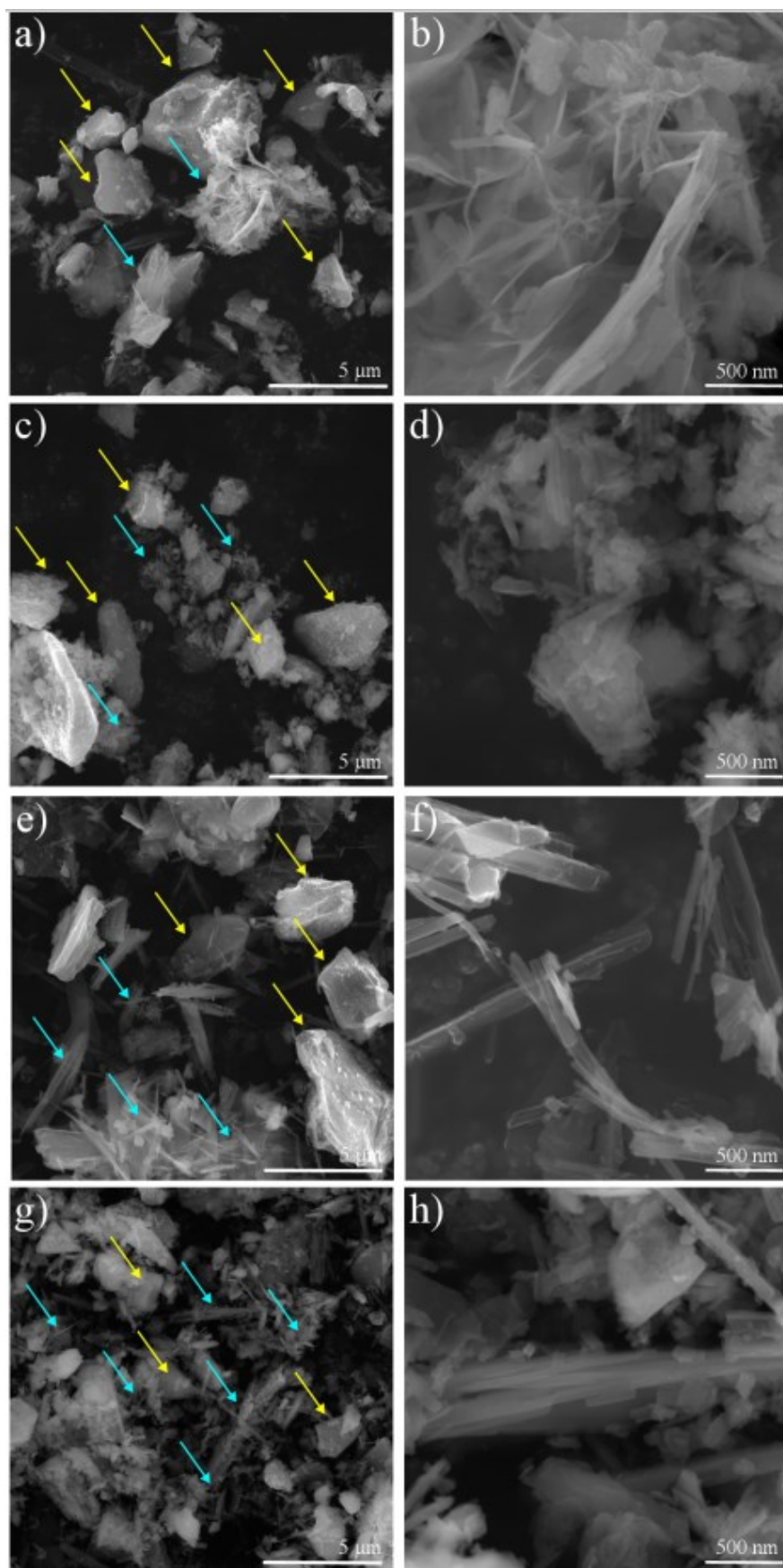


Figura 4.9 Imágenes de MEB de los productos: a-b) NaOH24h, c-d) NaOH48h, e-f) NaOH72h y g-h) NaOH96h. Fuente propia.

Para corroborar lo observado por MEB, en la Figura 4.10 se presentan las imágenes obtenidas por MET de los nanocinturones identificados en el producto *NaOH72h*. La diferencia de tonalidad en estas imágenes indica que lo observado corresponde a varios nanocinturones pegados en la dirección axial.

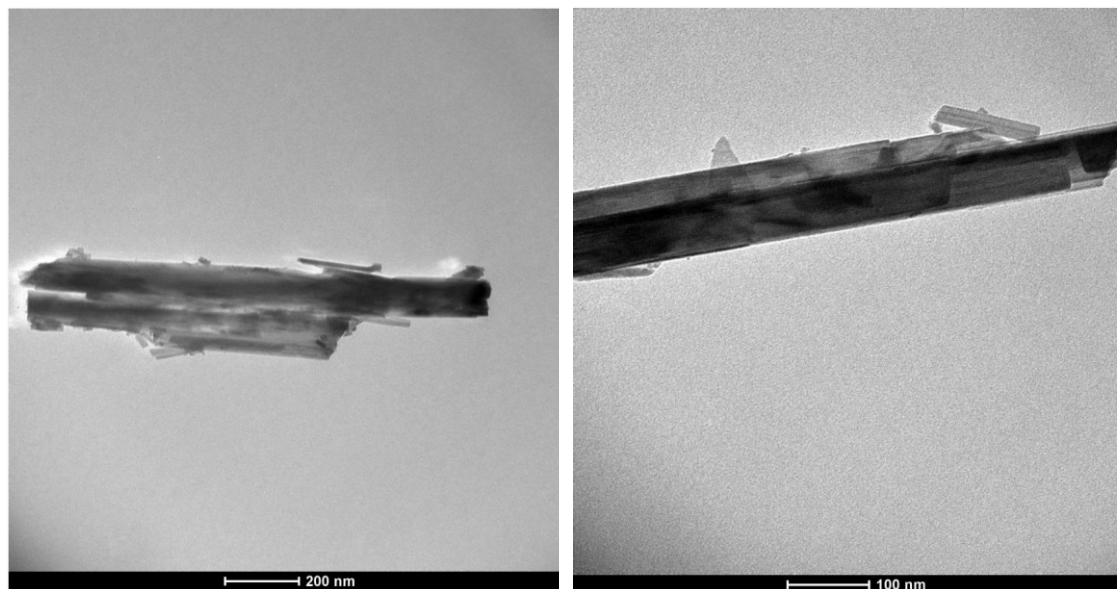


Figura 4.10 Imágenes MET de los nanocinturones identificados en el producto NaOH72h. Fuente propia.

4.3.1.2 Área superficial – Productos NaOH

Se determinó el área superficial de cada producto sintetizado mediante THA con NaOH. En la Tabla 4.2 se presentan los resultados obtenidos, y en el Anexo IV se presentan las correspondientes isothermas de adsorción y diagramas BET.

Tabla 4.2 Área superficial de los productos NaOH. Fuente propia.

Producto	Área superficial (m ² /g)
NaOH24h	12,98
NaOH48h	11,91
NaOH72h	18,00
NaOH96h	14,01

4.3.1.3 Composición química y de fases – Productos NaOH

Mediante MEB-EDS se estableció la composición química elemental de las nanoestructuras identificadas en cada producto obtenido de los distintos THA con NaOH. En la Tabla 4.3 se presenta un resumen de estos resultados, y en el Anexo V, se muestran las imágenes MEB con sus respectivos espectros EDS.

Tabla 4.3 Composición química elemental en % p/p** de las nanoestructuras identificadas en los productos NaOH. Fuente propia.*

Producto	Nanoestructura	Fe**	Ti**	Na**	Fe/Ti
NaOH24h	Nanohojas	71,7	20,5	7,8	3,5
NaOH48h	Nanocinturones	55,3	36,0	8,7	1,5
NaOH72h	Nanocinturones	48,5	30,5	21,0	1,6
NaOH96h	Nanocinturones	70,4	16,0	13,6	4,4

*La composición reportada excluye el contenido de oxígeno.

En referencia a la composición de fases, en la Figura 4.11 se muestran los patrones de DRX de los productos NaOH. Tal y como se indicó anteriormente (resultados de MEB) en todas las muestras se observaron partículas remanentes de AF molida. Por lo tanto, es de esperarse que los picos característicos del precursor (PDF 01-070-8143: $\text{Fe}_{1,4}\text{Ti}_{0,6}\text{O}_3$) aparezcan en los productos NaOH, estos se encuentran señalados con líneas entrecortadas verticales. Con flechas de color celeste se encuentran señalados los picos que no pertenecen al precursor, y que fueron adscritos a la formación de una nueva fase correspondiente a un titanato. En el producto **NaOH72h** se identificó el mayor número de picos adicionales, específicamente en $12,34^\circ$; $18,35^\circ$; $30,04^\circ$; $36,74^\circ$; y $43,35^\circ$ 2θ , por esta razón se seleccionó este patrón de DRX para estimar la nueva fase formada.

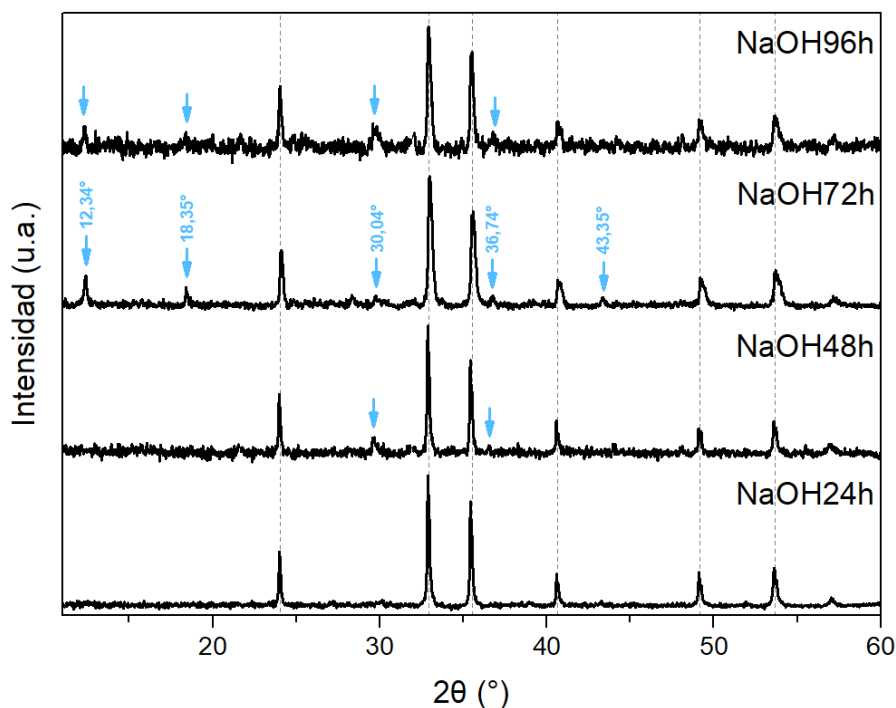


Figura 4.11 Patrones de DRX de los productos NaOH. Fuente propia.

4.3.2 Discusión - Productos NaOH

De acuerdo con los resultados presentados en la sección 4.3.1, se ha determinado que las características de los productos obtenidos a partir de los THA con NaOH, dependen del tiempo de reacción.

En cuanto a los nanomateriales de interés identificados en cada producto NaOH, a continuación, se discuten los resultados de todas las caracterizaciones realizadas.

Dentro del THA con NaOH, en primera instancia el precursor (AF molidas) comenzaría a disolverse generando especies de Ti como octaedros de TiO_6 , monotitanatos o especies polititánicas [316]. Al mismo tiempo, los cationes de Na^+ de la solución alcalina estarían disponibles para reaccionar con las especies de Ti y recrystalizarían mediante procesos de nucleación y crecimiento, en estructuras lamelares como nanohojas [23,317]. La formación de este tipo de nanoestructuras planas y finas se puede observar en el producto **NaOH24h** (ver Figura 4.9 a) y b)). Vale indicar que, en la síntesis mediante THA de nano- titanatos o ferrititanatos, este tipo de nanoestructuras 2D, usualmente son las primeras en formarse, y; de hecho, dan lugar a otras de interés. Por esta razón, muchas veces son consideradas como morfologías intermedias [20,34,285].

Asimismo, cabe notar que los procesos de disolución-reprecipitación, mediante los cuales se forman las nanohojas, evidentemente modifican la morfología, y esto a su vez podría alterar el grado de aglomeración de las partículas [318–320]. En este caso, de acuerdo con el resultado obtenido del área superficial, el grado de aglomeración habría aumentado, ya que el producto *NaOH24h* presentó menor área específica ($12,98 \text{ m}^2/\text{g}$, ver Tabla 4.2) que el material de partida ($20,7 \text{ m}^2/\text{g}$, ver sección 4.1.2). Es importante indicar que, a pesar de que los nanotitanatos se caracterizan por poseer elevada área superficial, no es extraño que existan reportes en la literatura de nanotitanatos que presenten valores de área específica comparables con los obtenidos en el presente trabajo [321,322]. Es decir, si bien el área superficial depende del tamaño de partícula, también existen otros factores que influyen en el resultado como aglomeración, porosidad, rugosidad superficial, geometría y distribución de tamaño de las partículas; entre otras [323–325].

Respecto a la composición química de las nanohojas del producto *NaOH24h*, de acuerdo con la caracterización MEB-EDS se determinó que la relación másica Fe/Ti fue de 3,5 (ver Tabla 4.3), en tanto que la del precursor fue 3,1 (ver sección 4.1.3). Por lo tanto, se evidenció un ligero aumento en la concentración de Fe. Debe tomarse en cuenta que al disolverse las AF molidas, no solo se liberan especies de Ti, si no también especies de Fe. De hecho, las nanohojas obtenidas corresponderían a un nanoferrititanato de sodio [326]. Esto último se corroboró por la presencia de Na en la estructura de las nanohojas (7,8 % p/p, ver Tabla 4.3).

A mayor duración del THA con NaOH (48 h), se detectó la formación de nanocinturones cortos (longitudes submicrónicas), como se puede ver en la Figura 4.9 c) y d). Esta clase de nanoestructuras 1D, podría haberse creado mediante las siguientes etapas. Una vez formadas las nanohojas, estas se plegarían y fusionarían, promoviendo un engrosamiento de su espesor; luego estas morfologías gruesas se dividirían (splitting), para formar los nanocinturones cortos. En los trabajos de Wu et al., y Luo et al., donde reportaron la síntesis de trititanatos, los autores propusieron este mecanismo de formación para explicar la obtención de nanocables ($\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$), y nanocinturones ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$), respectivamente [285,317]. Cabe notar que la longitud de los nanocinturones obtenidos en el producto *NaOH48h* es comparable con la longitud de las nanohojas adquiridas en el producto *NaOH24h*. Por lo tanto, el mecanismo planteado sería coherente. Asimismo, en la Figura 4.9 c), es posible distinguir morfologías gruesas, lo cual indicaría que la

división en nanocinturones estaría en proceso [23]. Nótese, que el producto *NaOH48h* presentó el área superficial más baja ($11,91 \text{ m}^2/\text{g}$, ver Tabla 4.2), lo cual sería congruente con la etapa de coalescencia, que obviamente promueve una disminución de la superficie disponible [327].

En referencia a la composición química de los nanocinturones identificados en el producto *NaOH48h*, se evidenció un aumento de contenido de Ti, ya que la relación Fe/Ti disminuyó a 1,5 en comparación con la de las nanohojas (ver Tabla 4.3). Aparentemente, la transformación de nanohojas en nanocinturones promovió este efecto.

Por otro lado, en referencia a la fase cristalina que estaría asociada a las nanoestructuras, en el patrón de DRX del producto *NaOH48h* apenas se observan dos picos característicos en $30,04^\circ$ y $36,74^\circ 2\theta$ de baja intensidad que corresponderían a esta fase (ver Figura 4.11).

En el producto *NaOH72h* también se detectaron nanocinturones, asimismo el ancho de estos presentó valores dentro del rango de 20 a 125 nm, dimensiones que son similares a las reportadas por Suzuki et al. (20 a 50 nm), quienes también sintetizaron nanoestructuras 1D (nanofibras) de trititanato ácido de sodio $((\text{Na},\text{H})_2\text{Ti}_3\text{O}_7)$ a partir de rutilo natural [293]. En cuanto a la longitud de los nanocinturones identificados en el producto *NaOH72h*, esta fue mucho mayor que la de los nanocinturones detectados en el producto *NaOH48h*, alcanzando valores de hasta unas pocas micras (ver Figura 4.9 e) y f)). Longitudes parecidas fueron reportadas por Yang y Zeng, quienes en su trabajo sintetizaron nanocinturones de pentatitanato $(\text{H}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11})$ [328]. El incremento de la longitud pudo darse de la siguiente manera; luego de la formación de los nanocinturones cortos (producto *NaOH48h*), estos crecieron a partir de mecanismos de acoplamiento orientado y maduración de Ostwald [16,23]. Estos mecanismos fueron propuestos por Chen y Peng [16]; y Lu et al. [23], para explicar el crecimiento de nanocables y nanotubos de titanatos, respectivamente.

Cabe notar que de todos los productos NaOH, en el producto *NaOH72h* es donde mejor se distinguen las nanoestructuras formadas, ya que se detectaron morfologías largas, mejor definidas y con aparente menor grado de aglomeración (ver Figura 4.10), lo que implicaría una mayor área expuesta. Esta observación tiene consistencia con el resultado del área superficial ya que, de todos los productos, este presentó el valor más alto ($18 \text{ m}^2/\text{g}$, ver Tabla 4.2). Cabe aclarar que, si bien existen estudios que han reportado

nanotitanatos con morfologías 1D con áreas superficiales de hasta $375 \text{ m}^2/\text{g}$ [19,316], estos generalmente trabajan con materiales de partida nanométricos (área superficial inicial de $50 \text{ m}^2/\text{g}$) y de alta pureza [19,316]. Factores que promueven una mayor disolución y más rápida, que resultan en un mayor rendimiento en la formación de nanoestructuras [279]. Se debe considerar que generalmente la solubilidad del precursor es sensible al tamaño de partícula. Por lo tanto, las partículas más pequeñas serán más susceptibles a la disolución debido a las mayores contribuciones del exceso de energía libre de Gibbs en la superficie [279], mientras que partículas más grandes probablemente solo pueden presentar una disolución superficial. Esto se puede observar, por ejemplo, en algunas partículas del precursor remanente (ver Figura 4.9), donde la superficie parece ser más áspera y defectuosa en comparación con la del precursor sin tratar (ver Figura 4.4). Es así que, el resultado del área superficial del producto *NaOH72h* demuestra que, a pesar de haber sintetizado nanoestructuras (nanocinturones largos), el rendimiento obtenido no fue suficiente como para mejorar el área superficial, y que sea mayor que el del precursor.

Como ya se indicó anteriormente, para todos los productos NaOH, la disolución del precursor fue incompleta; en consecuencia, además de las nanoestructuras existen partículas remanentes de las AF molidas. Efectivamente, esto fue ratificado por los resultados de DRX (ver Figura 4.11), donde se distinguen los picos característicos de las AF molidas (PDF 01-070-8143: $\text{Fe}_{1,4}\text{Ti}_{0,6}\text{O}_3$) en el producto *NaOH72h*, lo cual sugiere que el rendimiento de la síntesis de nanoestructuras fue parcial. Como ya se indicó anteriormente en la sección 4.3.1.3, se seleccionó el patrón de DRX del producto *NaOH72h* para tratar de identificar la fase correspondiente al ferrititanato, porque en este difractograma se puede distinguir un mayor número de picos adicionales cuya intensidad es la más alta (probablemente por un mayor rendimiento de ferrititanatos), en comparación al resto de productos NaOH. Cabe señalar que no se pudo realizar la indexación de la fase de ferrititanato, ya que el número de los picos fue bajo, su aspecto fue ancho y su intensidad débil, por lo tanto, tampoco se pudo realizar su cuantificación. Sin embargo, con base en los resultados obtenidos en este trabajo sobre la composición química, que indican la presencia de Na (relación másica Fe/Ti 1,6 y 21%p/p de Na ver Tabla 4.3); y con los de otros estudios reportados en la literatura, sobre las fases que precipitan durante el THA cuando se utilizan arenas minerales de ilmenita

[41,42,292,326], se estimó que la nueva fase podría corresponder a una estructura de hexatitanato de sodio (PDF: 01-073-1398) que estaría dopada con Fe.

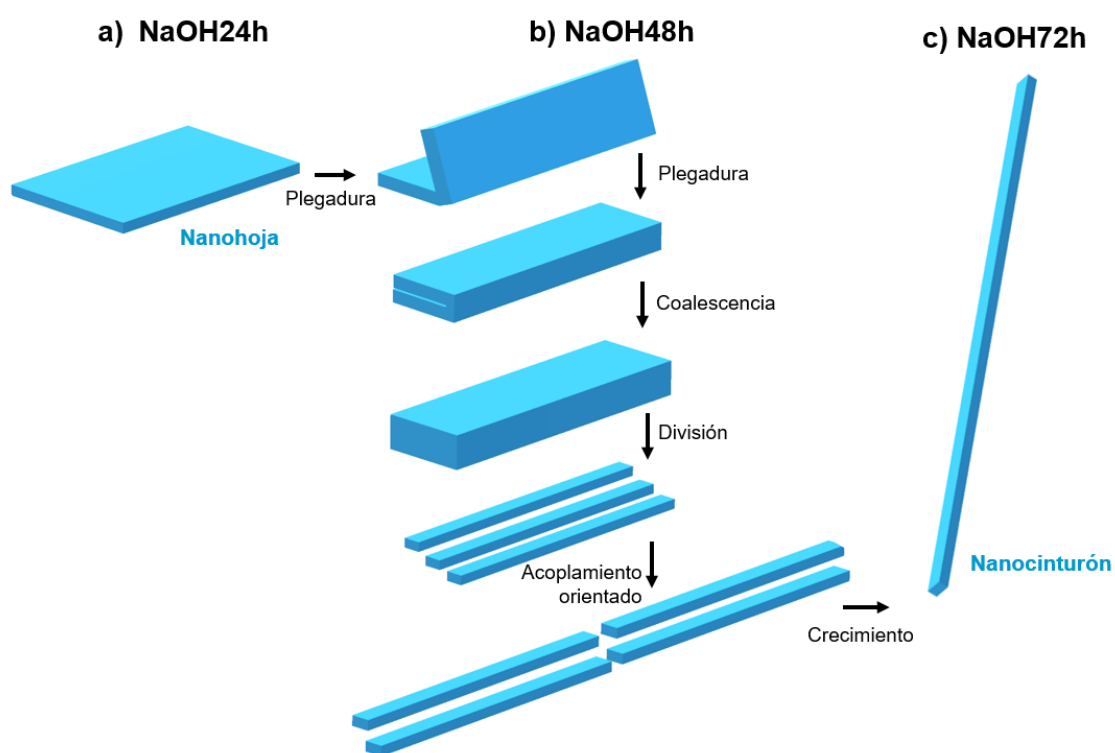
Vale indicar que, de todas las nanoestructuras, los nanocinturones identificados en el producto **NaOH72h** son los que mayor contenido de Na tienen, lo cual indicaría que son las nanoestructuras con mayor estabilidad térmica [326], en comparación a las del resto de productos NaOH.

Por otro lado, con relación al precursor remanente (SSIH) del producto **NaOH72h** se determinó una disminución en la concentración de ilmenita. Esto fue calculado con base en el trabajo realizado por Brown y colaboradores [171], quienes estudiaron SSIH de diferentes composiciones y elaboraron un diagrama con los valores del volumen de la celda unitaria en función de la fracción molar de la ilmenita. El volumen de la celda unitaria del precursor se estableció en $308,51(7) \text{ \AA}^3$, que utilizando la metodología propuesta por Brown et al. [171], resultó en una SSIH de fórmula $0,53\text{FeTiO}_3 \cdot 0,47\text{Fe}_2\text{O}_3$. Lo cual muestra una buena aproximación, ya que la determinada por FRX fue de $0,6\text{FeTiO}_3 \cdot 0,4\text{Fe}_2\text{O}_3$. Ahora, con base en la caracterización por DRX, se determinó que el volumen de la celda unitaria de la SSIH (precursor remanente) del producto **NaOH72h** fue de $306,47(7) \text{ \AA}^3$, y se determinó que la fórmula de la SSIH correspondería a $0,4\text{FeTiO}_3 \cdot 0,6\text{Fe}_2\text{O}_3$; denotando una disminución en la fracción molar de la ilmenita. Es decir, una parte del precursor se transformaría en nanoestructuras, y la porción remanente a pesar de mantenerse como SSIH, también sufrió cambios fisicoquímicos por el THA con NaOH.

Finalmente, en relación con el producto **NaOH96h**, cuyas imágenes MEB se presentaron en la Figura 4.9 g) y h), se distinguen nanoestructuras similares a las del producto **NaOH72h** (nanocinturones), pero en menor cantidad y definición. Se observa también que las partículas que conforman este producto están más aglomeradas, lo cual explicaría la disminución del área superficial a $14,01 \text{ m}^2/\text{g}$. De esta manera se podría afirmar que el tiempo de reacción de 72 h de THA con NaOH es el que presentó los cambios más significativos en cuanto a la síntesis de nanoestructuras. A tiempos superiores (96 h), aparentemente los nanocinturones se deforman y destruyen parcialmente. Nótese que en el patrón DRX del producto **NaOH96h**, los picos atribuidos a la fase del ferrititanato, disminuyen en número e intensidad (ver Figura 4.11), lo cual ratifica que el tiempo de reacción es un parámetro crítico dentro del THA [329,330].

En cuanto a la composición química de las nanoestructuras identificadas en el producto *NaOH96h*, estas presentaron una mayor concentración de Fe, pero una disminución en el contenido de Na (ver Tabla 4.3) en comparación a los nanocinturones del producto *NaOH72h*, lo cual revelaría que los nanocinturones no solo sufren un cambio en su morfología sino también en su composición, cuando sobrepasan las 72 h de THA con NaOH.

En la Figura 4.12 se presenta un resumen esquematizado de la evolución morfológica de las nanoestructuras detectadas en los productos NaOH.



*Figura 4.12 Mecanismo de formación de las nanoestructuras identificadas en los productos NaOH.
Fuente propia.*

4.3.3 Resultados – Productos KOH

4.3.3.1 Tamaño y morfología – Productos KOH

Las imágenes MEB de los productos obtenidos a partir de los THA con KOH se presentan en la Figura 4.13. A continuación, se describen las principales particularidades en cuanto a tamaño y morfología de las nanoestructuras identificadas en los productos **KOH24h**, **KOH48h**, **KOH72h** y **KOH96h**.

Cabe indicar que, al igual que en los productos NaOH, en los productos KOH también se identificaron partículas del precursor que no se disolvieron. Por lo tanto, a pesar de usar otro tipo de solución alcalina, con el THA con KOH igualmente hubo una conversión parcial en nanoestructuras. En la Figura 4.13 a), c), e) y g), las AF remanentes están marcadas con flechas amarillas, mientras que las nanoestructuras se señalaron con flechas celestes.

En el producto **KOH24h** (ver Figura 4.13 a) y b)) se evidenció la formación de nanohojas (nanoestructuras finas y planas 2D), mismas que tenían espesores de entre 40 y 65 nm, y longitudes desde valores submicrónicos hasta unas pocas micras. En referencia a su configuración, esta no presentó un patrón sistemático ya que no estaba ordenada; de hecho, las nanohojas estaban ensambladas de una forma parecida a la de un “castillo de naipes”.

A las 48 h del THA con KOH se observó un ligero incremento en el número de nanohojas y estas presentaron una disposición mucho más ordenada, en comparación a las observadas en el producto **KOH24h**. Como se puede ver en la Figura 4.13 c) y d), las nanohojas se empezaron a ensamblar de forma apilada. Las dimensiones de espesor y longitud fueron semejantes a las de las nanohojas identificadas en el producto **KOH24h**, ya que el espesor estaba en la escala nanométrica (< 100 nm) y el largo de los lados eran micrométricos.

Con respecto a las nanoestructuras detectadas en el producto **KOH72h**, se observó la formación de una mayor cantidad de nanohojas. Esta transformación morfológica fue la más significativa de todos los productos KOH. Nótese que la distribución de las nanohojas fue bastante peculiar, ya que presentaron la forma de una estructura lamelar 3D, similar a la de un “libro”, en donde las nanohojas apiladas estaban separadas por canales abiertos. El grosor de las nanohojas presentó dimensiones entre 15 y 32 nm. Sin

embargo, se distingue claramente que estas a su vez estaban constituidas por varias capas ultrafinas pegadas (ver Figura 4.13 e) y f)). Las nanohojas del producto **KOH72h** también fueron analizadas por MET, con lo cual se corroboró lo anteriormente señalado. De esta manera, en la Figura 4.14, donde se muestran estos resultados (MET), se observa que existen áreas más traslucidas que otras, lo cual indica que el espesor no es uniforme; en consecuencia, las nanohojas estarían compuestas por algunas capas ultrafinas superpuestas. Asimismo, tanto por MEB como por MET, se verificó que la longitud de las nanohojas es similar a la de las nanohojas descritas anteriormente (productos **KOH24h** y **KOH48h**).

En referencia al producto **KOH96h** (ver Figura 4.13 g) y h)), no se detectó la presencia notable de nanohojas, ni de ninguna nanoestructura con una morfología bien definida. De manera general, en este producto se distinguen partículas de diferentes tamaños que van desde submicrónicas hasta micrométricas, pero sin una forma establecida. De todos los productos KOH, en este parece existir la menor cantidad de partículas grandes de precursor remanente.

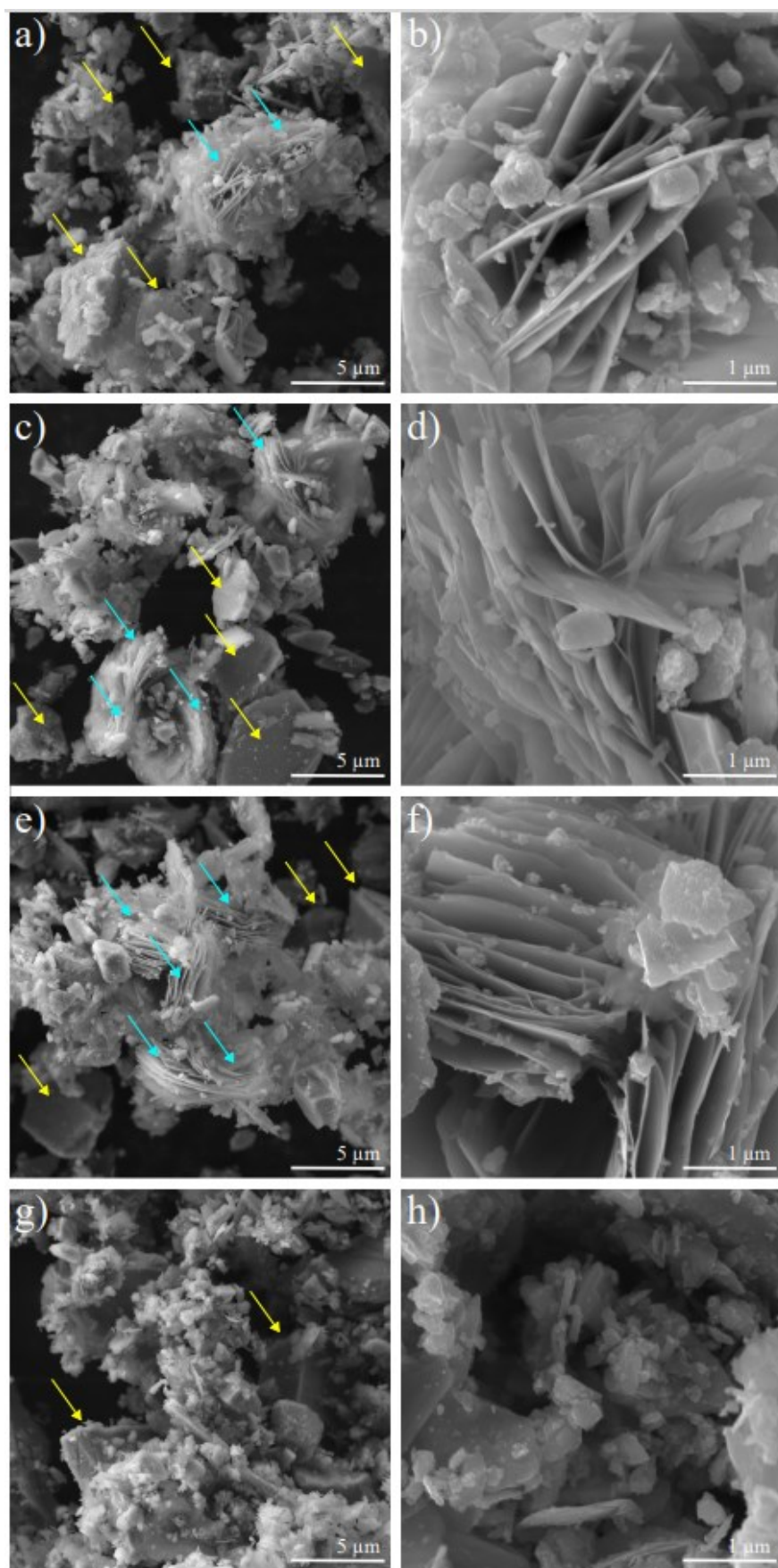


Figura 4.13 Imágenes de MEB de los productos: a-b) KOH24h, c-d) KOH48h, e-f) KOH72h y g-h) KOH96h. Fuente propia.

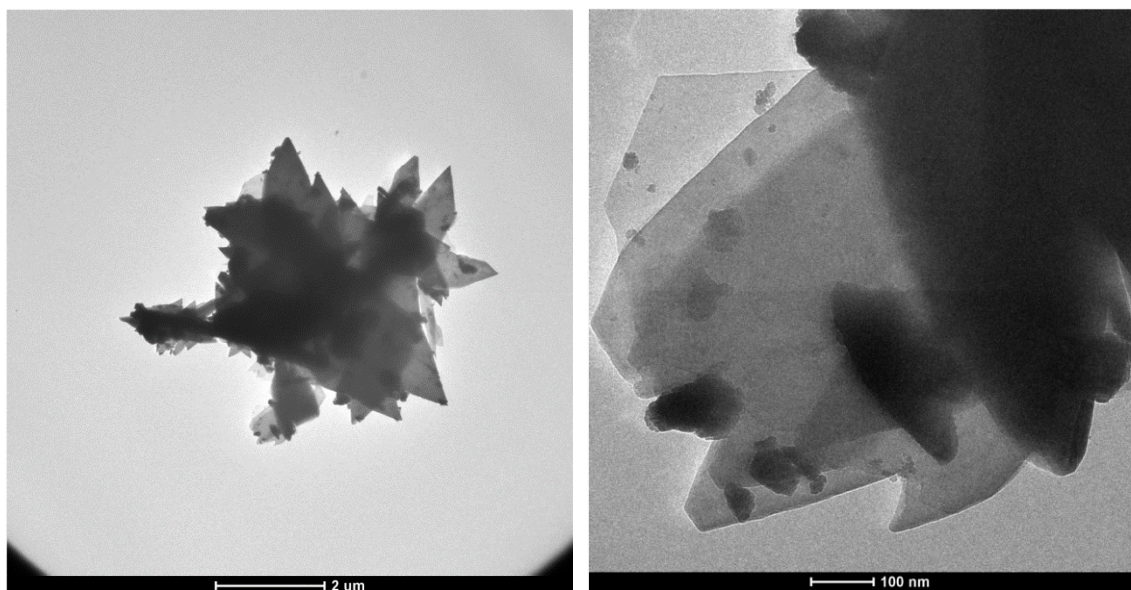


Figura 4.14 Imágenes MET de las nanohojas identificadas en el producto KOH72h. Fuente propia.

4.3.3.2 Área superficial – Productos KOH

En la Tabla 4.4 se presentan los valores del área superficial de todos los productos KOH. Las isothermas de adsorción y diagramas BET correspondientes, se encuentran en el Anexo VI.

Tabla 4.4 Área superficial de los productos KOH. Fuente propia.

Producto	Área superficial (m ² /g)
KOH24h	6,36
KOH48h	8,70
KOH72h	7,44
KOH96h	4,62

4.3.3.3 Composición química y de fases – Productos KOH

La composición química elemental determinada por MEB-EDS de las nanohojas identificadas en los productos KOH se presenta en la Tabla 4.5. En el Anexo VII, se presentan las respectivas imágenes MEB con sus espectros EDS.

Tabla 4.5 Composición química elemental en % p/p** de las nanohojas identificadas en los productos KOH. Fuente propia.*

Producto	Fe**	Ti**	K**	Fe/Ti
KOH24h	73,5	23,2	3,3	3,2
KOH48h	81,5	17,0	1,4	4,8
KOH72h	87,1	12,2	0,8	7,1

*La composición reportada excluye el contenido de oxígeno.

Con respecto a la composición de fases, en la Figura 4.15 se muestran los difractogramas de todos los productos KOH. Con flechas de color celeste se encuentra señalado un pico a $\sim 10^\circ$ 2θ en cada patrón DRX, que correspondería a la formación de la fase titanato. La mayor intensidad de este pico se aprecia en el producto **KOH72h**. El resto de picos son los característicos del material precursor (AF: PDF 01-070-8143, $\text{Fe}_{1,4}\text{Ti}_{0,6}\text{O}_3$), mismos que están señalados con líneas verticales entrecortadas.

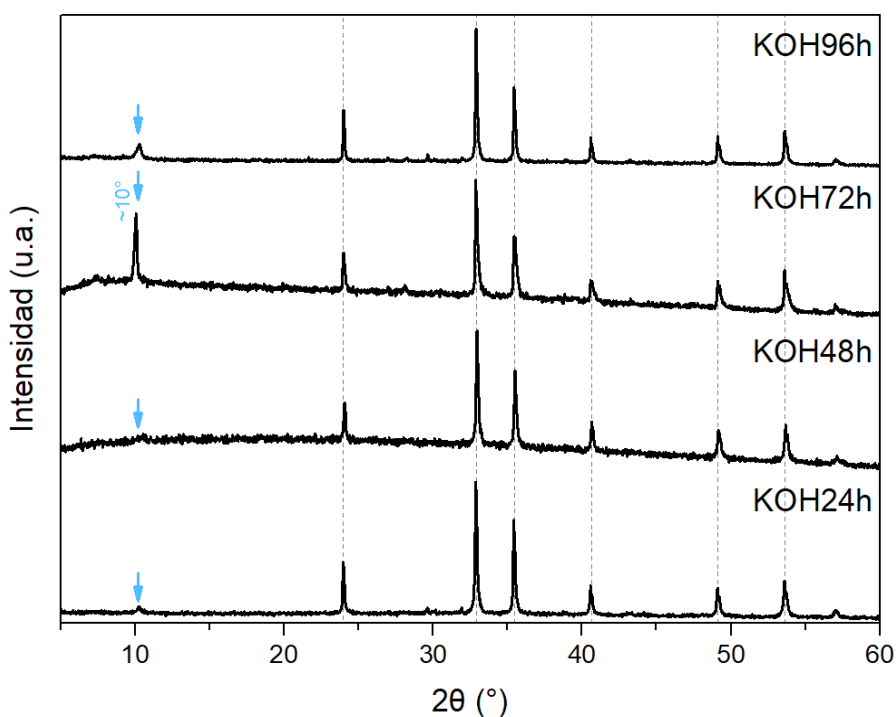


Figura 4.15 Patrones de DRX de los productos KOH. Fuente propia.

4.3.4 Discusión - Productos KOH

En referencia a las nanoestructuras identificadas en los productos KOH y sus mecanismos de formación, las nanohojas se empezarían a crear de manera comparable a lo descrito anteriormente para las nanoestructuras obtenidas con el THA con NaOH [30,284]. Al iniciar la disolución del precursor se liberarían parte de sus componentes (especies de Ti y Fe), y en este caso, reaccionarían con los iones disponibles de K^+ provenientes de la solución alcalina. En la Figura 4.13 a) y b), que corresponde a las imágenes MEB del producto **KOH24h**, se observa que al igual que con el THA con NaOH, en el primer tiempo de reacción (24 h) las primeras nanoestructuras en formarse correspondieron a nanohojas. Asimismo, estas se habrían formado por procesos de disolución y recristalización mediante mecanismos de nucleación y crecimiento [23,317].

Con respecto a la composición química de las nanohojas observadas en el producto **KOH24h**, estas presentaron una relación másica Fe/Ti (3,2 ver Tabla 4.5) bastante parecida a la del precursor (3,1 ver sección 4.1.3). Sin embargo, en estas nanoestructuras a más del Fe y Ti, también se identificó K en un 3,3% p/p, demostrando que efectivamente se forman a partir de una reacción del precursor con los iones de la solución alcalina. De hecho, es muy probable que en las nanohojas el K^+ actúe como catión interlamina de compensación de carga [211,284,331].

Cabe notar que en comparación a las nanohojas del producto **NaOH24h**, el contenido del ion alcalino en las nanohojas del producto **KOH24h** es aproximadamente la mitad. Por lo tanto, es notorio que, aunque se hayan formado nanoestructuras de la misma clase 2D (nanohojas), el tipo de solución alcalina influye significativamente en las características de los productos a pesar de que el resto de las condiciones del THA se hayan mantenido constantes [32,332]. Esto también se pudo corroborar con el resultado del área superficial de 6,36 m²/g para el producto **KOH24h**, que al contrastar con el del precursor se ve que este parámetro se redujo a casi un tercio. Esto podría deberse a que el THA con KOH, si bien promueve la formación de nanohojas, también provoca una aglomeración importante de las partículas remanentes del precursor (ver Figura 4.13 a), c), e) y g)).

Con una mayor duración del THA con KOH (producto **KOH48h**), se evidenció que no existe una transformación morfológica de las nanohojas en otro tipo de nanoestructuras, como fue el caso del THA con NaOH (identificación de nanocinturones

cortos en el producto *NaOH48h*), y más bien parece que hubo un incremento en la cantidad de nanohojas y una modificación de su configuración. De la apariencia de “castillo de naipes” (producto *KOH24h*), estas tienden a ordenarse de una manera apilada (ver Figura 4.13 c) y d)). Esta afirmación es coherente con el incremento del área específica de 6,36 a 8,70 m²/g del producto *KOH24h* y *KOH48h*, respectivamente; ya que al existir más nanoestructuras existiría mayor superficie disponible [247,249]. En cuanto a la composición química de las nanohojas, se determinó un enriquecimiento del contenido de Fe. La relación Fe/Ti de las nanohojas del producto *KOH48h* es ~54% más alta que la del material precursor.

En referencia al producto *KOH72h*, en este se detectó la transformación morfológica más significativa de todos los productos KOH. A partir de las imágenes MEB (ver Figura 4.13 e) y f)), se observó una mayor cantidad de nanohojas, mismas que estaban ensambladas como estructuras lamelares 3D bien organizadas con la apariencia similar a la de un “libro”. Es probable que este proceso de apilamiento para formar arquitecturas mejor organizadas haya sido promovido por la atracción electrostática entre nanohojas adyacentes [333], lo que resultó en una reducción del área superficial como mecanismo para disminuir la energía superficial de estas nanoestructuras [334]. Por lo tanto, a pesar de que se identificó un número de nanohojas superior, el área superficial disminuyó en comparación al del producto *KOH48h*. En efecto, en la Figura 4.13 f), se puede ver que las nanohojas están constituidas por algunas capas ultrafinas muy unidas.

Otra particularidad de las nanohojas del producto *KOH72h*, es que eran bastante planas y no exhibieron una curvatura notable. Esto sugiere que su superficie tenía una carga equilibrada de H⁺ y K⁺ debido a un entorno químico simétrico [20].

Otras investigaciones que utilizaron arenas ilmeníticas (~33 % p/p Ti y ~27 % p/p Fe) para preparar nanoestructuras mediante el THA, obtuvieron nanohojas comparables a las del producto *KOH72h*, aunque no estaban ensambladas en arquitecturas 3D. Costa et al. [42] y Jardim et al. [41] sintetizaron nanohojas ricas en Fe, que se adscribieron a una estructura similar a la lepidocrocita, usando un THA con NaOH (10 M a 110–150 °C) con un precursor rico en Ti de ilmenita. Sin embargo, las nanohojas de titanato dopadas con Fe sintetizadas por estos autores eran más delgadas, con espesores de aproximadamente 10 nm, y comprendían alrededor de 20 capas ultrafinas [41]; mientras que los espesores de las nanohojas del producto *KOH72h* estaban en el rango

de 15 a 32 nm. Este resultado de un espesor más grueso podría haber sido consecuencia de una mayor captura de titanatos disueltos y especies de Fe del medio alcalino KOH en las nanohojas [285]. Como se indicó en párrafos previos, durante la disolución del precursor, también se liberan especies de Fe. Por lo tanto, el medio de reacción tendría una cantidad considerable de este elemento disuelto que incluso pudo haber sustituido parcialmente al Ti en los sitios octaédricos de las nanoestructuras lamelares de titanato.

Por otro lado, para probar que en el producto **KOH72h** existió la mayor transformación a nanohojas se analizaron los resultados de DRX. En la Figura 4.15, en la cual se presentaron todos los patrones de DRX de los productos KOH, se distingue notoriamente la aparición de un nuevo pico en $\sim 10^\circ 2\theta$, mismo que estaría relacionado con la formación de la fase de titanato, y cuya intensidad es la mayor en el producto **KOH72h**. La posición $\sim 10^\circ 2\theta$ es típica de titanatos lamelares y corresponde a la reflexión basal (200) [40–42]. Vale indicar que este pico también estaría relacionado con la orientación de las nanohojas, y pudo intensificarse debido al efecto de orientación preferencial, ya que las nanohojas están más ordenadas de manera apilada.

Para la identificación de la fase adscrita al titanato, no se pudieron utilizar los resultados de DRX, nótese que solamente se dispone de un pico característico ($\sim 10^\circ 2\theta$) para realizar la indexación. Sin embargo, con base en reportes publicados en la literatura sobre titanatos de K [335–341], se estimó que el titanato formado correspondería a $K_2Ti_4O_9$, ya que el pico característico más intenso de este compuesto aparece justamente en $\sim 10^\circ 2\theta$ [338,340]. Para fortalecer esta hipótesis, se recurrió a un análisis por MET-SAED de las nanohojas (ver Anexo VIII), y para ello se utilizó el patrón de difracción de electrones del compuesto $K_2Ti_4O_9$ (CIF PDF Card 00-032-0861), con el cual se realizó una simulación obteniendo una buena estimación [157]. Por lo tanto, la estructura cristalina del titanato de K formado en el producto **KOH72h** sería como la del $K_2Ti_4O_9$.

Cabe señalar que varios autores han demostrado que el compuesto $K_2Ti_4O_9$ presenta una notable capacidad de intercambio iónico [336,339]; en consecuencia, es probable que en las nanohojas se hayan dado algunas intercalaciones de hidrógeno debido al proceso de lavado con agua destilada, sugiriendo que la fórmula de estas nanoestructuras sea del tipo $K_{2-x}H_xTi_4O_9$, donde x depende del intercambio iónico ($K^+ \leftrightarrow H^+$) [341,342]. Esto podría explicar el bajo contenido de K que presentaron las nanohojas (resultados MEB-EDS, ver Tabla 4.5).

De manera general y con respecto a la composición química de las nanohojas de los productos KOH (ver Tabla 4.5), se evidenció un incremento del contenido de Fe con el tiempo, ya que los valores de la relación másica Fe/Ti aumentaron de 3,2 a 7,1 en los productos **KOH24h** y **KOH72h**, respectivamente. Al parecer, las nanoestructura 2D tendrían mayor afinidad con las especies de Fe. Otros trabajos reportados en la literatura han demostrado que dependiendo del grado de dopaje con este elemento se puede mejorar la capacidad de intercambio catiónico de los nanotitanatos [50,194]. Esto justificaría que, en las nanohojas, el contenido de K disminuyó con la duración del THA (ver Tabla 4.5).

En cuanto al precursor remanente (SSIH) del producto **KOH72h**, y con base en los resultados de DRX, se constató que el volumen de la celda unitaria no presentó cambios significativos, lo cual sugiere que su estructura cristalina, y por ende su composición, se mantuvieron estables [171].

Finalmente, con respecto al producto **KOH96h** obtenido con el THA más largo (96 h), se evidenció que su morfología era bastante irregular con una amplia distribución de tamaño de partícula dentro de la escala submicrónica (ver Figura 4.13 g) y h)). En este producto se detectaron escasas nanohojas remanentes, posiblemente dichas nanoestructuras se disolvieron como consecuencia del prolongado THA con KOH [343].

A continuación, en la Figura 4.16 se presenta un esquema resumido del mecanismo de formación propuesto para las nanohojas ensambladas en estructuras 3D identificadas en el producto **KOH72h**.

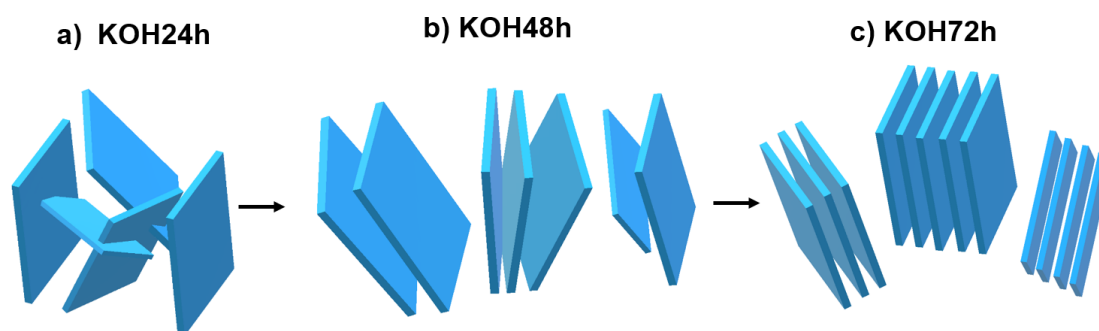


Figura 4.16 Mecanismo de formación de las nanohojas ensambladas en estructuras 3D identificadas en el producto **KOH72h**. Fuente propia.

Para sintetizar nanoestructuras a partir de AF ecuatorianas, en este trabajo se utilizaron THA con dos tipos de soluciones alcalinas, NaOH y KOH, ambas con una

concentración de 10 M. La temperatura de síntesis fue de 180 °C (temperatura máxima permitida por el reactor) y diferentes tiempos de reacción desde 1 hasta 4 días (24 h a 96 h). Con base en las caracterizaciones realizadas a todos los productos obtenidos luego de los THA, se determinó que las AF ecuatorianas presentan una notable resistencia a disolverse en estos medios (NaOH y KOH 10 M) y bajo las condiciones de síntesis antes señaladas. En secciones anteriores se demostró que en todos los productos existen partículas remanentes del precursor, lo cual demuestra que su transformación en nanoestructuras no fue completa, sino parcial.

A diferencia de otras arenas ilmeníticas reportadas en la literatura [41,42,292,326], las AF ecuatorianas corresponden a una SSIH ($0,6\text{FeTiO}_3 \cdot 0,4\text{Fe}_2\text{O}_3$). Este tipo de compuestos (soluciones sólidas) suele tener mayor estabilidad térmica que los óxidos tipo ilmenita (ABO_3) [344]. Además, debe considerarse que la hematita, presente en el precursor, tiene baja solubilidad en soluciones alcalinas [345,346]. Por lo tanto, la particular composición química y estructura cristalina de las arenas utilizadas en la presente tesis, sería el motivo por el cual no se disolvieron totalmente a pesar de haber utilizado condiciones del THA bastante agresivas.

Asimismo, los resultados obtenidos luego de los THA con NaOH y KOH demuestran que un cambio en el tipo de solución alcalina influye drásticamente en las características de los productos. Las nanoestructuras obtenidas difieren en morfología, composición química y de fases. Probablemente los procesos de disolución-reprecipitación son distintos entre los dos tipos de soluciones alcalinas. Se ha demostrado que la disolución de TiO_2 depende del medio alcalino, siendo mayor en KOH (mayor disolución de Ti^{+4}) que en NaOH a la misma temperatura e igual concentración alcalina [262]. Bavykin et al., verificó experimentalmente que la concentración de Ti^{+4} disuelto es un factor clave que controla la dirección de la formación de nanoestructuras [262,347]. Estos autores verificaron que la disolución influía en la ruta de transformación del precursor, y en la morfología de las nanoestructuras finales [347]. Por ello, se recomienda realizar más estudios sobre la solubilidad de las AF ecuatorianas para comprobar si con KOH en realidad se promueve una mayor disolución de Ti^{+4} que con NaOH; también, se podría verificar si todo el Ti^{+4} disuelto reprecipita en los titanatos deseados, sin embargo, estos tópicos están fuera del alcance de la presente tesis.

4.3.5 Resultados – Productos con pretratamiento

4.3.5.1 Tamaño y morfología – Productos con pretratamiento

En la Figura 4.17 se muestran las imágenes MEB del producto ***P-NaOH72h***. En este producto se logró diferenciar dos tipos de morfologías. Una correspondiente a nanopartículas agregadas con tamaños individuales entre 40 y 125 nm (ver Figura 4.17 b)); y otra morfología denominada como “microflor” (ver Figura 4.17 c)). Las microfloreas estaban compuestas por “nanopétalos” que correspondían a nanohojas cuyos espesores estaban entre 15 a 50 nm. Los diámetros de las microfloreas estaban en el rango de 2 a 6 μm . Vale señalar que en este producto aún se identificaron pocas partículas remanentes del precursor (ver Figura 4.17 a), sección central inferior).

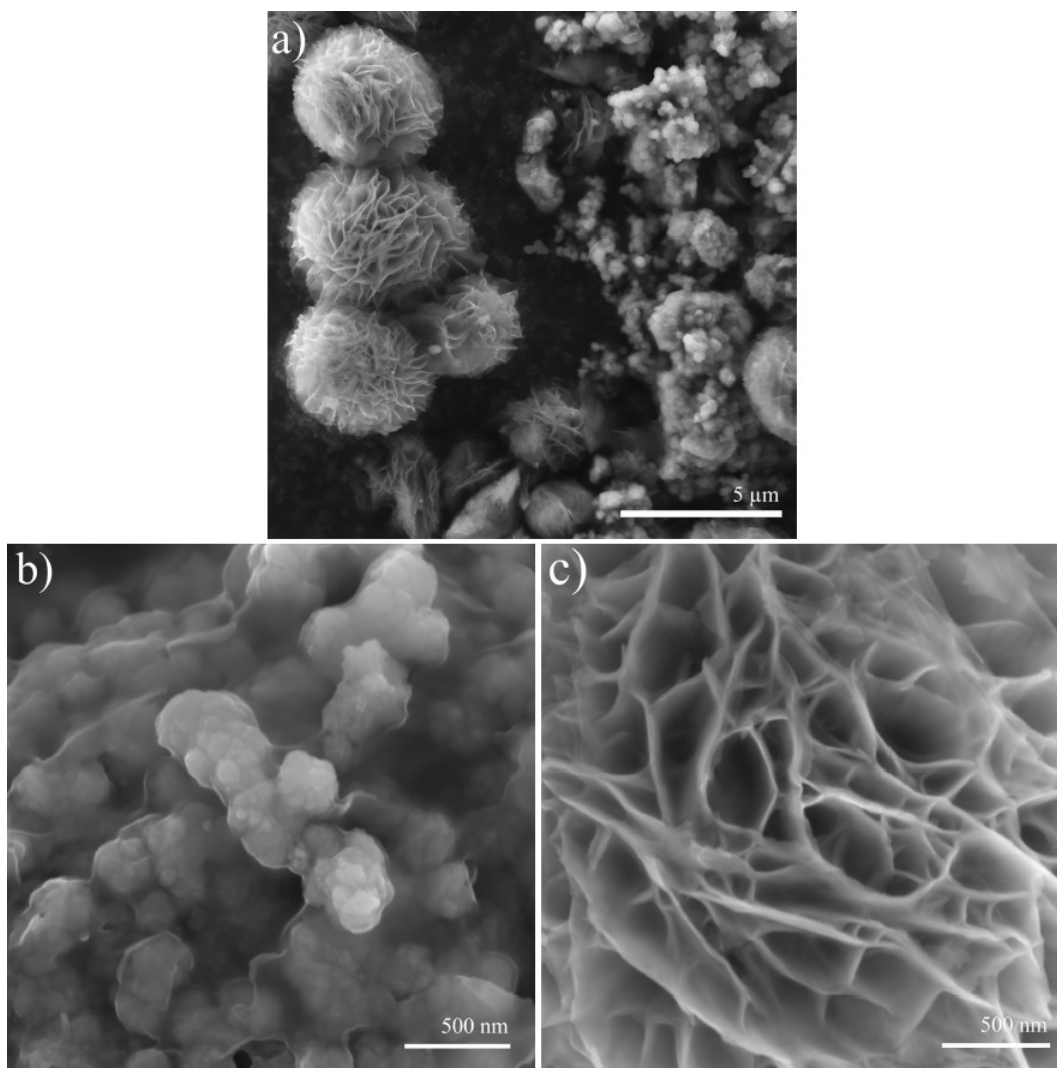


Figura 4.17 Imágenes MEB del producto *P-NaOH72h*. Fuente propia.

A diferencia del producto *P-NaOH72h*, en el producto *P-KOH72h*, no se lograron identificar morfologías bien definidas. La forma de las partículas de este producto era irregular, y sus tamaños iban desde unos pocos cientos de nanómetros hasta un par de micras. En la Figura 4.18 se presentan los resultados de MEB con distintas magnificaciones. Con base en estas imágenes, parece ser que el producto *P-KOH72h* tiene un alto grado de aglomeración. Cabe indicar que las partículas más grandes (ver Figura 4.18 a)) pertenecerían a las AF que no se disolvieron. Es así que, morfológicamente no se pudo distinguir entre la fase de ferrititanato formada y el precursor residual.

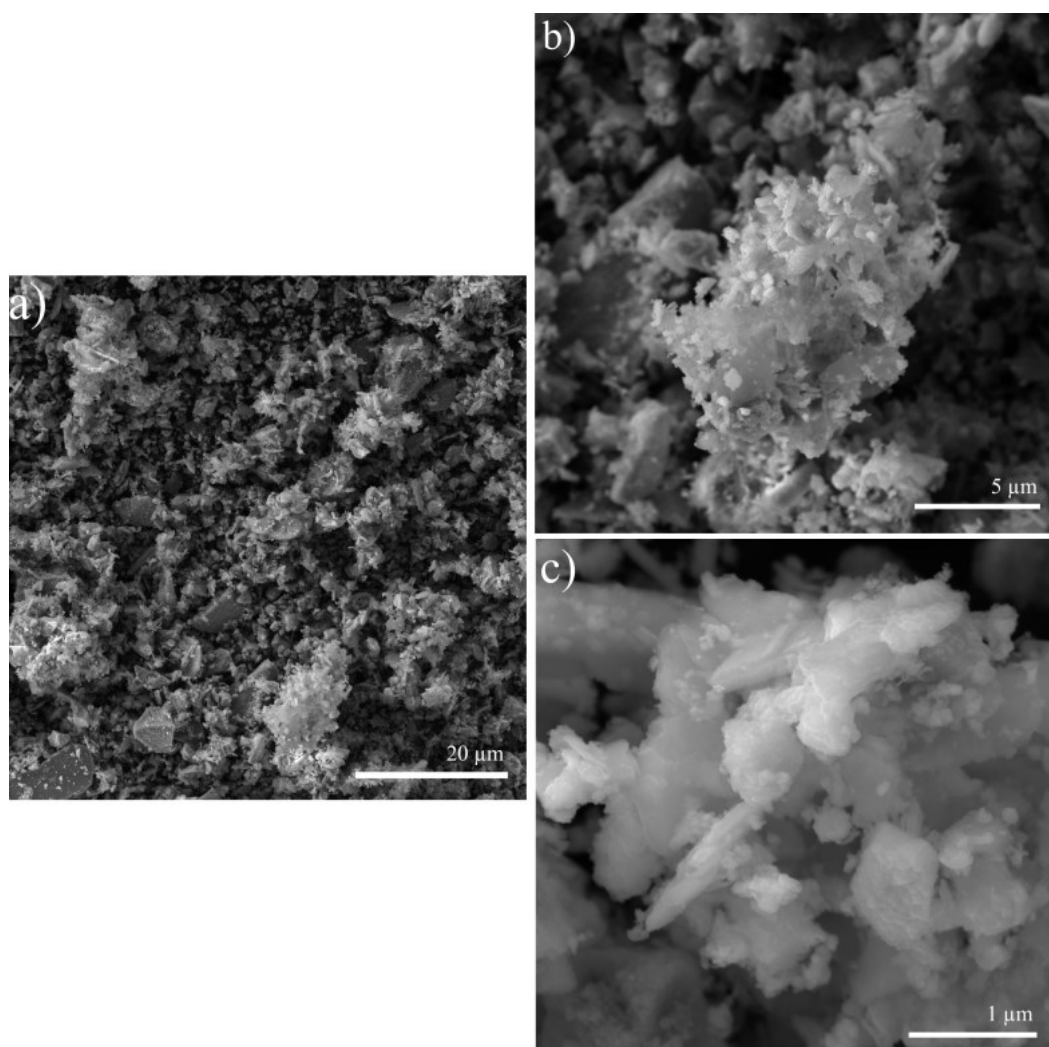


Figura 4.18 Imágenes MEB del producto *P-KOH72h*. Fuente propia.

4.3.5.2 Área superficial – Productos con pretratamiento

En la Tabla 4.6 se presentan los resultados del área superficial de los productos con pretratamiento; sus respectivas isothermas de adsorción y diagramas BET se detallan en el Anexo IX.

Tabla 4.6 Área superficial de los productos con pretratamiento. Fuente propia.

Producto	Área superficial (m ² /g)
P-NaOH72h	26,3
P-KOH72h	6,6

4.3.5.3 Composición química y de fases – Productos con pretratamiento

En la Tabla 4.7 se detalla la composición química determinada por MEB-EDS, tanto de las dos morfologías identificadas en el producto **P-NaOH72h**, como de un área escogida al azar del producto **P-KOH72h**.

Para identificar posibles zonas concentradas en Fe y Ti dentro de las morfologías descritas en la Tabla 4.7, se realizaron análisis de mapeo elemental por EDS. Estos resultados se encuentran en el Anexo X.

Tabla 4.7 Composición química elemental* en % p/p** de las morfologías identificadas en los productos con pretratamiento.

Producto	Morfología	Fe**	Ti**	Na**	K**	Fe/Ti
P-NaOH72h	Nanopartículas	31,0	42,6	26,4	0,0	0,7
	Microflores	73,3	16,9	9,8	0,0	4,3
P-KOH72h	Partículas sin forma definida	72,5	25,1	0,0	2,4	2,9

*La composición reportada excluye el contenido de oxígeno.

A continuación, se muestran los patrones de DRX de los productos **P-NaOH72h** y **P-KOH72h** (ver Figura 4.19). Con flechas de color celeste están marcados los picos que no pertenecen al material precursor.

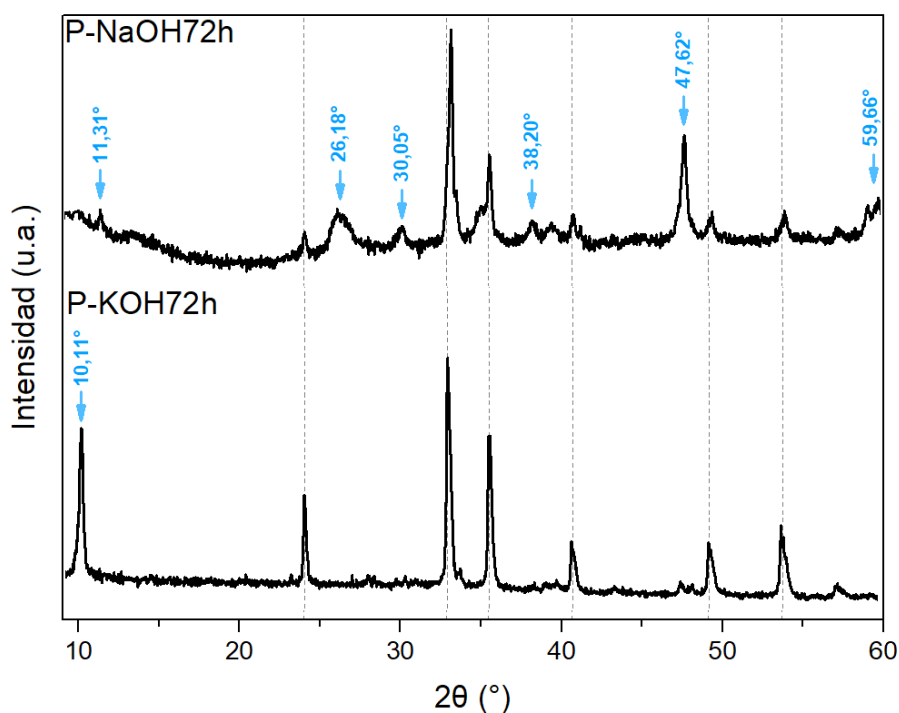


Figura 4.19 Patrones de DRX de los productos con pretratamiento. Fuente propia.

4.3.6 Discusión – Productos con pretratamiento

Con base en los resultados presentados en las secciones 4.3.1 y 4.3.3 correspondientes a las caracterizaciones de los productos NaOH y productos KOH, sin pretratamiento respectivamente; se determinó que en ambos casos los cambios morfológicos más significativos se dieron a las 72 h de THA. Por lo tanto, se seleccionaron estas condiciones para realizar experimentos adicionales, uno con cada solución alcalina, que incluyeron un pretratamiento del precursor. El detalle del pretratamiento se encuentra descrito en la sección 3.1.4.2. Vale indicar que se planteó esta etapa adicional, debido a que en todos los productos de los THA se verificó la presencia de partículas remanentes del precursor; consecuentemente, esta opción tenía el propósito de disolver totalmente a las AF. A continuación, se discuten los resultados obtenidos.

En la Figura 4.17 se muestran los resultados de MEB del producto **P-NaOH72h**. A pesar de que se utilizó un procesamiento mucho más agresivo que incluyó un pretratamiento, no se logró una disolución total del precursor, ya que fue posible distinguir escasas de sus partículas. Por esta razón, se determinó que las AF de la playa “El Ostional” son sumamente resistentes en ambientes alcalinos hasta temperaturas de

180 °C. Si bien con el pretratamiento no se consiguió una transformación completa del precursor en nanoestructuras, es indudable que este paso adicional promovió cambios radicales en las características fisicoquímicas del producto obtenido. En comparación con el producto *NaOH72h* (sin pretratamiento), en el cual se formaron nanocinturones (ver Figura 4.9); la morfología cambió significativamente. En la Figura 4.17 se distingue claramente la formación de dos tipos de morfologías muy distintas entre sí, (i) nanopartículas agregadas, y (ii) microfloreas.

De manera general, el pretratamiento involucró que el precursor tenga un mayor tiempo de contacto con la solución alcalina previo al THA per se. Como el precursor estuvo completamente sumergido dentro una solución alcalina acuosa por un largo periodo, es razonable asumir que las partículas de AF se pudieron haber funcionalizado, y presentar una hidroxilación superficial por la quimisorción disociativa del agua [32,348,349]. De hecho, este proceso pudo haberse favorecido por el ambiente alcalino, ya que a pH altos la hematita (constituyente de la SSIH), presenta un carácter hidrofílico [147]. De esta manera, en el precursor existirían grupos superficiales OH^- , lo cual modificaría su composición, estructura superficial y sobretodo su reactividad [350].

Por otro lado, se sabe que los procesos que ocurren en la superficie de los minerales que están en contacto con una solución electrolítica acuosa, están controlados por el potencial electrostático; mismo que depende de la estructura de las caras expuestas, pH, y concentración y tipo de iones electrolíticos [151]. Los potenciales superficiales individuales varían con las energías superficiales que influyen en la solubilidad de partículas macroscópicas [350].

Con base en lo expuesto, es muy probable que el pretratamiento haya cambiado la superficie de las partículas de las AF modificando su energía de activación. En realidad, los procesos de disolución-reprecipitación y consecuentemente los mecanismos de formación, también pudieron haber sido diferentes a los propuestos para el producto *NaOH72h* debido a la fuerte hidroxilación del precursor [109,351]. De hecho, el ion Na^+ disponible en la solución alcalina, también pudo haber influido en el mecanismo de disolución las AF a través del intercambio iónico con el protón de los hidroxilos superficiales. Estos podrían ser los factores por los que se obtuvieron morfologías tan peculiares en el producto *P-NaOH72h*. Cabe notar que este producto fue el único que

presentó un área superficial mayor al del material precursor, presentándose un incremento de casi el 30% en este parámetro.

Asimismo, es importante señalar que las dos morfologías identificadas en el producto ***P-NaOH72h*** no solo se diferenciaron por su apariencia, sino también por su composición química. La de las (i) nanopartículas agregadas era rica en Ti, mientras que la de las (ii) microfloreas era rica en Fe (Ver Tabla 4.7); y, en referencia a la cantidad de Na, en (i) este valor fue aproximadamente 2,5 veces más alto que en (ii). Estos resultados indican que las nanopartículas agregadas poseían un mayor contenido en Ti y Na, lo cual dio un indicio de que estas nanoestructuras corresponden a la fase del ferrititanato [243,326].

En la Figura 4.19 donde se muestran los resultados de DRX de los productos con pretratamiento, en el producto ***P-NaOH72h*** se identificaron picos que no pertenecen al precursor, específicamente los que aparecen en $11,31^\circ$; $26,18^\circ$; $30,05^\circ$; $38,20^\circ$; $47,62^\circ$ y $59,66^\circ$ 2θ , mismos que estarían relacionados con la formación de un ferrititanato. Con base en reportes de la literatura se cotejó esta nueva fase con una estructura de trititanato de Na corrugado (PDF: 00-031-1329) con algo de Ti intercambiado por Fe [352–354].

Con respecto al precursor remanente (SSIH), y a partir de los resultados de MEB-EDS y DRX, se pudo elucidar que este aparentemente se dividió en dos partes. Una, que mantuvo su forma y composición relativamente estable (partículas grandes), y otra que sufrió cambios notorios en su morfología y composición (relación molar ilmenita-hematita). La microfloreas en realidad corresponden a una SSIH rica en hematita, cuya fórmula química se estimó como $(0,34)\text{FeTiO}_3 \cdot (0,66)\text{Fe}_2\text{O}_3$ considerando el estudio propuesto por Brown et. al. [171] (ver sección 4.3.2.). Esta estimación tiene coherencia con el ligero desplazamiento hacia la derecha del patrón de DRX del producto ***P-NaOH72h***, que indicaría una tendencia hacia la hematita (ver Figura 4.19).

Ahora en referencia al producto ***P-KOH72h***, es notorio que el pretratamiento influye de manera muy diferente que cuando se trabajó con NaOH. Considerando los resultados de MEB y área superficial, se puede afirmar que el producto ***P-KOH72h*** tenía gran aglomeración. Sus partículas constituyentes parecían estar amontonadas unas con otras (ver Figura 4.18). Nótese que el área superficial fue uno de los valores más bajos de todos los productos obtenidos en esta tesis. Vale indicar que no se observó la formación de nanoestructuras con alguna morfología definida. De hecho, la apariencia global del

producto ***P-KOH72h*** es bastante similar a la del producto ***KOH96h*** (THA con KOH sin pretratamiento de mayor duración, ver Figura 4.13 g)).

Si bien no se obtuvieron ferrititanatos como nanoestructuras de forma definida, al parecer el pretratamiento habría mejorado el rendimiento en la formación de esta nueva fase, ya que se determinó que el pico característico del ferrititanato $\sim 10^\circ 2\theta$ (PDF: 00-032-0861) es más intenso que en el producto ***KOH72h***. Sin embargo, no se pudo distinguir morfológicamente entre el ferrititanato y la SSIH remanente. Incluso se realizó un mapeo por EDS para detectar posibles concentraciones de elementos, pero el producto se vio bastante uniforme (ver Anexo X).

Los resultados de la presente tesis han demostrado que es posible sintetizar nanoestructuras a base de óxidos de Fe y Ti a partir de AF ecuatorianas mediante el THA, a pesar de que no se logró disolverlas completamente. De esta manera, los productos obtenidos estaban conformados por una mezcla de nanoestructuras de ferrititanato con SSIH finas (desde la escala nanométrica hasta la micrométrica).

De acuerdo con reportes de la literatura, estos tipos de materiales poseen potenciales aplicaciones como catalizadores. Por ejemplo, titanatos laminares ricos en Fe, como nanohojas, han sido empleados para la reducción catalítica selectiva de óxido de nitrógeno y para degradar contaminantes orgánicos [355,356]. Asimismo, la ilmenita y la hematita han sido utilizadas como catalizadores dentro de la oxidación húmeda con peróxido y electro-Fenton heterogénea [126,357].

Por otro lado, los productos sintetizados podrían usarse como refuerzos de compuestos poliméricos [358–361]. Con respecto a los nanotitanatos, varios autores han demostrado que nanotubos y nanoláminas mejoran las propiedades mecánicas de las matrices poliméricas, e incluso han sido propuestos como contraparte de refuerzos a base de grafeno [362,363]. Con respecto a la ilmenita y hematita, estos han sido utilizados como refuerzos para mejorar las propiedades de barrera de las matrices poliméricas frente a las radiaciones nucleares, como los neutrones y los rayos gamma [364–366].



5. Conclusiones y perspectivas

5. Conclusiones y perspectivas

- Se recolectaron AF a lo largo de la playa “El Ostional”, y al caracterizarlas, se determinó que el tamaño, morfología, composición química y de fases fueron homogéneos en toda la extensión del área de muestreo. En cuanto al tamaño y forma de los granos, tienen dimensiones entre ~ 100 a $300\ \mu\text{m}$ y apariencia irregular desde sub-angular hasta redondeada, respectivamente. En referencia a su composición, estas AF corresponden mayoritariamente a una solución sólida ilmenita-hematita cuya fórmula química general es $x\text{FeTiO}_3 \cdot (1-x)\text{Fe}_2\text{O}_3$.
- Las AF molidas que fueron utilizadas como precursor para desarrollar todos los THA de la presente tesis, presentaron una forma irregular de sus partículas y una distribución de tamaño que iba desde unos pocos cientos de nanómetros hasta unas pocas decenas de micras ($< 38\ \mu\text{m}$); apariencia que es típica de un polvo obtenido por molienda en seco.
- El proceso de molienda de las AF redujo aproximadamente 10 veces su tamaño, modificó su forma de redondeada a angular, e incrementó el área superficial casi en 70 veces. El área específica del precursor (AF molidas) fue de $20,70\ \text{m}^2/\text{g}$.
- Las características de los productos obtenidos a partir de los THA con NaOH y con KOH fueron dependientes del tiempo de reacción. De acuerdo con la duración del THA, el tamaño, morfología, y composición química y de fases fueron distintos. Por lo tanto, se corroboró que el THA es una ruta sencilla y versátil que permite diseñar micro y nanomateriales a medida.
- Con respecto al THA de las AF con NaOH, este dio lugar a la formación de nanoestructuras 2D y 1D, ya que se identificaron nanohojas y nanocinturones en sus productos. El cambio morfológico más significativo se observó a las 72 h (producto *NaOH72h*) donde se detectaron nanocinturones de ancho entre de 20 a 125 nm, y longitudes de unas pocas micras. Estas nanoestructuras podrían corresponder a una fase de hexatitanato de sodio (PDF: 01-073-1398) dopada con Fe que tiene una relación másica Fe/Ti de 1,6 (determinada por MEB-EDS).

- Los nanocinturones del producto **NaOH72h** se pudieron haber formado a partir de que, nanohojas previamente creadas, que se plegarían y fusionarían engrosando su espesor; se dividirían en nanocinturones cortos, que por mecanismos de acoplamiento orientado y maduración de Ostwald darían lugar a los nanocinturones largos.
- Con respecto al THA con KOH, al igual que con el THA con NaOH, el cambio morfológico más importante se evidenció a la 72 h (producto **KOH72h**); ya que se identificó la formación de nanoestructuras 2D (nanohojas) ensambladas como estructuras lamelares 3D bien organizadas con la apariencia similar a la de un “libro”. Cada nanohoja tuvo un espesor de hasta ~30 nm, y estaba conformada por varias capas ultrafinas. Estas arquitecturas 3D podrían adscribirse a una fase de tetratitanato de potasio (PDF: 00-032-0861) altamente dopadas con Fe, ya que presentaron una relación másica Fe/Ti de 7,1 (determinada por MEB-EDS).
- Cuando las AF ecuatorianas son sometidas a un THA con KOH, no se identificó una evolución morfológica que implique un cambio de forma. Con el aumento de la duración del THA se constató que las nanohojas que se formaron inicialmente cambian su configuración y se va haciendo más ordenada con el tiempo. De esta manera, pasaron de una disposición de “castillo de naipes” a una arquitectura 3D bien organizada con la apariencia de un “libro”.
- Al incluir un pretratamiento del precursor, fue evidente que el comportamiento de las AF es muy diferente dependiendo del tipo de solución alcalina. Cuando se trabajó con NaOH se obtuvieron nanopartículas agregadas de un trititanato de Na corrugado (PDF: 00-031-1329), y microflores correspondientes a una SSIH del tipo $(0,34)\text{FeTiO}_3 \cdot (0,66)\text{Fe}_2\text{O}_3$; mientras que con KOH no se formaron nanoestructuras con una morfología definida, pero al parecer hubo un mayor rendimiento del mismo ferrititanato que fue identificado en el producto **KOH72h**.
- Con base en los resultados de la presente tesis queda demostrado que las AF ecuatorianas de la playa “El Ostional” son muy resistentes en ambientes alcalinos concentrados, ya que no pudieron ser disueltas completamente con los THA con NaOH ni KOH 10 M, a 180 °C, incluso realizando un pretratamiento en el cual se mantuvo

en contacto a este precursor con la solución alcalina por casi un mes, se observó, tanto por MEB como por DRX, que en el producto existían partículas remanentes de las AF.

- De manera general, los valores de área superficial de los productos obtenidos en esta tesis fueron bajos en comparación a los valores convencionales que han sido reportados en la literatura para los titanatos. Por esta razón, se recomienda que en trabajos futuros se prueben procedimientos de exfoliación para aumentar el área disponible, o de funcionalización para disminuir el grado de aglomeración.
- Para elucidar con mayor precisión el comportamiento de las AF dentro del THA se sugiere realizar estudios sobre su disolución, ya que estos procesos influyen en los mecanismos de formación.



6. Publicaciones derivadas de este trabajo

6. Publicaciones derivadas de este trabajo

A continuación, se enumeran las publicaciones que se derivaron de la presente tesis de doctorado:

- **Lagos, K.** J., Marinkovic, B. A., Dosen, A., Guamán, M. V., Guerrero, V. H., Pardo, E., & Pontón, P. I. (2020). Data on phase and chemical compositions of black sands from “El Ostional” beach situated in Mompiche, Ecuador. Data in Brief, 32, 106214.
 - ✓ Indexación: Scopus.
 - ✓ Cuartil: Q4 (2020).
 - ✓ SJR: 0,122 (2020).
 - ✓ Citaciones: 13 (GSC, septiembre 2023).

- **Lagos, K.** J., Marinkovic, B. A., Debut, A., Vizuite, K., Guerrero, V. H., Pardo, E., & Pontón, P. I. (2021). Towards iron-titanium oxide nanostructures from ecuadorian black mineral sands. Minerals, 11(2), 122.
 - ✓ Indexación: Scopus y SCIE (Web of Science).
 - ✓ Cuartil: Q2 (2021).
 - ✓ SJR: 0,522 (2021).
 - ✓ Citaciones: 7 (GSC, septiembre 2023).

- **Lagos, K.** J., Marinkovic, B. A., Dosen, A., Debut, A., Vizuite, K., Guerrero, V. H., Pardo, E., & Pontón, P. I. (2023). KOH-Based Hydrothermal Synthesis of Iron-Rich Titanate Nanosheets Assembled into 3D Hierarchical Architectures from Natural Ilmenite Mineral Sands. Minerals, 13(3), 406.
 - ✓ Indexación: Scopus y SCIE (Web of Science).
 - ✓ Cuartil: Q2 (2022).
 - ✓ SJR: 0,53 (2022).

En las siguientes páginas se encuentran las publicaciones señaladas.

Publicación 1

Data in Brief 32 (2020) 106214



Contents lists available at ScienceDirect

Data in Brief

journal homepage: www.elsevier.com/locate/dib

Data Article

Data on phase and chemical compositions of black sands from “El Ostional” beach situated in Mompiche, Ecuador



Karina J. Lagos^{a,b}, Bojan A. Marinkovic^c, Anja Dosen^c,
Marco V. Guamán^d, Víctor H. Guerrero^a, Emilio Pardo^b,
Patricia I. Pontón^{a,*}

^a Department of Materials, Escuela Politécnica Nacional, Quito 170109, Ecuador^b Molecular Science Institute, Coordination Chemistry Group, University of Valencia, Paterna 46980, Spain^c Department of Chemical and Materials Engineering, Pontifical Catholic University of Rio de Janeiro, Rio de Janeiro 38097, Brazil^d Department of Mechanical Engineering, Escuela Politécnica Nacional, Quito 170109, Ecuador

ARTICLE INFO

Article history:

Received 9 July 2020

Revised 12 August 2020

Accepted 18 August 2020

Available online 21 August 2020

Keywords:

Ferrotitaniferous sands

Ilmenite-hematite solid solution

XRF

XRPD

SEM

ABSTRACT

Data revealing the phase and chemical compositions of natural black sands from “El Ostional” beach, located in the northern Ecuadorian Pacific coast have been presented. The samples were collected from six points over the shore area of approximately $500 \times 40 \text{ m}^2$. The data on crystalline phases (iron titanium oxide, orthoclase feldspar and zircon) were determined by X-ray powder diffraction (XRPD), while semi-quantitative chemical analyses of major (Fe and Ti) and trace elements were obtained by X-ray fluorescence spectroscopy (XRF). The phase composition was verified by scanning electron microscopy (SEM), using backscattered electron (BSE) mode and energy dispersive spectroscopy (EDS). These comprehensive data are a contribution to valorize ilmenite-hematite solid solutions from natural resources towards the identification of novel technological applications.

© 2020 The Author(s). Published by Elsevier Inc.

This is an open access article under the CC BY license.

(<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

* Corresponding author.

E-mail address: patricia.ponton@epn.edu.ec (P.I. Pontón).<https://doi.org/10.1016/j.dib.2020.106214>

2352-3409/© 2020 The Author(s). Published by Elsevier Inc. This is an open access article under the CC BY license.

(<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

Specifications Table

Subject	Materials Science
Specific subject area	Materials Chemistry
Type of data	Tables and Figures
How data were acquired	• Sample collection points: global positioning system (GPS). • XRPD: Bruker D8 Endeavor X-ray diffractometer with EVA and TOPAS software; PDF2 ICDD database. • XRF: Bruker S8 Tiger WDXRF spectrometer with semi-quantitative program Quant Express of SpectraPlus software. • SEM: Tescan Vega 3 and Hitachi TM3000 scanning electron microscopes.
Data format	Raw and analyzed
Parameters for data collection	• GPS: Degrees, Minutes, Seconds (DMS) coordinates. • XRPD: Cu Kα source, 2θ range from 10 to 80°, 0.02° step size and 2 s per step. • XRF: X-ray tube with Rh anode and 50 kV accelerating voltage. • SEM-EDS: accelerating voltage of 15 or 20 kV.
Description of data collection	• Black sand samples were collected from six points over the shore area in "El Ostional" beach. Their geographic coordinates were recorded by GPS and plotted with ArcGIS software. • XRPD: The phase composition was identified from the diffraction pattern profile refined with Le Bail method. • XRF: The chemical composition was determined by a semi-quantitative analysis. • SEM: The SEM images were obtained from BSE signal. The chemical composition was verified using EDS detector.
Data source location	The samples were collected from "El Ostional" beach, Mompiche, Ecuador. Their DMS coordinates were: (S1) 0°30'3.24" N 80°2'19.32" W (S2) 0°30'1.08" N 80°2'19.68" W (S3) 0°29'58.92" N 80°2'20.40" W (S4) 0°29'56.76" N 80°2'21.12" W (S5) 0°29'54.60" N 80°2'22.20" W (S6) 0°29'52.08" N 80°2'23.64" W The characterizations were carried out in Quito-Ecuador and Rio de Janeiro-Brazil.
Data accessibility	The data are available in this article.

Value of the Data

- These data present the first thorough characterization of "El Ostional" beach sands from Mompiche-Ecuador, which allows comparing these black sands locally or globally.
- Dataset on phase and chemical compositions of Ecuadorian black sands could be useful as a benchmark for the identification of ilmenite-hematite solid solutions ($0.6\text{FeTiO}_3 \cdot 0.4\text{Fe}_2\text{O}_3$) from natural resources.
- The data contribute to the valorization of Ecuadorian black sands as a low-cost raw material for novel technological applications of $\text{Fe}_{1.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3$ solid solution, different from the conventional manufacturing of TiO_2 pigment or the production of Portland cement clinker.
- In addition to spintronic devices and photocatalysts, the new applications of these black sands could include their use as a precursor for the synthesis of Fe/Ti oxide nanostructures.

1. Data Description

1.1. Data on the prospected area and sampling locations

Fig. 1 shows the geographic location of the prospected area that corresponds to “El Ostional” beach, situated in Mompiche-Ecuador, at the northern Ecuadorian Pacific coast. The six marks over the beach represent the collection points. The collected samples were denoted as S1 to S6.

1.2. Data from XRPD

Fig. 2 shows the XRPD patterns of the collected samples. All patterns exhibit the same profile (positions and intensities). Iron titanium oxide was identified as the main phase, along with trace amounts of orthoclase feldspar and zircon (Fig. 3). The phase composition was confirmed by Le Bail method [1] (Fig. 4). In the case of iron titanium oxide ($\text{Fe}_{1.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3$), which corresponds to an ilmenite-hematite solid solution [2], Le Bail fit to the rhombohedral ordered structure within space group $R\bar{3}$ and the unit-cell parameters are presented in Table 1. In addition, TOPAS input and output data from Le Bail refinement of S1 sample are presented in Table 2.

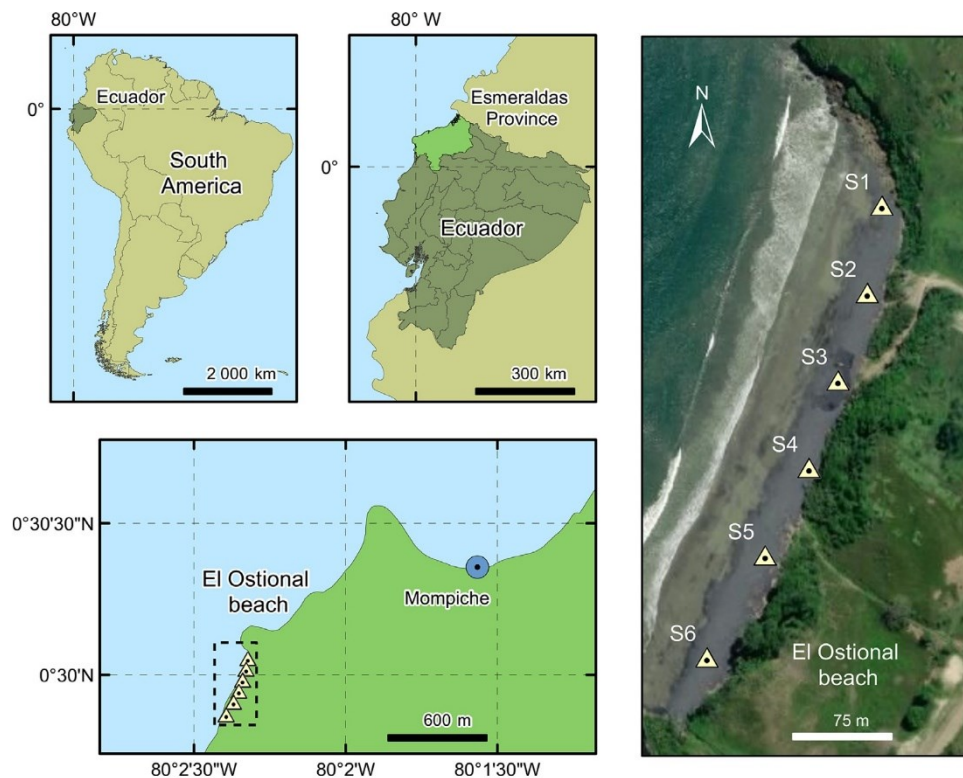


Fig. 1. Geographic location of “El Ostional” beach and sample collection points.

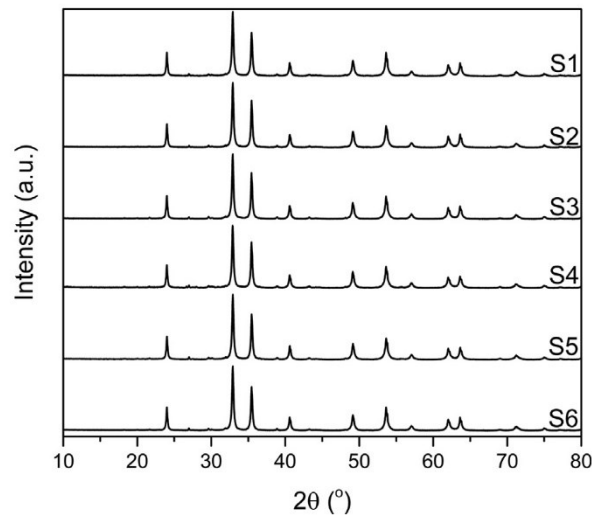


Fig. 2. XRPD patterns of the collected samples from “El Ostional” beach.

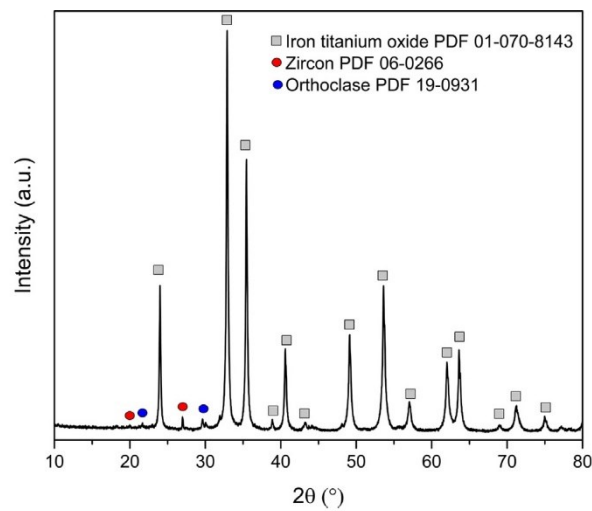


Fig. 3. XRPD pattern of S1 sample from “El Ostional” beach with identification of crystalline phases. PDF is acronym of Powder Diffraction File database.

Table 1

Unit-cell parameters for $\text{Fe}_{1.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3$ samples from “El Ostional” beach.

Sample	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)
S1	5.061(2)	13.886(6)	308.12(3)
S2	5.061(6)	13.882(1)	307.91(9)
S3	5.062(1)	13.888(2)	308.30(12)
S4	5.061(1)	13.886(4)	308.05(19)
S5	5.061(1)	13.884(4)	308.06(21)
S6	5.062(1)	13.905(5)	308.61(22)

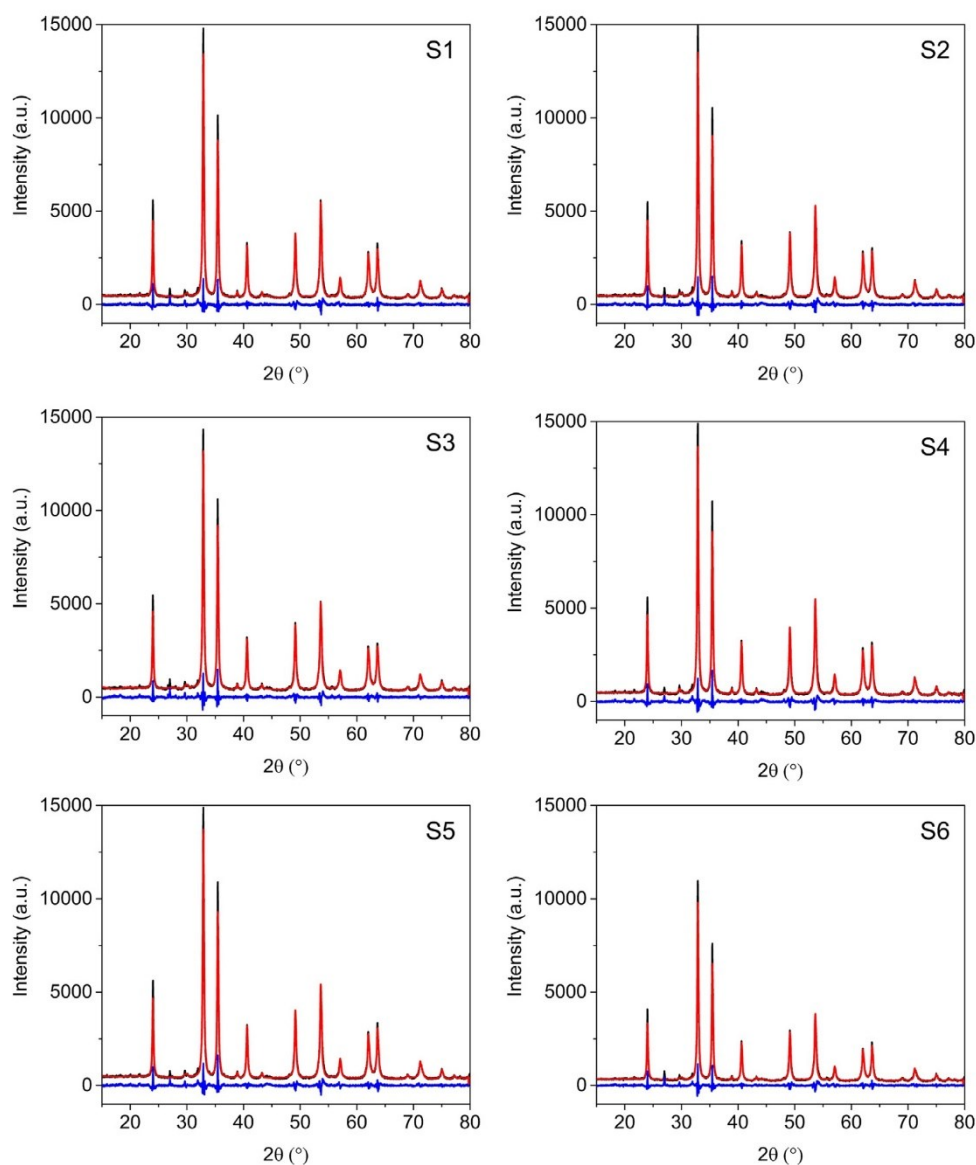


Fig. 4. Le Bail refinements of XRPD patterns of the collected samples, S1 to S6, from “El Ostional” beach, using as the starting model for the unit-cell parameters the description of $\text{Fe}_{1.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3$, available in PDF 01–070–8143. This is a phase within hematite-ilmenite solid solution. Experimental pattern (black), calculated pattern (red) and difference plot (blue).

1.3. Data from XRF

Table 3 presents the semi-quantitative chemical analysis of each collected sample. Iron and titanium were identified as the major elements.

XRF data allowed verifying the chemical formula of $\text{Fe}_{1.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3$. This solid solution belongs to $\text{Fe}_{(2-x)}\text{Ti}_x\text{O}_3$ family, also represented as $x\text{FeTiO}_3 \cdot (1-x)\text{Fe}_2\text{O}_3$ [3]. Based on the Fe/Ti mass ratio

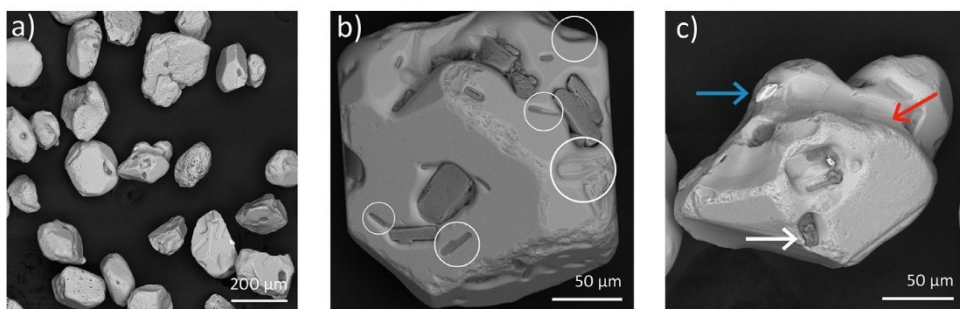


Fig. 5. BSE-SEM images of S1 sample from “El Ostional” beach, showing (a) the morphology and size, (b) pullout of the embedded secondary particles and (c) three different mineral phases.

(2.8) computed from Table 3, the following equation can be written:

$$\frac{Fe}{Ti \text{ (mass ratio)}} = \frac{(x)(Fe_{\text{atomic weight}}) + (1-x)(2 * Fe_{\text{atomic weight}})}{(x)(Ti_{\text{atomic weight}})} \quad (1)$$

where,

$$Fe_{\text{atomic weight}} = 55.8 \frac{g}{mol}$$

$$Ti_{\text{atomic weight}} = 47.9 \frac{g}{mol}$$

therefore,

$$2.8 = \frac{55.8x + (1-x)(2 * 55.8)}{47.9 x}$$

Thus, $x = 0.6$

Replacing x value in $xFeTiO_3 \cdot (1-x)Fe_2O_3$:

$$0.6 (FeTiO_3) \cdot 0.4 (Fe_2O_3)$$

$$Fe_{(0.6+0.8)}Ti_{(0.6)}O_{(1.8+1.2)}$$

$$\boxed{Fe_{1.4}Ti_{0.6}O_{3.0}}$$

1.4. Data from SEM

Fig. 5 shows BSE-SEM images of S1 sample. The particle size is between 50 and 200 μm (Fig. 5a). Irregular morphology appears to be due to weathering, which sometimes caused pull-out of the embedded secondary particles (Fig. 5b). Besides, BSE signal distinguished three mineral phases which can be seen in Fig. 5c.

The chemical composition of the identified phases was confirmed by EDS analyses. The majority phase, observed through large gray particles, is composed of Fe, Ti and O, corresponding to iron titanium oxide (Fig. 6a). Small amounts of Mg and Al were also detected. Regarding to the dark color phase (Fig. 6b), it comprises K, Al, Si, Na and O. Therefore, this signal originates from orthoclase feldspar particles. Furthermore, small white particles embedded into the iron titanium oxide (Fig. 6c) correspond to zircon, due to the presence of Si, Zr and O. Low Fe and Ti contents in secondary phases come from the surrounding iron titanium oxide.

All samples presented the same phases and similar particle size and morphology, as illustrated in Fig. 7.

2. Experimental Design, Materials, and Methods

2.1. Sample collection

“El Ostional” beach (see Fig. 1) has an extension area of approximately $500 \times 40 \text{ m}^2$. The entire beach contains black sands over shore and offshore. The samples were merely collected from the shore. To assure a whole beach coverage, a simple systematic sampling was carried out by drawing a rectangular grid pattern comprising six $83 \times 40 \text{ m}^2$ cells. Thus, the black sands (5 kg) were taken from the rectangle centers at approximately 0.50 m depth. The sampling points were tracked by GPS and recorded in DMS coordinates.

Table 2

Input and output data from Le Bail refinement of S1 sample.

R-Values			
Rexp: 3.75	Rwp: 8.86	Rp: 6.76	GOF: 2.36
Background			
Chebyshev polynomial, Coefficient	0	408.5 (11)	
	1	−74.2 (16)	
Instrument			
Primary radius (mm)		280	
Secondary radius (mm)		280	
Linear PSD 2Th angular range (°)		3.958881	
FDS angle (°)		2.92327	
Beam spill, sample length (mm)		25.3068	
Intensity not corrected			
Full Axial Convolution			
Filament length (mm)		11.03792	
Sample length (mm)		11.99826	
Receiving Slit length (mm)		11.02487	
Primary Sollers (°)		2.02279	
Secondary Sollers (°)		2.025573	
Tube Tails			
Source Width (mm)		0.006448391	
Z1 (mm)		−1.191669	
Z2 (mm)		1.735961	
Fraction		0.0001724445	
Corrections			
Specimen displacement		−0.023 (11)	
LP Factor		0	
Surface Roughness Suortti		0.096 (8)	
Absorption (1/cm)		0 (5000)	
Sample Thickness (mm)		10 (2)	
Miscellaneous			
Start X		10	
hkl Phase - 1 Le Bail method			
Phase name		Ilmenite-hematite SS	
Space group		148	
Scale		44.3 (6)	
Cell Mass		0.000	
Cell Volume ($\text{\AA}^3$)		307.78 (16)	
Double-Voigt[Approach			
Cry size Lorentzian		45.5 (5)	
k: 1 LVol-IB (nm)		29.0 (3)	
k: 0.89 LVol-FWHM (nm)		40.5 (4)	
Strain			
Strain G		0.00 (11)	
e0		0.0000 (2)	
Lattice parameters			
a ($\text{\AA}$)		5.0597 (12)	
c ($\text{\AA}$)		13.882 (3)	

(continued on next page)

Table 2. (continued)

h	k	l	m	d	2θ	I
0	0	3	2	462.740	1.916.463	0.00789
1	0	1	6	417.861	2.124.568	0.0341
0	1	2	6	370.527	2.399.773	2.72
1	0	4	6	272.059	3.289.501	13.1
1	1	0	6	252.985	3.545.423	9.28
0	1	5	6	234.528	3.834.897	3.63e-005
0	0	6	2	231.370	3.889.328	0.234
1	-2	-3	6	221.977	4.060.994	1.85
1	1	3	6	221.977	4.060.994	1.85
0	2	1	6	216.413	4.170.206	0.000252
2	0	2	6	208.930	4.326.925	0.365
0	2	4	6	185.264	4.913.747	6.9
1	0	7	6	180.674	5.047.182	0.00177
2	0	5	6	171.992	5.321.417	0.682
1	1	6	6	170.734	5.363.722	6.02
1	-2	-6	6	170.734	5.363.722	6.02
1	2	-1	6	164.451	5.586.163	0.112
2	1	1	6	164.451	5.586.163	0.112
0	1	8	6	161.337	5.703.753	2.29
1	-3	-2	6	161.095	5.713.102	0.368
1	2	2	6	161.095	5.713.102	0.368
0	0	9	2	154.247	5.991.973	0.00273
1	2	-4	6	149.470	6.204.192	4.1
2	1	4	6	149.470	6.204.192	4.1
0	2	7	6	147.029	6.318.978	0.696
0	3	0	6	146.061	6.365.741	8.75
1	-3	-5	6	142.234	6.558.111	0.0105
1	2	5	6	142.234	6.558.111	0.0105
0	3	3	6	139.287	6.715.021	0.000754
3	0	3	6	139.287	6.715.021	0.000754
2	0	8	6	136.029	6.898.154	0.772
1	0	10	6	132.339	7.119.148	3.95
1	-2	-9	6	131.698	7.159.137	0.529
1	1	9	6	131.698	7.159.137	0.529
1	2	-7	6	127.119	7.459.645	0.118
2	1	7	6	127.119	7.459.645	0.118
2	2	0	6	126.492	7.502.981	2.24
3	0	6	6	123.509	7.717.029	0.397
0	3	6	6	123.509	7.717.029	0.397
2	-4	-3	6	122.016	7.829.366	0.21
2	2	3	6	122.016	7.829.366	0.21
0	1	11	6	121.272	7.886.676	0.0343
1	-4	-1	6	121.067	7.902.669	0.0561
1	3	1	6	121.067	7.902.669	0.0561
1	-3	-8	6	119.808	8.002.329	0.596
1	2	8	6	119.808	8.002.329	0.596
1	3	-2	6	119.709	8.010.297	0.58
3	1	2	6	119.709	8.010.297	0.58

Prior to analysis, all the samples were washed several times with distilled water at 50 °C to eliminate residual salt. Afterwards, they were dried in a convection oven at 80 °C for 24 h.

2.2. XRPD

XRPD was carried out in a D8 Endeavor X-ray diffractometer from Bruker, operating with Cu K_{α} radiation in a 2θ range from 5 to 80° and steps of 0.02°. The current of 40 mA and accelerating voltage of 40 kV (1.6 kW) were used. The phase identification was performed with EVA

Table 3
Semi-quantitative chemical analysis of the collected samples from "El Ostional".

Element	Composition (mass%)*						Average
	S1	S2	S3	S4	S5	S6	
Fe	70.13	70.64	69.13	68.08	70.48	71.00	69.91 ± 1.10
Ti	25.48	24.57	24.57	23.73	24.69	24.64	24.61 ± 0.56
Si	0.99	1.26	1.89	2.95	1.51	1.17	1.63 ± 0.72
Mg	0.65	0.75	0.79	1.33	0.55	0.63	0.78 ± 0.28
Ca	0.79	0.62	0.73	1.07	0.50	0.45	0.69 ± 0.23
Al	0.44	0.46	0.54	0.85	0.41	0.39	0.51 ± 0.17
V	0.46	0.46	0.43	0.47	0.44	0.48	0.46 ± 0.02
Zr	0.32	0.27	0.32	0.28	0.28	0.29	0.29 ± 0.02
Mn	0.25	0.25	0.25	0.28	0.24	0.23	0.25 ± 0.01
Na	0.18	0.30	0.64	0.48	0.50	0.36	0.41 ± 0.17
Cr	0.09	0.11	0.13	0.16	0.13	0.13	0.12 ± 0.02
P	0.12	0.18	0.13	0.19	0.15	0.13	0.15 ± 0.03
Zn	0.04	0.04	0.04	0.03	0.04	0.04	0.04 ± 0.00
K	0.02	0.04	0.05	0.03	0.04	0.02	0.03 ± 0.01
Pb	-	-	0.27	0.03	-	-	0.15 ± 0.17
S	0.05	0.05	0.11	0.05	0.06	0.05	0.06 ± 0.02

* These data exclude the mass content of oxygen.

software and PDF2 ICDD database, while Le Bail refinement was carried out using TOPAS software. The black sands were previously ground in a RETSCH PM 400 planetary mill, with a 20:1 ball to sand mass ratio, for 3 min. The resulting powder passed through a 400 mesh screen.

2.3. XRF

All the samples were analyzed in the form of pressed pads, which were prepared using a sample:binder mass ratio of 9:1. A Bruker S8 TIGER WDXRF spectrometer, equipped with an X-ray tube with Rh anode, was used at 50 kV accelerating voltage. The data were analyzed by the semi-quantitative program Quant-Express of Spectra Pluss software.

2.4. BSE-SEM with EDS

A Vega 3 and TM3000 scanning electron microscopes from Tescan and Hitachi, respectively, were used. The raw samples were sprinkled onto a conducting tape and used as prepared, without additional carbon or gold deposition. The accelerating voltages of 15 or 20 kV were used for SEM/EDS analyses.

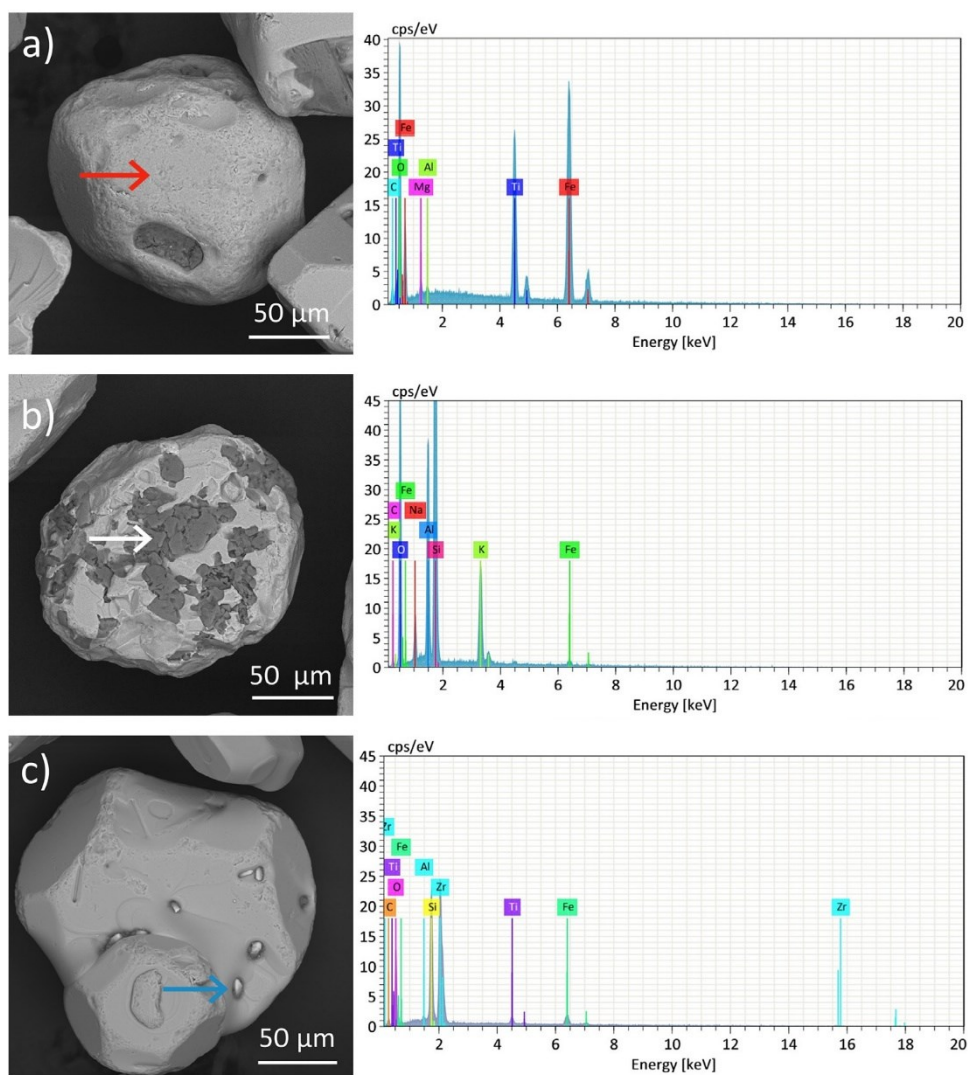


Fig. 6. BSE-SEM images and EDS spectra of identified mineral phases in S6 sample: (a) iron titanium oxide, (b) orthoclase feldspar and (c) zircon.

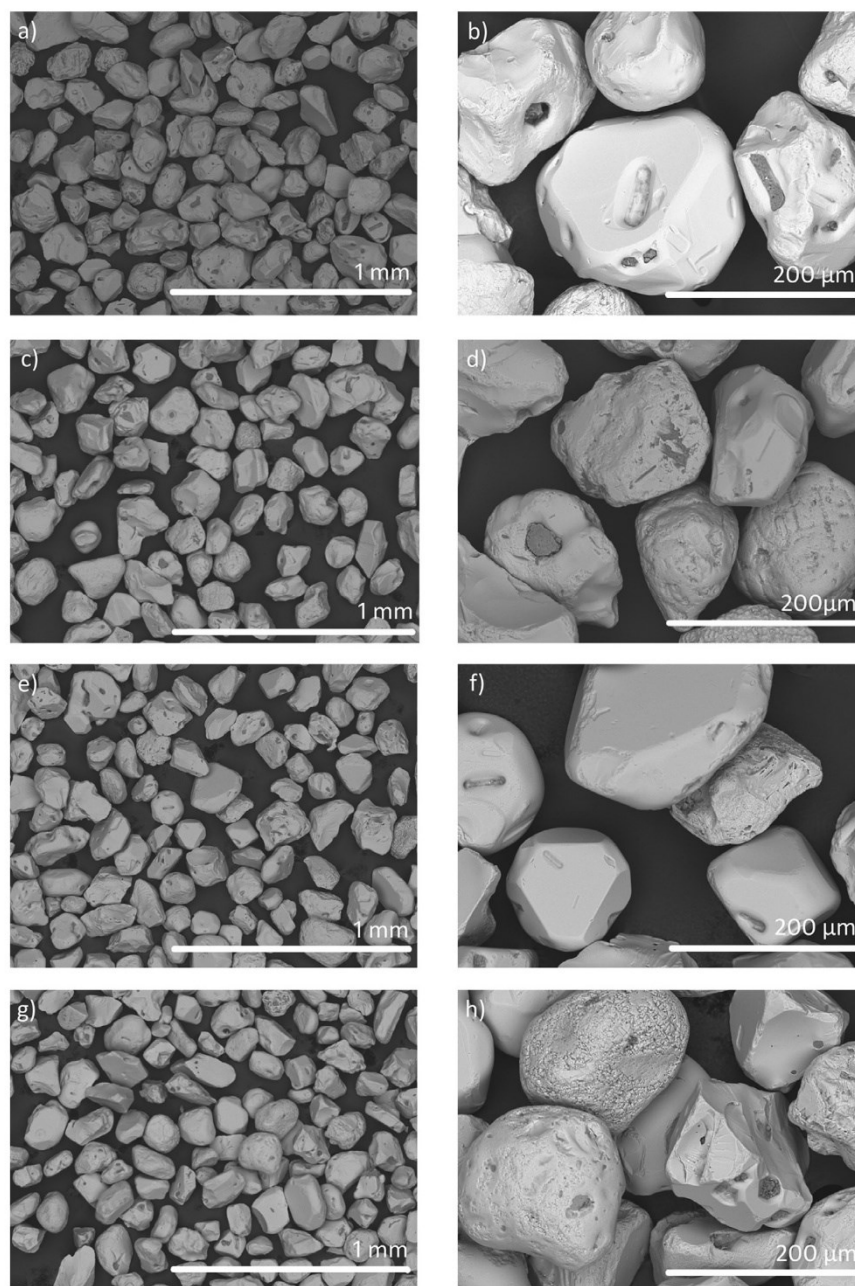


Fig. 7. BSE-SEM images of samples from "El Ostional" beach of S2 (a, b), S3 (c, d), S4 (e, f) and S5 (g, h) samples.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships which have, or could be perceived to have, influenced the work reported in this article.

Acknowledgments

The authors are grateful to [SENESCYT](#) (Secretaría de Educación Superior, Ciencia, Tecnología e Innovación, Ecuador) through INEDITA Program, Grant No. [20180146](#) CI. B.A.M. is grateful to CNPq ([National Council for Scientific and Technological Development](#)) for a Research Productivity Grant.

References

- [1] A. Le Bail, Whole powder pattern decomposition methods and applications: A retrospection, Powder Diffr. 20 (2005) 316–326 <https://doi.org/10.1154/1.2135315>.
- [2] R.J. Harrison, S.A.T. Redfern, Short-and long-range ordering in the ilmenite-hematite solid solution, Phys. Chem. Miner. 28 (2001) 399–412 <https://doi.org/10.1007/s002690100167>.
- [3] N. Naresh, R.N. Bhowmik, Structural, magnetic and electrical study of nano-structured α -Fe_{1.4}Ti_{0.6}O₃, J. Phys. Chem. Solids. 73 (2012) 330–337 <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2011.10.014>.

Publicación 2



minerals



Article

Towards Iron-Titanium Oxide Nanostructures from Ecuadorian Black Mineral Sands

Karina J. Lagos, Bojan A. Marinkovic, Alexis Debut, Karla Vizuite, Víctor H. Guerrero, Emilio Pardo and Patricia I. Pontón

Special Issue

10th Anniversary of Minerals: Frontiers of Mineral Science

Edited by

Prof. Dr. Paul Sylvester, Prof. Dr. Hanumantha Rao Kota, Prof. Dr. Theodore J. Bornhorst, Prof. Dr. Anna H. Kaksonen, Prof. Dr. Nigel J. Cook, Prof. Dr. Huifang Xu, Prof. Dr. Alexander R Cruden and Prof. Dr. Sytle M. Antao



<https://doi.org/10.3390/min11020122>



Article

Towards Iron-Titanium Oxide Nanostructures from Ecuadorian Black Mineral Sands

Karina J. Lagos^{1,2}, Bojan A. Marinkovic^{3,*}, Alexis Debut⁴, Karla Vizuete⁴, Víctor H. Guerrero², Emilio Pardo¹ and Patricia I. Pontón^{2,*}

¹ Coordination Chemistry Group, Molecular Science Institute, University of Valencia, 46980 Paterna, Spain; karina.lagos@epn.edu.ec (K.J.L.); emilio.pardo@uv.es (E.P.)

² Department of Materials, Escuela Politécnica Nacional (EPN), Quito 170525, Ecuador; victor.guerrero@epn.edu.ec

³ Department of Chemical and Materials Engineering, Pontifical Catholic University of Rio de Janeiro (PUC-Rio), Rio de Janeiro 22453-900, Brazil

⁴ Centro de Nanociencia y Nanotecnología, Universidad de Las Fuerzas Armadas (ESPE), Sangolquí 171 103, Ecuador; apdebut@espe.edu.ec (A.D.); ksvizuete@espe.edu.ec (K.V.)

* Correspondence: bojan@puc-rio.br (B.A.M.); patricia.ponton@epn.edu.ec (P.I.P.)

Abstract: Ecuadorian black mineral sands were used as starting material for the production of iron-titanium oxide nanostructures. For this purpose, two types of mineral processing were carried out, one incorporating a pre-treatment before conducting an alkaline hydrothermal synthesis (NaOH 10 M at 180 °C for 72 h), and the other prescinding this first step. Nanosheet-assembled flowers and nanoparticle agglomerates were obtained from the procedure including the pre-treatment. Conversely, nanobelts and plate-like particles were prepared by the single hydrothermal route. The nanoscale features of the product morphologies were observed by scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) analyses. The ilmenite and hematite molar fractions, within the ilmenite-hematite solid solution, in the as-synthesized samples were estimated by Brown's approach using the computed values of unit-cell volumes from Le Bail adjustments of X-ray powder diffraction (XRPD) patterns. The resulting materials were mainly composed of Fe-rich ilmenite-hematite solid solutions (hematite molar contents ≥ 0.6). Secondary phases, which possibly belong to lepidocrocite-like or corrugated titanate structures, were also identified. The current study demonstrated the feasibility of employing Ecuadorian mineral resources as low-cost precursors to synthesize high-added-value nanostructures with promising applications in several fields.

Keywords: ilmenite-hematite solid solution; ferrotitaniferous sands; alkaline hydrothermal synthesis; nanosheet-assembled flowers; plate-like particles; nanobelts



Citation: Lagos, K.J.; Marinkovic, B.A.; Debut, A.; Vizuete, K.; Guerrero, V.H.; Pardo, E.; Pontón, P.I. Towards Iron-Titanium Oxide Nanostructures from Ecuadorian Black Mineral Sands. *Minerals* **2021**, *11*, 122. <https://doi.org/10.3390/min11020122>

Received: 28 December 2020

Accepted: 22 January 2021

Published: 26 January 2021

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Copyright: © 2021 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

Ferrotitaniferous or black mineral sands (BMS) have attracted great attention in a wide range of technological and scientific fields due to their ilmenite-rich content, low cost and availability. This mineral resource is found in secondary ore deposits over the coastlines of several countries, such as Australia [1], Brazil [2], Egypt [3], India [4], and Ecuador [5]. The industrial applications of BMS have been mainly focused on titanium dioxide production [6], and the recovery of iron (Fe) and titanium (Ti) [7,8]. On the other hand, there are currently several researches devoted to the potential use of BMS as (i) adsorption agents of heavy metals [9], (ii) photocatalysts for dye degradation [10], and (iii) precursors to synthesize iron-titanium oxide nanostructures (Fe-Ti-NS) [11–14].

Regarding the last topic, Fe-Ti-NS have excelled as multifunctional materials in several areas, such as materials engineering, environmental protection, energy, and medicine [15–23]. The particular properties of Fe-Ti-NS strongly depend on their size, composition, morphology, and crystal structure, which are determined by the precursor and the synthesis conditions.

The preparation of Fe-Ti-NS has been carried out, so far, by alkaline hydrothermal treatment of unrefined BMS precursors [12–14]. This route is known as a soft-chemistry synthesis since the processing temperatures are below 200 °C, and there is no need for an additional calcination step to crystallize the desired nanostructures. In addition, it has attractive advantages such as easy start-up, low energy consumption, high yield production, and chemically homogeneous products. In turn, long reaction times are usually required, which constitutes the main disadvantage. Therefore, alkaline hydrothermal treatment opens a framework for the preparation of nanostructures with diverse morphologies, such as nanotubes, nanosheets, nanofibers, nanorods, nanobelts, and nanoparticles, in a simple one-step approach. It is worth mentioning that not only BMS have been used as raw minerals for the synthesis of nanostructures, rutile-based mineral sands have also been assessed for the same purpose [24–28]. The Fe-Ti-NS and titania-based nanostructures obtained from these precursors were analogous to those prepared from more expensive, ultrapure chemical reagents [28]. This is of paramount importance from the economic point of view, since BMS precursors could generate savings of almost 80% related to the cost of high-purity reagents, considering that the price of TiO_2 commercial powders is around \$2000/MT, while the price of mineral sands such as rutile is barely \$420/MT [29] and ~\$100/MT for ilmenite [30].

An overview of the aforementioned studies on the preparation of Fe-Ti-NS from mineral sands is summarized in Table 1, which presents data about (i) mineral precursors, (ii) synthesis conditions and (iii) as-prepared products. Note that the precursors described in the literature exhibited Fe/Ti mass ratios below 1.20, due to their low $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ contents (0.93–38 wt.%) [12,28], against their high TiO_2 contents (42–96 wt.%) [24,28]. Hence, most of the reported products correspond to titanate-based nanostructures doped with iron. The presence of hematite nanoparticles has also been identified [12,14]. Conversely, there are other less known and explored precursors, such as Ecuadorian BMS, which are fairly attractive due to their particular mineral and chemical compositions. This precursor, from Mompiche location, corresponds to an ilmenite-hematite solid solution ($0.6\text{FeTiO}_3 \cdot 0.4\text{Fe}_2\text{O}_3$), with trace amounts of orthoclase feldspar and zircon. Ecuadorian BMS exhibit an Fe/Ti mass ratio of 2.8 [5]; that is, 2.3 to 280 times higher than the values of the mineral sands presented in Table 1. Besides, the price of Ecuadorian BMS in the local market is very low (~\$24/MT) [31].

Hence, the aim of this work is to assess the feasibility of synthesizing Fe-Ti-NS from Ecuadorian BMS through an alkaline hydrothermal treatment, contributing, therefore, in adding value to these mineral sands. The phase composition, morphology, size, Fe/Ti mass ratio, and specific surface area of the as-prepared products were thoroughly studied.

Table 1. Preparation of Fe-Ti-NS: precursors, synthesis conditions and products.

Origin	Precursor			Synthesis Conditions	Post-Treatment	Synthesized Product			Ref.
	Crystalline Phase(s)	Fe/Ti Mass Ratio	Pre-Treatment			Chemical Formula	Crystalline Phase(s)	Morphology	
Thailand	Rutile	0.42	None	NaOH 10 M 120 °C 72 h (Stirring)	Washing with HCl and distilled water; drying with hot air	$H_2Ti_xO_{2x+1}$	Trititanate ($H_2Ti_3O_7$)	Layered nanostructures: Fe-doped titanate nanofibers (diameters: 20–90 nm; length: 2–7 mm)	[22,23]
Russia	Rutile and quartz (non-magnetic fraction)	0.03	Magnetic separation and milling of non-magnetic fraction up to 20–40 µm	NaOH 10 M 110 °C 24 h	Washing with distilled water and HCl; drying at 90 °C for 12 h	$Na_xH_{2-x}Ti_3O_7$ (Fe/Ti ratio = 0.09) and SiO_2	Trititanate and quartz	Layered nanostructures: Titanate nanotubes (diameter: 70–100 nm; length: up to 4500 nm)	[24]
Australia	Rutile and anatase	0.01	None	NaOH 10 M 150 °C 120 h (Stirring)	Washing with HCl and distilled water; drying RT	$Na_0.4H_{1.6}Ti_3$ with $(Na,H)_2Ti_3O_3$ type-defect	Trititanate with hexatitanate-type defect	Layered nanostructures: Titanate nanofibers (diameter: 20–50 nm; length: 10–500 µm)	[25,26]
Australia	Rutile and anatase	Not specified	None	NaOH 10 M 150 °C 72 h (Stirring)	Washing with HCl and distilled water; freeze drying	$H_2Ti_xO_{2x+1}$ ($H_2Ti_3O_7$)	Trititanate	Solid nanofibers (diameter: 20–50 nm; length: hundreds of nanometers)	[27]
Australia	Ilmenite	1.20	Magnetic ball milling	NaOH 2 M 120 °C 2 h (Stirring)	Washing; drying at 90 °C for 4 h	$FeTiO_3$	Ilmenite	Nanoflowers (diameter: 1–2 µm; petal thickness: 5–20 nm; petal wide: 100–200 nm)	[30]
Brazil	Ilmenite, rutile, pseudorutile, and quartz	0.81	Milling up to 0.25 µm	NaOH 10 M 130 °C 70 h (Stirring)	Washing with distilled water; drying at 80 °C for 5 h	$Na_{x-y}H_yTi_{2-x}Fe_xO_4 \cdot nH_2O$ and Fe_2O_3	Lepidocrocite-like titanate and small amounts of hematite	Layered nanostructures: Leaf-like titanate nanosheets (thickness <30 nm; length <1 µm), and hematite nanoparticles	[12]
Brazil	Ilmenite, rutile	Not specified	Not specified	NaOH 10 M 190 °C 70 h (Stirring)	Washing with distilled water; drying at 80 °C for 5 h	$Na_xFe_yTi_{2-x}O_4$ (92%) Fe_3O_4 (7%) $x = 0.76-0.79$ (Fe/Ti ratio = 0.71)	$CaFe_2O_4$ structure type group and magnetite	Submicron to micron crystals with well-defined facets	[13]

Table 1. Preparation of Fe-Ti-NS: precursors, synthesis conditions and products.

Origin	Precursor			Synthesis Conditions	Post-Treatment	Synthesized Product			Ref.
	Crystalline Phase(s)	Fe/Ti Mass Ratio	Pre-Treatment			Chemical Formula	Crystalline Phase(s)	Morphology	
Brazil	Pseudorutile, ilmenite, hematite, rutile and quartz	0.90	Milling up to 0.8 μm	NaOH 10 M 110, 130, 150, 170, 190 °C 70 h (Stirring)	Washing with distilled water; drying at 80 °C for 5 h	$\text{Na}_{x-y}\text{H}_y\text{Ti}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ and Fe_2O_3	Lepidocrocite-like titanate and hematite	Layered nanostructures: Fe-doped titanate nanosheets (110, 130 and 150 °C) Titanate nanoribbons (Fe-free) + Fe-doped titanate nanosheets and hematite nanoparticles (170 and 190 °C)	[14]
Brazil	Not specified	Not specified	Milling	NaOH 10 M 130 °C 70 h (Stirring)	Washing with distilled water and HCl ; drying at 80 °C for 5 h	$\text{H}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Lepidocrocite-like titanate	Layered nanostructures: Fe-doped titanate nanosheets, composed of ~10 stacked layers (thickness of each layer <1 nm)	[32]
Brazil	Rutile, anatase, and zircon	0.02	Milling 0, 30, 60, 90 min	NaOH 10 M 140 °C 70 h (Stirring)	Washing with distilled water; drying at 80 °C for 5 h	$\text{Na}_{2-x}\text{H}_x\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$ (Fe/Ti ratio = 0.01)	Trititanate (60 min); pentatitanate and trititanate (0, 30, 90 min)	Layered nanostructures: Nanotubes (60 min) (diameter <10 nm; length: several hundreds of nm) Nanofibers (0, 30, 90 min) (diameter: 20–50 nm; length: several hundreds of nm)	[28]

2. Materials and Methods

2.1. Synthesis of Fe-Ti-NS from Ecuadorian BMS

Firstly, the sands were ground in a planetary mill (Retsch PM 400, Hann, North Rhine-Westphalia, Germany) at 300 rpm for 9 min. The milling was carried out with a 20:1 ball-to-sand mass ratio, using stainless steel jars and balls without the use of any liquid. The resulting powder (milled BMS), with a particle size between 0.5 and 30 μm as evaluated by scanning electron microscopy (SEM) (Mira 3 Tescan, Brno, South Moravian, Czech Republic), was used as precursor for the synthesis of Fe-Ti-NS.

Two types of mineral processing were performed to synthesize Fe-Ti-NS, and their schematic representation is depicted in Figure 1. Both procedures were based on alkaline hydrothermal synthesis, but one incorporated the following pre-treatment. A determined amount of milled sand (3.5 g) was treated with 350 mL of NaOH 10 M at 180 °C for 28 h under constantly stirring. Since the color of the resultant dispersion remained black, as the starting BMS, it was subjected to a long-term aging to promote a severe precursor transformation. Therefore, the dispersion was poured into a beaker and kept for 28 days at room temperature (RT) without stirring. To avoid evaporation of the NaOH solution, the beaker was covered with a plastic sealing film. Then, the dispersion was agitated during 5 more days. Thereby, the resulting pre-treated precursor was obtained as a suspension. The powder was recovered by centrifugation and dried at RT.

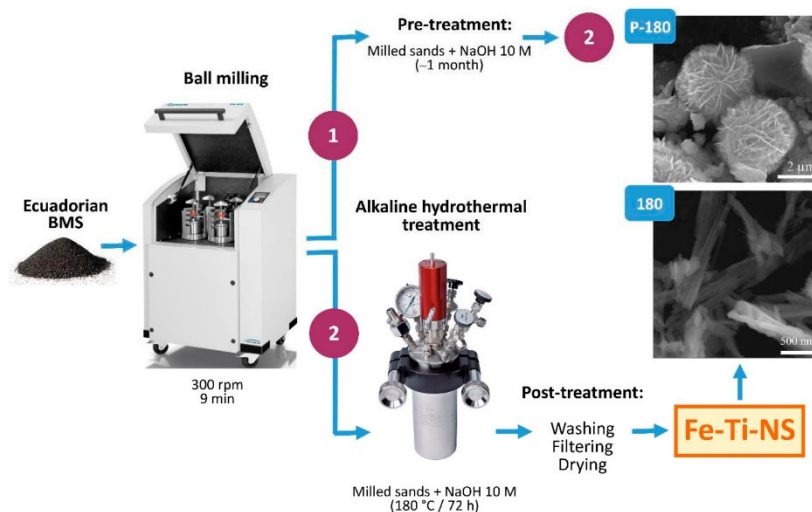


Figure 1. Schematic representation of Ecuadorian black mineral sands (BMS) processing to synthesize Fe-Ti-NS.

In the alkaline hydrothermal synthesis, 1.75 g of precursor (pre-treated or not) and 350 mL of NaOH 10 M were added into a reactor (Berghof BR-500, Eningen, Baden-Württemberg, Germany) (filling factor of 0.7). The reactants were continuously stirred for 72 h at 180 °C. Afterwards, the reactor was allowed to cool to RT and the as-prepared materials were centrifugally separated and washed with distilled water repeatedly up to pH ~9. The resulting Fe-Ti-NS were recovered by filtration and dried at RT. The as-obtained powders were denoted P-180 and 180, for pre-treated and no pre-treated samples, respectively.

2.2. Characterization of Fe-Ti-NS

The phase composition of the precursor (milled Ecuadorian BMS) and the as-synthesized powders was determined by X-ray powder diffraction (XRPD) (Bruker D2 Phaser Diffractometer, Karlsruhe, Baden-Württemberg, Germany), operating with Cu K α radiation at 10 mA and 30 kV, in a 2θ range from 10° to 80° with steps of 0.02° (2 s per step). The phase identification was performed with EVA software (version 4.1) and the PDF2 ICDD database.

The Le Bail method was used, applying the software Topas (version 5). Mean crystallite sizes and unit-cell parameters were obtained by this approach.

Fe-Ti-NS morphology and semiquantitative elemental composition were evaluated by SEM and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), respectively. These analyses were carried out in a microscope (Tescan Mira 3, Brno, South Moravian, Czech Republic) equipped with a Schottky field emission gun at 20 kV accelerating voltage. EDS was performed in a SEM chamber, using a detector (Bruker X-Flash 6130, Karlsruhe, Baden-Württemberg, Germany) with a 123 eV resolution at Mn K α . The Fe-Ti-NS were also characterized by transmission electron microscopy (TEM). The images were acquired in a microscope (FEI Tecnai G2 Spirit Twin, Eindhoven, North Brabant, The Netherlands) operating at 80 kV. TEM specimens were prepared by ultrasonic dispersion of a small amount of powder in ethanol, and then dropping the dispersion onto a holey carbon film supported by a copper grid.

The specific surface area was measured by N $_2$ adsorption through the Brunauer-Emmett-Teller (BET) approach, using a gas sorption analyzer (Quantachrome Instruments Novatouch LX-1, Boynton Beach, FL, USA). The samples were pre-treated at 100°C under vacuum of 5 Torr, for 24 h. The correlation coefficients were higher than 0.9999 for all the analyses.

3. Results

After alkaline hydrothermal treatment, the as-prepared products from both processing routes showed significant changes in their color; i.e., reddish and brown powders were obtained for P-180 and 180 samples, as can be seen in Figure 2b,c, respectively. The change of color is an indirect proof of chemical purification of BMS (see Figure 2a) since pure ilmenite is a semiconductor with a band gap of approximately 2.5 eV, while on the other side of ilmenite-hematite solid solution, hematite presents a band gap of 2.2 eV [33].



Figure 2. (a) Milled Ecuadorian BMS, (b) P-180 and (c) 180 powders.

3.1. XRPD Analysis

The XRPD patterns of the precursor (milled BMS) and of the as-prepared powders (P-180 and 180) are shown in Figure 3, with the corresponding Le Bail adjustments for ilmenite-hematite solid solution (IH-SS). The space group ($R-3$) and a unit-cell of pure ilmenite (FeTiO_3) were used as the starting model for refinement of the unit-cell parameters of the phases within the ilmenite-rich part of the ilmenite-hematite solid solution. The space group used for the hematite-rich part of the solid solution was $R-3c$. The values of the unit-cell volumes and mean crystallite sizes for ilmenite-hematite solid solution are listed in Table 2.

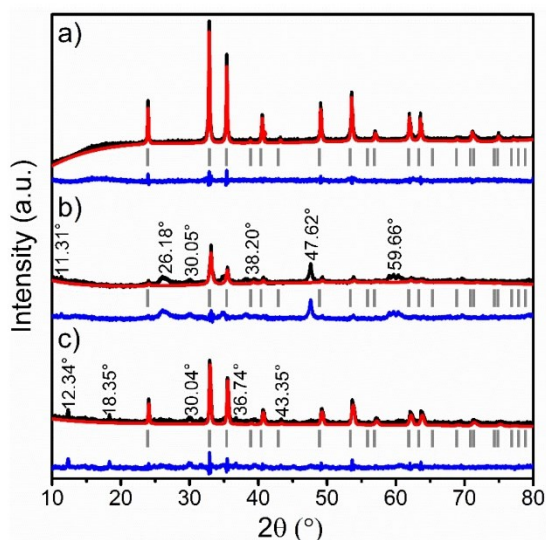


Figure 3. XRPD patterns of (a) milled BMS precursor, and (b) P-180 and (c) 180 powders, with the corresponding Le Bail refinements. Experimental pattern (black), calculated pattern (red) and difference plot (blue). Gray vertical bars correspond to IH-SS, PDF 01-070-8143.

Table 2. Unit-cell volumes and mean crystallite sizes of the phases within ilmenite-hematite solid solution for milled BMS, and P-180 and 180 powders.

Sample	Unit-Cell Volume ($\text{\AA}^3$)	Mean Crystallite Size (nm)
Milled BMS	308.51(7)	58.80(0.9)
P-180	305.76(7)	25.03(1.9)
180	306.47(7)	101.01(7.6)

The XRPD pattern of the milled BMS precursor (Figure 3a) corresponds to an IH-SS, as reported in our previous study [5]. The XRPD pattern of P-180 powder (Figure 3b) presented few characteristic diffraction lines of the ilmenite-rich precursor (for example, those at 33.13° and 35.53°), but also weaker and broad diffraction lines at 11.31° , 26.18° , 30.05° , 38.20° , 47.62° and 59.66° 2θ . With regard to the XRPD pattern of 180 powder (Figure 3c), it resembled that of the precursor, nevertheless it exhibited new low intensity peaks at 12.34° , 18.35° , 30.04° , 36.74° , and 43.35° 2θ . In both synthesized samples, neither of these new diffraction lines can be identified within IH-SS.

3.2. SEM-EDS Analysis

SEM images of milled BMS are presented in Figure 4a,b. The powder consists of micron-size agglomerates built from nano- to micrometer particles with irregular shapes. Iron and titanium were confirmed by EDS analysis to be the major elements, with an Fe/Ti mass ratio of ~ 3.1 (Supplementary Materials, Figure S1 and Table S1).

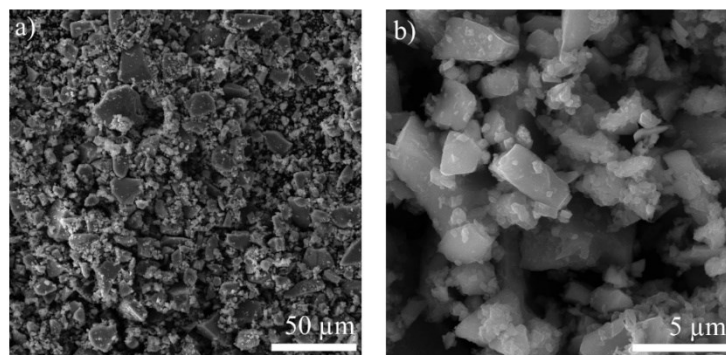


Figure 4. SEM images of milled Ecuadorian BMS in lower (a) and higher (b) magnifications.

The SEM images of the P-180 sample, which underwent the pre-treatment, are shown in Figure 5. This powder resulted in two different morphologies, flower-like microparticles and aggregates of nanoparticles, marked in Figure 5a as regions 1 and 2, respectively. A few micronic particles of remaining precursor were also identified (Figure 5a, pointed by arrow 3). This overall morphology was confirmed in different areas of the P-180 sample (Figure S2). Flower-shape morphologies had diameters in the 2–6 µm range (Figure S3a), and were composed of thin, smooth sheet-like nanopetals (see Figure 5b), which were about 15–50 nm thick (Figure S3b). EDS mapping confirmed homogenous Fe-rich composition of flower-like architectures (Figure S4), exhibiting an Fe/Ti mass ratio of ~4.3 (Table S2), as demonstrated by EDS analysis. Regarding the aggregates (see Figure 5c), they were constituted of Ti-rich nanoparticles of 40 to 125 nm (Figures S5 and S6), with an Fe/Ti mass ratio of ~0.7 (Table S3). It is worth noting that for both morphologies, the presence of sodium was detected, arising from the alkaline hydrothermal treatment. Nanoparticle aggregates were 2.5 times richer in Na compared to the flower-like morphology (Tables S2 and S3).

SEM images of the products synthesized without pre-treatment (sample 180) are presented in Figure 6. A mixture of nanobelts and plate-like particles (flat chunks) was obtained under this procedure (Figure 6a). The presence of the described morphologies was verified in several regions of the 180 sample (Figure S7). The nanobelts were arranged in bundles (Figure 6b). Individual nanobelts had typical widths of 20 to 125 nm (Figure S8), while the lengths were submicronic. The nanobelts had a higher Ti content (Figure S9) than plate-like particles, resulting in an Fe/Ti mass ratio of ~1.6 (Table S4). Plate-like particles are presented in Figure 6c. These were Fe-rich structures (Figure S10) as demonstrated by the Fe/Ti mass ratio of ~4.6 (Table S5). It should be noted that sodium was also detected in the 180 products, and ascribed to the alkaline hydrothermal reaction. The nanobelts exhibited a Na content three times higher than the plate-like particles. Likewise, scarce remaining fragments of the precursor were also identified.

Complete SEM-EDS data of milled BMS and all identified morphologies in P-180 and 180 powders are detailed in the Supplementary Material (Figures S1–S10, and Tables S1–S5). Fe, Ti, and Na EDS mapping is also depicted for each morphology, as well as the corresponding EDS spectrum.

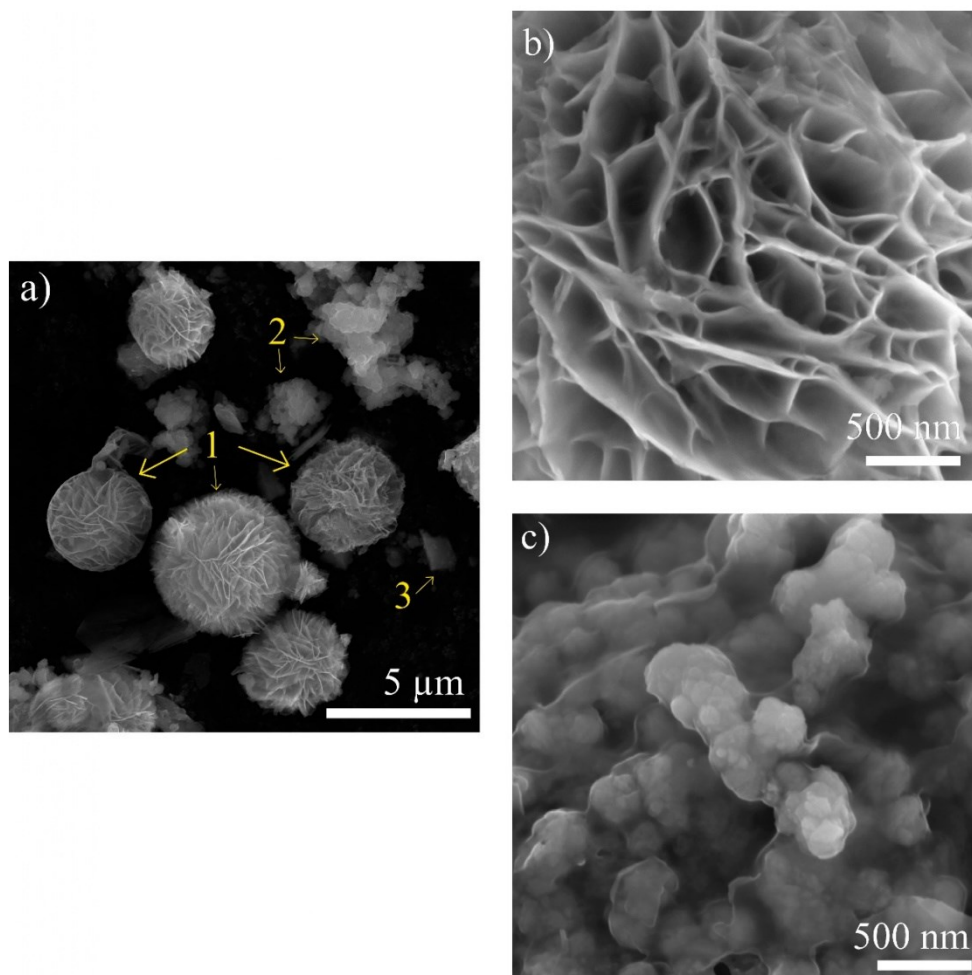


Figure 5. SEM images of the (a) P-180 product illustrating both morphologies, (b) flower-like architecture and (c) aggregates of nanoparticles.

3.3. TEM Analysis

TEM images of products P-180 and 180 are shown in Figures 7 and 8, respectively. The morphologies distinguished by SEM were confirmed by TEM. Nanosheet-assembled flowers (Figure 7a,b) and nanoparticle agglomerates (Figure 7c) were identified in P-180, while 180 powder was comprised of a mixture of nanobelts (Figure 8a) and plate-like particles (Figure 8b,c), as stated before.

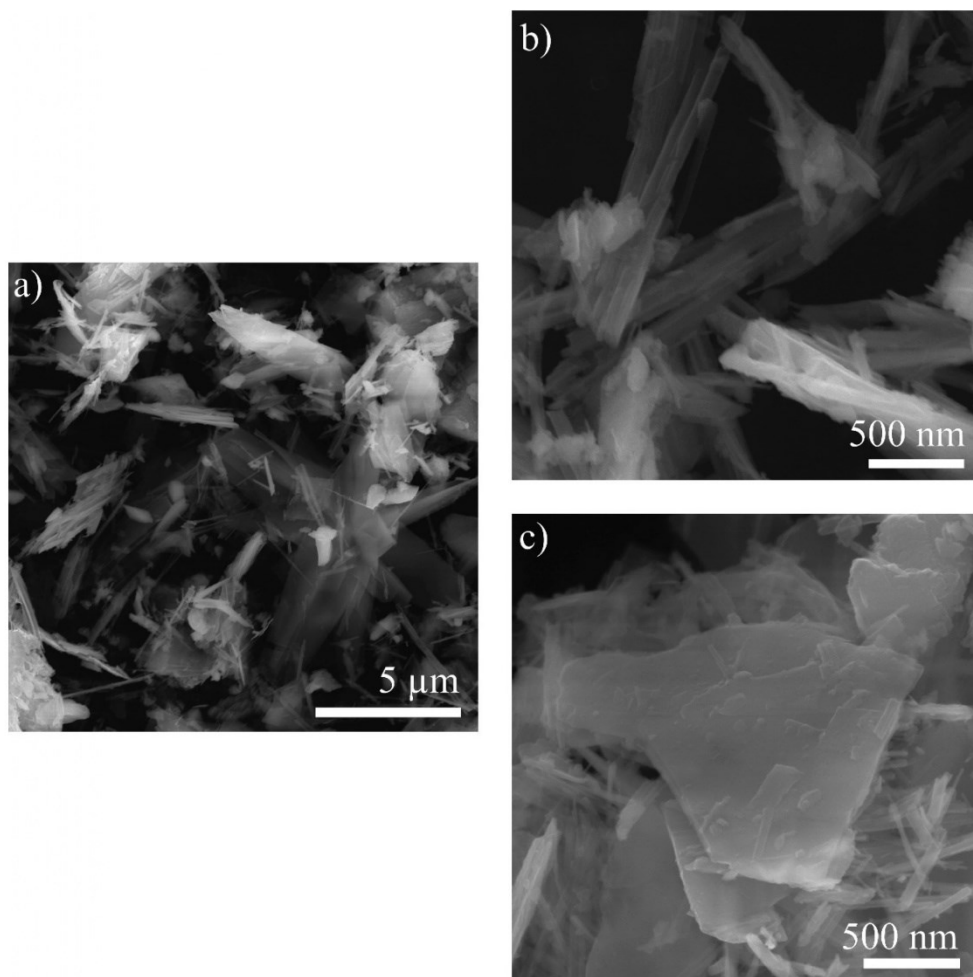


Figure 6. SEM images of (a) the 180 product illustrating both morphologies, (b) nanobelts and (c) plate-like particles.

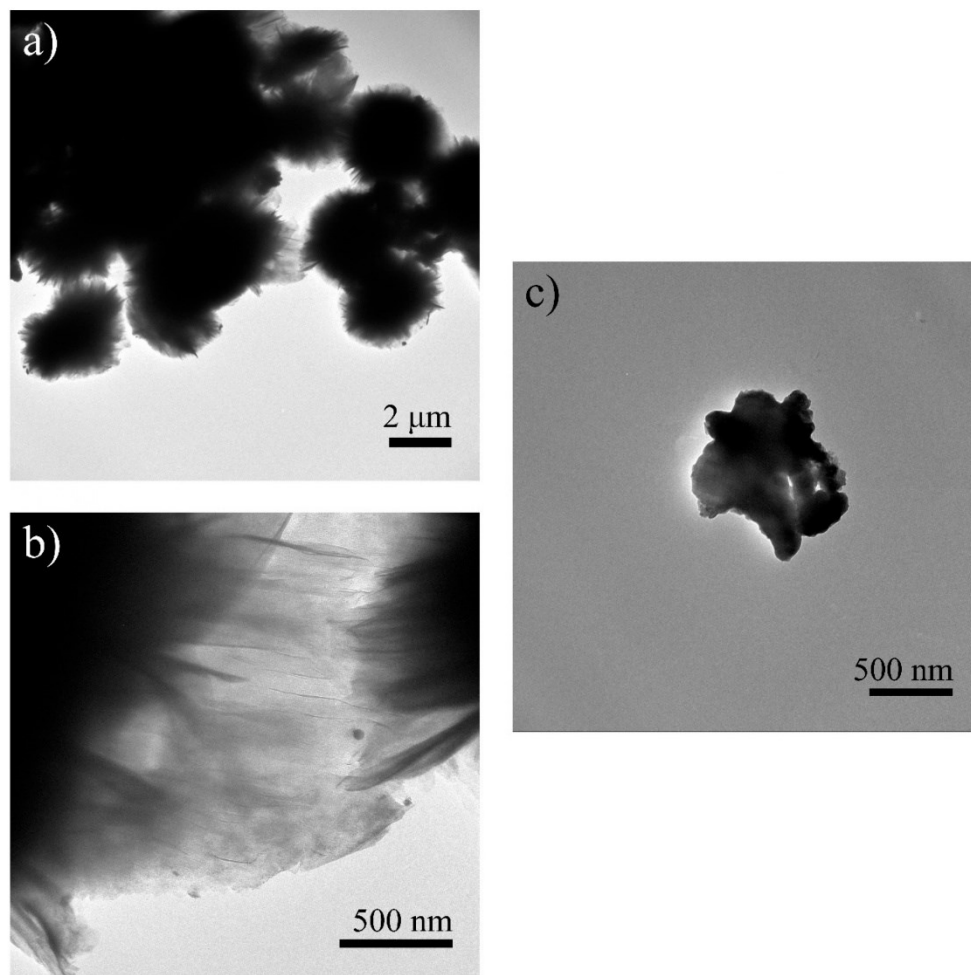


Figure 7. TEM images of P-180 synthesized products: (a) and (b) flower-like morphology, and (c) nanoparticles agglomerate.

3.4. Gas Sorption Analysis

The specific surface area of milled BMS, and P-180 and 180 powders were 20.7, 26.3, and 18 m² g^{−1}, respectively. The corresponding N₂ adsorption isotherms are shown in the Supplementary Material (Figures S11–S13).

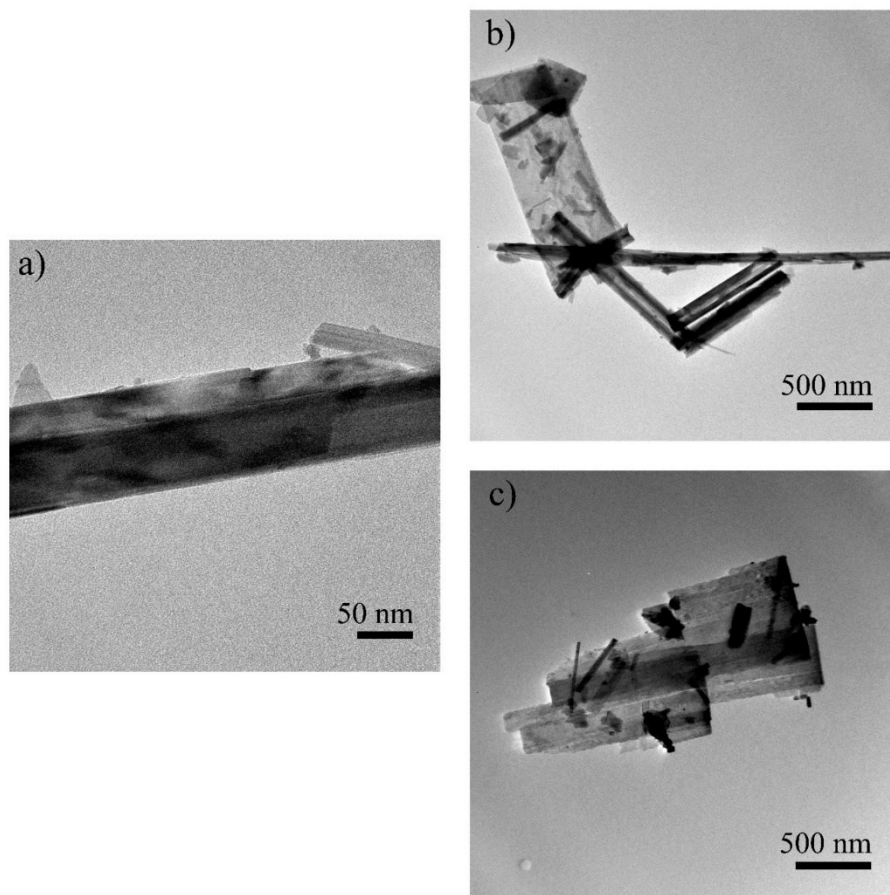


Figure 8. TEM images of 180 synthesized products: (a) nanobelts, (b) and (c) a mixture of nanobelts/plate-like particles.

4. Discussion

Raw unmilled Ecuadorian BMS were thoroughly characterized in our previous work [5]. The unit-cell volume and the mean crystallite size of the unmilled BMS used in the current study were calculated as being $308.40(6) \text{ \AA}^3$ and $105.8(3.8) \text{ nm}$, respectively, in accordance to the previously reported data [5]. As expected, after milling process no chemical modification occurred within IH-SS and, therefore, the unit-cell volume of milled BMS did not significantly change; i.e., the value of $308.51(7) \text{ \AA}^3$ (see Table 2) is within the standard deviation with the above calculated value for the unmilled sand.

It is well-known that the main crystalline phase in BMS corresponds to IH-SS with trace amounts of orthoclase feldspar and zircon [5]. Brown and co-workers [34] studied IH-SS with different phase compositions, from hematite to ilmenite-rich end. They plotted the unit-cell volumes of different IH-SS phases as a function of the ilmenite molar fraction (x_{ilm}). Thus, this approach was considered in the current study to estimate the ilmenite

content within IH-SS in the milled BMS and in the as-synthesized powders. Furthermore, the ilmenite-hematite molar fractions and the estimated Fe/Ti mass ratio are presented in Table 3. The Fe/Ti mass ratio was estimated by replacing the corresponding x_{ilm} and x_{hem} in the formula $(x_{ilm})FeTiO_3 \cdot (x_{hem})Fe_2O_3$. This methodology gives a good approximation to determine the phase composition, since the calculated formula of $(0.53)FeTiO_3 \cdot (0.47)Fe_2O_3$ is very close to the reported for Ecuadorian BMS $(0.6)FeTiO_3 \cdot (0.4)Fe_2O_3$, from data of the semiquantitative X-ray fluorescence [5].

Table 3. Ilmenite and hematite molar fractions within the ilmenite-hematite solid solution, obtained by XRPD, in milled BMS, and P-180 and 180 powders, together with estimated Fe/Ti mass ratios.

Samples	Ilmenite Molar Fraction (x_{ilm})	Hematite Molar Fraction (x_{hem})	Estimated Fe/Ti Mass Ratio
Milled BMS	0.53	0.47	3.2
P-180	0.34	0.66	5.7
180	0.40	0.60	4.7

It is worth noting that the estimated Fe/Ti mass ratios of the products synthesized in this work (Table 3) are greater than those reported in literature (see Table 1). The high Fe contents indicates that the chemical composition of the obtained IH-SS significantly differs from that of other nanostructures prepared using ilmenite-based sands [12–14,30]. On the other hand, Table 4 shows a summary of Fe/Ti mass ratios of each identified morphology based on semiquantitative EDS analyses. As can be observed, the Fe/Ti mass ratio of milled BMS estimated from unit-cell volume is in good agreement with the value calculated from EDS data.

Table 4. Fe/Ti mass ratio obtained by semiquantitative EDS analyses for milled BMS and each morphology within the as-synthesized powders.

Samples	Morphology	Fe/Ti Mass Ratio
Milled BMS	Micron-size agglomerates	3.1
P-180	Flower-like microparticles	4.3
	Aggregates of nanoparticles	0.7
	Remaining precursor	2.7
180	Nanobelts	1.6
	Plate-like particles	4.6
	Remaining precursor	3.0

It is also evident that after alkaline hydrothermal treatments (samples P-180 and 180), the IH-SS products became richer in hematite molar fraction than the precursor (see Table 3) and, therefore, richer in Fe content than the IH-SS in the milled BMS. The reduction of the calculated unit-cell for IH-SS in the samples P-180 and 180 (Table 2) and their much lower Ti content could be understood in terms of dissolution of IH-SS from the sand followed by precipitation of IH-SS in different nanosized morphologies (nanosheet-assembled flowers and nanobelts for P-180 and 180 samples, respectively). In the case of P-180 powder, the values of x_{ilm} and x_{hem} indicate that the newly precipitated IH-SS phase, the one forming flower-like morphology, is close to the hematite-rich end of IH-SS (see Table 3). The dissolution-precipitation mechanism of IH-SS during the hydrothermal synthesis from ilmenite mineral sands was previously suggested by Tao et al. [30].

Besides the precipitated IH-SS phases rich in hematite, both P-180 and 180 presented additional diffraction lines belonging to a secondary phase. The low number of these lines, together with their low intensities and broad aspect made difficult their refinement by the Le Bail method. However, their chemical composition, rich in sodium, and previous

knowledge of the phases precipitated during hydrothermal treatment of ilmenite mineral sands [12,14,28,35], suggested that the lines situated especially at 11.31° , 26.18° , 30.05° , 38.20° , and 47.62° 2θ in the XRPD pattern of P-180 powder (Figure 3b) might belong to a corrugated sodium trititanate structure (PDF: 00-031-1329) with some Ti being exchange for Fe.

In respect of 180 powder, IH-SS exhibited a higher Fe/Ti mass ratio (4.7) than the milled BMS (Table 3), suggesting that the precipitated IH-SS is closer to the hematite-rich side than the precursor, but less in comparison to P-180. This value is practically equal to the Fe/Ti mass ratio of the plate-like particles (4.6), as can be observed in Table 4, indicating that plate-like particles belong to IH-SS. On the other hand, the Fe/Ti mass ratio of the scarce remaining precursor particles was kept practically equal to 3.0 as in the milled BMS. An additional analysis of the diffraction lines (12.34° , 18.35° , 30.04° , 36.74° , and 43.35° 2θ), that do not belong to IH-SS might be associated with a sodium hexatitanate structure (PDF: 01-073-1398), which is also an Fe-doped compound. These diffraction lines can be attributed to nanobelts, with an Fe/Ti mass ratio of 1.6 (see Table 4).

The proposed dissolution-precipitation mechanism will be further investigated through a time-dependent analysis to understand the evolution of these morphologies, during pre-treatment and hydrothermal stages. Likewise, with respect to the P-180 sample, to elucidate the formation mechanism of the flower-like particles and nanoparticle agglomerates, their growth should be monitored at different stages of the pre-treatment and during the alkaline hydrothermal synthesis. It is important to highlight that the formation mechanism of the as-synthesized products is beyond the scope of this work.

With regard to the textural properties, the specific surface area of the P-180 sample increased 27% when compared to the precursor. Conversely, the 180 powder showed a lower specific surface area than the milled BMS. It is worth noting that the specific surface area not only depends on the size and morphology of the primary particles, but also on the agglomeration degree of the powders [36]. Hence, less agglomerated powders adsorb more N_2 molecules during BET analysis, exhibiting higher specific surface area. Therefore, the results of BET surface area can be attributed to the three previously mentioned factors suggesting that P-180 powder is less agglomerated than 180 sample. Besides, the morphologies observed in the P-180 sample were assembled by nanosized structures (thin nanopetals within flower-like particles, and nanoparticles within agglomerates). This could explain the higher specific surface area of the P-180 powder compared to that of the milled precursor.

The performed characterizations were intended to prove the feasibility of synthesizing iron-titanium oxide nanostructures (Fe-Ti-NS) from an alternative mineral precursor. Finally, it is important to point out that the as-synthesized products could be potentially employed as novel nanomaterials in several fields such as purification technologies [37,38], pigments [39], and as reinforcements of polymer composites [40,41]. Indeed, Fe-Ti-NS can be used as photocatalysts since they are expected to absorb in the visible region of the electromagnetic spectrum, based on its phase composition [41]. Furthermore, considering the reddish and brown colors of the obtained powders, they can be used in the field of inorganic pigments [42]. Likewise, to improve the corrosion resistance of polymer coatings deposited on metal surface, Fe-Ti-NS could be employed as fillers, as in the case of iron or titanium oxide nanoparticles [43,44]. Lastly, the incorporation of the Fe-Ti-NS into a polymer could enhance the mechanical and thermal properties of the matrix [45], as an alternative to carbon-based nanostructures.

5. Conclusions

We have demonstrated the viability of obtaining iron-titanium oxide nanostructures from milled Ecuadorian BMS as a low-cost precursor. The mineral processing was conducted through an alkaline hydrothermal synthesis using NaOH 10 M at 180°C for 72 h, under stirring. The resulting products encompassed nanobelts and plate-like particles (180 sample) in just one single step during a few days at a low temperature, which is an advantage over other synthesis routes. On the other hand, with the incorporation of a

pre-treatment (NaOH 10 M, 180 °C, 28 h under stirring, followed by ~1 month aging), flower-like architectures and nanoparticle aggregates were synthesized (P-180 sample). In both cases, the resulting powders were composed of hematite-rich IH-SS (ilmenite-hematite solid solutions) together with a lower amount of a secondary phase, which might belong to corrugated sodium titanate structures. Besides, the flower-like morphology within the P-180 sample and the plate-like particles in the 180 sample were Fe-rich structures, while nanoparticle aggregates in the P-180 powder, and nanobelts in the 180 powder, exhibited high Ti contents.

Despite the longer time involved, the pre-treatment drastically changed the physical, chemical, and morphological features of the as-synthesized powders. The specific surface area of the P-180 sample increased in 27% compared with the precursor, which is an important issue for applications such as photocatalysts or reinforcements of composites. Although there is still a lot of room for improvement, specifically to elucidate the formation mechanism of nanostructures, this initial development showed a promising route for obtaining nanostructures directly from chemically unrefined Ecuadorian mineral resources. This could result in higher added-value products for a variety of promising applications.

Supplementary Materials: The following are available online at <https://www.mdpi.com/2075-163X/11/2/122/s1>, Figure S1: EDS spectrum of milled BMS, Figure S2: SEM images of P-180 powder illustrating flower-like architectures and aggregates of nanoparticle morphologies, Figure S3: Size measurements in P-180 powder of (a) flower-like morphologies and its (b) nanopetals, Figure S4: EDS mapping and spectrum of flower-like morphology identified in P-180 powder, Figure S5: Size measurements in P-180 powder of nanoparticles within agglomerates, Figure S6: EDS mapping and spectrum of aggregate nanoparticles identified in P-180 powder, Figure S7: SEM images of 180 powder illustrating nanobelts and plate-like particle morphologies, Figure S8: Size measurements of nanobelts typical widths in 180 powder, Figure S9: EDS mapping and spectrum of nanobelts identified in 180 powder, Figure S10: EDS mapping and spectrum of plate-like particles identified in 180 powder, Figure S11: N₂ adsorption isotherm of milled BMS, acquired in the BET range of P/Po = 0.05–0.3 (correlation coefficient = 0.999959), Figure S12: N₂ adsorption isotherm of P-180 powder, acquired in the BET range of P/Po = 0.05–0.3 (correlation coefficient = 0.999920), Figure S13: N₂ adsorption isotherm of 180 powder, acquired in the BET range of P/Po = 0.05–0.3 (correlation coefficient = 0.999984), Table S1: EDS semiquantitative elemental analysis of milled BMS, Table S2: EDS semiquantitative elemental analysis of flower-like morphology identified in P-180 powder, Table S3: EDS semiquantitative elemental analysis of aggregate nanoparticles identified in P-180 powder, Table S4: EDS semiquantitative elemental analysis of nanobelts identified in 180 powder, Table S5: EDS semiquantitative elemental analysis of plate-like particles identified in 180 powder.

Author Contributions: Conceptualization, K.J.L., B.A.M., V.H.G., E.P. and P.I.P.; Investigation, K.J.L., B.A.M., A.D., K.V., V.H.G., E.P. and P.I.P.; Methodology, K.J.L., V.H.G., E.P. and P.I.P.; Supervision, V.H.G., E.P. and P.I.P.; Writing—original draft, K.J.L., B.A.M. and P.I.P.; Writing—review & editing, K.J.L., B.A.M., A.D., K.V., V.H.G., E.P. and P.I.P. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research received no external funding.

Data Availability Statement: The data presented in this study are available in article or supplementary material.

Acknowledgments: The authors are grateful to EPN (project grant PIJ-18-01). The authors also acknowledge M. J. Benitez for XRPD analyses (Electroceramics Laboratory, Department of Physics, EPN); P. Romero and O. Campaña for gas sorption analyses (New Materials Laboratory-LANUM, Department of Materials, EPN). B.A.M. is grateful to CNPq (National Council for Scientific and Technological Development) for a Research Productivity Grant.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

- Hou, B.; Keeling, J.; Van Gosen, B.S. Geological and Exploration Models of Beach Placer Deposits, Integrated from Case-Studies of Southern Australia. *Ore Geol. Rev.* **2017**, *80*, 437–459. [\[CrossRef\]](#)
- Da Silva, M.A.M. Provenance of heavy minerals in beach sands, southeastern Brazil: From Rio Grande to Chui (Rio Grande do Sul State). *Sediment. Geol.* **1979**, *24*, 133–148. [\[CrossRef\]](#)
- Abdel-Karim, A.A.M.; Zaid, S.M.; Moustafa, M.I.; Barakat, M.G. Mineralogy, chemistry and radioactivity of the heavy minerals in the black sands, along the northern coast of Egypt. *J. Afr. Earth Sci.* **2016**, *123*, 10–20. [\[CrossRef\]](#)
- Sundararajan, M.; Bhat, K.H.; Velusamy, S.; Babu, N.; Janaki, M.E.K.; Sasibhooshanan, S.; Das, P.N.M. Characterization of Ilmenite from Kerala Coastline, India: Implications in the Production of Synthetic Rutile. *J. Miner. Mater. Charact. Eng.* **2009**, *8*, 427–438. [\[CrossRef\]](#)
- Lagos, K.J.; Marinkovic, B.A.; Dosen, A.; Guamán, M.V.; Guerrero, V.H.; Pardo, E.; Pontón, P.I. Data on phase and chemical compositions of black sands from “El Ostional” beach situated in Mompiche, Ecuador. *Data Br.* **2020**, *32*, 106214. [\[CrossRef\]](#)
- Gázquez, M.J.; Bolívar, J.P.; García-Tenorio, R.; Vaca, F. A Review of the Production Cycle of Titanium Dioxide Pigment. *Mater. Sci. Appl.* **2014**, *5*, 441–458. [\[CrossRef\]](#)
- Fray, D.J. Novel methods for the production of titanium. *Int. Mater. Rev.* **2008**, *53*, 317–325. [\[CrossRef\]](#)
- Muwanguzi, A.J.B.; Karasev, A.V.; Byaruhanga, J.K.; Jönsson, P.G. Characterisation of the Physical and Metallurgical Properties of Natural Iron Ore for Iron Production. *ISRN Mater. Sci.* **2012**, *2012*, 1–9. [\[CrossRef\]](#)
- Yousef, L.A. Uranium Adsorption Using Iron-Titanium Mixed Oxides Separated from Ilmenite Mineral, Black Sands, Rosetta, Egypt. *Arab J. Nucl. Sci. Appl.* **2017**, *50*, 43–57.
- Cañas-Martínez, D.M.; Gauthier, G.H.; Pedraza-Avella, J.A. Photo-oxidative and photo-reductive capabilities of ilmenite-rich black sand concentrates using methyl orange as a probe molecule. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2019**, *18*, 912–919. [\[CrossRef\]](#)
- Yu, J.; Chen, Y.; Glushenkov, A.M. Titanium Oxide Nanorods Extracted from Ilmenite Sands. *Cryst. Growth Des.* **2009**, *9*, 1240–1244. [\[CrossRef\]](#)
- Jardim, P.M.; Mancic, L.; Marinkovic, B.A.; Milosevic, O.; Rizzo, F. $\text{Na}_{x-y}\text{H}_y\text{Ti}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ nanosheets with lepidocrocite-like layered structure synthesized by hydrothermal treatment of ilmenite sand. *Cent. Eur. J. Chem.* **2011**, *9*, 415–421. [\[CrossRef\]](#)
- Marinkovic, B.A.; Mancic, L.; Jardim, P.M.; Milosevic, O.; Rizzo, F. Hydrothermal synthesis of $\text{Na}_x\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ from natural ilmenite sand: A CaFe_2O_4 structure type compound. *Solid State Commun.* **2008**, *145*, 346–350. [\[CrossRef\]](#)
- Costa, A.M.L.M.; Marinkovic, B.A.; Suguihiro, N.M.; Smith, D.J.; Da Costa, M.E.H.M.; Paciornik, S. Fe-doped nanostructured titanates synthesized in a single step route. *Mater. Charact.* **2015**, *99*, 150–159. [\[CrossRef\]](#)
- Sangaiya, P.; Jayaprakash, R. A Review on Iron Oxide Nanoparticles and Their Biomedical Applications. *J. Supercond. Nov. Magn.* **2018**, *31*, 3397–3413. [\[CrossRef\]](#)
- Sharma, G.; Kumar, A.; Sharma, S.; Naushad, M.; Prakash Dwivedi, R.; AlOthman, Z.A.; Mola, G.T. Novel development of nanoparticles to bimetallic nanoparticles and their composites: A review. *J. King Saud Univ. Sci.* **2019**, *31*, 257–269. [\[CrossRef\]](#)
- Haider, A.J.; Jameel, Z.N.; Al-Hussaini, I.H.M. Review on: Titanium Dioxide Applications. *Energy Procedia* **2019**, *157*, 17–29. [\[CrossRef\]](#)
- Nasirian, M.; Lin, Y.P.; Bustillo-Lecompte, C.F.; Mehrvar, M. Enhancement of photocatalytic activity of titanium dioxide using non-metal doping methods under visible light: A review. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* **2018**, *15*, 2009–2032. [\[CrossRef\]](#)
- Çeşmeli, S.; Biray Avcı, C. Application of titanium dioxide (TiO_2) nanoparticles in cancer therapies. *J. Drug Target.* **2019**, *27*, 762–766. [\[CrossRef\]](#)
- Bhateria, R.; Singh, R. A review on nanotechnological application of magnetic iron oxides for heavy metal removal. *J. Water Process Eng.* **2019**, *31*, 100845. [\[CrossRef\]](#)
- Nasr, M.; Eid, C.; Habchi, R.; Miele, P.; Bechelany, M. Recent Progress on Titanium Dioxide Nanomaterials for Photocatalytic Applications. *ChemSusChem* **2018**, *11*, 3023–3047. [\[CrossRef\]](#)
- Simpraditpan, A.; Wirunmongkol, T.; Pavasupree, S.; Pecharapa, W. Simple hydrothermal preparation of nanofibers from a natural ilmenite mineral. *Ceram. Int.* **2013**, *39*, 2497–2502. [\[CrossRef\]](#)
- Simpraditpan, A.; Wirunmongkol, S.; Pavasupree, S.; Pecharapa, W. Preparation and Characterization of Titanate Nanofibers from Low-Cost Natural Ilmenite Sand. In Proceedings of the 10th Eco-Energy and Materials Science and Engineering Symposium, Muang, Ubon-ratchathani, Thailand, 5–8 December 2012.
- Kotova, O.B.; Ponaryadov, A.V.; Gömze, L.A. Hydrothermal synthesis of TiO_2 nanotubes from concentrate of titanium ore of Pizhenskoe deposit (Russia). *Vestn. Inst. Geol. Komi Sci. Cent. Ural Branch RAS* **2016**, *1*, 34–36. [\[CrossRef\]](#)
- Suzuki, Y.; Pavasupree, S.; Yoshikawa, S.; Kawahata, R. Natural rutile-derived titanate nanofibers prepared by direct hydrothermal processing. *J. Mater. Res.* **2005**, *20*, 1063–1070. [\[CrossRef\]](#)
- Suzuki, Y.; Pavasupree, S.; Yoshikawa, S.; Kawahata, R. Direct Hydrothermal Processing of Long Titanate Nanofibers from Natural Rutile. *Key Eng. Mater.* **2006**, *317–318*, 243–246. [\[CrossRef\]](#)
- Pavasupree, S.; Suzuki, Y.; Yoshikawa, S.; Kawahata, R. Synthesis of titanate, TiO_2 (B), and anatase TiO_2 nanofibers from natural rutile sand. *J. Solid State Chem.* **2005**, *178*, 3110–3116. [\[CrossRef\]](#)
- Mancic, L.T.; Marinkovic, B.A.; Jardim, P.M.; Milosevic, O.B.; Rizzo, F. Precursor Particle Size as the Key Parameter for Isothermal Tuning of Morphology from Nanofibers to Nanotubes in the $\text{Na}_{2-x}\text{H}_x\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$ System through Hydrothermal Alkali Treatment of Rutile Mineral Sand. *Cryst. Growth Des.* **2009**, *9*, 2152–2158. [\[CrossRef\]](#)

29. Kawahata, R.; Suzuki, Y. Mineral sand as a low cost source of nanomaterials. *Key Eng. Mater.* **2006**, 317–318, 739–742. [CrossRef]
30. Tao, T.; Glushenkov, A.M.; Liu, H.; Liu, Z.; Dai, X.J.; Chen, H.; Ringer, S.P.; Chen, Y. Ilmenite FeTiO₃ nanoflowers and their pseudocapacitance. *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 17297–17302. [CrossRef]
31. Ministerio de Minería del Ecuador. Plan Nacional de Desarrollo Del Sector Minero. Available online: <http://historico.mineria.gob.ec/plan-nacional-de-desarrollo-del-sector-minero> (accessed on 8 December 2020).
32. Marinkovic, B.A.; Pontón, P.L.; Resende, J.M.; Letichevsky, S.; Habran, M.; Viol, J.B.; Pandoli, O.; Mancic, L. Lepidocrocite-like ferrititanate nanosheets and their full exfoliation with quaternary ammonium compounds. *Mater. Des.* **2015**, 85, 197–204. [CrossRef]
33. Ginley, D.S.; Butler, M.A. The photoelectrolysis of water using iron titanate anodes. *J. Appl. Phys.* **1977**, 48, 2019–2021. [CrossRef]
34. Brown, N.E.; Navrotsky, A.; Nord, G.L.; Banerjee, S.K. Hematite-ilmenite (Fe₂O₃-FeTiO₃) solid solutions: Determinations of Fe-Ti order from magnetic properties. *Am. Mineral.* **1993**, 78, 941–951.
35. Morgado, E.; De Abreu, M.A.S.; Pravia, O.R.C.; Marinkovic, B.A.; Jardim, P.M.; Rizzo, F.C.; Araújo, A.S. A study on the structure and thermal stability of titanate nanotubes as a function of sodium content. *Solid State Sci.* **2006**, 8, 888–900. [CrossRef]
36. Walter, D.; Berges, M.; Kreyling, W.; Korinth, G.; Drexler, H.; Landsiedel, R.; Heinrich, U.; Hartwig, A.; Schins, R.; Pauluhn, J.; et al. *Nanomaterials*; Wiley-VCH: Bonn, Germany, 2013; Chapter 1; pp. 19–24.
37. Tada, H.; Jin, Q.; Nishijima, H.; Yamamoto, H.; Fujishima, M.; Okuoka, S.; Hattori, T.; Sumida, Y.; Kobayashi, H. Titanium(IV) Dioxide Surface-Modified with Iron Oxide as a Visible Light Photocatalyst. *Angew. Chem.* **2011**, 123, 3563–3567. [CrossRef]
38. Chen, Y.H.; Li, F.A. Kinetic study on removal of copper(II) using goethite and hematite nano-photocatalysts. *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, 347, 277–281. [CrossRef]
39. Müller, M.; Villalba, J.C.; Mariani, F.Q.; Dalpasquale, M.; Lemos, M.Z.; Huila, M.F.G.; Anaissi, F.J. Synthesis and characterization of iron oxide pigments through the method of the forced hydrolysis of inorganic salts. *Dye Pigments* **2015**, 120, 271–278. [CrossRef]
40. El-Sayed Abdo, A.; El-Sarraf, M.A.; Gaber, F.A. Utilization of ilmenite/epoxy composite for neutrons and gamma rays attenuation. *Ann. Nucl. Energy* **2003**, 30, 175–187. [CrossRef]
41. Longo, A.; Wang, X.L.; Ruotolo, A.; Peluso, A.; Carotenuto, G.; Lortz, R. Effect of the polymeric matrix on the structural and magnetic properties of hematite/polymer composites. *J. Nanopart. Res.* **2012**, 14, 1314. [CrossRef]
42. Walter, D. Characterization of synthetic hydrous hematite pigments. *Thermochim. Acta* **2006**, 445, 195–199. [CrossRef]
43. Abdou, M.I.; Ayad, M.I.; Diab, A.S.M.; Hassan, I.A.; Fadl, A.M. Studying the corrosion mitigation behavior and chemical durability of FeTiO₃/melamine formaldehyde epoxy composite coating for steel internal lining applications. *Prog. Org. Coat.* **2019**, 133, 325–339. [CrossRef]
44. Abdou, M.I.; Ayad, M.I.; Diab, A.S.M.; Hassan, I.A.; Fadl, A.M. Influence of surface modified ilmenite/melamine formaldehyde composite on the anti-corrosion and mechanical properties of conventional polyamine cured epoxy for internal coating of gas and oil transmission pipelines. *Prog. Org. Coat.* **2017**, 113, 1–14. [CrossRef]
45. Tjong, S.C. Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites. *Mater. Sci. Eng. R* **2006**, 53, 73–197. [CrossRef]

Material suplementario - Publicación 2

Supplementary Material

Towards Iron-Titanium Oxide Nanostructures from Ecuadorian Black Mineral Sands

Karina J. Lagos^{1,2}, Bojan A. Marinkovic^{3,*}, Alexis Debut⁴, Karla Vizuite⁴, Víctor H. Guerrero², Emilio Pardo¹ and Patricia I. Pontón^{2,*}

Coordination Chemistry Group, Molecular Science Institute, University of Valencia, 46980 Paterna, Spain; karina.lagos@epn.edu.ec (K.J.L.); emilio.pardo@uv.es (E.P.)

² Department of Materials, Escuela Politécnica Nacional (EPN), 170525 Quito, Ecuador; victor.guerrero@epn.edu.ec

³ Department of Chemical and Materials Engineering, Pontifical Catholic University of Rio de Janeiro (PUC-Rio), 22453-900 Rio de Janeiro, Brazil

⁴ Centro de Nanociencia y Nanotecnología, Universidad de Las Fuerzas Armadas (ESPE), 171103 Sangolquí, Ecuador; apdebut@espe.edu.ec (A.D.); ksvizuite@espe.edu.ec (K.V.)

* Correspondence: bojan@puc-rio.br (B.A.M.); patricia.ponton@epn.edu.ec (P.I.P.)

A. SEM-EDS data of milled BMS and all the identified morphologies in P-180 and 180 powders

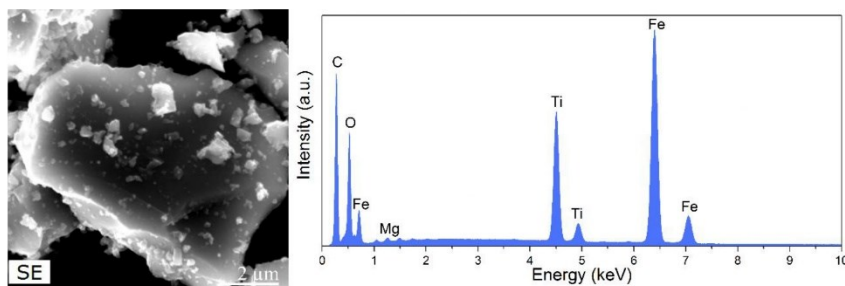


Figure S1. EDS spectrum of milled BMS.

Table S1. EDS semiquantitative elemental analysis of milled BMS.

Element	Mean Content (wt.%)	Fe/Ti Mass Ratio
Fe	75.40	3.1
Ti	24.60	

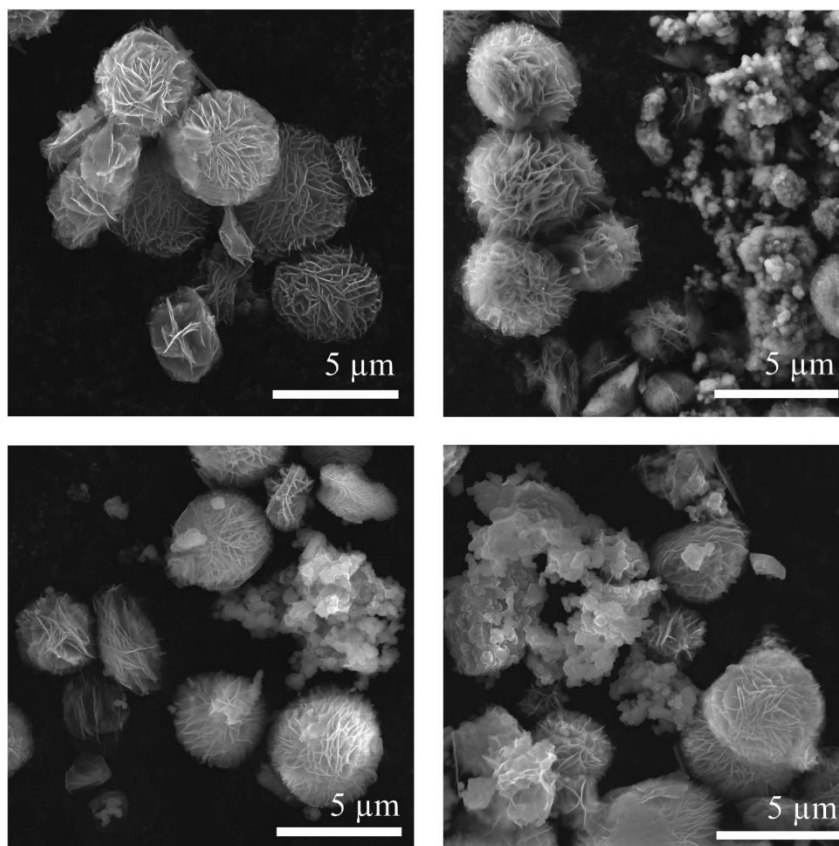


Figure S2. SEM images of P-180 powder illustrating flower-like architectures and aggregates of nanoparticles morphologies.

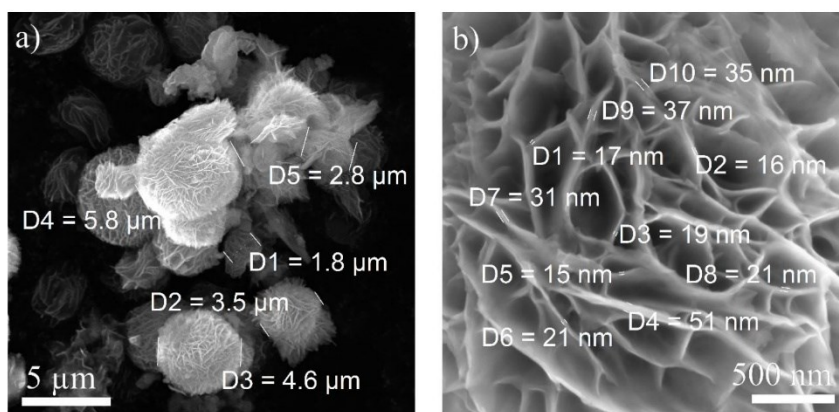


Figure S3. Size measurements in P-180 powder of (a) flower-like morphologies and its (b) nanopetals.

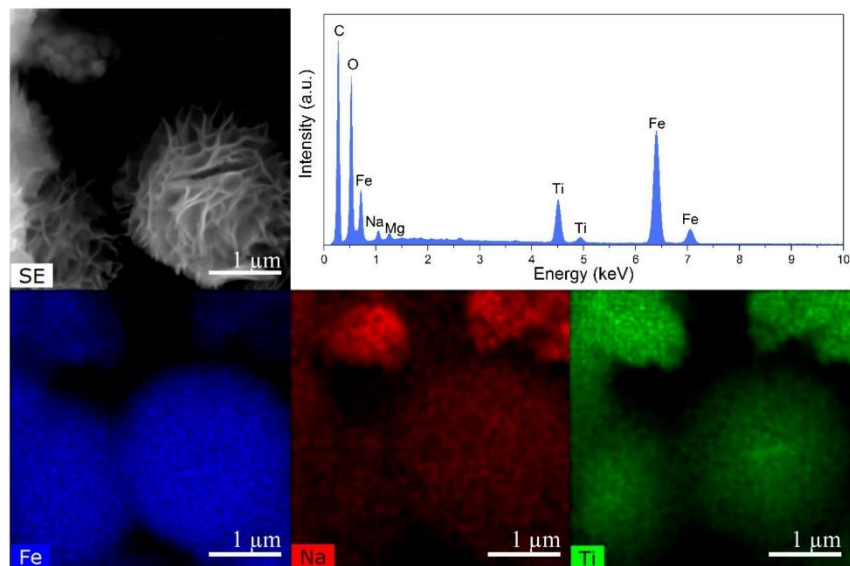


Figure S4. EDS mapping and spectrum of flower-like morphology identified in P-180 powder.

Table S2. EDS semiquantitative elemental analysis of flower-like morphology identified in P-180 powder.

	Mean Content (wt.%)	Fe/Ti Mass Ratio
Fe	73.33	
Ti	16.86	4.3
Na	9.82	

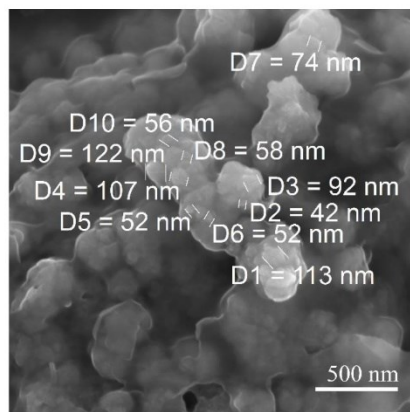


Figure S5. Size measurements in P-180 powder of nanoparticles within agglomerates.

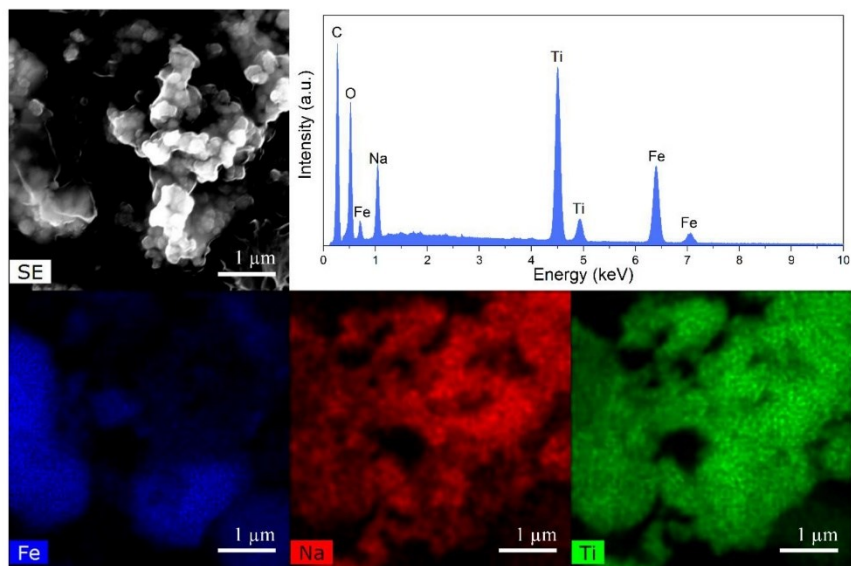


Figure S6. EDS mapping and spectrum of aggregate nanoparticles identified in P-180 powder.

Table S3. EDS semiquantitative elemental analysis of aggregate nanoparticles identified in P-180 powder.

Element	Mean Content (wt.%)	Fe/Ti Mass Ratio
Fe	31.03	0.7
Ti	42.63	
Na	26.35	

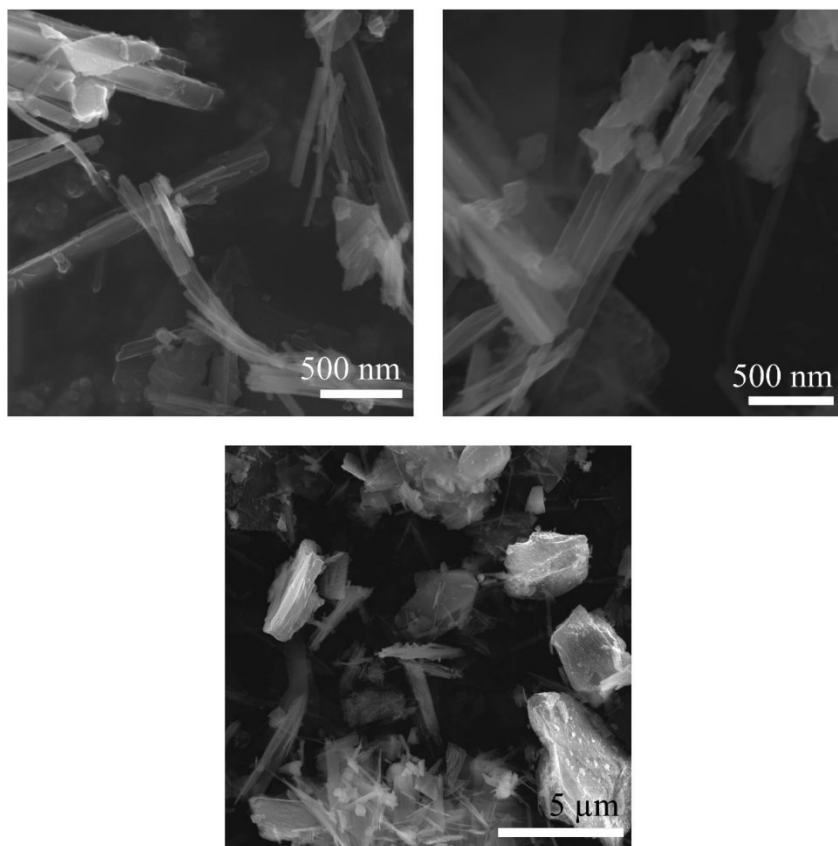


Figure S7. SEM images of 180 powder illustrating nanobelts and plate-like particles morphologies.

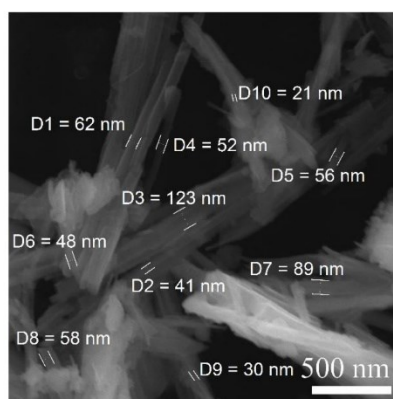


Figure S8. Size measurements of nanobelt typical widths in 180 powder.

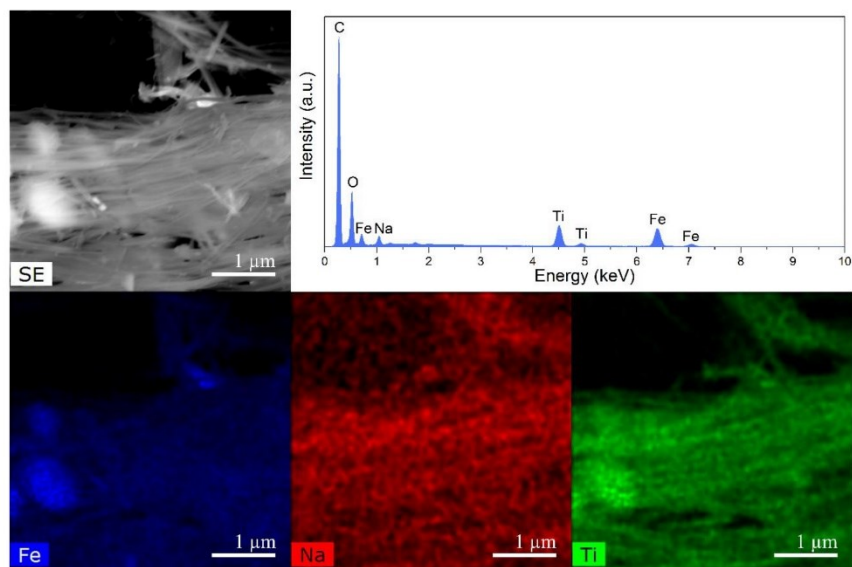


Figure S9. EDS mapping and spectrum of nanobelts identified in 180 powder.

Table S4. EDS semiquantitative elemental analysis of nanobelts identified in 180 powder.

	Mean Content (wt.%)	Fe/Ti Mass Ratio
Fe	48.53	1.6
Ti	30.45	
Na	21.02	

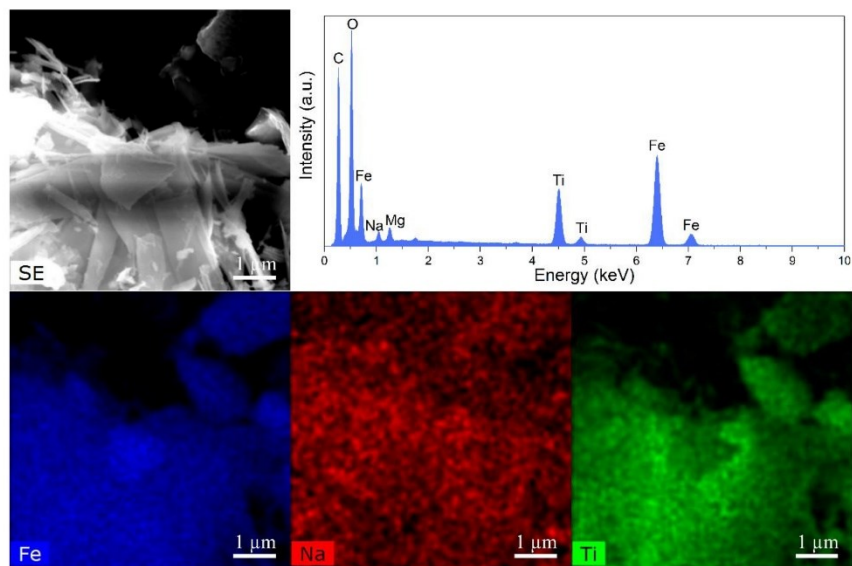
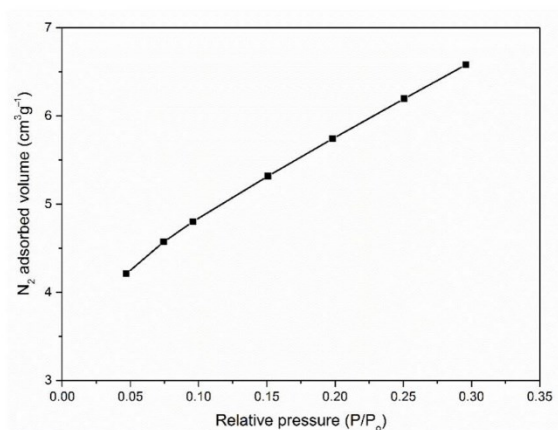
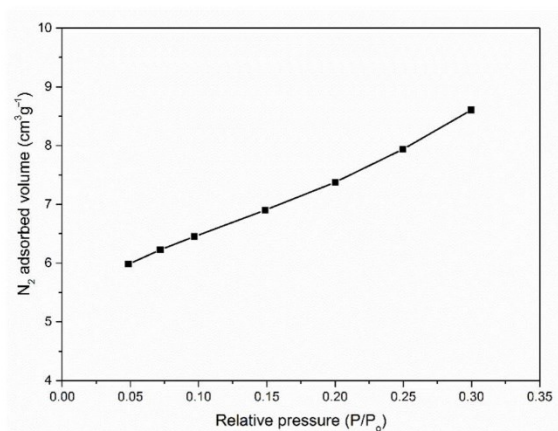


Figure S10. EDS mapping and spectrum of plate-like particles identified in 180 powder.

Table S5. EDS semiquantitative elemental analysis of plate-like particles identified in 180 powder.

Element	Mean Content (wt.%)	Fe/Ti Mass Ratio
Fe	76.29	4.6
Ti	16.60	
Na	7.11	

B. BET adsorption curves of milled BMS, P-180 and 180 powders**Figure S11.** N_2 adsorption isotherm of milled BMS, acquired in the BET range of $P/P_0 = 0.05-0.3$ (correlation coefficient = 0.999959).**Figure S12.** N_2 adsorption isotherm of P-180 powder, acquired in the BET range of $P/P_0 = 0.05-0.3$ (correlation coefficient = 0.999920).

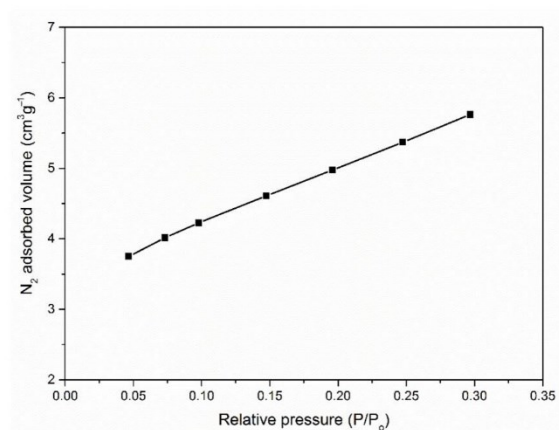


Figure S13. N₂ adsorption isotherm of 180 powder, acquired in the BET range of $P/P_0 = 0.05-0.3$ (correlation coefficient = 0.999984).

Publicación 3



minerals



Article

KOH-Based Hydrothermal Synthesis of Iron-Rich Titanate Nanosheets Assembled into 3D Hierarchical Architectures from Natural Ilmenite Mineral Sands

Karina J. Lagos, Bojan A. Marinkovic, Anja Dosen, Alexis Debut, Karla Vizuite, Victor H. Guerrero, Emilio Pardo and Patricia I. Pontón

Special Issue

Advances in Mineral Processing and Process Engineering

Edited by

Dr. Qinghua Zeng, Prof. Dr. Hao Ding and Dr. Xuefeng Dong



<https://doi.org/10.3390/min13030406>



Article

KOH-Based Hydrothermal Synthesis of Iron-Rich Titanate Nanosheets Assembled into 3D Hierarchical Architectures from Natural Ilmenite Mineral Sands

Karina J. Lagos^{1,2}, Bojan A. Marinkovic^{3,*}, Anja Dosen⁴, Alexis Debut⁵, Karla Vizuete⁵, Victor H. Guerrero², Emilio Pardo¹ and Patricia I. Pontón^{2,*}

¹ Molecular Science Institute, Coordination Chemistry Group, University of Valencia, 46980 Paterna, Spain; karina.lagos@epn.edu.ec (K.J.L.); emilio.pardo@uv.es (E.P.)

² Department of Materials, Escuela Politécnica Nacional (EPN), Quito 170525, Ecuador

³ Department of Chemical and Materials Engineering, Pontifical Catholic University of Rio de Janeiro (PUC-Rio), Rio de Janeiro 22453-900, Brazil

⁴ International Centre for Diffraction Data (ICDD), Newtown Square, PA 19073, USA; dosen@icdd.com

⁵ Centro de Nanociencia y Nanotecnología, Universidad de las Fuerzas Armadas (ESPE), Sangolquí 171103, Ecuador; apdebut@espe.edu.ec (A.D.); ksvizute@espe.edu.ec (K.V.)

* Correspondence: bojan@puc-rio.br (B.A.M.); patricia.ponton@epn.edu.ec (P.I.P.)



Citation: Lagos, K.J.; Marinkovic, B.A.; Dosen, A.; Debut, A.; Vizuete, K.; Guerrero, V.H.; Pardo, E.; Pontón, P.I. KOH-Based Hydrothermal Synthesis of Iron-Rich Titanate Nanosheets Assembled into 3D Hierarchical Architectures from Natural Ilmenite Mineral Sands. *Minerals* **2023**, *13*, 406. <https://doi.org/10.3390/min13030406>

Academic Editors: Qinghua Zeng, Hao Ding and Xuefeng Dong

Received: 14 February 2023

Revised: 9 March 2023

Accepted: 14 March 2023

Published: 15 March 2023



Copyright: © 2023 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Abstract: The synthesis of titanate nanostructures from low-cost mineral precursors is a topic of continuous interest, considering not only their fundamental aspects but also the benefits of incorporating such nanomaterials in a wide variety of applications. In this work, iron-rich titanate nanosheets were synthesized from Ecuadorian ilmenite sands (ilmenite-hematite solid solution-IHSS) through an alkaline hydrothermal treatment (AHT) using potassium hydroxide (KOH). The effect of the duration of the KOH-AHT was assessed at 180 °C for 24, 48, 72, and 96 h. The morphology evolution over time and the plausible formation mechanisms of titanate nanostructures were discussed. The most significant morphological transformation was observed after 72 h. At this time interval, the titanate nanostructures were assembled into well-defined 3D hierarchical architectures such as book-block-like arrangements with open channels. Based on X-ray powder diffraction (XRPD), transmission electron microscopy (TEM), selected area electron diffraction (SAED), and scanning electron microscopy coupled with energy-dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDS) analyses, it was determined that these nanostructures correspond to iron-rich layered titanates (Fe/Ti mass ratio of 7.1). Moreover, it was evidenced that the conversion of the precursor into layered nanostructures was not complete, since for all the tested reaction times the presence of remaining IHSS was identified. Our experiments demonstrated that the Ecuadorian ilmenite sands are relatively stable in KOH medium.

Keywords: titanate-based nanosheets; black sands; ilmenite sand dissolution; potassium titanates

1. Introduction

Alkaline hydrothermal treatment (AHT) has been widely applied for the synthesis of a diversity of titanate-based nanostructures due to its simplicity and low energy consumption [1]. Kasuga et al. proposed for the first time in 1998 the synthesis of titanate nanotubes from a commercial synthetic TiO₂ precursor through AHT using a concentrated NaOH solution [2]. Since then, several researchers have confirmed, in a short time span, the effectiveness of this route [3–5]. The AHT conditions can determine a variety of distinct morphologies of titanate nanostructures, with the general chemical formula of A₂Ti_nO_{2n+1} (A = alkali metal ion or proton, n = 3–6). These nanostructures include nanoparticles, nanosheets, nanotubes, nanoribbons, nanowires, nanorods, and nanofibers [6–9]. Thus, different temperatures, reaction times, concentrations, types of alkaline solutions, and precursors have been assessed. From the point of view of materials design, the AHT represents

a very attractive, versatile, and rapid route to tailor -morphology, composition, and other properties of titanate nanostructures. The selected parameters will depend on the nature of the precursor, the equipment available, and above all, the desired characteristics of the synthesized titanates.

In this context, a more affordable alternative to produce titanate-based nanostructures has emerged, consisting of the use of low-cost precursors. Mineral sands, based on rutile or ilmenite [10–14], have been suggested as substitutes for the conventional synthetic TiO_2 precursors (anatase, rutile or their mixture). For instance, iron-doped titanate-based nanostructures, the so-called ferrititanates, have been attained as the main phase after processing Brazilian ilmenite sands with AHT using NaOH concentrate solutions [12,13,15,16]. Ilmenite and rutile were the main components of this precursor, and pseudorutile and quartz were identified as secondary phases. The Fe/Ti mass ratio of this mineral precursor of ~ 0.8 was considered titanium-rich sand [12]. Thus, lepidocrocite-like ferrititanate nanosheets along with small amounts of hematite nanoparticles have been synthesized using AHT (at 130°C for 70 h with 10 M NaOH) [12,13,15]. Ferrititanate submicron and micron crystals with a CaFe_2O_4 structure type group, along with magnetite, have also been obtained (applying 190°C for 70 h with 10 M NaOH) [16]. The presence of iron in the synthesized products comes from the natural elemental composition of the precursor (ilmenite sands). It is evident that iron not only can be part of the titanate structure, but also can reprecipitate as iron oxide nanoparticles such as hematite or magnetite.

In light of this, in our previous work, we demonstrated the feasibility to employ Ecuadorian ilmenite mineral sands as a low-cost precursor to prepare nanostructures through AHT (at 180°C for 72 h with 10 M NaOH) [17]. The following titanate nanostructures were obtained: (i) nanobelts possibly belonging to iron-doped sodium hexatitanate structures, and (ii) nanoparticle agglomerates (performing a precursor pretreatment) probably corresponding to corrugated sodium iron-rich trititanates [17]. As the authors are aware, this is the only work that has reported the harnessing of Ecuadorian ilmenite sands to synthesize titanate-based nanostructures so far. It is important to point out that the Ecuadorian sands have a different chemical and phase composition compared to the Brazilian ones, viz., ilmenite–hematite solid solution (IHSS), with traces of zircon and orthoclase. Their Fe/Ti mass ratio is 2.8, being classified as an iron-rich precursor. Considering these different features of Ecuadorian ilmenite sands precursor, only a partial conversion into the aforementioned titanate nanostructures was accomplished [17]. These results paved the way for the preparation, in just one step, of hybrid materials with specific morphologies and potential applications. Thus, there is still plenty of room to explore AHT using Ecuadorian ilmenite mineral sands as a low-cost precursor ($\sim\text{USD } 24$ is the price per MT).

The development of iron-rich titanate nanostructures has been continuously studied [18–20]. The presence of iron brings modifications to the titanate-based structures, causing an improvement to the optical and photocatalytic properties [21]. It has been demonstrated that the incorporation of iron in the crystal structure reduces the band gap [13,22]. This effect promotes a shift in the absorption spectra toward higher wavelengths, enhancing the efficiency of the light absorption, encompassing not only the ultraviolet region, but also the visible range, which is not absorbed in iron-free titanates [13,22]. Iron doping can also induce magnetism in ferroelectric titanates, such as BaTiO_3 [23], or higher electrochemical capacity in compounds such as $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [24]. Regarding the potential applications of ferrititanates, their use as catalysts and ion exchangers has been reported in the literature, commonly within the fields of water remediation [25,26].

Moreover, this type of material, composed of layered nanostructures, becomes a good candidate as a filler in the preparation of polymer composites. Its integration into polymer matrices can improve their mechanical and/or gas barrier properties [15,27], especially when they exhibit the morphology of nanotubes and nanosheets due to the high degree of interfacial interaction between the nanofiller and the polymer matrix [28,29].

Likewise, owing to the high stability and sensitivity of iron oxide-based materials, such as hematite, they have been successfully employed as sensors of a number of vapors

or gases such as ethanol [30], oxygen [31], hydrogen [32], hydrogen sulfide [33], and liquefied petroleum gas [34], among others. In fact, it has been proved that the morphology influenced the charge transfer resistance, gas sensitivity, response time, and recovery time [34].

Regarding the preparation of titanate nanostructures using AHT, several authors have confirmed that one of the most important parameters to tailor and control the characteristics of these nanomaterials, apart from the temperature, is the type of alkaline solution [35–37]. Having this in mind, herein we propose the usage of a concentrated solution of potassium hydroxide (KOH 10 M) to study the changes that Ecuadorian ilmenite mineral sands undergo when a distinct alkaline media is employed in the AHT. The temperature chosen for the treatment was 180 °C, and we assessed the effect of KOH-AHT exposure time (24, 48, 72, and 96 h) on the morphology, chemical and phase composition of the as-synthesized powders (KOH-AHT products). The KOH-AHT products were characterized using SEM-EDS, TEM, SAED and XRPD.

2. Materials and Methods

2.1. KOH-AHT Procedure

AHTs were performed using milled Ecuadorian ilmenite sands [38] as the precursor. The grinding procedure was previously described by Lagos et al. [17]. Briefly, the sands were milled at 300 rpm for 9 min using a planetary mill with a ball to sand mass ratio of 20.

Defined amounts of the precursor (1.75 g) and KOH 10 M solution (350 mL) were added into a reactor (Berghof BR-500, Baden-Württemberg, Germany). The syntheses were carried out at the maximum allowable temperature of the equipment (180 °C) under constant stirring (350 rpm) for different reaction times of 24, 48, 72, and 96 h. Afterward, the system was cooled to room temperature and the KOH-AHT products were recovered using decantation, followed by filtration. The KOH-AHT products were washed with distilled water until reaching neutral pH. Finally, the samples were dried in a stove at 80 °C for 12 h, and ground manually in an agate mortar. An illustration of the as-mentioned procedure is depicted in Figure 1.

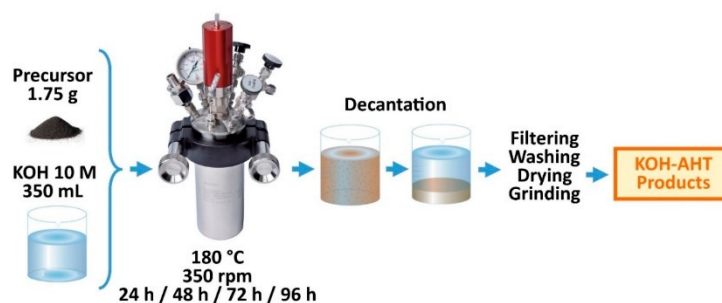


Figure 1. Procedure for preparation of KOH-AHT-products.

It is important to note that additional experiments were carried out, trying to improve the dissolution of the precursor. Even though these experiments will not be discussed in this work, it is worth mentioning that different AHT conditions were examined. The three most relevant were (i) a higher KOH concentration (12 M), (ii) an elevated pressure (~30 bar, reached with the addition of N₂), and (iii) consecutive AHTs (with a total KOH-AHT exposure time of 144 h). Nevertheless, in none of the above conditions the Ecuadorian sands were completely dissolved in KOH medium, since remaining precursor particles were identified after the treatments (see Figure S1 in the Supplementary Material). Furthermore, the obtained KOH-AHT products did not present the formation of 2D nanostructured morphologies. Therefore, we selected to discuss the effect of the AHT conditions described

firstly, since this procedure resulted in the most significant change in the morphology of the milled Ecuadorian ilmenite mineral sands.

2.2. Characterization of KOH-AHT Products

The analyses of the morphology and particle size of the precursor and the as-synthesized KOH-AHT products were performed with SEM (Tescan Mira 3, South Moravian, Czech Republic) operating at 10 kV. The elemental composition of each KOH-AHT product was determined using EDS at 25 kV accelerating voltage. The SEM analyses were performed without deposition of a conduction layer. The KOH-AHT product obtained at 72 h was additionally characterized using TEM at 80 kV (FEI Tecnai G2 Spirit Twin, North Brabant, The Netherlands) to obtain images and SAED patterns. The latter was analyzed using CrysTBox software [39].

XRPD measurements were conducted using Cu K α radiation (Bruker D2 Advance, Karlsruhe, Germany) in the 2θ range of 5° to 60° in 0.02° steps and a count time of 0.6 s per step with rotation (sample spinner). Power Diffraction File™ [40] PDF 2 database was used to identify the crystalline phases. The pattern fitting was performed in Jade MDI.

3. Results

3.1. SEM and TEM Analyses

Figure 2 shows the morphology of the precursor, composed of irregular particles, with sizes ranging from hundreds of nanometers to a few tens of micrometers. These features are typical for a powder after a dry milling procedure.

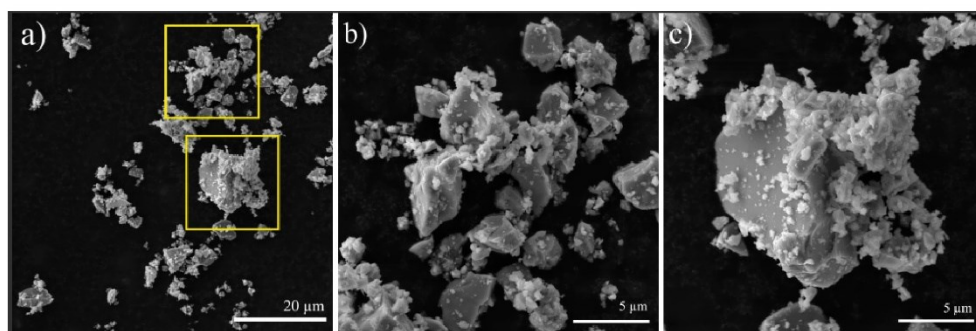


Figure 2. (a–c) SEM images of the powder precursor (milled Ecuadorian ilmenite sands).

The morphology evolution of the Ecuadorian ilmenite mineral sands subjected to KOH-AHT at 180°C for 24, 48, 72, and 96 h is presented in Figure 3. After 24 h of reaction time, a change in morphology begins to be noticed, since scarce nanosheets started to appear assembled in the form of a house-of-cards architecture (see Figure 3a,b). An SEM image at higher magnification of these nanosheets is presented in Figure 4a.

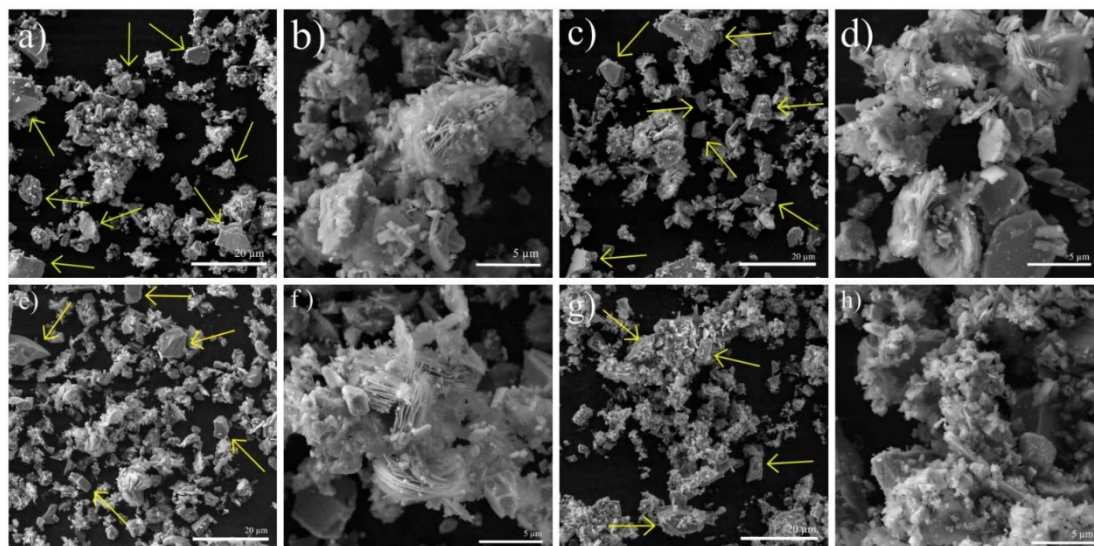


Figure 3. SEM images of KOH-AHT products obtained at (a,b) 24 h, (c,d) 48 h, (e,f) 72 h, and (g,h) 96 h.

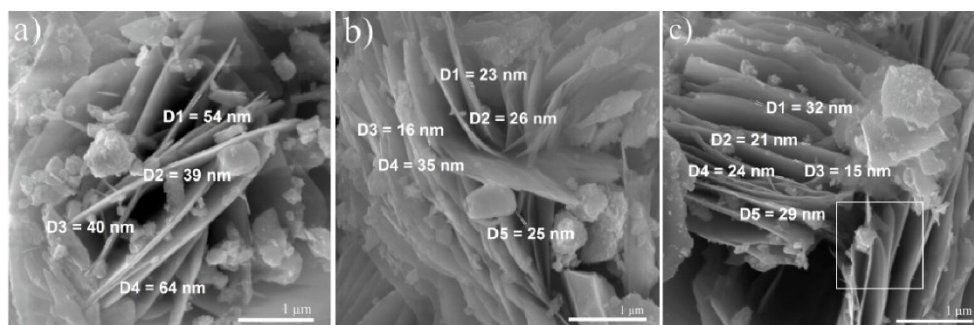


Figure 4. SEM images of nanosheets obtained at (a) 24 h, (b) 48 h, and (c) 72 h.

The KOH-AHT product obtained at 48 h exhibited nanosheets similar to those described for the process at 24 h (see Figure 3c,d). The main difference lies in the fact that their number seems to be slightly superior to that observed at 24 h (see Figure 3d).

At 72 h of reaction, several nanosheets were identified and the most significant transformation in morphology was observed (see Figure 3e). The self-organized hierarchical assemblies had the appearance of a 3D lamellar architecture composed of nanosheets separated by open channels. The thicknesses of the nanosheets were in the range of 15 to 32 nm, which in turn were constituted from many stacked 2D ultrathin layers (see the square in Figure 4c).

Regarding the KOH-AHT product obtained at 96 h, the SEM images presented in Figure 3g,h show that the morphology was not well-defined and it seems that there was no notable presence of nanosheets.

It is worth noting that remaining precursor particles were observed in all the KOH-AHT products (marked with arrows in Figure 3a,c,e,g).

The KOH-AHT product obtained at 72 h was also identified using TEM as nanosheets (see Figure 5a,b). These results were consistent with the SEM characterization. The length of these nanosheets was within the submicron and micron scale. Figure 5c shows the indexed SAED pattern of the phase with nanosheet morphology (formed in the KOH-AHT), indicating that this presents a $K_2Ti_4O_9$ -like structure. This was determined through simulation of SAED (by using CIF file PDF Card 00-032-0861). Moreover, the spots observed in Figure 5c demonstrated that the nanosheets were crystalline.

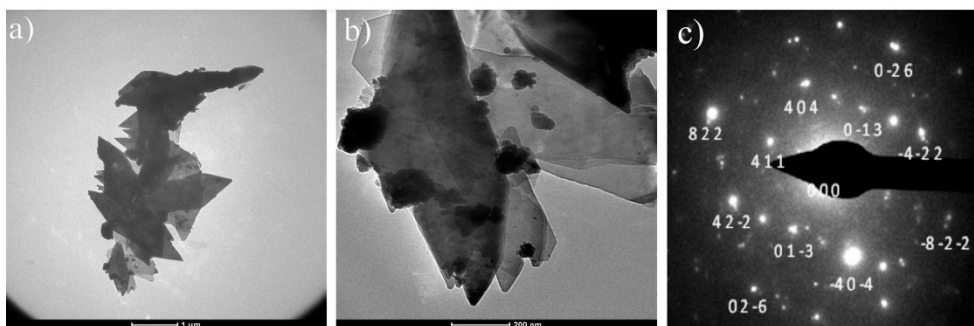


Figure 5. (a,b) TEM images of KOH-AHT product obtained after 72 h showing the nanosheets morphology, (c) the corresponding SAED pattern.

Additionally, SEM-EDS semiquantitative elemental analyses were carried out for the precursor and for the nanosheets synthesized after 24, 48, and 72 h. The results are presented in Table 1.

Table 1. EDS semiquantitative elemental analyses * of the precursor and nanosheets obtained at different KOH-AHT times.

Sample	Morphology	Fe Content (wt. %)	Ti Content (wt. %)	K Content (wt. %)	Fe/Ti Mass Ratio
Precursor	Irregular particles	75.40 ± 1.51	24.60 ± 0.55	-	~3.1
24 h	Nanosheets	73.51 ± 1.29	23.21 ± 1.24	3.28 ± 0.24	~3.2
48 h	Nanosheets	81.54 ± 0.63	17.01 ± 0.43	1.44 ± 0.10	~4.8
72 h	Nanosheets	87.06 ± 3.69	12.18 ± 0.49	0.75 ± 0.04	~7.1

* These values exclude the oxygen weight percentage.

3.2. XRPD Analyses

The XRPD patterns of all the KOH-AHT products and the precursor (milled Ecuadorian ilmenite sands) are depicted in Figure 6. Regarding the precursor, it corresponded to an IHSS (0.6(FeTiO₃)0.4(Fe₂O₃), PDF 04-017-0669, called IHSS1) rich in ilmenite phase, as revealed by the Le Bail qualitative method [17,38]. Nevertheless, when the quantitative analysis was performed in Jade MDI (see Figure S2 in the Supplementary Material), the XRPD pattern for the precursor was better fitted when an additional IHSS (0.8(FeTiO₃)0.2(Fe₂O₃), PDF 01-070-6223, called IHSS2) richer in ilmenite was considered. This IHSS2 comprises a minor phase representing approximately a third part of the major phase (IHSS1).

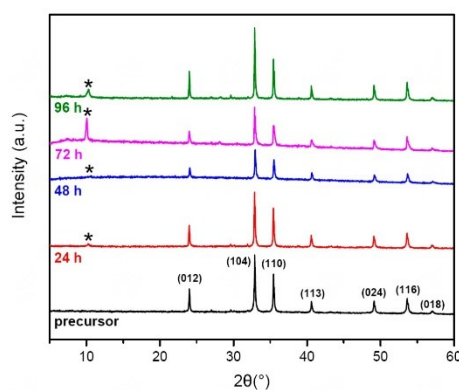


Figure 6. XRPD patterns of the precursor and the KOH-AHT products obtained at 24, 48, 72, and 96 h. * Stands for the layered titanate.

Note that the characteristic peaks ascribed to the precursor also appeared in the XRPD patterns of all the KOH-AHT products (see Figure 6), corroborating that the KOH-AHT exposure promoted only a partial conversion of the precursor. This was consistent with SEM images presented in Figure 3 showing remaining ilmenite sand particles. Based on the XRPD results, it is important to indicate that the presence of IHSS2 was not detected within the KOH-AHT products, suggesting that this phase was completely dissolved from the first reaction time (24 h).

In the KOH-AHT products (24, 48, 72, and 96 h) a typical diffraction line of layered titanates appeared at ~10° (marked as *), corresponding to the (200) basal reflection [12,13,27]. The intensity of this peak was highest at 72 h; however, this should not be used as an indication of the quantity of layered titanates inside the samples, since it also could be a consequence of the preferential orientation effect, common for layered phases.

4. Discussion

The SEM images presented in Figure 3 evidenced the morphology changes that occurred when Ecuadorian ilmenite mineral sands were subjected to an AHT with a KOH solution (10 M) at 180 °C at different time intervals. It was determined that the morphology and structure of the KOH-AHT products were time dependent. Additionally, as the KOH-AHT time increased, it appears that the precursor was more consumed and the number of large unreacted particles decreased (see Figure 3a,c,e,f). This was probably due to the solubility of the precursor, which is generally sensitive to the particle size. Thus, the smallest particles were more susceptible to dissolution owing to higher contributions of the excess surface Gibbs free energy [41], while the larger ones might only show surface dissolution. This can be observed, for instance, in some of the larger particles of the remaining precursor within the KOH-AHT product obtained at 24 h. In this case, etching was identified, triggering a rougher and more flawed surface compared to that of the untreated precursor (see Figure S3 in the Supplementary Material) [41].

Regarding the XRPD patterns of the KOH-AHT products, the intensity of the peak at $10^\circ 2\theta$ increased up to 72 h, which can be attributed to the presence of layered titanates (see Figure 6). The ratios between the intensity of the main peak of the precursor ($\sim 33^\circ 2\theta$) and that of the titanate phase ($\sim 10^\circ 2\theta$) were 18.5, 13.5, 1.7, and 9.7 for the 24, 48, 72, and 96 h treatments, respectively. Nonetheless, it should be considered that the intensity of the peak at $10^\circ 2\theta$ was not only related to the intrinsic features, such as the amount of transformation of the precursor into titanates, but also to the preferential orientation effect. Thus, the lowest ratio of 1.7 (at 72 h) could have been a consequence of the better stacking of the nanosheets as a book-block-like structure.

Due to the lack of more diffraction lines of the titanate phase (only one at $\sim 10^\circ 2\theta$ can be ascribed to this phase), its identification was not possible using XRPD analysis. Nevertheless, in accordance with the TEM-SAED analysis, the titanate phase was tentatively assigned to a lamellar potassium titanate with a $K_2Ti_4O_9$ -like structure (PDF 00-032-0861) [42]. It should be noted that this $K_2Ti_4O_9$ exhibits a notable ion exchange capacity [43,44]. It is also probable that this phase suffered some intercalation of hydrogen due to the washing process of the KOH-AHT products with distilled water, becoming $K_{2-x}H_xTi_4O_9$. Therefore, $K_{2-x}H_xTi_4O_9$ stoichiometry might be suggested for the nanosheets [45,46], where x depends on the ion exchange ($K^+ \leftrightarrow H^+$). This may explain the low content of potassium (see Table 1).

Likewise, it is important to highlight that the nanosheets had a high content of iron in their composition. This indicates that the $K_{2-x}H_xTi_4O_9$ phase was greatly enriched with iron, which probably substituted partially for titanium. In fact, the nanosheets presented an increment in iron over time, since the values of the Fe/Ti mass ratio increased from 3.2 to 7.1 at 24 and 72 h, respectively (see Table 1). Keeping in mind that the ilmenite precursor is composed of a 50.4 wt. % of iron and 18.6 wt. % of titanium, it is most likely that the reaction medium was enriched in iron, explaining its high content in the nanosheets. In addition, it has been proven that depending on the degree of iron doping, the cation exchange capacity of the titanate nanostructures can be improved [47,48]. Thus, this could be the reason why the potassium content decreased within the nanosheets over time (see Table 1).

Regarding the formation mechanism of the titanate nanostructures obtained with AHT, it is still quite controversial [49,50]. However, based on our results and also those from related works reported in literature [8,37,51–53], we supported a model for the formation of iron-rich titanate nanosheets assembled in 3D hierarchical architectures (see Figure 7).

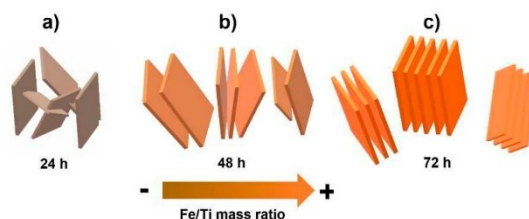


Figure 7. Scheme of the proposed formation mechanism of the nanosheets assembled into 3D hierarchical architectures: (a) few nanosheets appeared as house-of-cards arrangements, (b) the quantity of nanosheets seems higher and better stacked, (c) the well-organized assembly presented a book-block-like appearance with open channels.

In the first stage, the precursor (ilmenite mineral sands) starts to dissolve. As the duration of KOH-AHT exposure increases, the consumption (dissolution) of the precursor also increases. Hence, during dissolution, TiO_6 octahedra, monotitanate, or polytitanic species might be generated. At the same time, K^+ ions from the alkaline solution were available, reacting with the titanium species, nucleating titanate nanosheets [8,51], composed by a few ultrathin layers with K^+ acting as compensation charge interlayer cations. As stated before, during the dissolution of the precursor, iron species were also set free. Therefore, the reaction medium had a considerable amount of dissolved iron, which substituted titanium partially in octahedra sites of the titanate-layered nanostructures. This affirmation is based on the homogeneous distribution of iron in the as-prepared nanosheets, determined using elemental mapping of the KOH-AHT product obtained at 72 h (see the Supplementary Material Figure S4).

After 24 h of reaction time, morphological changes started to be noticed. The initial nanosheets presented a house-of-cards configuration (see Figures 3b and 4a). As the dissolution proceeded, more reactive titanium and iron species would be expected to be released. Consequently, the number of titanate nanosheets might increase over time (see Figures 3d and 4b). In addition, the stacking of the nanosheets also improved, giving rise to well-organized stacked 3D architectures with the appearance of a book-block-like structure in which the pages (nanosheets) were separated by open channels (see Figures 3f and 4c). It is likely that this stacking process to form better organized architectures was promoted by the electrostatic attraction between adjacent nanosheets [37], resulting in a surface area reduction as a mechanism to decrease the nanosheets' surface energy [52]. Moreover, the nanosheets were quite planar without exhibiting noticeable curvature. This suggests that their surface had a balanced charge of H^+ and K^+ due to a symmetric chemical environment [53]. Similar morphologies of 3D architectures of well-stacked In_2O_3 nanosheets with open channels, prepared using a hydrothermal method, have been reported in the literature [52].

Furthermore, comparable nanosheets, although not assembled in 3D hierarchical architectures, were reported by Costa et al. [13] and Jardim et al. [12]. They prepared iron-rich nanosheets, that were ascribed to a lepidocrocite-like structure, using NaOH-AHT (10 M at 110–150 °C) with an ilmenite titanium-rich precursor (~33 wt. % of titanium and ~27 wt. % of iron). They also obtained a homogeneous elemental distribution of iron in the nanosheets due to iron-doping. However, the iron-doped titanate nanosheets synthesized by these authors were thinner, with thicknesses of approximately 10 nm, comprising around 20 ultrathin layers [12]. The thicknesses of the nanosheets within the KOH-AHT product obtained at 72 h were in the range of 15 to 32 nm (see Figure 4c), as aforementioned. This thickening may have been a result of an enhanced capture of dissolved titanates and iron species from the KOH alkaline media into the nanosheets [54].

Regarding the morphology of the product obtained at the longer KOH-AHT exposure of 96 h, it showed irregular shaped micro and nanostructures. Note that solely scarce

nanosheets were detected (see Supplementary Material Figure S5), since no well-defined morphologies were identified (see Figure 3g–h). It can be proposed that the plausible dissolution of the nanosheets could be a consequence of the prolonged AHT [55].

In our previous work, we carried out a similar AHT using the same synthesis conditions employed in this work at 72 h. The difference resided in the type of alkaline medium, sodium hydroxide (NaOH 10 M) was used in the previous study [17]. Thus, it was evident that this variation significantly impacted the morphology, chemical and phase composition of the synthesized titanates. Through NaOH-AHT, the synthesized titanate nanostructures corresponded to bundles of nanobelts, while with KOH-AHT, nanosheets assembled into 3D arrangements were obtained. Hence, even using the same concentration of the alkaline solution and equal synthesis temperature, it is clear that the type of alkaline medium promotes drastic modifications in titanate morphology. In fact, the mechanism of formation is apparently different.

In the case of titanate nanobelts obtained through NaOH-AHT, they might be formed by an orderly sticking of previously formed intermediate nanosheets and their coalescence and splitting into nanobelts (nanofibers or nanowires) at a later stage [51,54]. It should be noted that when using commercial synthetic TiO_2 precursors within NaOH-AHTs, there is an established morphology evolution which comprises nanosheets, nanotubes, and finally, nanofibers (nanowires) [56]. These three successive unavoidable nanostructures appear by an increment in either the concentration of the alkaline solution or the temperature. However, when using ilmenite sands as precursors within NaOH-AHTs, the sequence of the morphology evolution of the titanates apparently differs. Until now, the formation of titanate nanotubes from ilmenite mineral sands precursors has not been reported; thus, the formation mechanism could involve nanosheets at first and nanofibers (nanobelts or nanowires) in the later stages [13,17].

The differences between the morphology of the products synthesized from KOH-AHT and NaOH-AHT could be a consequence of the difference in the solubility of the precursor. It has been proven that the dissolution of TiO_2 is distinctly dependent on the alkaline medium, being higher in KOH (higher dissolution of Ti(IV)) than in NaOH at the same temperature and equal alkaline concentration [35]. Bavykin et al. experimentally verified that the dissolved Ti(IV) concentration is a key factor that controls the direction of the nanostructure formation [35,36]. They verified that this dissolution effect influenced the route of the precursor transformation and the morphology of the final nanostructures [36]. Further studies should be performed on the solubility of Ecuadorian ilmenite mineral sands to prove if KOH medium in fact promotes a higher dissolution of Ti(IV) than NaOH. Additionally, it should be verified if all the dissolved Ti(IV) can reprecipitate into the desired titanates, but it was beyond the scope of this study.

Summarizing, we have confirmed the feasibility to synthesize 3D hierarchical architectures of well-ordered iron-rich titanate nanosheets from Ecuadorian ilmenite sands through KOH-AHT. Nevertheless, it should be noted that only a partial conversion of the precursor into the desired titanate phase was achieved under the studied conditions. Based on the results of the present work and a number of additional experiments, as mentioned in the Materials and Methods Section, we have found out that the Ecuadorian ilmenite precursor exhibits a high stability in a KOH alkaline medium, since the presence of remaining precursor particles was detected after KOH-AHT at all time spans until 96 h. Thus, in the KOH-AHT products, in addition to the iron-rich titanates, submicron and nanoparticles of IHSSs were also identified.

In this manner, we prepared a material (KOH-AHT product obtained at 72 h) composed of (i) iron-rich titanate nanosheets assembled into 3D hierarchical architectures, and (ii) fine IHSSs (submicron and nanosized), which can be proposed as an inexpensive catalyst candidate. According to the literature, both components show potential applications in this area. For instance, iron-rich layered titanates, as nanosheets, have been employed for the selective catalytic reduction of nitrogen oxide and to degrade organic pollutants, among

others [57,58]. Ilmenite and hematite have also been used as catalysts, within wet peroxide oxidation [59] and heterogeneous electro-Fenton [60].

Additionally, the as-synthesized material has the potential to be used as a filler of polymer composites. Regarding the first component (i), it has been demonstrated that layered titanate fillers (nanotubes and specially nanosheets) have successfully enhanced the mechanical properties of polymer matrices as a counterpart of benchmark graphene-based fillers [28,29]. With respect to the second component (ii), ilmenite- and hematite-based fillers have been employed to improve the barrier properties of polymer matrices against nuclear radiations such as neutrons and gamma rays [61–63]. It is important to highlight that the main advantages of the proposed processing consist of its simplicity, low-cost precursor (USD 24/MT) [17], and, especially, the nanometric size of the as-obtained products.

5. Conclusions

The performance of natural ilmenite sands was assessed as a low-cost precursor in the preparation of nanostructured titanates through one-pot KOH alkaline hydrothermal treatment. The most significant titanate-like products, regarding their morphology, were synthesized after 72 h using a 10 M KOH solution at 180 °C in a sealed reactor. Under these conditions, iron-rich titanate nanosheets assembled as 3D hierarchical architectures were attained. The chemical and phase characterizations suggested that these nanostructures corresponded to highly iron-enriched $K_{2-x}H_xTi_4O_9$ layered titanates. Despite the fact that the complete transformation of the precursor into titanates was not achieved, a potentially promising material was obtained with applications as catalyst, gas sensor, and polymer filler.

Supplementary Materials: The following supporting information can be downloaded at: <https://www.mdpi.com/article/10.3390/min13030406/s1>: Figure S1: SEM images of KOH-AHTs at 180 °C: (a) KOH (12M)/72 h; (b) KOH (10M)/72 h/~30 bar; (c) KOH (10M)/72 h + 72 h. The squares show remaining precursor particles; Figure S2: Fitting of the Ecuadorian ilmenite sands precursor; Figure S3: SEM images of (a) the surface of the precursor (smooth), and (b) the surface of the remaining precursor after 24 h of KOH-AHT exposure (rougher and flawed areas marked in yellow); Figure S4: Elemental mapping analysis of the KOH-product obtained at 72 h; Figure S5: (a,b) Remaining nanosheets within KOH-product obtained at 96 h.

Author Contributions: K.J.L. designed and performed the experiments supervised by E.P., V.H.G. and P.I.P.; A.D. (Alexis Debut) and K.V. carried out SEM and TEM-SAED analyses; A.D. (Anja Dosen) performed the quantitative XRPD analyses. All authors contributed to the interpretation of the data. K.J.L., B.A.M., E.P., V.H.G. and P.I.P. wrote and edited the paper. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research received no external funding.

Data Availability Statement: The data presented in this study are available in article or supplementary material.

Acknowledgments: The authors gratefully acknowledge the support from the Escuela Politécnica Nacional (Quito, Ecuador) through the project grant PIM-20-03. The authors are also grateful to M. J. Benítez for the XRPD analyses (Electroceramics Laboratory, Department of Physics, EPN). K.J.L. is grateful to C.S. Valdivieso-Ramírez for their technical support. B.A.M. is grateful to CNPq (National Council for Scientific and Technological Development) for a Research Productivity Grant and to FAPERJ (CNE E-26/200.805/2021).

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. Zhang, W.; Zhu, Z.; Cheng, C.Y. A literature review of titanium metallurgical processes. *Hydrometallurgy* **2011**, *108*, 177–188. [\[CrossRef\]](#)
2. Kasuga, T.; Hiramatsu, M.; Hoson, A.; Sekino, T.; Niihara, K. Formation of titanium oxide nanotube. *Langmuir* **1998**, *14*, 3160–3163. [\[CrossRef\]](#)

3. Chen, Q.; Zhou, W.; Du, G.H.; Peng, L.-M. Trititanate Nanotubes Made via a Single Alkali Treatment. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1208–1211. [\[CrossRef\]](#)
4. Bavykin, D.V.; Parmon, V.N.; Lapkin, A.A.; Walsh, F.C. The effect of hydrothermal conditions on the mesoporous structure of TiO₂ nanotubes. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 3370–3377. [\[CrossRef\]](#)
5. Morgado, E.; De Abreu, M.A.S.; Pravia, O.R.C.; Marinkovic, B.A.; Jardim, P.M.; Rizzo, F.C.; Araújo, A.S. A study on the structure and thermal stability of titanate nanotubes as a function of sodium content. *Solid State Sci.* **2006**, *8*, 888–900. [\[CrossRef\]](#)
6. Morgan, D.L.; Triani, G.; Blackford, M.G.; Raftery, N.A.; Frost, R.L.; Wacławik, E.R. Alkaline hydrothermal kinetics in titanate nanostructure formation. *J. Mater. Sci.* **2011**, *46*, 548–557. [\[CrossRef\]](#)
7. Kochkar, H.; Lakhdhar, N.; Berhault, G.; Bausach, M.; Abdelhamid, G. Optimization of the alkaline hydrothermal route to titanate nanotubes by a doehlert matrix experience design. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 1672–1679. [\[CrossRef\]](#)
8. Lu, H.; Zhao, J.; Li, L.; Zheng, J.; Zhang, L.; Gong, L.; Wang, Z.; Zhu, Z. A systematic study on evolution mechanism of titanate nanostructures in the hydrothermal process. *Chem. Phys. Lett.* **2011**, *508*, 258–264. [\[CrossRef\]](#)
9. Doong, R.; Kao, I. Fabrication and Characterization of Nanostructured Titanate Materials by the Hydrothermal Treatment Method. *Recent Pat. Nanotechnol.* **2008**, *2*, 84–102. [\[CrossRef\]](#)
10. Simpraditpan, A.; Wirunmongkol, T.; Pavasupree, S.; Pecharapa, W. Simple hydrothermal preparation of nanofibers from a natural ilmenite mineral. *Ceram. Int.* **2013**, *39*, 2497–2502. [\[CrossRef\]](#)
11. Suzuki, Y.; Pavasupree, S.; Yoshikawa, S.; Kawahata, R. Natural rutile-derived titanate nanofibers prepared by direct hydrothermal processing. *J. Mater. Res.* **2005**, *20*, 1063–1070. [\[CrossRef\]](#)
12. Jardim, P.M.; Mancic, L.; Marinkovic, B.A.; Milosevic, O.; Rizzo, F. Na_x-yH_yTi_{2-x}Fe_xO₄•nH₂O nanosheets with lepidocrocite-like layered structure synthesized by hydrothermal treatment of ilmenite sand. *Cent. Eur. J. Chem.* **2011**, *9*, 415–421. [\[CrossRef\]](#)
13. Costa, A.M.L.M.; Marinkovic, B.A.; Suguihiro, N.M.; Smith, D.J.; Da Costa, M.E.H.M.; Paciornik, S. Fe-doped nanostructured titanates synthesized in a single step route. *Mater. Charact.* **2015**, *99*, 150–159. [\[CrossRef\]](#)
14. Mancic, L.T.; Marinkovic, B.A.; Jardim, P.M.; Milosevic, O.B.; Rizzo, F. Precursor Particle Size as the Key Parameter for Isothermal Tuning of Morphology from Nanofibers to Nanotubes in the Na_{2-x}H_xTi_nO_{2n+1} System through Hydrothermal Alkali Treatment of Rutile Mineral Sand. *Cryst. Growth Des.* **2009**, *9*, 2152–2158. [\[CrossRef\]](#)
15. Marinkovic, B.A.; Pontón, P.I.; Resende, J.M.; Letichevsky, S.; Habran, M.; Viol, J.B.; Pandoli, O.; Mancic, L. Lepidocrocite-like ferrititanate nanosheets and their full exfoliation with quaternary ammonium compounds. *Mater. Des.* **2015**, *85*, 197–204. [\[CrossRef\]](#)
16. Marinkovic, B.A.; Mancic, L.; Jardim, P.M.; Milosevic, O.; Rizzo, F. Hydrothermal synthesis of Na_xFe_xTi_{2-x}O₄ from natural ilmenite sand: A CaFe₂O₄ structure type compound. *Solid State Commun.* **2008**, *145*, 346–350. [\[CrossRef\]](#)
17. Lagos, K.J.; Marinkovic, B.A.; Debut, A.; Vizuete, K.; Guerrero, V.H.; Pardo, E.; Pontón, P.I. Towards iron-titanium oxide nanostructures from ecuadorian black mineral sands. *Minerals* **2021**, *11*, 122. [\[CrossRef\]](#)
18. Wang, A.; Si, Y.; Yin, H.; Chen, J.; Huo, J. Synthesis of Na-, Fe-, and Mg-containing titanate nanocomposites starting from ilmenite and NaOH and adsorption kinetics, isotherms, and thermodynamics of Cu(II), Cd(II), and Pb(II) cations. *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* **2019**, *249*, 114411. [\[CrossRef\]](#)
19. Piera, E.; Tejedor-Tejedor, M.I.; Zorn, M.E.; Anderson, M.A. Relationship concerning the nature and concentration of Fe(III) species on the surface of TiO₂ particles and photocatalytic activity of the catalyst. *Appl. Catal. B Environ.* **2003**, *46*, 671–685. [\[CrossRef\]](#)
20. Enhessari, M.; Razi, M.K.; Etemad, L.; Parviz, A.; Sakhaei, M. Structural, optical and magnetic properties of the Fe₂TiO₅ nanopowders. *J. Exp. Nanosci.* **2014**, *9*, 167–176. [\[CrossRef\]](#)
21. Preda, S.; Umek, P.; Zaharescu, M.; Anastasescu, C.; Petrescu, S.V.; Gifu, C.; Eftemie, D.I.; State, R.; Papa, F.; Balint, I. Iron-Modified Titanate Nanorods for Oxidation of Aqueous Light Irradiation. *Catalysts* **2022**, *12*, 666. [\[CrossRef\]](#)
22. Chezhina, N.V.; Piir, I.V.; Krasnov, A.G.; Koroleva, M.S.; Kellerman, D.G.; Semenov, V.G.; Shalaeva, E.V.; Leonidov, I.I.; Shein, I.R. Structure and Magnetic Properties of a Nanosized Iron-Doped Bismuth Titanate Pyrochlore. *Inorg. Chem.* **2022**, *61*, 13369–13378. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
23. Kaur, A.; Singh, A.; Singh, L.; Mishra, S.K.; Babu, P.D.; Asokan, K.; Kumar, S.; Chen, C.L.; Yang, K.S.; Wei, D.H.; et al. Structural, magnetic and electronic properties of iron doped barium strontium titanate. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 112363–112369. [\[CrossRef\]](#)
24. Stenina, I.A.; Sobolev, A.N.; Yaroslavl'tsev, S.A.; Rusakov, V.S.; Kulova, T.L.; Skundin, A.M.; Yaroslavl'tsev, A.B. Influence of iron doping on structure and electrochemical properties of Li₄Ti₅O₁₂. *Electrochim. Acta* **2016**, *219*, 524–530. [\[CrossRef\]](#)
25. Akiel, M.N.; Lahtinen, M.; Väisänen, A.; Sillanpää, M. Preparation and characterization of sodium iron titanate ion exchanger and its application in heavy metal removal from waste waters. *J. Hazard. Mater.* **2008**, *152*, 640–647. [\[CrossRef\]](#)
26. Fábrega, C.; Andreu, T.; Cabot, A.; Morante, J.R. Location and catalytic role of iron species in TiO₂: Fe photocatalysts: An EPR study. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2010**, *211*, 170–175. [\[CrossRef\]](#)
27. Dosen, A.; Pontón, P.I.; Marinkovic, B.A. Thermally induced phase transformations of lepidocrocite-like ferrititanate nanosheets synthesized from a low cost precursor by hydrothermal method. *Mater. Chem. Phys.* **2017**, *197*, 138–144. [\[CrossRef\]](#)
28. Harito, C.; Bavykin, D.V.; Light, M.E.; Walsh, F.C. Titanate nanotubes and nanosheets as a mechanical reinforcement of water-soluble polyamic acid: Experimental and theoretical studies. *Compos. Part B Eng.* **2017**, *124*, 54–63. [\[CrossRef\]](#)

29. Tamayo-Aguilar, A.; Guaman, M.V.; Guerrero, V.H.; Lagos, K.J.; Costa, C.A.; Nascimento, C.R.; Marinkovic, B.A.; Ponton, P.I. Mechanical properties of amine-cured epoxy composites reinforced with pristine protonated titanate nanotubes. *J. Mater. Res. Technol.* **2020**, *9*, 15771–15778. [\[CrossRef\]](#)
30. Neri, G.; Bonavita, A.; Ipsale, S.; Rizzo, G.; Baratto, C.; Faglia, G.; Sberveglieri, G. Pd- and Ca-doped iron oxide for ethanol vapor sensing. *Mater. Sci. Eng. B* **2007**, *139*, 41–47. [\[CrossRef\]](#)
31. Cao, W.; Tan, O.K.; Pan, J.S.; Zhu, W.; Gopal Reddy, C. V XPS characterization of α -Fe₂O₃–(1–x)ZrO₂ for oxygen gas sensing application. *Mater. Chem. Phys.* **2002**, *75*, 67–70. [\[CrossRef\]](#)
32. Chen, J.; Xu, L.; Li, W.; Gou, X. α -Fe₂O₃ Nanotubes in Gas Sensor and Lithium-Ion Battery Applications. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 582–586. [\[CrossRef\]](#)
33. Wang, Y.; Wang, S.; Zhao, Y.; Zhu, B.; Kong, F.; Wang, D.; Wu, S.; Huang, W.; Zhang, S. H₂S sensing characteristics of Pt-doped α -Fe₂O₃ thick film sensors. *Sensors Actuators B Chem.* **2007**, *125*, 79–84. [\[CrossRef\]](#)
34. Jadhav, V.V.; Patil, S.A.; Shinde, D.V.; Waghmare, S.D.; Zate, M.K.; Mane, R.S.; Han, S.H. Hematite nanostructures: Morphology-mediated liquefied petroleum gas sensors. *Sens. Actuators B Chem.* **2013**, *188*, 669–674. [\[CrossRef\]](#)
35. Bavykin, D.V.; Cressey, B.A.; Light, M.E.; Walsh, F.C. An aqueous, alkaline route to titanate nanotubes under atmospheric pressure conditions. *Nanotechnology* **2008**, *19*, 275604. [\[CrossRef\]](#)
36. Bavykin, D.V.; Cressey, B.A.; Walsh, F.C. Low-temperature synthesis of titanate nanotubes in aqueous KOH. *Aust. J. Chem.* **2007**, *60*, 95–98. [\[CrossRef\]](#)
37. An, Y.; Yin, D.; Song, L.; Chen, Y.; Gao, K. Hydrothermal synthesis and characterisation of titanate nanomaterial thin films in mixed aqueous NaOH/KOH. *Micro Nano Lett.* **2020**, *15*, 313–316. [\[CrossRef\]](#)
38. Lagos, K.J.; Marinkovic, B.A.; Dosen, A.; Guaman, M.V.; Guerrero, V.H.; Pardo, E.; Pontón, P.I. Data on phase and chemical compositions of black sands from “El Ostional” beach situated in Mompiche, Ecuador. *Data Brief* **2020**, *32*, 106214. [\[CrossRef\]](#)
39. Klinger, M. More features, more tools, more CrysTBox. *J. Appl. Crystallogr.* **2017**, *50*, 1226–1234. [\[CrossRef\]](#)
40. Gates-Rector, S.; Blanton, T. The Powder Diffraction File: A quality materials characterization database. *Powder Diffr.* **2019**, *34*, 352–360. [\[CrossRef\]](#)
41. Blesa, M.A.; Morando, P.J.; Regazzoni, A.E. *Chemical Dissolution of Metal Oxides*; CRC Press: Boca Raton, FL, USA, 2018; ISBN 9781315891415.
42. Meng, X.; Wang, Q.; Duan, L.; Chung, J.S. Catalytic combustion of diesel soot over perovskite-type catalyst: Potassium titanates. *Kinet. Catal.* **2012**, *53*, 560–564. [\[CrossRef\]](#)
43. Ide, Y.; Shirae, W.; Takei, T.; Mani, D.; Henzie, J. Merging Cation Exchange and Photocatalytic Charge Separation Efficiency in an Anatase/K₂Ti₄O₉ Nanobelt Heterostructure for Metal Ions Fixation. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 6045–6050. [\[CrossRef\]](#)
44. Saothayanun, T.K.; Sirinakorn, T.T.; Ogawa, M. Ion Exchange of Layered Alkali Titanates (Na₂Ti₃O₇, K₂Ti₄O₉, and Cs₂Ti₅O₁₁) with Alkali Halides by the Solid-State Reactions at Room Temperature. *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 4024–4029. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
45. Lee, S.S.; Byeon, S.H. Structural and morphological behavior of TiO₂ rutile obtained by hydrolysis reaction of Na₂Ti₃O₇. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2004**, *25*, 1051–1054. [\[CrossRef\]](#)
46. Zainullina, V.M.; Zhukov, V.P.; Denisova, T.A.; Maksimova, L.G. Electronic structure and chemical bonding in monoclinic and cubic Li_{2-x}H_xTiO₃ (0 ≤ x ≤ 2). *J. Struct. Chem.* **2003**, *44*, 180–186. [\[CrossRef\]](#)
47. Kukovecz, Á.; Kordás, K.; Kiss, J.; Kónya, Z. Atomic scale characterization and surface chemistry of metal modified titanate nanotubes and nanowires. *Surf. Sci. Rep.* **2016**, *71*, 473–546. [\[CrossRef\]](#)
48. Lu, X.; Liu, F.; Dang, Y.; Li, M.; Ruan, M.; Wu, M.; Zhu, C.; Mani, T.; Suib, S.L.; Gao, P.X. Transition-metal doped titanate nanowire photocatalysts boosted by selective ion-exchange induced defect engineering. *Appl. Surf. Sci.* **2022**, *591*, 153116. [\[CrossRef\]](#)
49. Pang, Y.L.; Lim, S.; Ong, H.C.; Chong, W.T. A critical review on the recent progress of synthesizing techniques and fabrication of TiO₂-based nanotubes photocatalysts. *Appl. Catal. A Gen.* **2014**, *481*, 127–142. [\[CrossRef\]](#)
50. Zhang, Y.; Jiang, Z.; Huang, J.; Lim, L.Y.; Li, W.; Deng, J.; Gong, D.; Tang, Y.; Lai, Y.; Chen, Z. Titanate and titania nanostructured materials for environmental and energy applications: A review. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 79479–79510. [\[CrossRef\]](#)
51. Luo, W.; Taleb, A. Large-scale synthesis route of TiO₂ nanomaterials with controlled morphologies using hydrothermal method and TiO₂ aggregates as precursor. *Nanomaterials* **2021**, *11*, 365. [\[CrossRef\]](#)
52. Yang, W.; Chen, H.; Lu, J. Assembly of stacked In₂O₃ nanosheets for detecting trace NO₂ with ultrahigh selectivity and promoted recovery. *Appl. Surf. Sci.* **2021**, *539*, 148217. [\[CrossRef\]](#)
53. Bavykin, D.V.; Walsh, F.C. *Titanate and Titania Nanotubes*; Nanoscience & Nanotechnology Series; Royal Society of Chemistry: Cambridge, UK, 2009; ISBN 978-1-84755-910-4.
54. Wu, D.; Liu, J.; Zhao, X.; Li, A.; Chen, Y.; Ming, N. Sequence of events for the formation of titanate nanotubes, nanofibers, nanowires, and nanobelts. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 547–553. [\[CrossRef\]](#)
55. Xu, L.; Fang, H.; Li, S.; Zhu, J.; Pan, C.; Pan, Y.; Feng, Q. Tailored Hydrothermal Synthesis of Specific Facet-Dominated TiO₂ Nanocrystals from Lepidocrocite-Type Layered Titanate Nanosheets: Systematical Investigation and Enhanced Photocatalytic Performance. *Langmuir* **2020**, *36*, 4477–4495. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
56. Huang, J.; Cao, Y.; Deng, Z.; Tong, H. Formation of titanate nanostructures under different NaOH concentration and their application in wastewater treatment. *J. Solid State Chem.* **2011**, *184*, 712–719. [\[CrossRef\]](#)

57. Chen, X.; Cen, C.; Tang, Z.; Zeng, W.; Chen, D.; Fang, P.; Chen, Z. The key role of pH value in the synthesis of titanate nanotubes-loaded manganese oxides as a superior catalyst for the selective catalytic reduction of NO with NH₃. *J. Nanomater.* **2013**, *2013*, 3. [\[CrossRef\]](#)
58. Kim, T.W.; Ha, H.W.; Paek, M.J.; Hyun, S.H.; Baek, I.H.; Choy, J.H.; Hwang, S.J. Mesoporous iron oxide-layered titanate nanohybrids: Soft-chemical synthesis, characterization, and photocatalyst application. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 14853–14862. [\[CrossRef\]](#)
59. Munoz, M.; Domínguez, P.; de Pedro, Z.M.; Casas, J.A.; Rodríguez, J.J. Naturally-occurring iron minerals as inexpensive catalysts for CWPO. *Appl. Catal. B Environ.* **2017**, *203*, 166–173. [\[CrossRef\]](#)
60. Muzenda, C.; Nkwachukwu, O.V.; Arotiba, O.A. Synthetic Ilmenite (FeTiO₃) Nanoparticles as a Heterogeneous Electro-Fenton Catalyst for the Degradation of Tetracycline in Wastewater. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2022**, *61*, 11417–11428. [\[CrossRef\]](#)
61. El-Sayed Abdo, A.; El-Sarraf, M.A.; Gaber, F.A. Utilization of ilmenite/epoxy composite for neutrons and gamma rays attenuation. *Ann. Nucl. Energy* **2003**, *30*, 175–187. [\[CrossRef\]](#)
62. Kara, H.; Karabul, Y.; Kılıç, M.; İçelli, O.; Güven Özdemir, Z. Volcanic Rock Reinforced Epoxy Composites for Gamma Ray Shielding. *Eur. J. Sci. Technol.* **2019**, *15*, 552–560. [\[CrossRef\]](#)
63. Eren Belgin, E.; Aycik, G.A.; Kalemtaş, A.; Pelit, A.; Dilek, D.A.; Kavak, M.T. Preparation and characterization of a novel ionizing electromagnetic radiation shielding material: Hematite filled polyester based composites. *Radiat. Phys. Chem.* **2015**, *115*, 43–48. [\[CrossRef\]](#)

Disclaimer/Publisher's Note: The statements, opinions and data contained in all publications are solely those of the individual author(s) and contributor(s) and not of MDPI and/or the editor(s). MDPI and/or the editor(s) disclaim responsibility for any injury to people or property resulting from any ideas, methods, instructions or products referred to in the content.

Material suplementario - Publicación 3

Supplementary Material

KOH-based hydrothermal synthesis of iron-rich titanate nanosheets assembled into 3D hierarchical architectures from natural ilmenite sands

Karina J. Lagos^{1,2}, Bojan A. Marinkovic^{3,*}, Anja Dosen⁴, Alexis Debut⁵, Karla Vizuite⁵, Victor H. Guerrero², Emilio Pardo¹ and Patricia I. Pontón^{2,*}

¹ Molecular Science Institute, Coordination Chemistry Group, University of Valencia, 46980 Paterna, Spain; karina.lagos@epn.edu.ec (K.J.L.); emilio.pardo@uv.es (E.P.);

² Department of Materials, Escuela Politécnica Nacional (EPN), 170525 Quito, Ecuador; victor.guerrero@epn.edu.ec (V.H.G);

³ Department of Chemical and Materials Engineering, Pontifical Catholic University of Rio de Janeiro (PUC-Rio), 22453-900 Rio de Janeiro, Brazil;

⁴ International Centre for Diffraction Data (ICDD), Newtown Square, 19073 PA, USA; dosen@icdd.com (A.D.V.)

⁵ Centro de Nanociencia y Nanotecnología, Universidad de las Fuerzas Armadas (ESPE), 171103, Sangolquí, Ecuador; apdebut@espe.edu.ec (A.D.); ksvizuite@espe.edu.ec (K.V.)

* Correspondence: bojan@puc-rio.br (B.A.M.); patricia.ponton@epn.edu.ec (P.I.P.)

A. SEM images of additional experiments that tested different KOH-AHT conditions

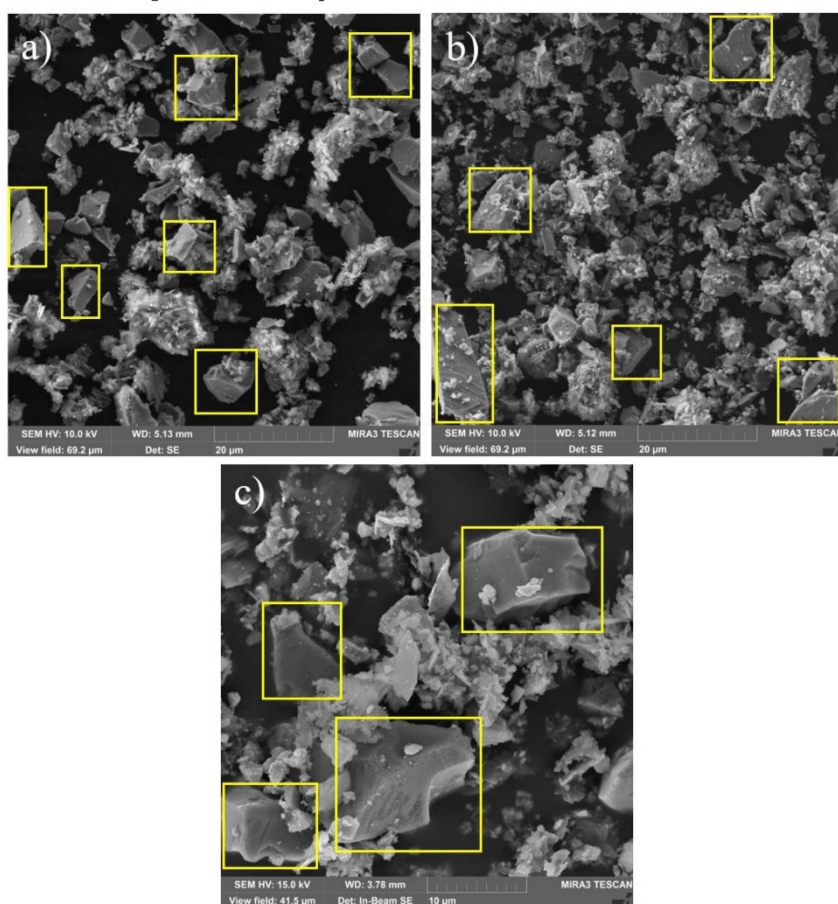


Figure S1. SEM images of KOH-AHTs at 180 °C: (a) KOH (12M) / 72 h; (b) KOH (10M) / 72 h / ~30 bar; (c) KOH (10M) / 72 h + 72 h. The squares show remaining precursor particles.

B. Quantitative XRPD analyses

The quantitative XRPD analysis was performed without considering the trace amounts of orthoclase feldspar and zircon.

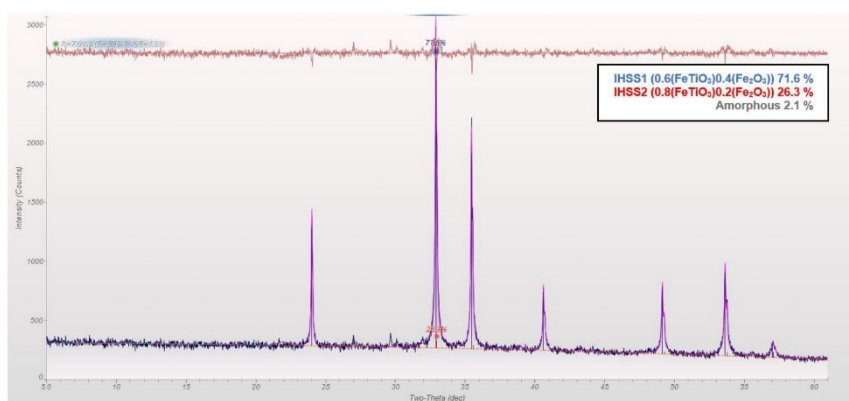


Figure S2. Fitting of the Ecuadorian ilmenite sands precursor.

C. SEM images of the surface of Ecuadorian ilmenite sand particles

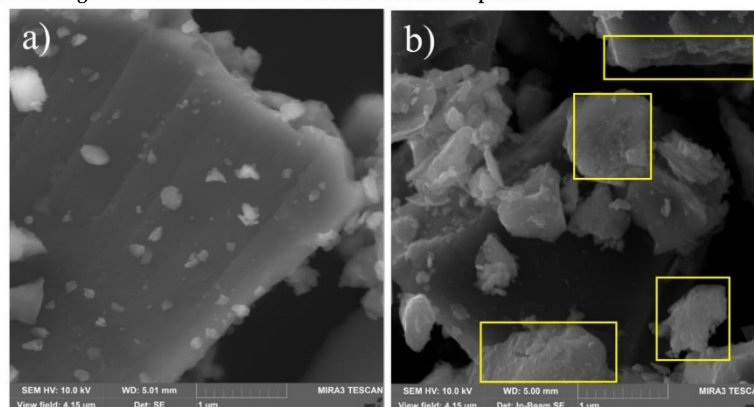


Figure S3. SEM images of (a) the surface of the precursor (smooth), and (b) the surface of the remaining precursor after 24 h of KOH-AHT exposure (rougher and flawed areas marked in yellow).

D. Elemental mapping analysis of the KOH-product obtained at 72 h

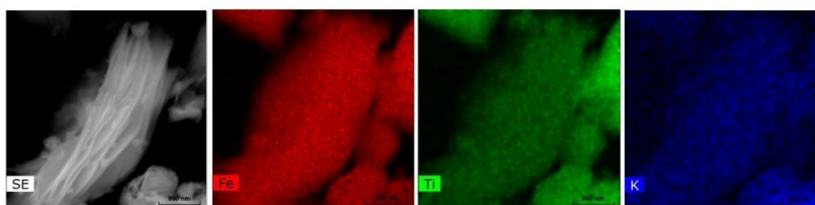


Figure S4. Elemental mapping analysis of the KOH-product obtained at 72 h.

E. SEM image of remaining nanosheets of the KOH-product obtained at 96 h

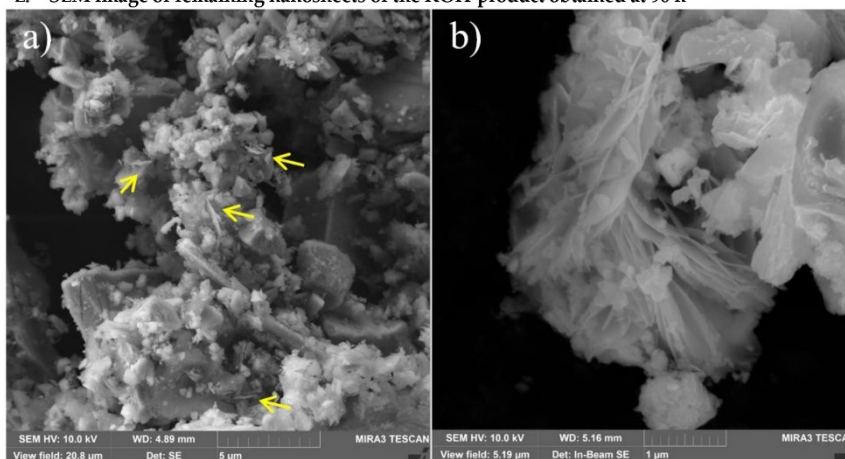


Figure S5. (a,b) Remaining nanosheets within KOH-product obtained at 96 h.



7. Referencias

7. Referencias

1. Kalarikkal, N.; Thomas, S.; Koshy, O. *Nanomaterials: Physical, Chemical, and Biological Applications*; Apple Academic Press, 2021; ISBN 9781774630518.
2. Awan, T.I.; Bashir, A.; Tehseen, A. *Chemistry of Nanomaterials: Fundamentals and Applications*; Elsevier Science, 2020; ISBN 9780128189092.
3. Sharma, G.; Kumar, A.; Sharma, S.; Naushad, M.; Prakash Dwivedi, R.; ALOthman, Z.A.; Mola, G.T. Novel development of nanoparticles to bimetallic nanoparticles and their composites: A review. *J. King Saud Univ. - Sci.* **2019**, *31*, 257–269, doi:10.1016/j.jksus.2017.06.012.
4. Nasr, M.; Eid, C.; Habchi, R.; Miele, P.; Bechelany, M. Recent Progress on Titanium Dioxide Nanomaterials for Photocatalytic Applications. *ChemSusChem* **2018**, *11*, 3023–3047, doi:10.1002/cssc.201800874.
5. Bhushan, B. Introduction to Nanotechnology BT - Springer Handbook of Nanotechnology. In; Bhushan, B., Ed.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2017; pp. 1–19 ISBN 978-3-662-54357-3.
6. Kagdada, H.L.; Bhojani, A.K.; Singh, D.K. An Overview of Nanomaterials: History, Fundamentals, and Applications. In *Nanomaterials*; Singh, D.K., Singh, S., Singh, P., Eds.; Springer Nature Singapore: Singapore, 2023; pp. 1–26 ISBN 978-981-19-7963-7.
7. Yin, Y. *Handbook Of Synthetic Methodologies And Protocols Of Nanomaterials (In 4 Volumes)*; World Scientific Series In Nanoscience And Nanotechnology; World Scientific Publishing Company, 2019; ISBN 9789813277885.
8. Roduner, E. Size matters: why nanomaterials are different. *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 583, doi:10.1039/b502142c.
9. El-Khawaga, A.M.; Zidan, A.; El-Mageed, A.I.A.A. Preparation methods of different nanomaterials for various potential applications: A review. *J. Mol. Struct.* **2023**, *1281*, 135148, doi:https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2023.135148.
10. Haider, A.J.; Jameel, Z.N.; Al-Hussaini, I.H.M. Review on: Titanium Dioxide Applications. *Energy Procedia* **2019**, *157*, 17–29, doi:10.1016/j.egypro.2018.11.159.
11. Çeşmeli, S.; Biray Avci, C. Application of titanium dioxide (TiO₂) nanoparticles in cancer therapies. *J. Drug Target.* **2019**, *27*, 762–766, doi:10.1080/1061186X.2018.1527338.
12. Barrocas, B.T.; Osawa, R.; Oliveira, M.C.; Monteiro, O.C. Enhancing Removal of Pollutants by Combining Photocatalysis and Photo-Fenton Using Co, Fe-Doped Titanate Nanowires. *Materials (Basel)*. **2023**, *16*, doi:10.3390/ma16052051.
13. Amy, L.; Favre, S.; Faccio, R. Structural, optical, and electrical properties of proton intercalation H⁺/Na⁺ phases in nanostructured titanates induced by pH during hydrothermal synthesis. *Mater. Today Commun.* **2022**, *33*, 104908, doi:https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.104908.
14. Giri, P.K.; Goswami, D.K.; Perumal, A. *Advanced Nanomaterials and Nanotechnology: Proceedings of the 2nd International Conference on Advanced Nanomaterials and Nanotechnology, Dec 8-10, 2011, Guwahati, India*; Springer Proceedings in Physics; Springer Berlin Heidelberg, 2013; ISBN 9783642342165.
15. Bin Adnan, M.A.; Arifin, K.; Minggu, L.J.; Kassim, M.B. Titanate-based perovskites for photochemical and photoelectrochemical water splitting applications: A review. *Int. J. Hydrogen Energy* **2018**, *43*, 23209–23220, doi:https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.10.173.
16. Chen, Q.; Peng, L.M. Structure and applications of titanate and related nanostructures. *Int. J. Nanotechnol.* **2007**, *4*, 44, doi:10.1504/IJNT.2007.012314.
17. Zhang, Y.; Jiang, Z.; Huang, J.; Lim, L.Y.; Li, W.; Deng, J.; Gong, D.; Tang, Y.; Lai, Y.; Chen, Z. Titanate and titania nanostructured materials for environmental and energy applications: A review. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 79479–79510, doi:10.1039/c5ra11298b.
18. Bi, J.; Huang, X.; Wang, J.; Tao, Q.; Wang, T.; Hao, H. Titanate for water remediation: Synthesis, application, mechanism and optimization. *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8*, 14415–14440, doi:10.1039/d0ta05368f.
19. Kordás, K.; Mohl, M.; Kónya, Z.; Kukovecz, Á. Layered titanate nanostructures: perspectives for industrial exploitation. *Transl. Mater. Res.* **2015**, *2*, 015003, doi:10.1088/2053-1613/2/1/015003.
20. Bavykin, D. V.; Walsh, F.C. *Titanate and Titania Nanotubes*; Nanoscience & Nanotechnology Series; Royal Society of Chemistry: Cambridge, 2009; ISBN 978-1-84755-910-4.
21. Dong, S.; Lv, N.; Wu, Y.; Zhang, Y.; Zhu, G.; Dong, X. Titanates for sodium-ion storage. *Nano Today* **2022**, *42*, 101349, doi:https://doi.org/10.1016/j.nantod.2021.101349.

22. Li, H.; Huang, Y.; Liu, J.; Duan, H. Hydrothermally synthesized titanate nanomaterials for the removal of heavy metals and radionuclides from water: A review. *Chemosphere* **2021**, *282*, 131046, doi:https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131046.
23. Lu, H.; Zhao, J.; Li, L.; Zheng, J.; Zhang, L.; Gong, L.; Wang, Z.; Zhu, Z. A systematic study on evolution mechanism of titanate nanostructures in the hydrothermal process. *Chem. Phys. Lett.* **2011**, *508*, 258–264, doi:10.1016/j.cplett.2011.04.044.
24. Jitputti, J.; Rattanaoravipha, T.; Chuangchote, S.; Pavasupree, S.; Suzuki, Y.; Yoshikawa, S. Low temperature hydrothermal synthesis of monodispersed flower-like titanate nanosheets. *Catal. Commun.* **2009**, *10*, 378–382, doi:10.1016/j.catcom.2008.09.026.
25. Chen, Q.; Zhou, W.; Du, G.H.; Peng, L.-M. Trititanate Nanotubes Made via a Single Alkali Treatment. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1208–1211, doi:https://doi.org/10.1002/1521-4095(20020903)14:17<1208::AID-ADMA1208>3.0.CO;2-0.
26. Wong, C.L.; Tan, Y.N.; Mohamed, A.R. A review on the formation of titania nanotube photocatalysts by hydrothermal treatment. *J. Environ. Manage.* **2011**, *92*, 1669–1680, doi:https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2011.03.006.
27. Pang, Y.L.; Lim, S.; Ong, H.C.; Chong, W.T. A critical review on the recent progress of synthesizing techniques and fabrication of TiO₂-based nanotubes photocatalysts. *Appl. Catal. A Gen.* **2014**, *481*, 127–142, doi:10.1016/j.apcata.2014.05.007.
28. Lai, C.W.; Bee Abd Hamid, S.; Tan, T.L.; Lee, W.H. Rapid Formation of 1D Titanate Nanotubes Using Alkaline Hydrothermal Treatment and Its Photocatalytic Performance. *J. Nanomater.* **2015**, *2015*, 1–7, doi:10.1155/2015/145360.
29. Zaki, A.H.; Hafiez, M.A.; Rouby, W.M.A. El; Farghali, A.A. Novel magnetic standpoints in Na₂Ti₃O₇ nanotubes. *J. Magn. Magn. Mater.* **2019**, doi:10.1016/j.jmmm.2019.01.002.
30. Huang, J.; Cao, Y.; Deng, Z.; Tong, H. Formation of titanate nanostructures under different NaOH concentration and their application in wastewater treatment. *J. Solid State Chem.* **2011**, *184*, 712–719, doi:10.1016/j.jssc.2011.01.023.
31. Ángel, M.; Zavala, L.; Alejandro, S.; Morales, L. Synthesis of stable TiO₂ nanotubes : effect of hydrothermal treatment , acid washing and annealing temperature. *Heliyon* **2017**, e00456, doi:10.1016/j.heliyon.2017.e00456.
32. Morgan, D.L.; Triani, G.; Blackford, M.G.; Raftery, N.A.; Frost, R.L.; Wacławik, E.R. Alkaline hydrothermal kinetics in titanate nanostructure formation. *J. Mater. Sci.* **2011**, *46*, 548–557, doi:10.1007/s10853-010-5016-0.
33. Kochkar, H.; Lakhdhar, N.; Berhault, G.; Bausach, M.; Abdelhamid, G. Optimization of the alkaline hydrothermal route to titanate nanotubes by a doehlert matrix experience design. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 1672–1679, doi:10.1021/jp809131z.
34. Doong, R.; Kao, I. Fabrication and Characterization of Nanostructured Titanate Materials by the Hydrothermal Treatment Method. *Recent Pat. Nanotechnol.* **2008**, *2*, 84–102, doi:10.2174/187221008784534497.
35. Shahien, M.G.; Khedr, M.M.H.; Maurice, A.E.; Farghali, A.A.; Ali, R.A.M. Synthesis of high purity rutile nanoparticles from medium-grade Egyptian natural ilmenite. *Beni-Suef Univ. J. Basic Appl. Sci.* **2015**, *4*, 207–213, doi:10.1016/j.bjbas.2015.05.013.
36. Suzuki, Y.; Pavasupree, S.; Yoshikawa, S.; Kawahata, R. Natural rutile-derived titanate nanofibers prepared by direct hydrothermal processing. *J. Mater. Res.* **2005**, *20*, 1063–1070, doi:10.1557/JMR.2005.0135.
37. Pavasupree, S.; Suzuki, Y.; Yoshikawa, S.; Kawahata, R. Synthesis of titanate, TiO₂ (B), and anatase TiO₂ nanofibers from natural rutile sand. *J. Solid State Chem.* **2005**, *178*, 3110–3116, doi:10.1016/j.jssc.2005.07.022.
38. Sundararajan, M.; Bhat, K.H.; Velusamy, S.; Babu, N.; Janaki, M.E.K.; Sasibhooshanan, S.; Das, P.N.M. Characterization of Ilmenite from Kerala Coastline, India: Implications in the Production of Synthetic Rutile. *J. Miner. Mater. Charact. Eng.* **2009**, *08*, 427–438, doi:10.4236/jmmce.2009.86038.
39. Marinkovic, B.A.; Pontón, P.I.; Resende, J.M.; Letichevsky, S.; Habran, M.; Viol, J.B.; Pandoli, O.; Mancic, L. Lepidocrocite-like ferrititanate nanosheets and their full exfoliation with quaternary ammonium compounds. *Mater. Des.* **2015**, *85*, 197–204, doi:10.1016/j.matdes.2015.06.171.
40. Dosen, A.; Pontón, P.I.; Marinkovic, B.A. Thermally induced phase transformations of lepidocrocite-like ferrititanate nanosheets synthesized from a low cost precursor by hydrothermal method. *Mater. Chem. Phys.* **2017**, *197*, 138–144, doi:10.1016/j.matchemphys.2017.05.030.
41. Jardim, P.M.; Mancic, L.; Marinkovic, B.A.; Milosevic, O.; Rizzo, F. Na_x-yHyTi₂-xFexO₄·nH₂O nanosheets

- with lepidocrocite-like layered structure synthesized by hydrothermal treatment of ilmenite sand. *Cent. Eur. J. Chem.* **2011**, *9*, 415–421, doi:10.2478/s11532-011-0016-8.
42. Costa, A.M.L.M.; Marinkovic, B.A.; Suguihiro, N.M.; Smith, D.J.; Da Costa, M.E.H.M.; Paciornik, S. Fe-doped nanostructured titanates synthesized in a single step route. *Mater. Charact.* **2015**, *99*, 150–159, doi:10.1016/j.matchar.2014.11.029.
 43. Marinkovic, B.A.; Mancic, L.; Jardim, P.M.; Milosevic, O.; Rizzo, F. Hydrothermal synthesis of $\text{Na}_x\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ from natural ilmenite sand: A CaFe_2O_4 structure type compound. *Solid State Commun.* **2008**, *145*, 346–350, doi:10.1016/j.ssc.2007.12.006.
 44. Wang, A.; Si, Y.; Yin, H.; Chen, J.; Huo, J. Synthesis of Na-, Fe-, and Mg-containing titanate nanocomposites starting from ilmenite and NaOH and adsorption kinetics, isotherms, and thermodynamics of Cu(II), Cd(II), and Pb(II) cations. *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* **2019**, *249*, 114411, doi:10.1016/j.mseb.2019.114411.
 45. Piera, E.; Tejedor-Tejedor, M.I.; Zorn, M.E.; Anderson, M.A. Relationship concerning the nature and concentration of Fe(III) species on the surface of TiO_2 particles and photocatalytic activity of the catalyst. *Appl. Catal. B Environ.* **2003**, *46*, 671–685, doi:10.1016/S0926-3373(03)00288-1.
 46. Enhessari, M.; Razi, M.K.; Etemad, L.; Parviz, A.; Sakhaei, M. Structural, optical and magnetic properties of the Fe_2TiO_5 nanopowders. *J. Exp. Nanosci.* **2014**, *9*, 167–176, doi:10.1080/17458080.2011.649432.
 47. Mazzapioda, L.; Renga, R.; Navarra, M.A. An Iron-Doped Calcium Titanate Cocatalyst for the Oxygen Reduction Reaction. *Catalysts* **2023**, *13*, doi:10.3390/catal13010127.
 48. Knight, M.; Reimanis, I.; Meyer, A.; Preusker, J.-H.; Rheinheimer, W. Dilute iron-doped polycrystalline strontium titanate: Tracking iron valence and local interactions. *J. Am. Ceram. Soc.* **2023**, *106*, 4740–4751, doi:https://doi.org/10.1111/jace.19111.
 49. Ji, H.; Ni, J.; Zhao, D.; Liu, W. Application of Titanate Nanotubes for Photocatalytic Decontamination in Water: Challenges and Prospects. *ACS ES&T Eng.* **2022**, *2*, 1015–1038, doi:10.1021/acsestengg.1c00451.
 50. Lu, X.; Liu, F.; Dang, Y.; Li, M.; Ruan, M.; Wu, M.; Zhu, C.; Mani, T.; Suib, S.L.; Gao, P.X. Transition-metal doped titanate nanowire photocatalysts boosted by selective ion-exchange induced defect engineering. *Appl. Surf. Sci.* **2022**, *591*, 153116, doi:10.1016/j.apsusc.2022.153116.
 51. Eftemie, D.; State, R.; Papa, F.; Balint, I. Iron-Modified Titanate Nanorods for Oxidation of Aqueous Light Irradiation. **2022**.
 52. Chezhina, N. V.; Piir, I. V.; Krasnov, A.G.; Koroleva, M.S.; Kellerman, D.G.; Semenov, V.G.; Shalaeva, E. V.; Leonidov, I.I.; Shein, I.R. Structure and Magnetic Properties of a Nanosized Iron-Doped Bismuth Titanate Pyrochlore. *Inorg. Chem.* **2022**, *61*, 13369–13378, doi:10.1021/acs.inorgchem.2c01476.
 53. Akieh, M.N.; Lahtinen, M.; Väisänen, A.; Sillanpää, M. Preparation and characterization of sodium iron titanate ion exchanger and its application in heavy metal removal from waste waters. *J. Hazard. Mater.* **2008**, *152*, 640–647, doi:10.1016/j.jhazmat.2007.07.049.
 54. Fàbrega, C.; Andreu, T.; Cabot, A.; Morante, J.R. Location and catalytic role of iron species in $\text{TiO}_2\text{:Fe}$ photocatalysts: An EPR study. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2010**, *211*, 170–175, doi:https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2010.03.003.
 55. Klein, C.; Hurlbut, C.S. *Manual de mineralogía*; Manual de mineralogía; Reverté, 1997; ISBN 9788429146073.
 56. Cronan, D.S. *Handbook of Marine Mineral Deposits*; CRC Press, 2017; ISBN 9781351442435.
 57. Yousef, L.A. Uranium Adsorption Using Iron-Titanium Mixed Oxides Separated from Ilmenite Mineral, Black Sands, Rosetta, Egypt. *Arab J. Nucl. Sci. Appl.* **2017**, *50*, 43–57.
 58. Cañas-Martínez, D.M.; Gauthier, G.H.; Pedraza-Avella, J.A. Photo-oxidative and photo-reductive capabilities of ilmenite-rich black sand concentrates using methyl orange as a probe molecule. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2019**, *18*, 912–919, doi:10.1039/c8pp00315g.
 59. Roy, S.B. Occurrence and industrial possibilities of monazite in the black sands on the orissa coast. *J. Soc. Chem. Ind.* **1933**, *52*, 745, doi:https://doi.org/10.1002/jctb.5000523704.
 60. Griggs, A.B. *Chromite-bearing sands of the southern part of the coast of Oregon*; US Government Printing Office, 1945;
 61. Baker, G. Heavy black sands on some Victorian beaches. *J. Sediment. Res.* **1945**, *15*, 11–19, doi:10.1306/D4269206-2B26-11D7-8648000102C1865D.
 62. Van Gosen, B.S.; Fey, D.L.; Shah, A.K.; Verplanck, P.L.; Hoefen, T.M. *Deposit model for heavy-mineral sands in coastal environments*; Reston, VA, 2014;

63. Jones, G. Mineral Sands: An overview of the industry. *AusIMM Bull.* **2008**, 38–41.
64. McKelvey, V.E.; Balsley, J.R. Distribution of coastal black-sands in North Carolina, South Carolina, and Georgia, as mapped from an airplane. *Econ. Geol.* **1948**, *43*, 518–524, doi:10.2113/gsecongeo.43.6.518.
65. Filippidis, A.; Misaelides, P.; Clouvas, A.; Godelitsas, A.; Barbayiannis, N.; Anousis, I. Mineral, chemical and radiological investigation of a black sand at Touzla Cape, near Thessaloniki, Greece. *Environ. Geochem. Health* **1997**, *19*, 83.
66. Khedr, M.Z.; Zaghloul, H.; Takazawa, E.; El-Nahas, H.; Azer, M.K.; El-Shafei, S.A. Genesis and evaluation of heavy minerals in black sands: A case study from the southern Eastern Desert of Egypt. *Geochemistry* **2023**, *83*, 125945, doi:https://doi.org/10.1016/j.chemer.2022.125945.
67. Mohapatra, S.; Behera, P.; Das, S.K. Heavy Mineral Potentiality and Alteration Studies for Ilmenite in Astaranga Beach Sands, District Puri, Odisha, India. *J. Geosci. Environ. Prot.* **2015**, *03*, 31–37, doi:10.4236/gep.2015.31005.
68. Moustafa, M.I. Some Mineralogical Characteristics of the Egyptian Black Sand Beach Ilmenite Part II: Rutile-Ilmenite and the Various Titanhematite Grains. *Eng. Technol. Appl. Sci. Res.* **2022**, *12*, 9640–9653.
69. Mendis, A.; Thambiliyagodage, C.; Ekanayake, G.; Liyanaarachchi, H.; Jayanetti, M.; Vigneswaran, S. Fabrication of Naturally Derived Chitosan and Ilmenite Sand-Based TiO₂/Fe₂O₃/Fe-N-Doped Graphitic Carbon Composite for Photocatalytic Degradation of Methylene Blue under Sunlight. *Molecules* **2023**, *28*, doi:10.3390/molecules28073154.
70. Rajakaruna, T.P.B.; Udawatte, C.P.; Chandrajith, R.; Rajapakse, R.M.G. Formulation of Iron Oxide and Oxy-hydroxide Nanoparticles from Ilmenite Sand through a Low-Temperature Process. *ACS omega* **2021**, *6*, 17824–17830.
71. Charitha, T.; Leshan, U.; Shanitha, M.; Ramanee, W.; Buddi, L.; Martin, B. Efficient photodegradation activity of α -Fe₂O₃/Fe₂TiO₅/TiO₂ and Fe₂TiO₅/TiO₂ nanocomposites synthesized from natural ilmenite. *Results Mater.* **2021**, *12*, 100219, doi:https://doi.org/10.1016/j.rinma.2021.100219.
72. Usgodaarachchi, L.; Thambiliyagodage, C.; Wijesekera, R.; Vigneswaran, S.; Kandanapitiye, M. Fabrication of TiO₂ Spheres and a Visible Light Active α -Fe₂O₃/TiO₂-Rutile/TiO₂-Anatase Heterogeneous Photocatalyst from Natural Ilmenite. *ACS Omega* **2022**, *7*, 27617–27637, doi:10.1021/acsomega.2c03262.
73. Abdel-Rahman, M.A.E.; Sabry, M.; Khattab, M.R.; El-Taher, A.; El-Mongy, S.A. Radioactivity and Risk Assessment with Uncertainty Treatment for Analysis of Black Sand Minerals. *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **2021**, *647*, 210–217, doi:10.1002/zaac.202000176.
74. Moustafa, M.I. Mineralogical characteristics of the separated magnetic rutile of the egyptian black sands. *Resour. Geol.* **2010**, *60*, 300–312, doi:10.1111/j.1751-3928.2010.00130.x.
75. Abdel-Karim, A.A.M.; Zaid, S.M.; Moustafa, M.I.; Barakat, M.G. Mineralogy, chemistry and radioactivity of the heavy minerals in the black sands, along the northern coast of Egypt. *J. African Earth Sci.* **2016**, *123*, 10–20, doi:10.1016/j.jafrearsci.2016.07.005.
76. Welham, N.J.; Llewellyn, D.J. Mechanical enhancement of the dissolution of ilmenite. *Miner. Eng.* **1998**, *11*, 827–841, doi:10.1016/S0892-6875(98)00070-3.
77. Hou, B.; Keeling, J.; Van Gosen, B.S. Geological and Exploration Models of Beach Placer Deposits, Integrated from Case-Studies of Southern Australia. *Ore Geol. Rev.* **2017**, *80*, 437–459, doi:10.1016/j.oregeorev.2016.07.016.
78. Rao, T.; Rao, N.; Ramaraju, M. Ilmenite of black sand deposits of Visakhapatnam-Bhimunipatnam Beach, East coast of India. *Indian J. Geo-Marine Sci.* **1983**, *12*, 220–222.
79. El-Hinnawi, E.E. Mineralogical and geochemical studies on Egyptian (U.A.R.) black sands. *Beitrage zur Mineral. und Petrogr.* **1964**, *9*, 519–532, doi:10.1007/BF01104489.
80. Mejía-Ledezma, R.O.; Kasper-Zubillaga, J.J.; Alvarez-Sánchez, L.F.; Mendieta-Lora, M.; Arellano-Torres, E.; Tetlalmatzi-Martínez, J.L.; Gonzalez-Bermúdez, A.; Patiño-Andrade, D.; Armstrong-Altring, J.S. Surface textures of quartz and ilmenite grains from dune and beach sands of the Gulf of Mexico Coast, Mexico: Implications for fluvial, aeolian and marine transport. *Aeolian Res.* **2020**, *45*, 100611, doi:10.1016/j.aeolia.2020.100611.
81. Da Silva, M.A.M. Provenance of heavy minerals in beach sands, southeastern Brazil: from Rio Grande to Chui (Rio Grande do Sul State). *Sediment. Geol.* **1979**, *24*, 133–148, doi:10.1016/0037-0738(79)90033-2.
82. Cávana, M.; Mykietiuik, K. *Recursos Minerales de la República Argentina, Instituto de Geología y Recursos Minerales SEGEMAR*. 1999, pp. 1899–1903.
83. Trujillo, D.; Manangon, L. Titanium Dioxide Recovery from Ilmenite Contained in Ferrotitaniferous Sands from Mompiche-Ecuador. *J. Geol. Resour. Eng.* **2016**, *4*, 175–183, doi:10.17265/2328-2193/2016.04.003.

84. Findorák, R.; Fröhlichová, M.; Legemza, J. Potential of ilmenite sand application in the iron ore materials agglomeration. *Metallurgija* **2014**, *53*, 9–12.
85. Zhang, W.; Zhu, Z.; Cheng, C.Y. A literature review of titanium metallurgical processes. *Hydrometallurgy* **2011**, *108*, 177–188, doi:https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.04.005.
86. Rohe, R. IW Morley, Black Sands: A History of the Mineral Sand Mining Industry in Eastern Australia (Book Review). *Technol. Cult.* **1984**, *25*, 860.
87. Akser, M.; Pirkle, F.L.; Stratford, B.W.; Ipekoglu, B. Concentration and characterization of titanium minerals and zircon from the western Black Sea Coast sands of Turkey. *Mining, Metall. Explor.* **1996**, *13*, 45–51, doi:10.1007/BF03402717.
88. Fray, D.J. Novel methods for the production of titanium. *Int. Mater. Rev.* **2008**, *53*, 317–325, doi:10.1179/174328008X324594.
89. Filippou, D.; Hudon, G. Iron removal and recovery in the titanium dioxide feedstock and pigment industries. *Jom* **2009**, *61*, 36–42.
90. Fang, Z.Z.; Froes, F.; Zhang, Y. *Extractive Metallurgy of Titanium: Conventional and Recent Advances in Extraction and Production of Titanium Metal*; Elsevier Science, 2019; ISBN 9780128172018.
91. Muwanguzi, A.J.B.; Karasev, A. V.; Byaruhanga, J.K.; Jönsson, P.G. Characterisation of the Physical and Metallurgical Properties of Natural Iron Ore for Iron Production. *ISRN Mater. Sci.* **2012**, *2012*, 1–9, doi:10.5402/2012/147420.
92. Wahyuningsih, S.; Ramelan, A.H.; Pramono, E.; Djatisulistya, A. Titanium Dioxide Production by Hydrochloric Acid Leaching Of Roasting Ilmenite Sand. *Int. J. Sci. Res. Publ.* **2014**, *4*, 2250–3153.
93. Gázquez, M.J.; Bolívar, J.P.; García-Tenorio, R.; Vaca, F. A Review of the Production Cycle of Titanium Dioxide Pigment. *Mater. Sci. Appl.* **2014**, *05*, 441–458, doi:10.4236/msa.2014.57048.
94. Nguyen, T.H.; Lee, M.S. A Review on the Recovery of Titanium Dioxide from Ilmenite Ores by Direct Leaching Technologies. *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.* **2019**, *40*, 231–247.
95. Eltawil, K.A.; Tahwia, A.M.; Mahdy, M.G.; Abdelraheem, A.H. Properties of high-performance concretes made of black sand at high temperature. *Civ. Eng. J.* **2021**, *7*, 24–39, doi:10.28991/cej-2021-03091634.
96. Braun, J.H.; Baidins, A.; Marganski, R.E. TiO₂ pigment technology: a review. *Prog. Org. coatings* **1992**, *20*, 105–138.
97. George, J.; Gopalakrishnan, C.C.; Manikuttan, P.K.; Mukesh, K.; Sreenish, S. Preparation of multi-purpose TiO₂ pigment with improved properties for coating applications. *Powder Technol.* **2021**, *377*, 269–273.
98. Thambiliyagadage, C.; Mirihana, S.; Wijesekera, R.; Madusanka, D.S.; Kandanapitiye, M.; Bakker, M. Fabrication of Fe₂TiO₅/TiO₂ binary nanocomposite from natural ilmenite and their photocatalytic activity under solar energy. *Curr. Res. Green Sustain. Chem.* **2021**, *4*, 100156, doi:https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2021.100156.
99. López-Vásquez, A.; Suárez-Escobar, A.; Ramírez, J.H. Effect of Calcination Temperature on the Photocatalytic Activity of Nanostructures Synthesized by Hydrothermal Method from Black Mineral Sand. *ChemistrySelect* **2020**, *5*, 252–259, doi:https://doi.org/10.1002/slct.201903560.
100. Quintero, Y.; Mosquera, E.; Diosa, J.; García, A. Ultrasonic-assisted sol–gel synthesis of TiO₂ nanostructures: Influence of synthesis parameters on morphology, crystallinity, and photocatalytic performance. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2020**, *94*, 477–485, doi:10.1007/s10971-020-05263-6.
101. Yu, J.; Chen, Y.; Glushenkov, A.M. Titanium Oxide Nanorods Extracted From Ilmenite Sands. *Cryst. Growth Des.* **2009**, *9*, 1240–1244, doi:10.1021/cg801125w.
102. Kawahata, R.; Suzuki, Y. Mineral sand as a low cost source of nanomaterials. *Key Eng. Mater.* **2006**, *317–318*, 739–742, doi:10.4028/www.scientific.net/kem.317-318.739.
103. Ministerio de Minería del Ecuador. Plan nacional de desarrollo del sector minero. Available online: <http://historico.mineria.gob.ec/plan-nacional-de-desarrollo-del-sector-minero> (accessed on Dec 8, 2020).
104. Perez, S.M.; Sharadqah, S. Recovery of TiO₂ from Titaniferous Sand of Esmeraldas- Ecuador , using Ion Exchange Resins. **2017**, *7*, 80–92.
105. Galeas, S.; Valdivieso-Ramírez, C.S.; Pontón, P.I.; Goetz, V.; Guerrero, V.H. Photocatalytic activity of Fe/Ti-based compounds obtained from ferro-titaniferous mineral sands via a simple soft chemistry route. In *Proceedings of the Journal of Physics: Conference Series*; IOP Publishing, 2022; Vol. 2238, p. 12006.
106. Valdivieso-Ramírez, C.S.; Pontón, P.I.; Dosen, A.; Marinkovic, B.A.; Guerrero, V.H. One-Step Synthesis of Iron and Titanium-Based Compounds Using Black Mineral Sands and Oxalic Acid under Subcritical Water Conditions. *Minerals* **2022**, *12*, 306.

107. Aguinza, K.; Tamayo-Aguilar, A.; Guamán, M. V.; Guerrero, V.H.; Pontón, P.I. Application of Ecuadorian Ferrotitaniferous Sands in Reinforcing Epoxy Composites. In Proceedings of the Applied Technologies: 4th International Conference, ICAT 2022, Quito, Ecuador, November 23–25, 2022, Revised Selected Papers, Part II; Springer, 2023; pp. 148–158.
108. Sampath, A.H.J.; Wickramasinghe, N.D.; de Silva, K.M.N.; de Silva, R.M. Methods of Extracting TiO₂ and Other Related Compounds from Ilmenite. *Minerals* **2023**, *13*, doi:10.3390/min13050662.
109. Zhai, J.; Chen, P.; Sun, W.; Chen, W.; Wan, S. A review of mineral processing of ilmenite by flotation. *Miner. Eng.* **2020**, *157*, 106558, doi:10.1016/j.mineng.2020.106558.
110. Mehdilo, A.; Irannajad, M.; Rezai, B. Effect of chemical composition and crystal chemistry on the zeta potential of ilmenite. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2013**, *428*, 111–119, doi:10.1016/j.colsurfa.2013.03.032.
111. Barth, T.F.W.; Posnjak, E. The Crystal Structure of Ilmenite. *Zeitschrift für Krist. - Cryst. Mater.* **1934**, *88*, 265–270, doi:10.1524/zkri.1934.88.1.265.
112. Mehdilo, A.; Irannajad, M.; Rezai, B. Chemical and mineralogical composition of ilmenite: Effects on physical and surface properties. *Miner. Eng.* **2015**, *70*, 64–76, doi:10.1016/j.mineng.2014.09.002.
113. Spencer, W.; Ibane, D.; Singh, P.; Nikoloski, A.N. Effect of ilmenite properties on synthetic rutile quality. *Miner. Eng.* **2022**, *177*, 107365.
114. Wilson, N.C.; Muscat, J.; Mkhonto, D.; Ngoepe, P.E.; Harrison, N.M. Structure and properties of ilmenite from first principles. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2005**, *71*, 1–9, doi:10.1103/PhysRevB.71.075202.
115. Klein, C.; Philpotts, A.R. *Earth Materials: Introduction to Mineralogy and Petrology*; Earth Materials: Introduction to Mineralogy and Petrology; Cambridge University Press, 2013; ISBN 9780521145213.
116. Douglas, B.; Ho, S.M. *Structure and Chemistry of Crystalline Solids*; Springer New York, 2007; ISBN 9780387366876.
117. Müller, U. *Symmetry Relationships between Crystal Structures: Applications of Crystallographic Group Theory in Crystal Chemistry*; International Union of Crystallography Texts on Crystallography; OUP Oxford, 2013; ISBN 9780191648809.
118. Dalal, M. *A Textbook of Inorganic Chemistry – Volume I*; Amazon Digital Services LLC - KDP Print US, 2017; ISBN 9788193872000.
119. Ribeiro, R.A.P.; De Lázaro, S.R. Structural, electronic and elastic properties of FeBO₃ (B = Ti, Sn, Si, Zr) ilmenite: A density functional theory study. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 59839–59846, doi:10.1039/c4ra11320a.
120. Thambiliyagodage, C.; Wijesekera, R.; Bakker, M.G. Leaching of ilmenite to produce titanium based materials: a review. *Discov. Mater.* **2021**, *1*, 20, doi:10.1007/s43939-021-00020-0.
121. Gao, Z.; Cheng, G.; Yang, H.; Xue, X.; Ri, J. Preparation of Ferrotitanium Using Ilmenite with Different Reduction Degrees. *Metals (Basel)*. **2019**, *9*, doi:10.3390/met9090962.
122. Suzuki, R.O.; Natsui, S.; Kikuchi, T. Recent Studies on Titanium Refining: 2017–2020. *Mater. Trans.* **2021**, *62*, 905–913, doi:10.2320/matertrans.MT-M2020373.
123. García-Muñoz, P.; Pliego, G.; Zazo, J.A.; Munoz, M.; de Pedro, Z.M.; Bahamonde, A.; Casas, J.A. Treatment of hospital wastewater through the CWPO-Photoassisted process catalyzed by ilmenite. *J. Environ. Chem. Eng.* **2017**, *5*, 4337–4343, doi:https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.08.023.
124. Bartocci, P.; Abad, A.; Flores, A.C.; de las Obras Loscertales, M. Ilmenite: A promising oxygen carrier for the scale-up of chemical looping. *Fuel* **2023**, *337*, 126644, doi:https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.126644.
125. Raghavender, A.T.; Hoa Hong, N.; Joon Lee, K.; Jung, M.; Skoko, Z.; Vasilevskiy, M.; Cerqueira, M.F.; Samantilleke, A.P. Nano-ilmenite FeTiO₃: Synthesis and characterization. *J. Magn. Magn. Mater.* **2013**, *331*, 129–132, doi:10.1016/j.jmmm.2012.11.028.
126. Muzenda, C.; Nkwachukwu, O. V.; Arotiba, O.A. Synthetic Ilmenite (FeTiO₃) Nanoparticles as a Heterogeneous Electro-Fenton Catalyst for the Degradation of Tetracycline in Wastewater. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2022**, *61*, 11417–11428, doi:10.1021/acs.iecr.2c01464.
127. Chen, Y.H. Synthesis, characterization and dye adsorption of ilmenite nanoparticles. *J. Non. Cryst. Solids* **2011**, *357*, 136–139, doi:https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.09.070.
128. Nurdin, M.; Prabowo, O.A.; Arham, Z.; Wibowo, D.; Maulidiyah, M.; Saad, S.K.M.; Umar, A.A. Highly sensitive fipronil pesticide detection on ilmenite (FeO.TiO₂)-carbon paste composite electrode. *Surfaces and Interfaces* **2019**, *16*, 108–113, doi:https://doi.org/10.1016/j.surf.2019.05.008.
129. Yu, L.; Liu, J.; Xu, X.; Zhang, L.; Hu, R.; Liu, J.; Ouyang, L.; Yang, L.; Zhu, M. Ilmenite Nanotubes for High

- Stability and High Rate Sodium-Ion Battery Anodes. *ACS Nano* **2017**, *11*, 5120–5129, doi:10.1021/acsnano.7b02136.
130. Romaine, G. *Rocks, Gems, and Minerals of the Rocky Mountains*; Falcon Pocket Guides; Falcon Guides, 2020; ISBN 9781493046850.
131. Khan, S.B. *Nanomaterials for Environmental Applications and their Fascinating Attributes*; Development and Prospective Applications of Nanoscience and Nanotechnology; Bentham Science Publishers, 2018; ISBN 9781681086453.
132. Morel, D. *Hematite: Sources, Properties and Applications*; Geology and mineralogy research developments; Nova Science Publishers, Incorporated, 2013; ISBN 9781628085006.
133. Sivula, K.; Le Formal, F.; Grätzel, M. Solar Water Splitting: Progress Using Hematite (α -Fe₂O₃) Photoelectrodes. *ChemSusChem* **2011**, *4*, 432–449, doi:10.1002/cssc.201000416.
134. Ahmad, W.R.W.; Mamat, M.H.; Zoolfakar, A.S.; Khusaimi, Z.; Rusop, M. A review on hematite α -Fe₂O₃ focusing on nanostructures, synthesis methods and applications. *Proc. - 14th IEEE Student Conf. Res. Dev. Adv. Technol. Humanit. SCORED 2016* **2017**, 2–7, doi:10.1109/SCORED.2016.7810090.
135. Sangaiya, P.; Jayaprakash, R. A Review on Iron Oxide Nanoparticles and Their Biomedical Applications. *J. Supercond. Nov. Magn.* **2018**, *31*, 3397–3413, doi:10.1007/s10948-018-4841-2.
136. Zhu, M.; Wang, Y.; Meng, D.; Qin, X.; Diao, G. Hydrothermal synthesis of hematite nanoparticles and their electrochemical properties. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 16276–16285, doi:10.1021/jp304041m.
137. Longo, E.; de Almeida La Porta, F. *Recent Advances in Complex Functional Materials: From Design to Application*; Springer International Publishing, 2017; ISBN 9783319538983.
138. Schaetzl, R.J.; Anderson, S. *Soils: Genesis and Geomorphology*; Catalogued Knovel JJH; Cambridge University Press, 2005; ISBN 9780521812016.
139. Harrison, R.J.; Redfern, S.A.T. Short-and long-range ordering in the ilmenite-hematite solid solution. *Phys. Chem. Miner.* **2001**, *28*, 399–412, doi:10.1007/s002690100167.
140. Lohaus, C. *The Fermi Level in Hematite*; 2018;
141. Wang, S.; Min, Y.; Yu, S. Synthesis and Magnetic Properties of Uniform Hematite Nanocubes. **2007**, 3551–3554.
142. Tamirat, A.G.; Rick, J.; Dubale, A.; Su, W. Nanoscale Horizons Using hematite for photoelectrochemical water splitting : a review of current progress and. **2016**, 243–267, doi:10.1039/c5nh00098j.
143. Sugimoto, T.; Muramatsu, A.; Sakata, K.; Shindo, D. Characterization of Hematite Particles of Different Shapes. *J. Colloid Interface Sci.* **1993**, *158*, 420–428, doi:10.1006/jcis.1993.1274.
144. Muhajir, M.; Puspitasari, P.; Razak, J.A. Synthesis and Applications of Hematite α -Fe₂O₃ : a Review. *J. Mech. Eng. Sci. Technol.* **2019**, *3*, 51–58, doi:10.17977/um016v3i22019p051.
145. Shatokha, V. *Iron Ores and Iron Oxide Materials*; IntechOpen, 2018; ISBN 9781789233209.
146. Groover, M.P. *Fundamentals of Modern Manufacturing: Materials, Processes, and Systems*; John Wiley & Sons, 2010; ISBN 9780470467008.
147. Shrimali, K.; Jin, J.; Hassas, B.V.; Wang, X.; Miller, J.D. The surface state of hematite and its wetting characteristics. *J. Colloid Interface Sci.* **2016**, *477*, 16–24, doi:10.1016/j.jcis.2016.05.030.
148. Eastaugh, N. *The Pigment Compendium: Optical Microscopy of Historical Pigments*; Art-Conservation; Taylor & Francis Group, 2004; ISBN 9780750645539.
149. Eastaugh, N. *Pigment Compendium: A Dictionary and Optical Microscopy of Historical Pigments*; Routledge Series in Conservation and Museology; Routledge, 2008; ISBN 9780750689809.
150. Wang, H.; Beermann, N.; Vayssieres, L.; Hagfeldt, A.; Lindquist, S. Aqueous photoelectrochemistry of hematite nanorod array. **2002**, *71*, 231–243.
151. Eggleston, C.M. Toward New Uses for Hematite. *Science (80-.).* **2008**, *320*, 184–185, doi:10.1126/science.1157189.
152. Bhateria, R.; Singh, R. A review on nanotechnological application of magnetic iron oxides for heavy metal removal. *J. Water Process Eng.* **2019**, *31*, 100845, doi:10.1016/j.jwpe.2019.100845.
153. Neri, G.; Bonavita, A.; Ipsale, S.; Rizzo, G.; Baratto, C.; Faglia, G.; Sberveglieri, G. Pd- and Ca-doped iron oxide for ethanol vapor sensing. *Mater. Sci. Eng. B* **2007**, *139*, 41–47, doi:https://doi.org/10.1016/j.mseb.2007.01.039.
154. Cao, W.; Tan, O.K.; Pan, J.S.; Zhu, W.; Gopal Reddy, C. V XPS characterization of $x\alpha$ -Fe₂O₃–(1– x)ZrO₂

- for oxygen gas sensing application. *Mater. Chem. Phys.* **2002**, 75, 67–70, doi:https://doi.org/10.1016/S0254-0584(02)00032-9.
155. Chen, J.; Xu, L.; Li, W.; Gou, X. α -Fe₂O₃ Nanotubes in Gas Sensor and Lithium-Ion Battery Applications. *Adv. Mater.* **2005**, 17, 582–586, doi:https://doi.org/10.1002/adma.200401101.
156. Wang, Y.; Wang, S.; Zhao, Y.; Zhu, B.; Kong, F.; Wang, D.; Wu, S.; Huang, W.; Zhang, S. H₂S sensing characteristics of Pt-doped α -Fe₂O₃ thick film sensors. *Sensors Actuators B Chem.* **2007**, 125, 79–84, doi:https://doi.org/10.1016/j.snb.2007.01.037.
157. Jadhav, V. V.; Patil, S.A.; Shinde, D. V.; Waghmare, S.D.; Zate, M.K.; Mane, R.S.; Han, S.H. Hematite nanostructures: Morphology-mediated liquefied petroleum gas sensors. *Sensors Actuators, B Chem.* **2013**, 188, 669–674, doi:10.1016/j.snb.2013.07.072.
158. Callister, W.D. *Materials Science and Engineering: An Introduction 7th Edition with Wiley Plus Set*; Wiley Plus Products Series; John Wiley & Sons, Incorporated, 2006; ISBN 9780470054888.
159. Novikov, V. *Concise Dictionary of Materials Science: Structure and Characterization of Polycrystalline Materials*; CRC Press, 2002; ISBN 9781420041149.
160. Collings, E. *Physics of Solid Solution Strengthening*; Springer US, 2012; ISBN 9781468407570.
161. Fujii, T.; Takada, Y.; Takada, J. FeTiO₃/Fe₂O₃ Multilayered Films for New Magnetic Semiconductors above Room Temperature. *11th Int. Ceram. Congr.* **2006**, 45, 1309–1315, doi:10.4028/www.scientific.net/ast.45.1309.
162. Gottstein, G. *Physical Foundations of Materials Science*; Springer Berlin Heidelberg, 2013; ISBN 9783662092910.
163. Bolton, W. *Engineering Materials Technology*; Elsevier Science, 2013; ISBN 9781483141077.
164. Suryanarayana, C. *Mechanical Alloying And Milling*; Mechanical Engineering; CRC Press, 2004; ISBN 9780203020647.
165. Reardon, A.C. *Metallurgy for the Non-Metallurgist, Second Edition*; ASM International., 2011; ISBN 9781615038459.
166. Franke, C.; Pennock, G.M.; Drury, M.R.; Engelmann, R.; Lattard, D.; Garming, J.F.L.; von Döbeneck, T.; Dekkers, M.J. Identification of magnetic Fe-Ti oxides in marine sediments by electron backscatter diffraction in scanning electron microscopy. *Geophys. J. Int.* **2007**, 170, 545–555, doi:10.1111/j.1365-246X.2007.03410.x.
167. Bowles, J.F.W.; Deer, W.A.; Howie, R.A.; Vaughan, D.J.; Zussman, J. *Rock-forming minerals*; Rock-forming minerals / Deer, Howie and Zussman; Geological Society, 2011; ISBN 9781862393158.
168. Misra, K. *Understanding Mineral Deposits*; Springer Netherlands, 2012; ISBN 9789401139250.
169. Dentith, M.; Mudge, S.T. *Geophysics for the Mineral Exploration Geoscientist*; Cambridge University Press: Cambridge, 2014; ISBN 9780521809511.
170. Brown, N.E.; Navrotsky, A. Hematite-ilmenite (Fe₂O₃-FeTiO₃) solid solutions: The effects of cation ordering on the thermodynamics of mixing. *Am. Mineral.* **1994**, 79, 485–496.
171. Brown, N.E.; Navrotsky, A.; Nord, G.L.; Banerjee, S.K. Hematite-ilmenite (Fe₂O₃-FeTiO₃) solid solutions: Determinations of Fe-Ti order from magnetic properties. *Am. Mineral.* **1993**, 78, 941–951.
172. Fabian, K.; Shcherbakov, V.P.; McEnroe, S.A.; Robinson, P.; Burton, B.P. Magnetic mean-field modelling of solid solutions: theoretical foundations and application to the hematite-ilmenite system. *Geophys. J. Int.* **2015**, 202, 1029–1040.
173. Brok, E.; Frandsen, C.; Lefmann, K.; McEnroe, S.; Robinson, P.; Burton, B.P.; Hansen, T.C.; Harrison, R. Spin orientation in solid solution hematite-ilmenite. *Am. Mineral. J. Earth Planet. Mater.* **2017**, 102, 1234–1243.
174. Hojo, H.; Fujita, K.; Mizoguchi, T.; Hirao, K.; Tanaka, I.; Tanaka, K.; Ikuhara, Y. Magnetic properties of ilmenite-hematite solid-solution thin films: Direct observation of antiphase boundaries and their correlation with magnetism. *Phys. Rev. B* **2009**, 80, 75414, doi:10.1103/PhysRevB.80.075414.
175. Ishikawa, Y. Electrical Properties of FeTiO₃-Fe₂O₃ Solid Solution Series. *J. Phys. Soc. Japan* **1958**, 13, 37–42, doi:10.1143/JPSJ.13.37.
176. Zhou, F.; Kotru, S.; Pandey, R.K. Pulsed laser-deposited ilmenite-hematite films for application in high-temperature electronics. *Thin Solid Films* **2002**, 408, 33–36.
177. Hojo, H.; Fujita, K.; Tanaka, K.; Hirao, K. Fabrication of p-type ferrimagnetic semiconductor thin films based on FeTiO₃-Fe₂O₃ solid solution. *J. Magn. Magn. Mater.* **2007**, 310, 2105–2107,

- doi:10.1016/j.jmmm.2006.10.782.
178. Matoba, T.; Fujita, K.; Murai, S.; Tanaka, K. Electronic structure of ilmenite and ilmenite-hematite solid solution using hard X-Ray photoemission spectroscopy. *Funtai Oyobi Fumatsu Yakin/Journal Japan Soc. Powder Powder Metall.* **2014**, *61*, 57–59, doi:10.2497/jjspm.61.S57.
 179. Fujii, T.; Kayano, M.; Takada, Y.; Nakanishi, M.; Takada, J. Ilmenite-hematite solid solution films for novel electronic devices. In *Proceedings of the Solid State Ionics*; 2004; Vol. 172, pp. 289–292.
 180. Pandey, R.K.; Stapleton, W.A.; Sutanto, I. Magnetic sensors based on tuned varistors of ilmenite-hematite, IHC45, oxide semiconductor. In *Proceedings of the Ceramic Transactions*; 2015; Vol. 252, pp. 115–129.
 181. Zhou, F.; Kotru, S.; Pandey, R.K. Nonlinear current-voltage characteristics of ilmenite-hematite ceramic. *Mater. Lett.* **2003**, *57*, 2104–2109, doi:10.1016/S0167-577X(02)01146-1.
 182. Takada, Y.; Nakanishi, M.; Fujii, T.; Takada, J.; Muraoka, Y. Preparation and characterization of epitaxial Fe_{2-x}Ti_xO₃ films with various Ti concentrations (0.5 < x < 1.0). *J. Appl. Phys.* **2008**, *104*, 33713.
 183. Dixit, A.; Putatunda, S.; Suryanarayanan, R.; Naik, R. Structural, magnetic, and electrical properties of spin coated ilmenite-pseudobrookite xFeTiO₃-(1-x)Fe₂O₃ thin films. *J. Appl. Phys.* **2017**, *122*, 103901, doi:10.1063/1.4986874.
 184. Hojo, H.; Fujita, K.; Tanaka, K.; Hirao, K. Epitaxial growth of room-temperature ferrimagnetic semiconductor thin films based on the ilmenite-hematite solid solution. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 82509, doi:10.1063/1.2337276.
 185. Sikalidis, C. *Advances in Ceramics: Electric and Magnetic Ceramics, Bioceramics, Ceramics and Environment*; IntechOpen, 2011; ISBN 9789533073507.
 186. Krivovichev, S. V *Minerals as Advanced Materials II*; Springer Berlin Heidelberg, 2011; ISBN 9783642200182.
 187. Do, T.O.; Mohan, S. *Emerging Trends in TiO₂ Photocatalysis and Applications*; Mdpi AG, 2020; ISBN 9783039367061.
 188. Anastasescu, C.; Mihaiu, S.; Preda, S.; Zaharescu, M. *1D Oxide Nanostructures Obtained by Sol-Gel and Hydrothermal Methods*; SpringerBriefs in Materials; Springer International Publishing, 2016; ISBN 9783319329888.
 189. Spivey, J.; Han, Y.F.; Shekhawat, D. *Catalysis Volume 33*; SPR - Catalysis; Royal Society of Chemistry, 2021; ISBN 9781839162046.
 190. Khan, M.M.; Pradhan, D.; Sohn, Y. *Nanocomposites for Visible Light-induced Photocatalysis*; Springer Series on Polymer and Composite Materials; Springer International Publishing, 2017; ISBN 9783319624464.
 191. Wang, Z.L. *Nanowires and Nanobelts: Materials, Properties and Devices: Volume 2: Nanowires and Nanobelts of Functional Materials*; Springer US, 2010; ISBN 9780387287478.
 192. Sasaki, T.; Watanabe, M.; Michiue, Y.; Komatsu, Y.; Izumi, F.; Takenouchi, S. Preparation and Acid-Base Properties of a Protonated Titanate with the Lepidocrocite-like Layer Structure. *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 1001–1007, doi:10.1021/cm00053a029.
 193. Ma, R.; Bando, Y.; Sasaki, T. Nanotubes of lepidocrocite titanates. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *380*, 577–582, doi:https://doi.org/10.1016/j.cplett.2003.09.069.
 194. Kukovecz, Á.; Kordás, K.; Kiss, J.; Kónya, Z. Atomic scale characterization and surface chemistry of metal modified titanate nanotubes and nanowires. *Surf. Sci. Rep.* **2016**, *71*, 473–546, doi:10.1016/j.surfrep.2016.06.001.
 195. Yang, D.; Liu, H.; Zheng, Z.; Sarina, S.; Zhu, H. Titanate-based adsorbents for radioactive ions entrapment from water. *Nanoscale* **2013**, *5*, 2232–2242, doi:10.1039/C3NR33622K.
 196. Wang, C.; Ma, T.; Zhang, Y.; Huang, H. Versatile Titanates: Classification, Property, Preparation, and Sustainable Energy Catalysis. *Adv. Funct. Mater.* **2022**, *32*, 2108350, doi:https://doi.org/10.1002/adfm.202108350.
 197. Joice, J.A.I.; Ramya, G.; Florence, J.F.; Kanmani, R.; Rakkini, A.M.; Rosaline, L.A.M.; Khalifa, A.S.; Elfasakhany, A.; Brindhadevi, K. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of potassium Titanate nanocatalyst. *Appl. Nanosci.* **2023**, *13*, 2223–2232, doi:10.1007/s13204-021-02117-7.
 198. Ponce-Peña, P.; Poisot, M.; Rodríguez-Pulido, A.; González-Lozano, M.A. Crystalline Structure, Synthesis, Properties and Applications of Potassium Hexatitanate: A Review. *Materials (Basel)*. **2019**, *12*, doi:10.3390/ma12244132.
 199. Ullah, M.; Heo, J.G.; Ban, S.-M.; Kim, D.-S. Effect of alkali amount on layered titanate as tunable solar reflective material. *Opt. Mater. (Amst)*. **2022**, *126*, 112153, doi:https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112153.

200. Oliveira, T.G.; Guerra, Y.; Araujo-Barbosa, S.; Gusmão, S.B.S.; Lobo, A.O.; Silva-Filho, E.C.; Santos, F.E.P.; Peña-García, R.; Viana, B.C. Titanate nanotubes and their magnetic properties: Effect of ion exchange and calcination temperature. *J. Mater. Res.* **2023**, *38*, 1332–1348, doi:10.1557/s43578-023-00893-2.
201. Erdogan, N.; Park, J.; Choi, W.; Kim, S.Y.; Ozturk, A. Alkaline Hydrothermal Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Activity of TiO₂ Nanostructures: The Effect of Initial TiO₂ Phase. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2018**, *19*, 1511–1519, doi:10.1166/jnn.2019.16171.
202. Abdul Rahman, N.R.; Muniandy, L.; Adam, F.; Iqbal, A.; Ng, E.P.; Lee, H.L. Detailed photocatalytic study of alkaline titanates and its application for the degradation of methylene blue (MB) under solar irradiation. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2019**, *375*, 219–230, doi:https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.02.020.
203. Reyes-Miranda, J.; García-Murillo, A.; Garrido-Hernández, A.; Carrillo-Romo, F. de J. Fast and mild alkaline solvothermal synthesis of nanostructured flower-like Na₂Ti₃O₇ and its methylene blue adsorption capacity. *Mater. Lett.* **2021**, *292*, 129589, doi:https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.129589.
204. Kitano, M.; Wada, E.; Nakajima, K.; Hayashi, S.; Miyazaki, S.; Kobayashi, H.; Hara, M. Protonated titanate nanotubes with Lewis and Brønsted acidity: Relationship between nanotube structure and catalytic activity. *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 385–393, doi:10.1021/cm303324b.
205. Yadav, P.; Rao, R.P.; Azeem, P.A. Optical and structural properties of cost-effective nanostructured calcium titanate blue phosphor. *Ceram. Int.* **2023**, *49*, 6314–6323.
206. Alves, D.M.; Prata, J. V.; Silvestre, A.J.; Monteiro, O.C. Novel C-dots/titanate nanotubular hybrid materials with enhanced optical and photocatalytic properties. *J. Alloys Compd.* **2023**, *936*, 168143.
207. Altaf, A.A.; Ahmed, M.; Hamayun, M.; Kausar, S.; Waqar, M.; Badshah, A. Titania nano-fibers: a review on synthesis and utilities. *Inorganica Chim. Acta* **2020**, *501*, 119268.
208. Navas, D.; Fuentes, S.; Castro-Alvarez, A.; Chavez-Angel, E. Review on sol-gel synthesis of perovskite and oxide nanomaterials. *Gels* **2021**, *7*, 275.
209. Kotova, O.B.; Ponaryadov, A. V.; Gömze, L.A. Hydrothermal synthesis of TiO₂ nanotubes from concentrate of titanium ore of Pizhenskoe deposit (Russia). *Vestn. Inst. Geol. Komi Sci. Cent. Ural Branch RAS* **2016**, *34–36*, doi:10.19110/2221-1381-2016-1-34-36.
210. Yusuke, I.; Masahiro, S.; Tsuneji, S.; Makoto, O. Functionalization of layered titanates. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2014**, *14*, 2135–2147, doi:10.1166/jnn.2014.8525.
211. Bavykin, D. V.; Walsh, F.C. Elongated titanate nanostructures and their applications. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 977–997, doi:10.1002/ejic.200801122.
212. Nasirian, M.; Lin, Y.P.; Bustillo-Lecompte, C.F.; Mehrvar, M. Enhancement of photocatalytic activity of titanium dioxide using non-metal doping methods under visible light: a review. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* **2018**, *15*, 2009–2032, doi:10.1007/s13762-017-1618-2.
213. Parayil, S.K.; Razzaq, A.; Park, S.-M.; Kim, H.R.; Grimes, C.A.; In, S.-I. Photocatalytic conversion of CO₂ to hydrocarbon fuel using carbon and nitrogen co-doped sodium titanate nanotubes. *Appl. Catal. A Gen.* **2015**, *498*, 205–213, doi:https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.03.044.
214. Wang, N.; Xu, X.; Liao, T.; Du, Y.; Bai, Z.; Dou, S. Boosting Sodium Storage of Double-Shell Sodium Titanate Microspheres Constructed from 2D Ultrathin Nanosheets via Sulfur Doping. *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1804157, doi:https://doi.org/10.1002/adma.201804157.
215. Chandel, S.; Zulkifli, Kim, J.; Rai, A.K. Effect of vanadium doping on the electrochemical performances of sodium titanate anode for sodium ion battery application. *Dalt. Trans.* **2022**, *51*, 11797–11805, doi:10.1039/D2DT01626E.
216. Melo, A.D.; da Silva, J.P.; Nobre, F.X.; Costa, S.; Sales, J.C.C.; Anglada-Rivera, J.; Guerrero, F.; da S. Paula, M.M.; de Souza, R.F.B.; Peña-García, R.; et al. Synthesis microwave-assisted: fast method to obtain lithium-doped sodium titanate. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2023**, *34*, 537, doi:10.1007/s10854-023-09948-w.
217. Ramesh, R.; Lee, S.; Kim, S.; Park, J.; Lee, S.; Kim, M.S.; Baek, M.; Yong, K.; Ye, Y.; Lee, J. Oxygen Evolution Reaction on Ni-based Two-dimensional (2D) Titanate Nanosheets: Investigation on Effect of Fe Co-doping and Fe Incorporation from Electrolyte on the Activity. *ChemistrySelect* **2018**, *3*, 5130–5137, doi:10.1002/slct.201800594.
218. Méndez-Galván, M.; Celaya, C.A.; Jaramillo-Quintero, O.A.; Muniz, J.; Díaz, G.; Lara-García, H.A. Tuning the band gap of M-doped titanate nanotubes (M= Fe, Co, Ni, and Cu): an experimental and theoretical study. *Nanoscale Adv.* **2021**, *3*, 1382–1391.
219. Singh, D.; Dixit, A.; Dobal, P.S. Ferroelectricity and ferromagnetism in Fe-doped barium titanate ceramics. *Ferroelectrics* **2021**, *573*, 63–75.
220. Cesano, F.; Bertarione, S.; Uddin, M.J.; Agostini, G.; Scarano, D.; Zecchina, A. Designing TiO₂ Based

- Nanostructures by Control of Surface Morphology of Pure and Silver Loaded Titanate Nanotubes. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 169–178, doi:10.1021/jp9087207.
221. Morgado, E.; Marinkovic, B.A.; Jardim, P.M.; De Abreu, M.A.S.; Rocha, M.D.G.C.; Bargiela, P. Studies on Fe-modified nanostructured trititanates. *Mater. Chem. Phys.* **2011**, *126*, 118–127, doi:10.1016/j.matchemphys.2010.11.054.
 222. Ginley, D.S.; Butler, M.A. The photoelectrolysis of water using iron titanate anodes. *J. Appl. Phys.* **1977**, *48*, 2019–2021, doi:10.1063/1.323911.
 223. Stenina, I.A.; Sobolev, A.N.; Yaroslavl'tsev, S.A.; Rusakov, V.S.; Kulova, T.L.; Skundin, A.M.; Yaroslavl'tsev, A.B. Influence of iron doping on structure and electrochemical properties of Li₄Ti₅O₁₂. *Electrochim. Acta* **2016**, *219*, 524–530, doi:https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.10.034.
 224. Kaur, A.; Singh, A.; Singh, L.; Mishra, S.K.; Babu, P.D.; Asokan, K.; Kumar, S.; Chen, C.L.; Yang, K.S.; Wei, D.H.; et al. Structural, magnetic and electronic properties of iron doped barium strontium titanate. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 112363–112369, doi:10.1039/c6ra21458d.
 225. Esteban, M.H.; Costa, A.M.; Carvalho, R.F.; Marinkovic, B.A.; Jr, E.M. Synthesis of pillared heterostructures based on exfoliated Lepidocrocite-like ferrititanate nanosheets and anatase nanoparticles for photocatalytic applications. **2015**, 2044.
 226. Huang, Y.; Mi, L.; Qin, J.; Bi, S.; Seo, H.J. Synthesis, optical, and magnetic properties of six-layered Aurivillius bismuth ferrititanate. *J. Am. Ceram. Soc.* **2019**, *102*, 3555–3566, doi:https://doi.org/10.1111/jace.16226.
 227. Tihtih, M.; Limame, K.; Ababou, Y.; Sayouri, S.; Ibrahim, J.-E.F.M. Sol-gel synthesis and structural characterization of Fe doped barium titanate nanoceramics. *Építőanyag (Online)* **2019**, 190–193.
 228. Ding, X.; Xu, X.G.; Chen, Q.; Peng, L.M. Preparation and characterization of Fe-incorporated titanate nanotubes. *Nanotechnology* **2006**, *17*, 5423.
 229. Mudalige, T.; Qu, H.; Van Haute, D.; Ansar, S.M.; Paredes, A.; Ingle, T. *Characterization of Nanomaterials: Tools and Challenges*; Elsevier Inc., 2018; ISBN 9780128141311.
 230. Mayeen, A.; Shaji, L.K.; Nair, A.K.; Kalarikkal, N. *Morphological characterization of nanomaterials*; Elsevier Ltd., 2018; ISBN 9780081019733.
 231. Kaliva, M.; Vamvakaki, M. *Nanomaterials characterization*; Elsevier Inc., 2020; ISBN 9780128168066.
 232. Alyamani, A.; Lemine, O.M. FE-SEM Characterization of Some Nanomaterial. In; Kazmiruk, V., Ed.; IntechOpen: Rijeka, 2012; p. Ch. 23.
 233. Suga, M.; Asahina, S.; Sakuda, Y.; Kazumori, H.; Nishiyama, H.; Nokuo, T.; Alfredsson, V.; Kjellman, T.; Stevens, S.M.; Cho, H.S.; et al. Recent progress in scanning electron microscopy for the characterization of fine structural details of nano materials. *Prog. Solid State Chem.* **2014**, *42*, 1–21, doi:https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2014.02.001.
 234. Xu, C.Y.; Zhang, Q.; Zhang, H.; Zhen, L.; Tang, J.; Qin, L.C. Synthesis and characterization of single-crystalline alkali titanate nanowires. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11584–11585, doi:10.1021/ja0519841.
 235. Shcherbina, N.A.; Kazakov, I. V.; Timoshkin, A.Y. Synthesis and Characterization of Barium Amidoborane. *Russ. J. Gen. Chem.* **2017**, *87*, 2875–2877, doi:10.1134/S1070363217120192.
 236. Yu, H.; Yu, J.; Cheng, B.; Lin, J. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of mesoporous titania nanorod/titanate nanotube composites. *J. Hazard. Mater.* **2007**, *147*, 581–587, doi:10.1016/j.jhazmat.2007.01.054.
 237. Lin, P.C.; Lin, S.; Wang, P.C.; Sridhar, R. Techniques for physicochemical characterization of nanomaterials. *Biotechnol. Adv.* **2014**, *32*, 711–726, doi:10.1016/j.biotechadv.2013.11.006.
 238. Smith, D.J. Characterization of Nanomaterials Using Transmission Electron Microscopy. In *Nanocharacterisation*; Kirkland, A.I., Haigh, S.J., Eds.; The Royal Society of Chemistry, 2015; p. 0 ISBN 978-1-84973-805-7.
 239. Akhtar, K.; Khan, S.A.; Khan, S.B.; Asiri, A.M. Scanning Electron Microscopy: Principle and Applications in Nanomaterials Characterization BT - Handbook of Materials Characterization. In; Sharma, S.K., Ed.; Springer International Publishing: Cham, 2018; pp. 113–145 ISBN 978-3-319-92955-2.
 240. Qiu, P.; Wang, L.; Mao, C.B. *TEM characterization of biological and inorganic nanocomposites*; 2014; ISBN 9783642389344.
 241. Sun, X.; Li, Y. Synthesis and characterization of ion-exchangeable titanate nanotubes. *Chem. - A Eur. J.* **2003**, *9*, 2229–2238, doi:10.1002/chem.200204394.
 242. Meng, X.D.; Wang, D.Z.; Liu, J.H.; Zhang, S.Y. Preparation and characterization of sodium titanate nanowires

- from brookite nanocrystallites. *Mater. Res. Bull.* **2004**, *39*, 2163–2170, doi:10.1016/j.materresbull.2004.08.011.
243. Štengl, V.; Bakardjieva, S.; Šubrt, J.; Večerníková, E.; Szatmary, L.; Klementová, M.; Balek, V. Sodium titanate nanorods: Preparation, microstructure characterization and photocatalytic activity. *Appl. Catal. B Environ.* **2006**, *63*, 20–30, doi:10.1016/j.apcatb.2005.09.006.
244. Qamar, M.; Yoon, C.R.; Oh, H.J.; Kim, D.H.; Jho, J.H.; Lee, K.S.; Lee, W.J.; Lee, H.G.; Kim, S.J. Effect of post treatments on the structure and thermal stability of titanate nanotubes. *Nanotechnology* **2006**, *17*, 5922, doi:10.1088/0957-4484/17/24/004.
245. Hosono, E.; Fujihara, S.; Onuki, M.; Kimura, T. Low-Temperature Synthesis of Nanocrystalline Zinc Titanate Materials with High Specific Surface Area. *J. Am. Ceram. Soc.* **2004**, *87*, 1785–1788, doi:https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2004.01785.x.
246. Subramaniam, M.N.; Goh, P.S.; Abdullah, N.; Lau, W.J.; Ng, B.C.; Ismail, A.F. Adsorption and photocatalytic degradation of methylene blue using high surface area titanate nanotubes (TNT) synthesized via hydrothermal method. *J. Nanoparticle Res.* **2017**, *19*, 220, doi:10.1007/s11051-017-3920-9.
247. Condon, J.B. *Surface area and porosity determinations by physisorption: Measurement, classical theories and quantum theory*; Elsevier, 2019; ISBN 0128187867.
248. Sinha, P.; Datar, A.; Jeong, C.; Deng, X.; Chung, Y.G.; Lin, L.C. Surface Area Determination of Porous Materials Using the Brunauer-Emmett-Teller (BET) Method: Limitations and Improvements. *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 20195–20209, doi:10.1021/acs.jpcc.9b02116.
249. Shaji, A.; Zachariah, A.K. *Surface Area Analysis of Nanomaterials*; Elsevier Inc., 2017; Vol. 3; ISBN 9780323461450.
250. Palchoudhury, S.; Baalousha, M.; Lead, J.R. *Methods for Measuring Concentration (Mass, Surface Area and Number) of Nanomaterials*; Elsevier, 2015; Vol. 8; ISBN 9780080999487.
251. Taylor, D.J.; Fleig, P.F.; Page, R.A. Characterization of nickel titanate synthesized by sol-gel processing. *Thin Solid Films* **2002**, *408*, 104–110, doi:10.1016/S0040-6090(02)00143-8.
252. Aydın, M.T.A.; Hoşgün, H.L. Hydrothermal synthesis and characterization of vanadium-doped titanium dioxide nanotubes. *J. Aust. Ceram. Soc.* **2020**, *56*, 645–651, doi:10.1007/s41779-019-00382-y.
253. Sun, X.; Chen, X.; Li, Y. Large-scale synthesis of sodium and potassium titanate nanobelts. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4996–4998, doi:10.1021/ic0257827.
254. Stanjek, H.H.W. 3-Basics of X-Ray Diffraction. **2004**, 107–119.
255. Le Bail, A. Whole powder pattern decomposition methods and applications: A retrospection. *Powder Diff.* **2005**, *20*, 316–326, doi:10.1154/1.2135315.
256. Byrappa, K.; Yoshimura, M. *Handbook of hydrothermal technology*; William Andrew, 2012; ISBN 1437778364.
257. Shi, Z.; Feng, S.H.; Chen, J.S. *Hydrothermal Reactions and Techniques: The Proceedings of the Seventh International Symposium on Hydrothermal Reactions, Changchun, China 14-18 December 2003*; Includes bibliographical references and indexes; World Scientific, 2003; ISBN 9789812386755.
258. Lobachev, A.N. *Crystallization Processes under Hydrothermal Conditions*; Studies in Soviet Science; Springer US, 2013; ISBN 9781468475234.
259. Fernandez-Prini, R.; Harvey, A.H.; Palmer, D.A. *Aqueous Systems at Elevated Temperatures and Pressures: Physical Chemistry in Water, Steam and Hydrothermal Solutions*; Elsevier Science, 2004; ISBN 9780080471990.
260. Knauth, P.; Schoonman, J. *Nanostructured Materials: Selected Synthesis Methods, Properties and Applications*; Electronic Materials: Science & Technology; Springer US, 2005; ISBN 9780306477225.
261. Kasuga, T.; Hiramatsu, M.; Hoson, A.; Sekino, T.; Niihara, K. Formation of titanium oxide nanotube. *Langmuir* **1998**, *14*, 3160–3163, doi:10.1021/la9713816.
262. Bavykin, D. V.; Cressey, B.A.; Walsh, F.C. Low-temperature synthesis of titanate nanotubes in aqueous KOH. *Aust. J. Chem.* **2007**, *60*, 95–98, doi:10.1071/CH06359.
263. Morgan, D.L.; Liu, H.W.; Frost, R.L.; Waclawik, E.R. Implications of precursor chemistry on the alkaline hydrothermal synthesis of Titania/ Titanate nanostructures. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 101–110, doi:10.1021/jp908508z.
264. Morgan, D.L.; Zhu, H.; Frost, R.L.; Waclawik, E.R.; January, R. V.; Re, V.; Recei, M.; May, V. Determination of a Morphological Phase Diagram of Titania / Titanate Nanostructures from Alkaline Hydrothermal Treatment of Degussa P25 The controlled manipulation of low-dimensional forms of metal oxides has

- generated much interest in the literature , es. **2008**, 3800–3802.
265. Bavykin, D. V.; Parmon, V.N.; Lapkin, A.A.; Walsh, F.C. The effect of hydrothermal conditions on the mesoporous structure of TiO₂ nanotubes. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 3370–3377, doi:10.1039/b406378c.
266. Wigger, H. *Environmental Release of and Exposure to Iron Oxide and Silver Nanoparticles: Prospective Estimations Based on Product Application Scenarios*; Springer Fachmedien Wiesbaden, 2017; ISBN 9783658167912.
267. Wingrave, J.A. *Oxide Surfaces*; Surfactant Science; CRC Press, 2019; ISBN 9780429524851.
268. Laboratory, K.A.P.; Information, U.S.D. of E.O. of S. and T. *Solubility Behavior and Phase Stability of Transition Metal Oxides in Alkaline Hydrothermal Environments*; United States. Department of Energy, 2000;
269. Gratzel, M. *Kinetics and Catalysis in Microheterogeneous Systems*; CRC Press, 2020; ISBN 9781000147810.
270. Utembe, W.; Potgieter, K.; Stefaniak, A.B.; Gulumian, M. Dissolution and biodurability: Important parameters needed for risk assessment of nanomaterials. *Part. Fibre Toxicol.* **2015**, *12*, 11, doi:10.1186/s12989-015-0088-2.
271. Mudunkotuwa, I.A.; Rupasinghe, T.; Wu, C.-M.; Grassian, V.H. Dissolution of ZnO Nanoparticles at Circumneutral pH: A Study of Size Effects in the Presence and Absence of Citric Acid. *Langmuir* **2012**, *28*, 396–403, doi:10.1021/la203542x.
272. Singh, V.N. *Chemical Methods for Processing Nanomaterials*; CRC Press, 2021; ISBN 9780429662928.
273. Tyagi, A.K.; Ningthoujam, R.S. *Handbook on Synthesis Strategies for Advanced Materials: Volume-II: Processing and Functionalization of Materials*; Indian Institute of Metals Series; Springer Nature Singapore, 2022; ISBN 9789811618031.
274. Hussain, C.M.; Di Sia, P. *Handbook of Smart Materials, Technologies, and Devices: Applications of Industry 4.0*; Handbook of Smart Materials, Technologies, and Devices; Springer International Publishing, 2022; ISBN 9783030842055.
275. Baskoutas, S. *Zinc Oxide Nanostructures: Synthesis and Characterization*; MDPI AG, 2018; ISBN 9783038973027.
276. Rani, V.V.D.; Manzoor, K.; Menon, D.; Selvamurugan, N.; Nair, S. V The design of novel nanostructures on titanium by solution chemistry for an improved osteoblast response. *Nanotechnology* **2009**, *20*, 195101.
277. Anitha, V.C.; Banerjee, A.N.; Joo, S.W.; Min, B.K. Morphology-dependent low macroscopic field emission properties of titania/titanate nanorods synthesized by alkali-controlled hydrothermal treatment of a metallic Ti surface. *Nanotechnology* **2015**, *26*, 355705.
278. Canu, G.; Buscaglia, V. Hydrothermal synthesis of strontium titanate: thermodynamic considerations, morphology control and crystallisation mechanisms. *CrystEngComm* **2017**, *19*, 3867–3891.
279. Blesa, M.A.; Morando, P.J.; Regazzoni, A.E. *Chemical Dissolution of Metal Oxides*; 2018; ISBN 9781315891415.
280. Simović, B.; Dapčević, A.; Zdravković, J.; Tasić, N.; Kovač, S.; Krstić, J.; Branković, G. From titania to titanates: Phase and morphological transition in less alkaline medium under mild conditions. *J. Alloys Compd.* **2019**, doi:10.1016/j.jallcom.2018.12.039.
281. Lee, D.; Lee, S.; Yop, K.; Park, S. Effect of hydrothermal temperature on photocatalytic properties of TiO₂ nanotubes. *Curr. Appl. Phys.* **2014**, *14*, 415–420, doi:10.1016/j.cap.2013.12.018.
282. Morgan, D.L.; Waclawik, E.R.; Frost, R. Synthesis and Characterisation of Titania Nanotubes: Effect of Phase and Crystallite Size on Nanotube Formation. *Adv. Mater. Res.* **2007**, *29–30*, 211–214, doi:10.4028/www.scientific.net/amr.29-30.211.
283. Sikhwivhilu, L.M.; Sinha Ray, S.; Coville, N.J. Influence of bases on hydrothermal synthesis of titanate nanostructures. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **2009**, *94*, 963–973, doi:10.1007/s00339-008-4877-4.
284. Liu, N.; Chen, X.; Zhang, J.; Schwank, J.W. A review on TiO₂ -based nanotubes synthesized via hydrothermal method : Formation mechanism , structure modification , and photocatalytic applications. *Catal. Today* **2014**, *225*, 34–51, doi:10.1016/j.cattod.2013.10.090.
285. Wu, D.; Liu, J.; Zhao, X.; Li, A.; Chen, Y.; Ming, N. Sequence of events for the formation of titanate nanotubes, nanofibers, nanowires, and nanobelts. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 547–553, doi:10.1021/cm0519075.
286. Newalkar, B.L.; Komarneni, S.; Katsuki, H. Microwave-hydrothermal synthesis and characterization of barium titanate powders. *Mater. Res. Bull.* **2001**, *36*, 2347–2355, doi:https://doi.org/10.1016/S0025-5408(01)00729-2.
287. Manfroí, D.C.; dos Anjos, A.; Cavalheiro, A.A.; Perazolli, L.A.; Varela, J.A.; Zaghete, M.A. Titanate

- nanotubes produced from microwave-assisted hydrothermal synthesis: Photocatalytic and structural properties. *Ceram. Int.* **2014**, *40*, 14483–14491, doi:https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.07.007.
288. Alamar, T.; Hamm, I.; Wark, M.; Mudring, A.-V. Low-temperature route to metal titanate perovskite nanoparticles for photocatalytic applications. *Appl. Catal. B Environ.* **2015**, *178*, 20–28, doi:https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.11.010.
 289. Simpraditpan, A.; Wirunmongkol, T.; Pavasupree, S.; Pecharapa, W. Simple hydrothermal preparation of nanofibers from a natural ilmenite mineral. *Ceram. Int.* **2013**, *39*, 2497–2502, doi:10.1016/j.ceramint.2012.09.008.
 290. Simpraditpan, A.; Wirunmongkol, T.; Pavasupree, S.; Pecharapa, W. Preparation and Characterization of Titanate Nanofibers from Low-Cost Natural Ilmenite Sand. *Eco-Energy Mater. Sci. Eng. Symp.* **2012**, 1–5.
 291. Tao, T.; Glushenkov, A.M.; Liu, H.; Liu, Z.; Dai, X.J.; Chen, H.; Ringer, S.P.; Chen, Y. Ilmenite FeTiO₃ nanoflowers and their pseudocapacitance. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 17297–17302, doi:10.1021/jp203345s.
 292. Mancic, L.T.; Marinkovic, B.A.; Jardim, P.M.; Milosevic, O.B.; Rizzo, F. Precursor Particle Size as the Key Parameter for Isothermal Tuning of Morphology from Nanofibers to Nanotubes in the Na₂-xHxTi_nO_{2n+1} System through Hydrothermal Alkali Treatment of Rutile Mineral Sand. *Cryst. Growth Des.* **2009**, *9*, 2152–2158, doi:10.1021/cg800759n.
 293. Suzuki, Y.; Pavasupree, S.; Yoshikawa, S.; Kawahata, R. Direct Hydrothermal Processing of Long Titanate Nanofibers from Natural Rutile. *Key Eng. Mater.* **2006**, *317–318*, 243–246, doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.317-318.243.
 294. Subagja, R.; Andriyah, L.; Lalasari, L.H. Decomposition of Ilmenite From Bangka Island – Indonesia With KOH Solutions. *Asian Trans. Basic Appl. Sci. (ATBAS ISSN 2221-4291)* **2013**, *03*, 59–64.
 295. Lagos, K.J.; Marinkovic, B.A.; Dosen, A.; Guamán, M. V.; Guerrero, V.H.; Pardo, E.; Pontón, P.I. Data on phase and chemical compositions of black sands from “El Ostional” beach situated in Mompiche, Ecuador. *Data Br.* **2020**, *32*, 106214, doi:10.1016/j.dib.2020.106214.
 296. Gates-Rector, S.; Blanton, T. The Powder Diffraction File: a quality materials characterization database. *Powder Diffr.* **2019**, *34*, 352–360, doi:DOI: 10.1017/S0885715619000812.
 297. Jones, G.; O’Brien, V. Aspects of resource estimation for mineral sands deposits. *Trans. Institutions Min. Metall. Sect. B Appl. Earth Sci.* **2014**, *123*, 86–94, doi:10.1179/1743275814Y.0000000048.
 298. Nayak, B.; Mohanty, S.; Bhattacharyya, P. Heavy minerals and the characters of ilmenite in the beach placer sands of Chavakkad-Ponnani, Kerala Coast, India. *J. Geol. Soc. India* **2012**, *79*, 259–266, doi:10.1007/s12594-012-0046-7.
 299. R., M.M.; J., V.S. Particle Shape Estimates of Uniform Sands: Visual and Automated Methods Comparison. *J. Mater. Civ. Eng.* **2012**, *24*, 194–206, doi:10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0000351.
 300. Kattaa, B. Heavy mineral survey of the Syrian beach sands, south of tartous: Their nature, distribution and potential. *Explor. Min. Geol.* **2002**, *11*, 31–41, doi:10.2113/11.1-4.31.
 301. Dill, H.G. Grain morphology of heavy minerals from marine and continental placer deposits, with special reference to Fe-Ti oxides. *Sediment. Geol.* **2007**, *198*, 1–27, doi:10.1016/j.sedgeo.2006.11.002.
 302. López-Vásquez, A.; Colina, J.A.; Machuca-Martínez, F. Experimental dataset on preparation and characterization of black sand mineral-based as photocatalyst. *Data Br.* **2020**, *30*, 0–8, doi:10.1016/j.dib.2020.105373.
 303. Gonçalves, C.C.; Braga, P.F.A. Heavy mineral sands in brazil: Deposits, characteristics, and extraction potential of selected areas. *Minerals* **2019**, *9*, doi:10.3390/min9030176.
 304. Khwaja, H.A.; Aburizaiza, O.S.; Hershey, D.L.; Siddique, A.; Guerrieri, P.E.D.A.; Zeb, J.; Abbass, M.; Blake, D.R.; Hussain, M.M.; Aburiziza, A.J.; et al. Study of black sand particles from sand dunes in Badr, Saudi Arabia using electron microscopy. *Atmosphere (Basel)*. **2015**, *6*, 1175–1194, doi:10.3390/atmos6081175.
 305. Ramakokovhu, M.M.; Olubambi, P.A.; Mbaya, R.K.K.; Mojisola, T.; Teffo, M.L. Mineralogical and Leaching Characteristics of Altered Ilmenite Beach Placer Sands. *Minerals* **2020**, *10*, 1022, doi:10.3390/min10111022.
 306. Ebadi, H.; Pourghahramani, P. Effects of mechanical activation modes on microstructural changes and reactivity of ilmenite concentrate. *Hydrometallurgy* **2019**, *188*, 38–46, doi:https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.06.001.
 307. Thambiliyagodage, C.; Wijesekera, R. Ball milling – A green and sustainable technique for the preparation of titanium based materials from ilmenite. *Curr. Res. Green Sustain. Chem.* **2022**, *5*, 100236, doi:10.1016/j.crgsc.2021.100236.
 308. Chen, Y.; Williams, J.S.; Campbell, S.J.; Wang, G.M. Increased dissolution of ilmenite induced by high-

- energy ball milling. *Mater. Sci. Eng. A* **1999**, 271, 485–490, doi:10.1016/s0921-5093(99)00441-4.
309. Cornils, B. Iron Oxides. In *Catalysis from A to Z*; 2020.
 310. Naresh, N.; Bhowmik, R.N. Structural, magnetic and electrical study of nano-structured α -Fe_{1.4}Ti_{0.6}O₃. *J. Phys. Chem. Solids* **2012**, 73, 330–337, doi:10.1016/j.jpcs.2011.10.014.
 311. De Mello Donegá, C. *Nanoparticles: Workhorses of nanoscience*; 2014; Vol. 9783662448; ISBN 9783662448236.
 312. Aliofkhazraei, M.; Ali, N. *Two-Dimensional Nanostructures*; Taylor & Francis, 2012; ISBN 9781439866658.
 313. Schodek, D.L.; Ferreira, P.; Ashby, M.F. *Nanomaterials, Nanotechnologies and Design: An Introduction for Engineers and Architects*; Elsevier Science, 2009; ISBN 9780080941530.
 314. Thomas, S.; Balakrishnan, P. *Nanoscale Processing*; Micro and Nano Technologies; Elsevier Science, 2020; ISBN 9780128205709.
 315. Mansfield, E.; Kaiser, D.L.; Fujita, D.; de Voorde, M. *Metrology and Standardization for Nanotechnology: Protocols and Industrial Innovations*; Applications of Nanotechnology; Wiley, 2017; ISBN 9783527340392.
 316. Yuan, Z.Y.; Su, B.L. Titanium oxide nanotubes, nanofibers and nanowires. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2004**, 241, 173–183, doi:10.1016/j.colsurfa.2004.04.030.
 317. Luo, W.; Taleb, A. Large-scale synthesis route of TiO₂ nanomaterials with controlled morphologies using hydrothermal method and TiO₂ aggregates as precursor. *Nanomaterials* **2021**, 11, 1–18, doi:10.3390/nano11020365.
 318. *Progress in Nanotechnology: Processing*; Progress in ceramic technology series; Wiley, 2010; ISBN 9780470588239.
 319. Hannink, R.H.J.; Hill, A.J. *Nanostructure Control of Materials*; Nanostructure Control of Materials; Elsevier Science, 2006; ISBN 9781845691189.
 320. Han, Y. *Advances in Energy and Environmental Materials: Proceedings of Chinese Materials Conference 2017*; Springer Proceedings in Energy; Springer Nature Singapore, 2018; ISBN 9789811301582.
 321. Wang, J.; Liu, W.; Zhong, D.; Ma, Y.; Ma, Q.; Wang, Z.; Pan, J. Fabrication of bismuth titanate nanosheets with tunable crystal facets for photocatalytic degradation of antibiotic. *J. Mater. Sci.* **2019**, 54, 13740–13752, doi:10.1007/s10853-019-03882-1.
 322. Nguyen-Phan, T.D.; Oh, E.S.; Chhowalla, M.; Asefa, T.; Shin, E.W. Hierarchical macrochanneled layered titanates with “house-of-cards”-type titanate nanosheets and their superior photocatalytic activity. *J. Mater. Chem. A* **2013**, 1, 7690–7701, doi:10.1039/c3ta11383c.
 323. Dubois, I.E.; Holgersson, S.; Allard, S.; Malmström, M.E. Dependency of BET surface area on particle size for some granitic minerals. *Proc. Radiochem.* **2011**, 1, 75–82, doi:10.1524/repr.2011.0013.
 324. Brame, J.A.; Griggs, C.S.; of Engineers, U.S.A.C.; Research, E.; (U.S.), D.C.; (U.S.), E.L.; Quality, E.; (U.S.), T.R.P. *Surface Area Analysis Using the Brunauer-Emmett-Teller (BET) Method: Scientific Operation Procedure Series: SOP-C*; ERDC/EL SR; U.S. Army Engineer Research and Development Center, Environmental Laboratory, 2016;
 325. zur Prüfung Gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe, D.F.S.; (DFG), D.F. *Nanomaterials: Report*; Report (Deutsche Forschungsgemeinschaft. Kommission zur Prüfung Gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe); Wiley-VCH, 2013; ISBN 9783527335718.
 326. Morgado, E.; De Abreu, M.A.S.; Pravia, O.R.C.; Marinkovic, B.A.; Jardim, P.M.; Rizzo, F.C.; Araújo, A.S. A study on the structure and thermal stability of titanate nanotubes as a function of sodium content. *Solid State Sci.* **2006**, 8, 888–900, doi:10.1016/j.solidstatesciences.2006.02.039.
 327. Walter, D. Primary Particles - Agglomerates - Aggregates. In *Nanomaterials*; 2013; pp. 9–24 ISBN 9783527335718.
 328. Yang, H.G.; Zeng, H.C. Synthetic Architectures of TiO₂/H₂Ti₅O₁₁·H₂O, ZnO/H₂Ti₅O₁₁·H₂O, ZnO/TiO₂/H₂Ti₅O₁₁·H₂O, and ZnO/TiO₂ Nanocomposites. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 270–278, doi:10.1021/ja045253x.
 329. Elsanousi, A.; Elssfah, E.M.; Zhang, J.; Lin, J.; Song, H.S.; Tang, C. Hydrothermal treatment duration effect on the transformation of titanate nanotubes into nanoribbons. *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 14353–14357, doi:10.1021/jp074566m.
 330. Kiatkittipong, K.; Ye, C.; Scott, J.; Amal, R. Understanding hydrothermal titanate nanoribbon formation. *Cryst. Growth Des.* **2010**, 10, 3618–3625, doi:10.1021/cg1004984.
 331. Mamaghani, A.H.; Haghighat, F.; Lee, C.S. Hydrothermal/solvothermal synthesis and treatment of TiO₂ for

- photocatalytic degradation of air pollutants: Preparation, characterization, properties, and performance. *Chemosphere* **2019**, 804–825, doi:10.1016/j.chemosphere.2018.12.029.
332. Ameer, N.; Bachir, R. Study of 1D Titanate-Based Materials –New Modification of the Synthesis Procedure and Surface Properties-Recent Applications. *ChemistrySelect* **2020**, 5, 1164–1185, doi:https://doi.org/10.1002/slct.201904539.
 333. An, Y.; Yin, D.; Song, L.; Chen, Y.; Gao, K. Hydrothermal synthesis and characterisation of titanate nanomaterial thin films in mixed aqueous NaOH/KOH. *Micro Nano Lett.* **2020**, 15, 313–316, doi:10.1049/mnl.2019.0471.
 334. Yang, W.; Chen, H.; Lu, J. Assembly of stacked In₂O₃ nanosheets for detecting trace NO₂ with ultrahigh selectivity and promoted recovery. *Appl. Surf. Sci.* **2021**, 539, 148217, doi:10.1016/j.apsusc.2020.148217.
 335. Meng, X.; Wang, Q.; Duan, L.; Chung, J.S. Catalytic combustion of diesel soot over perovskite-type catalyst: Potassium titanates. *Kinet. Catal.* **2012**, 53, 560–564, doi:10.1134/S0023158412050102.
 336. Ide, Y.; Shirae, W.; Takei, T.; Mani, D.; Henzie, J. Merging Cation Exchange and Photocatalytic Charge Separation Efficiency in an Anatase/K₂Ti₄O₉ Nanobelt Heterostructure for Metal Ions Fixation. *Inorg. Chem.* **2018**, 57, 6045–6050, doi:10.1021/acs.inorgchem.8b00538.
 337. Zhou, X.; Fan, J.; Wei, X.; Shen, Y.; Meng, Y. Study on the Growth Mechanism of K₂Ti₄O₉ Crystal. *High Temp. Mater. Process.* **2018**, 37, 405–410, doi:10.1515/htmp-2016-0168.
 338. Zhang, S.; Wu, J.; Ji, X.L.; Yi, F.; Hu, P.F. Preparation of K₂Ti₄O₉ nanowhiskers via stearic acid method. *Mater. Res. Innov.* **2015**, 19, 340–344, doi:10.1179/1432891715Z.0000000002190.
 339. Saothayanun, T.K.; Sirinakorn, T.T.; Ogawa, M. Ion Exchange of Layered Alkali Titanates (Na₂Ti₃O₇, K₂Ti₄O₉, and Cs₂Ti₅O₁₁) with Alkali Halides by the Solid-State Reactions at Room Temperature. *Inorg. Chem.* **2020**, 59, 4024–4029, doi:10.1021/acs.inorgchem.9b03695.
 340. Ji, X.; Wu, S.; Zhang, S.; Zhao, X. Preparation of layered potassium titanate whiskers with large length-diameter ratio by KDC method. *J. Wuhan Univ. Technol. Mater. Sci. Ed.* **2014**, 29, 669–673, doi:10.1007/s11595-014-0977-5.
 341. Lee, S.S.; Byeon, S.H. Structural and morphological behavior of TiO₂ rutile obtained by hydrolysis reaction of Na₂Ti₃O₇. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2004**, 25, 1051–1054, doi:10.5012/bkcs.2004.25.7.1051.
 342. Zainullina, V.M.; Zhukov, V.P.; Denisova, T.A.; Maksimova, L.G. Electronic structure and chemical bonding in monoclinic and cubic Li_{2-2x}H_xTiO₃ (0 ≤ x ≤ 2). *J. Struct. Chem.* **2003**, 44, 180–186, doi:10.1023/A:1025530203737.
 343. Xu, L.; Fang, H.; Li, S.; Zhu, J.; Pan, C.; Pan, Y.; Feng, Q. Tailored Hydrothermal Synthesis of Specific Facet-Dominated TiO₂Nanocrystals from Lepidocrocite-Type Layered Titanate Nanosheets: Systematical Investigation and Enhanced Photocatalytic Performance. *Langmuir* **2020**, 36, 4477–4495, doi:10.1021/acs.langmuir.9b03920.
 344. Liu, X.; Hong, A.R.; Tian, A.C. Tolerance factor and the stability discussion of ABO₃-type ilmenite. **2009**, 3, 323–327, doi:10.1007/s10854-008-9728-8.
 345. Ishikawa, K.; Yoshioka, T.; Sato, T.; Okuwaki, A. Solubility of hematite in LiOH, NaOH and KOH solutions. *Hydrometallurgy* **1997**, 45, 129–135, doi:10.1016/s0304-386x(96)00068-0.
 346. Ameer, N.; Bachir, R. Study of 1D Titanate-Based Materials –New Modification of the Synthesis Procedure and Surface Properties-Recent Applications. *ChemistrySelect* **2020**, 5, 1164–1185, doi:https://doi.org/10.1002/slct.201904539.
 347. Bavykin, D. V.; Cressey, B.A.; Light, M.E.; Walsh, F.C. An aqueous, alkaline route to titanate nanotubes under atmospheric pressure conditions. *Nanotechnology* **2008**, 19, doi:10.1088/0957-4484/19/27/275604.
 348. Stumm, W. *Aquatic surface chemistry: Chemical processes at the particle-water interface*; John Wiley & Sons, 1987; Vol. 87; ISBN 0471829951.
 349. Trainor, T.P.; Chaka, A.M.; Eng, P.J.; Newville, M.; Waychunas, G.A.; Catalano, J.G.; Brown, G.E. Structure and reactivity of the hydrated hematite (0001) surface. *Surf. Sci.* **2004**, 573, 204–224, doi:10.1016/j.susc.2004.09.040.
 350. Lützenkirchen, J.; Preočanin, T.; Stipičić, F.; Heberling, F.; Rosenqvist, J.; Kallay, N. Surface potential at the hematite (001) crystal plane in aqueous environments and the effects of prolonged aging in water. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2013**, 120, 479–486, doi:10.1016/j.gca.2013.06.042.
 351. Xiao, W.; Shao, Y.; Yu, J.; Zhang, B.; Shu, H.; Zhang, Y. Activation of ilmenite flotation by Al³⁺ in the benzohydroxamic acid (BHA) system. *Sep. Purif. Technol.* **2022**, 299, 121770, doi:https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.121770.

352. Noer, Z.; Sembiring, T.; Sebayang, K.; MN, N.; Septawendar, R.; Sunendar, B. The effect of the calcination atmosphere in the formation of mineral sodium titanate. *AIP Conf. Proc.* **2020**, *2221*, 110027, doi:10.1063/5.0003184.
353. Garay-Rodríguez, L.F.; Murcia-López, S.; Andreu, T.; Moctezuma, E.; Torres-Martínez, L.M.; Morante, J.R. Photocatalytic Hydrogen Evolution Using Bi-Metallic (Ni/Pt) Na₂Ti₃O₇ Whiskers: Effect of the Deposition Order. *Catalysts* **2019**, *9*, doi:10.3390/catal9030285.
354. Kondo, Y.; Goto, T.; Sekino, T. Sorption capacity of seaweed-like sodium titanate mats for Co₂-removal. *RSC Adv.* **2020**, *10*, 41032–41040, doi:10.1039/d0ra06662a.
355. Kim, T.W.; Ha, H.W.; Paek, M.J.; Hyun, S.H.; Baek, I.H.; Choy, J.H.; Hwang, S.J. Mesoporous iron oxide-layered titanate nanohybrids: Soft-chemical synthesis, characterization, and photocatalyst application. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 14853–14862, doi:10.1021/jp805488h.
356. Chen, X.; Cen, C.; Tang, Z.; Zeng, W.; Chen, D.; Fang, P.; Chen, Z. The key role of pH value in the synthesis of titanate nanotubes-loaded manganese oxides as a superior catalyst for the selective catalytic reduction of NO with NH₃. *J. Nanomater.* **2013**, *2013*, doi:10.1155/2013/871528.
357. Munoz, M.; Domínguez, P.; de Pedro, Z.M.; Casas, J.A.; Rodríguez, J.J. Naturally-occurring iron minerals as inexpensive catalysts for CWPO. *Appl. Catal. B Environ.* **2017**, *203*, 166–173, doi:10.1016/j.apcatb.2016.10.015.
358. Longo, A.; Wang, X.L.; Ruotolo, A.; Peluso, A.; Carotenuto, G.; Lortz, R. Effect of the polymeric matrix on the structural and magnetic properties of hematite/polymer composites. *J. Nanoparticle Res.* **2012**, *14*, 1314, doi:10.1007/s11051-012-1314-6.
359. Abdou, M.I.; Ayad, M.I.; Diab, A.S.M.; Hassan, I.A.; Fadl, A.M. Studying the corrosion mitigation behavior and chemical durability of FeTiO₃/melamine formaldehyde epoxy composite coating for steel internal lining applications. *Prog. Org. Coatings* **2019**, *133*, 325–339, doi:https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.04.072.
360. Al-Sabagh, A.M.; Abdou, M.I.; Migahed, M.A.; Fadl, A.M.; Farag, A.A.; Mohammedy, M.M.; Abd-Elwanees, S.; Deiab, A. Influence of ilmenite ore particles as pigment on the anticorrosion and mechanical performance properties of polyamine cured epoxy for internal coating of gas transmission pipelines. *Egypt. J. Pet.* **2018**, *27*, 427–436, doi:10.1016/j.ejpe.2017.07.005.
361. Tjong, S.C. Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites. *Mater. Sci. Eng. R Reports* **2006**, *53*, 73–197, doi:https://doi.org/10.1016/j.mser.2006.06.001.
362. Tamayo-Aguilar, A.; Guaman, M. V.; Guerrero, V.H.; Lagos, K.J.; Costa, C.A.; Nascimento, C.R.; Marinkovic, B.A.; Ponton, P.I. Mechanical properties of amine-cured epoxy composites reinforced with pristine protonated titanate nanotubes. *J. Mater. Res. Technol.* **2020**, *9*, 15771–15778, doi:10.1016/j.jmrt.2020.11.019.
363. Harito, C.; Bavykin, D. V.; Light, M.E.; Walsh, F.C. Titanate nanotubes and nanosheets as a mechanical reinforcement of water-soluble polyamic acid: Experimental and theoretical studies. *Compos. Part B Eng.* **2017**, *124*, 54–63, doi:10.1016/j.compositesb.2017.05.051.
364. El-Sayed Abdo, A.; El-Sarraf, M.A.; Gaber, F.A. Utilization of ilmenite/epoxy composite for neutrons and gamma rays attenuation. *Ann. Nucl. Energy* **2003**, *30*, 175–187, doi:https://doi.org/10.1016/S0306-4549(02)00052-X.
365. Kara, H.; Karabul, Y.; Kılıç, M.; İçelli, O.; Güven Özdemir, Z. Volcanic Rock Reinforced Epoxy Composites for Gamma Ray Shielding. *Eur. J. Sci. Technol.* **2019**, 552–560, doi:10.31590/ejosat.521516.
366. Eren Belgin, E.; Aycik, G.A.; Kalemtaş, A.; Pelit, A.; Dilek, D.A.; Kavak, M.T. Preparation and characterization of a novel ionizing electromagnetic radiation shielding material: Hematite filled polyester based composites. *Radiat. Phys. Chem.* **2015**, *115*, 43–48, doi:10.1016/j.radphyschem.2015.06.008.



8. Anexos

8. Anexos

Anexo I Isotermas de adsorción y diagramas BET de las AF

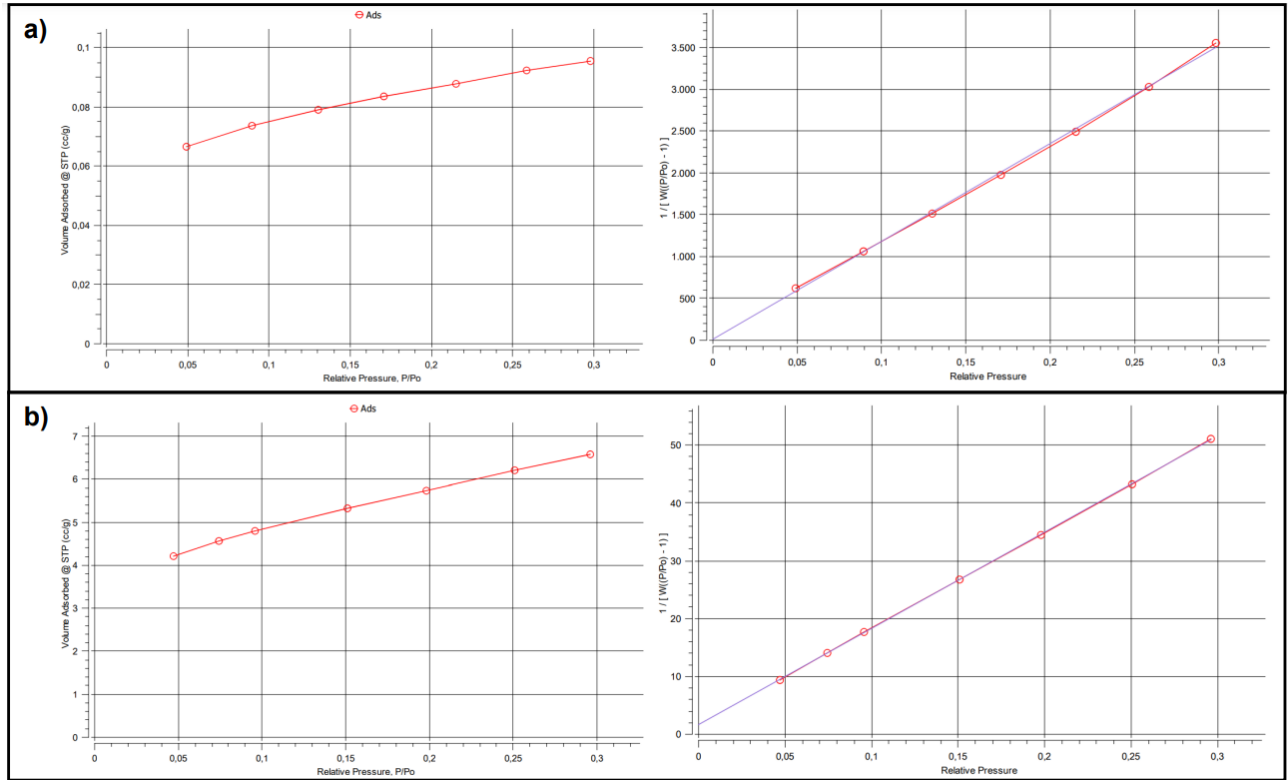


Figura 8.1 Isotermas de adsorción y diagramas BET: a) AF en su estado natural ($R=0,999452$); y b) AF molidas ($R=0,999959$). Fuente propia.

Anexo II Refinamiento de Le Bail de los patrones de DRX de las muestras de AF recolectadas en la playa “El Ostional”

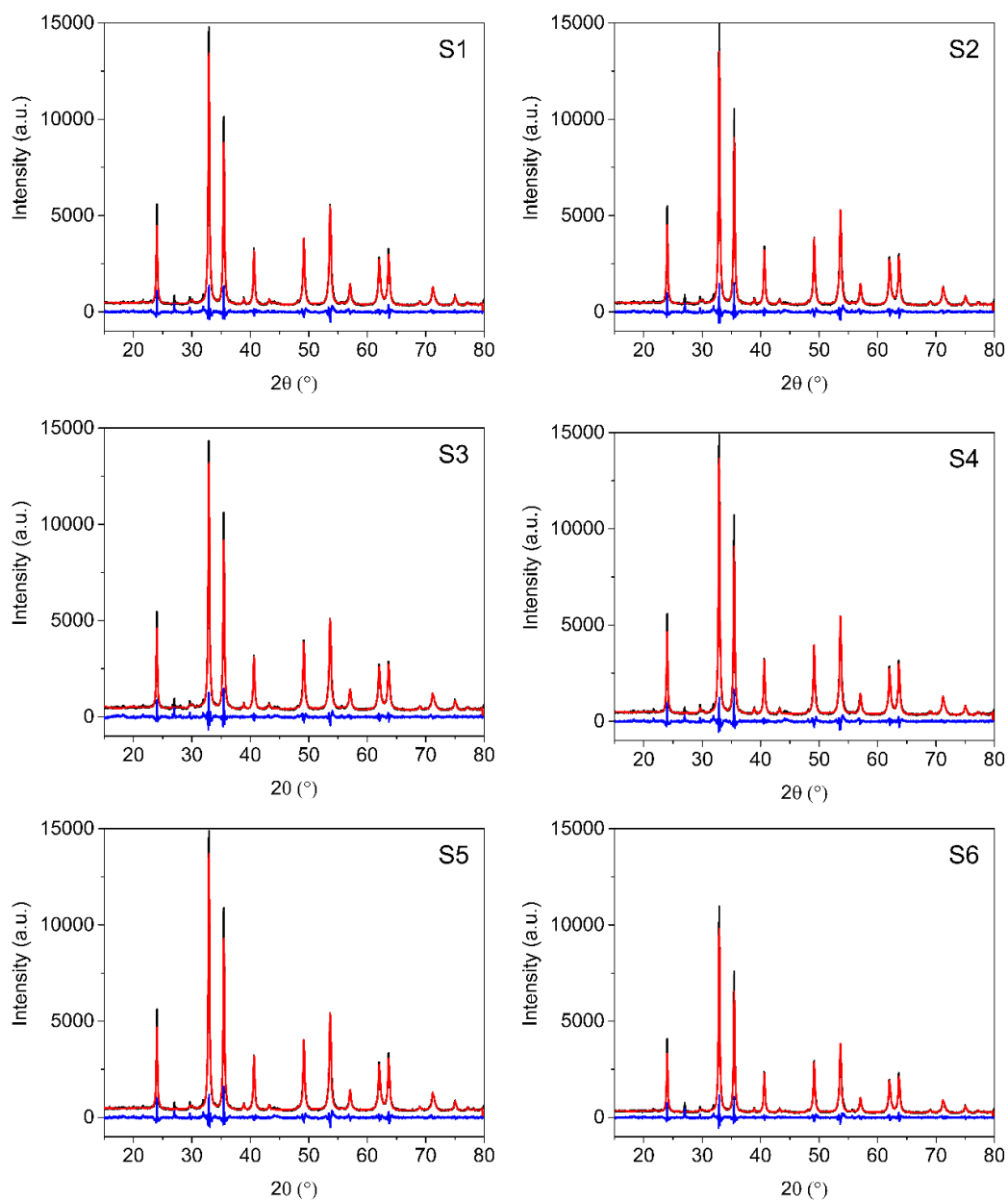


Figura 8.2 Refinamiento de Le Bail de los patrones de DRX de las muestras de AF recolectadas, S1 a S6, en la playa “El Ostional”, utilizando como modelo de partida los parámetros de celda unitaria $Fe_{1.4}Ti_{0.6}O_3$ (PDF 01-070-8143). Patrón experimental (negro), patrón calculado (rojo) y diagrama de diferencia (azul). Reproducido con permiso de [295].

Anexo III Análisis cuantitativo de las AF por DRX sin considerar las fases secundarias de ortoclasa feldespato y circón

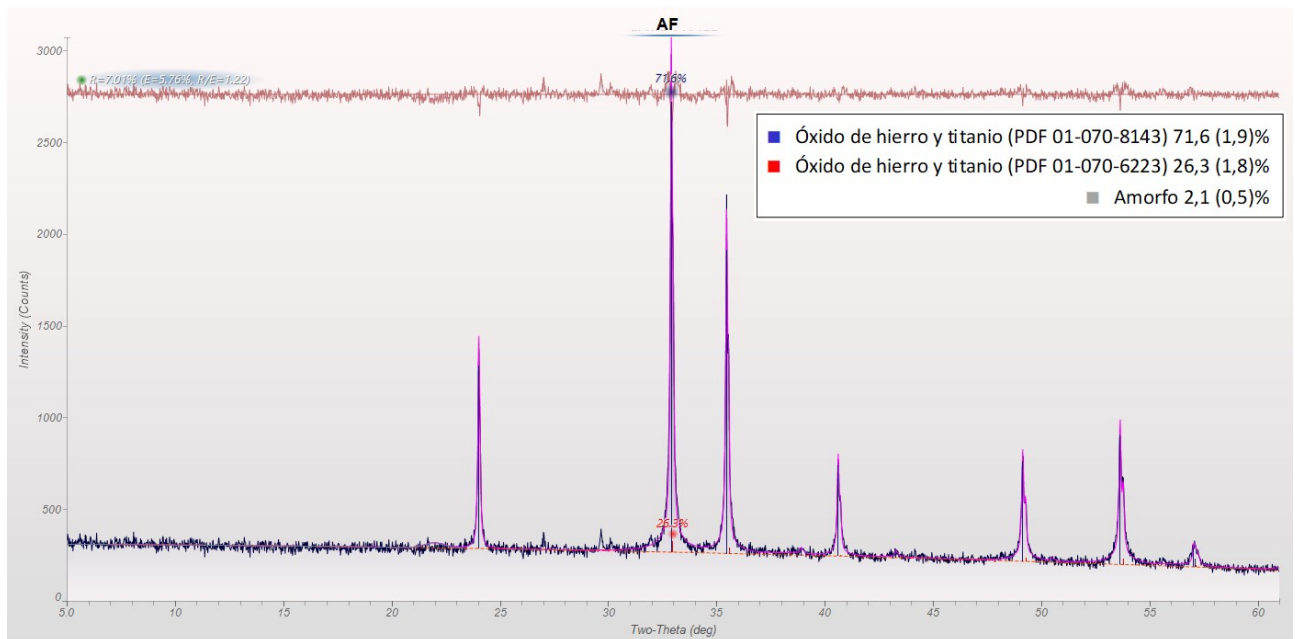


Figura 8.3 Composición de fases de las AF a partir del patrón DRX. PDF 01-070-8143: $\text{Fe}_{1,4}\text{Ti}_{0,6}\text{O}_3$; PDF 01-070-6223: $\text{Fe}_{1,2}\text{Ti}_{0,8}\text{O}_3$. Fuente propia.

Anexo IV Isotermas de adsorción y diagramas BET de los productos obtenidos con NaOH

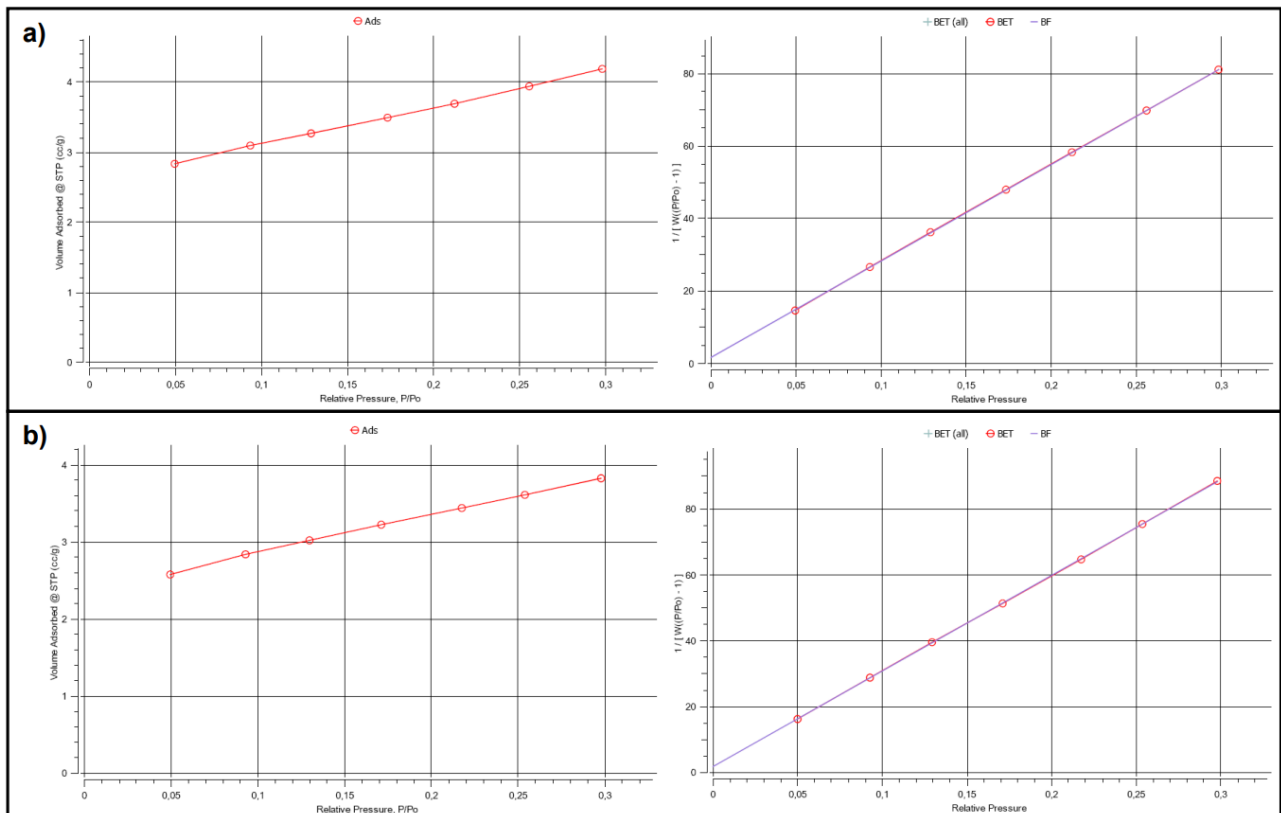


Figura 8.4 Isotermas de adsorción y diagramas BET: a) NaOH24h ($R=0,999984$); y b) NaOH48h ($R=0,999964$). Fuente propia.

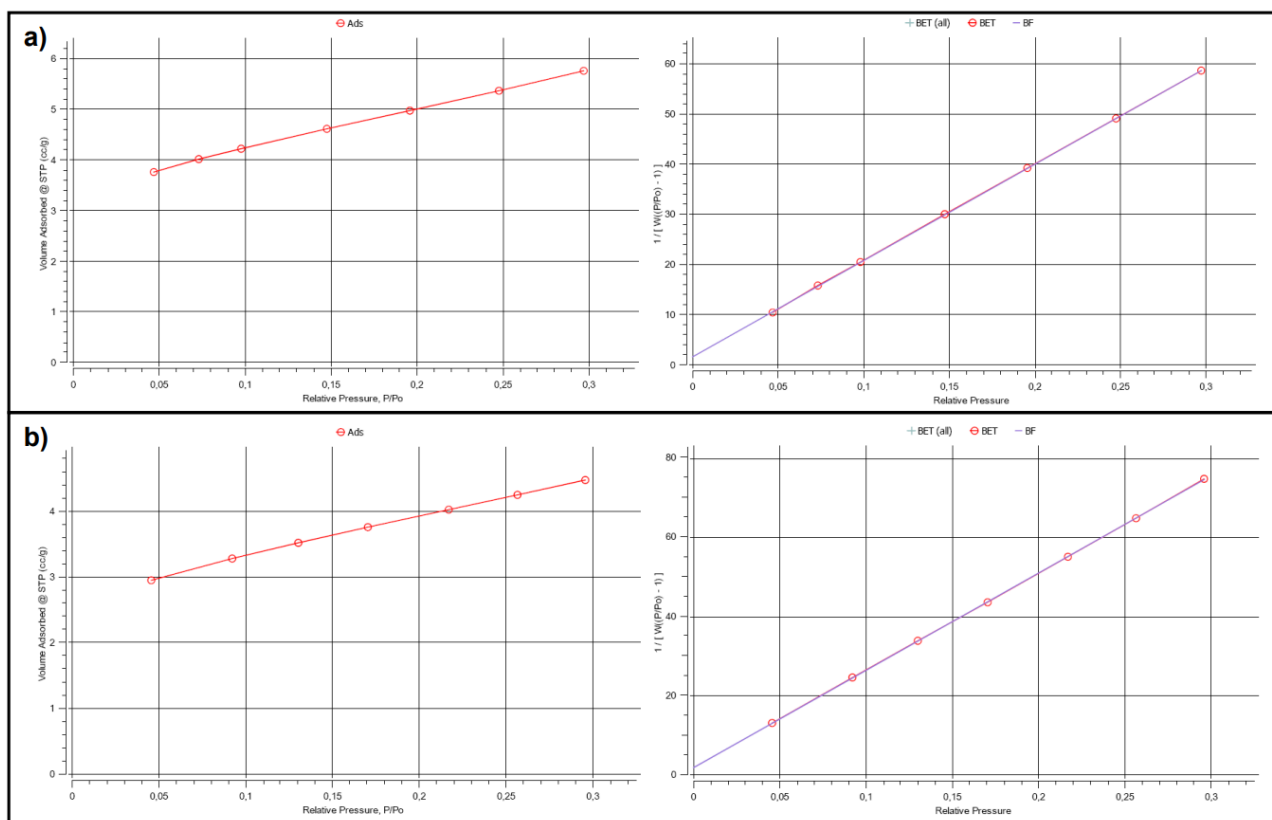


Figura 8.5 Isotermas de adsorción y diagramas BET: a) NaOH72h ($R=0,999984$); y b) NaOH96h ($R=0,999969$). Fuente propia.

Anexo V Imágenes MEB y espectros EDS de las nanoestructuras identificadas en los productos obtenidos luego de THA-NaOH

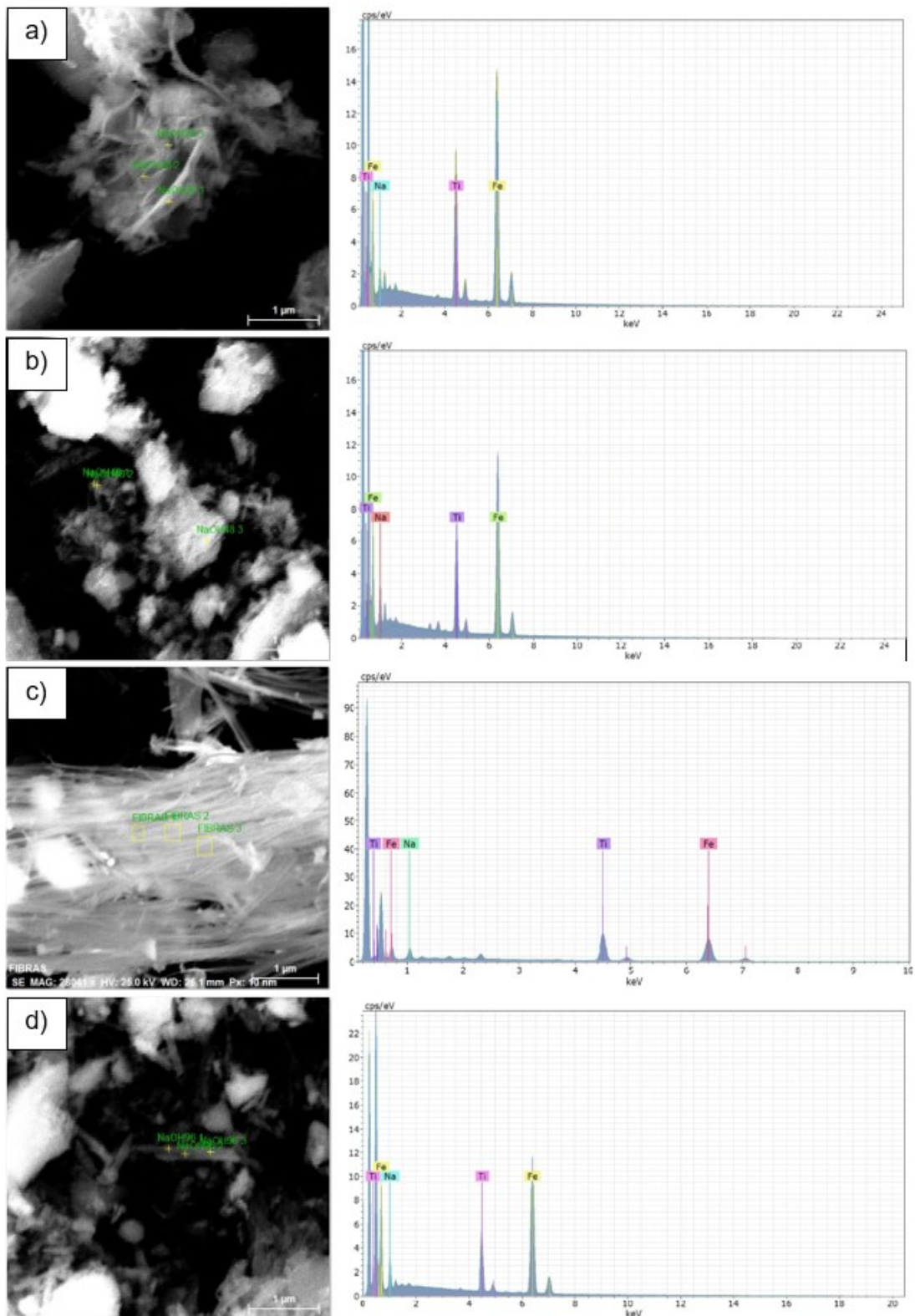


Figura 8.6 Imágenes MEB y espectros EDS de las nanoestructuras identificadas en los productos obtenidos luego de THA-NaOH: a) NaOH24h, b) NaOH48h, c) NaOH72h y d) NaOH96h. Fuente propia.

Anexo VI Isotermas de adsorción y diagramas BET de los productos obtenidos con KOH

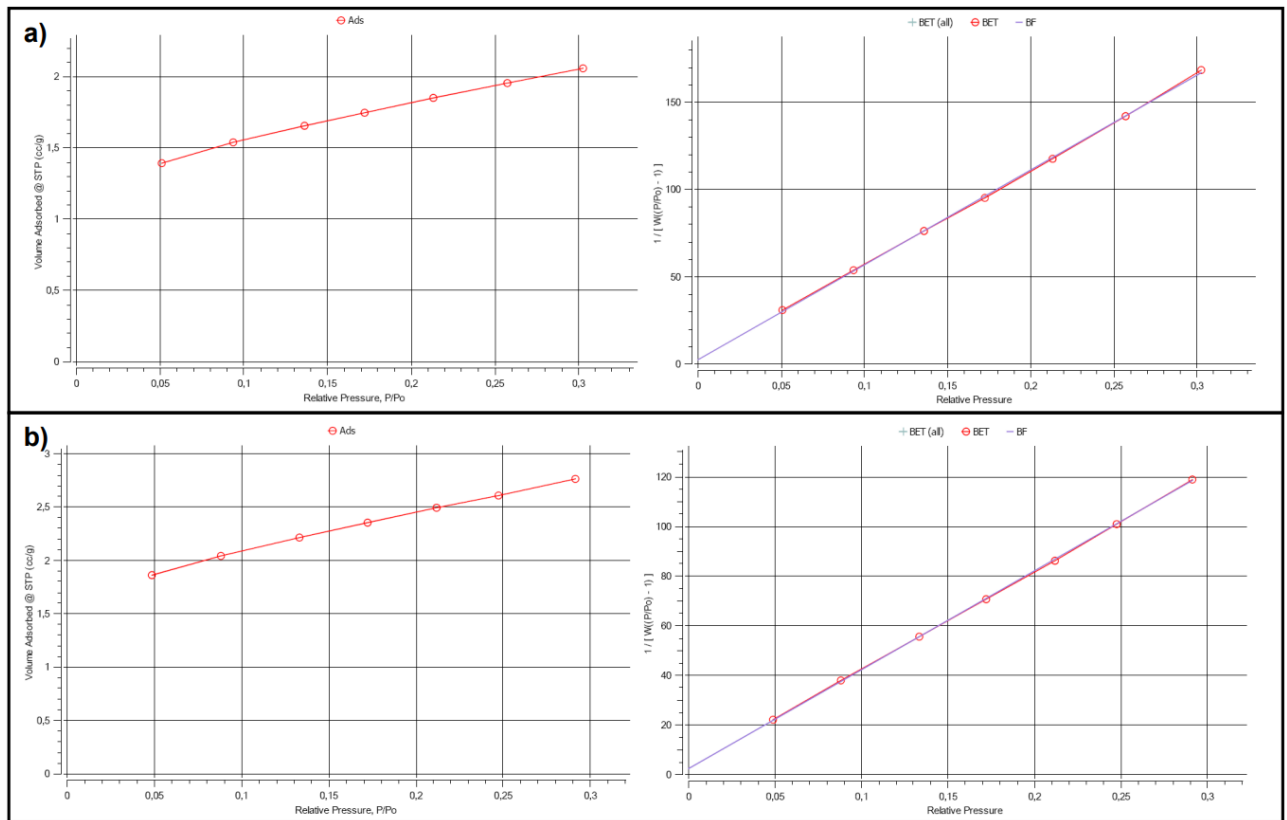


Figura 8.7 Isotermas de adsorción y diagramas BET: a) KOH24h ($R=0,999819$); y b) KOH48h ($R=0,999944$). Fuente propia.

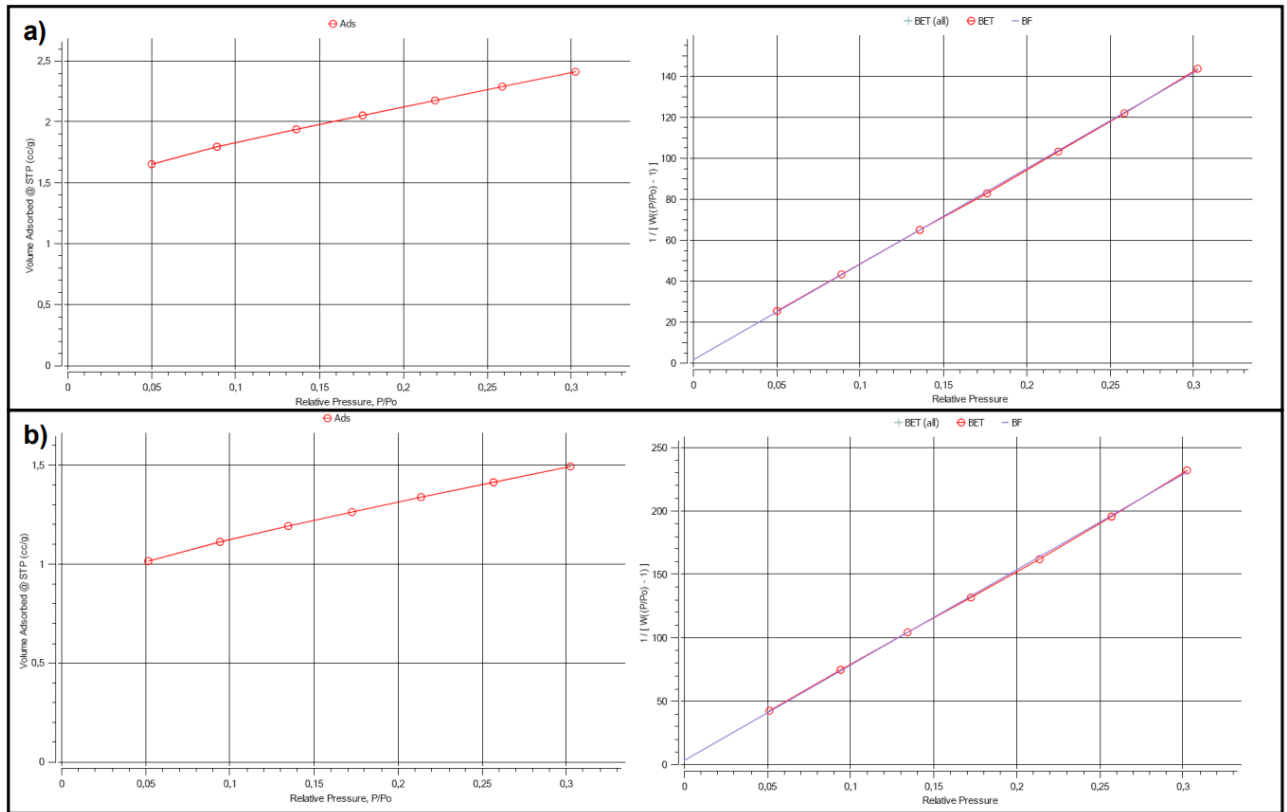


Figura 8.8 Isotermas de adsorción y diagramas BET: a) KOH72h ($R=0,999887$); y b) KOH96h ($R=0,999871$). Fuente propia.

Anexo VII Imágenes MEB y espectros EDS de las nanoestructuras identificadas en los productos obtenidos luego de THA-KOH

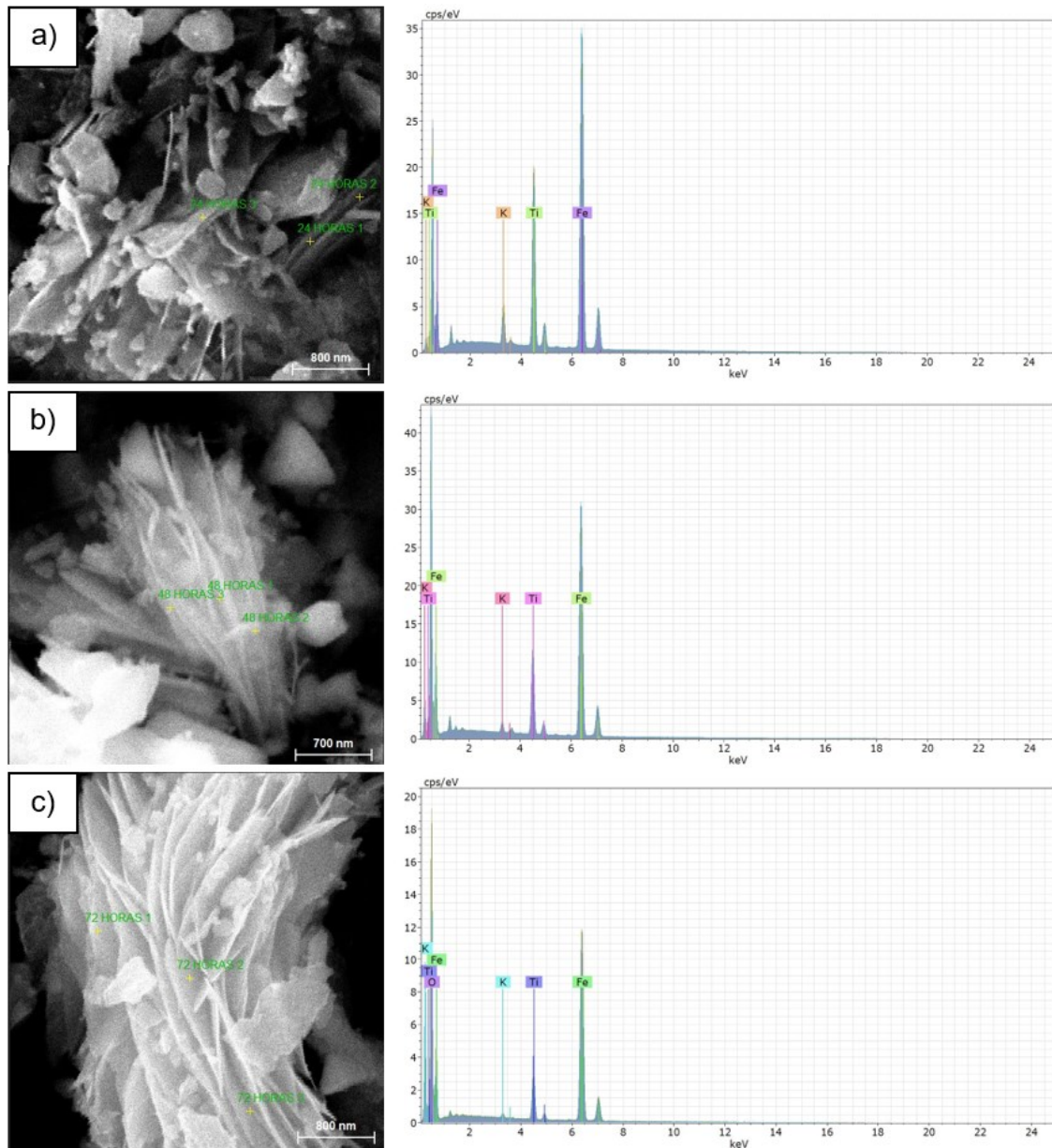


Figura 8.9 Imágenes MEB y espectros EDS de las nanoestructuras identificadas en los productos obtenidos luego de THA-KOH: a) KOH24h, b) KOH48h y c) KOH72h. Fuente propia.

Anexo VIII Indexación de las nanohojas identificadas en el producto KOH72h

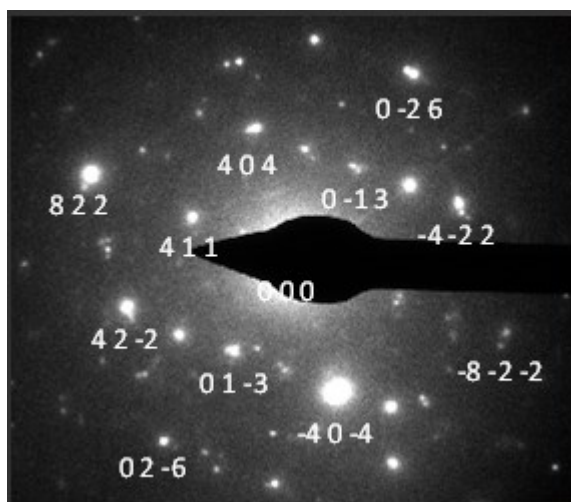


Figura 8.10 Patrón de difracción de electrones (SAED) de las nanohojas del producto KOH72h, usando el archivo CIF, PDF 00-032-0861. Fuente propia.

Anexo IX Isotermas de adsorción y diagramas BET de los productos con pretratamiento

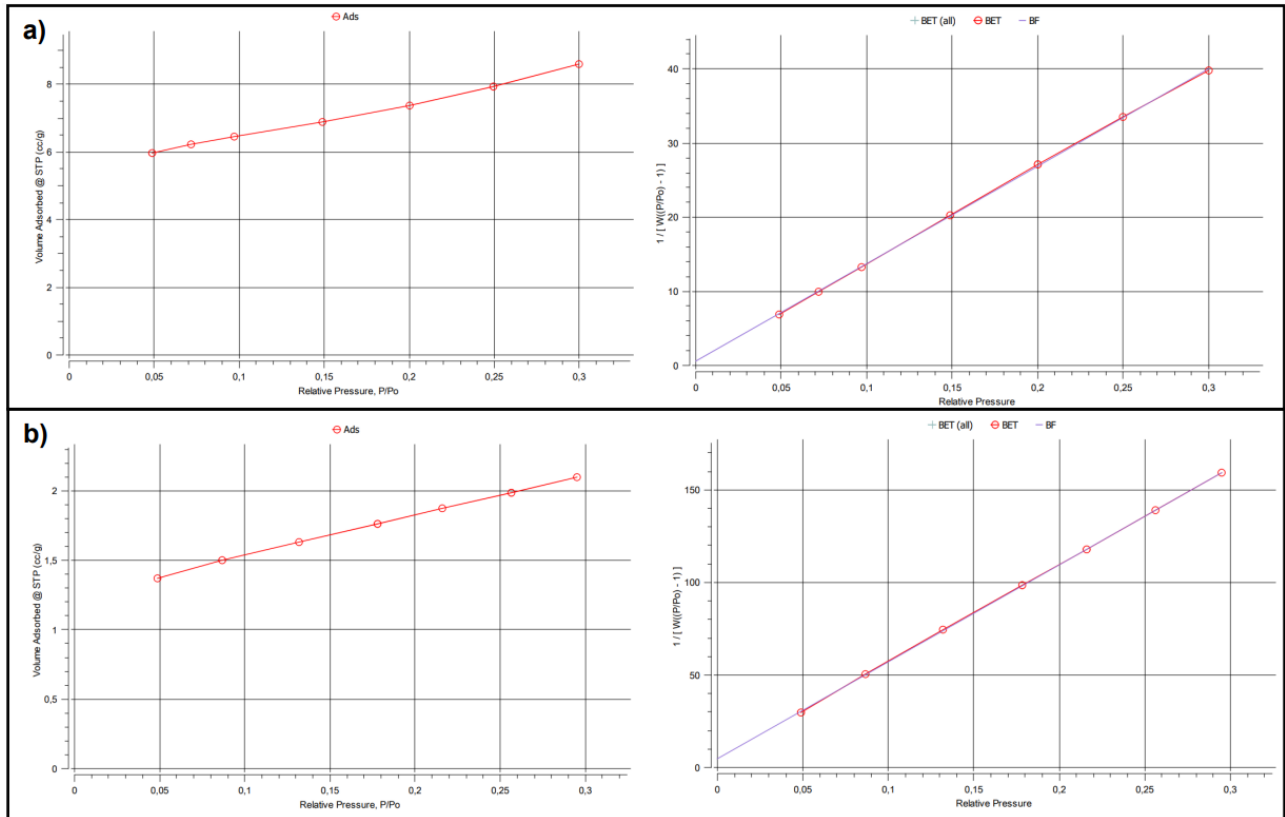
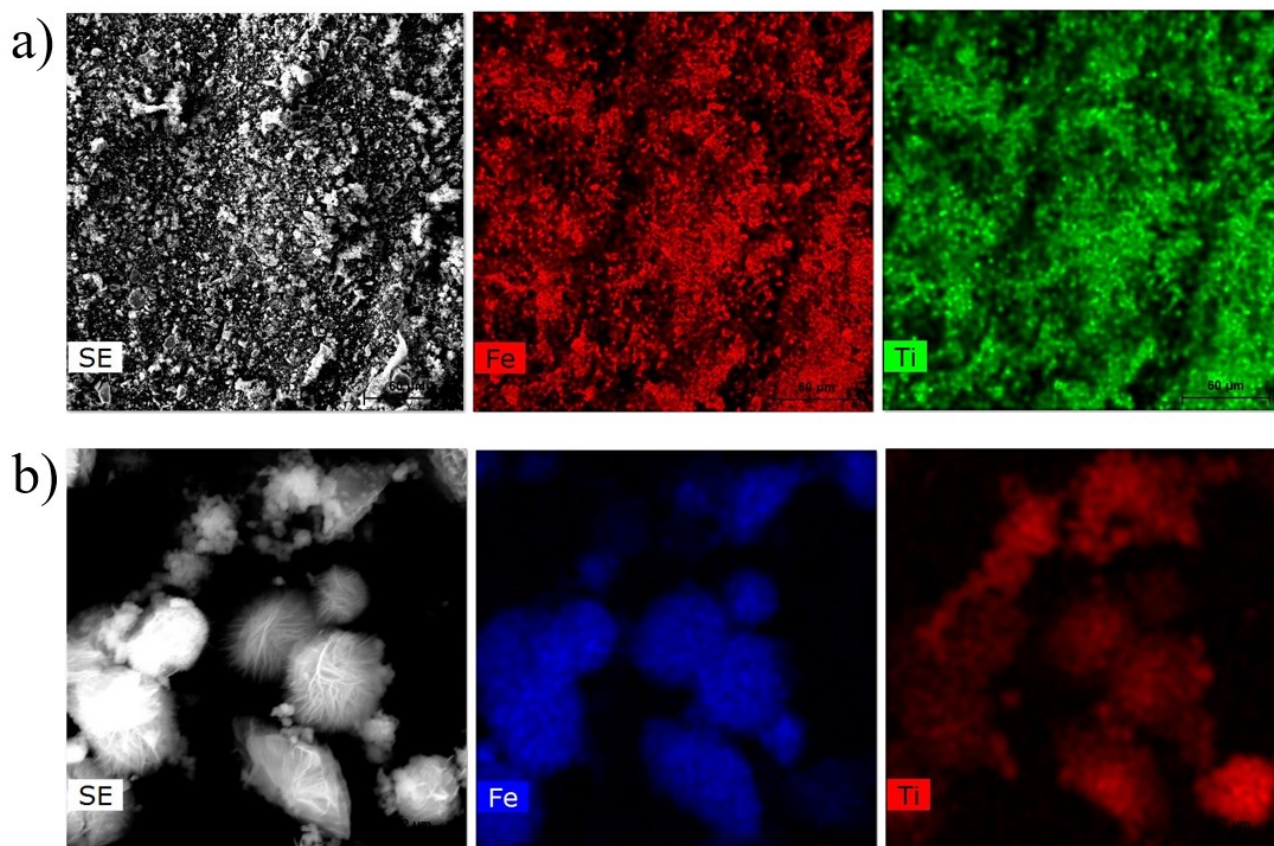


Figura 8.11 Isotermas de adsorción y diagramas BET: a) P-NaOH72h ($R=0,99992$); y b) P-KOH72h ($R=0,99997$). Fuente propia.

Anexo X Mapeo EDS de los productos con pretratamiento



*Figura 8.12 Mapeo EDS de los productos con pretratamiento: a) P-KOH72h y b) P-NaOH72h.
Fuente propia.*

