

Recibido: 23 de enero de 2013 • Aceptado: 15 de abril de 2013

Síntesis y caracterización de bentonita modificada con especies de TiO_2 y $Fe-TiO_2$ obtenidas del mineral ilmenita

Resumen

Se sintetizó una serie de sólidos nanoestructurados obtenidos de la intercalación de nanopartículas de TiO_2 y $Fe-TiO_2$ en los espacios interlaminares de un mineral de arcilla esmectítico. Los nuevos materiales se prepararon mediante la modificación simultánea de dos minerales naturales: bentonita e ilmenita. Los materiales obtenidos se caracterizaron por fluorescencia de rayos X (FRX), espectroscopía infrarroja (IR), difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM) y sortometría de nitrógeno. Los resultados del análisis químico (FRX) confirmaron claramente la incorporación de titanio y de hierro en los materiales sintetizados. Los análisis por DRX, SEM y sortometría de nitrógeno verificaron la modificación del mineral de arcilla por incorporación de especies de dióxido de titanio y la generación de estructuras mesoporosas delaminadas o exfoliadas con incremento en los valores de área superficial y porosidad controlada.

Palabras clave: ilmenita, dióxido de titanio, bentonita, mineral de arcilla, arcilla delaminada.

Introducción

EL DIÓXIDO DE TITANIO ES UN SEMICONDUCTOR con *band-gap* de 3,0 a 3,2 eV y se encuentra presente en la naturaleza en tres tipos de estructuras polimórficas comunes: anatasa, rutilo y broquita (1). Este material ha

Synthesis and characterization of modified-bentonite with TiO_2 and $Fe-TiO_2$ species obtained from ilmenite

Abstract

A set of nanostructured porous solids was synthesized by intercalation of TiO_2 and $Fe-TiO_2$ into the interlayer sites of a smectite clay mineral. The new materials were prepared through simultaneous modification of two natural minerals: bentonite and ilmenite. Synthesized materials were characterized by X-ray fluorescence (XRF), infrared spectroscopy (IR), X-ray powder diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and N_2 -adsorption technique. Results of chemical analysis (XRF) clearly confirmed the incorporation of titanium and iron in the synthesized materials. Modification of clay mineral by incorporation of titanium dioxide species was verified by XRD, SEM and N_2 -adsorption analyses, showing the formation of mesoporous delaminated structures with increased surface areas and controlled porosity.

Keywords: Ilmenite, titanium dioxide, bentonite, clay mineral, delaminated clay.

Síntese e caracterização de bentonita modificada com espécies de TiO_2 e $Fe-TiO_2$ obtidas do mineral ilmenita

Resumo

Uma série de sólidos nanoestruturados foram sintetizados, obtidos pela intercalação de nanopartículas de TiO_2 e $Fe-TiO_2$ nos espaços interlaminares de um mineral de argila esmectítica. Os novos materiais foram preparados mediante a modificação simultânea de dois minerais naturais: uma bentonita e uma ilmenita. Os materiais obtidos foram caracterizados por fluorescência de raios X (FRX), espectroscopia infra-vermelho (IR), difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (SEM) e sortometria de nitrogênio. Os resultados da análise química (FRX) confirmaram claramente a incorporação de titânio e de ferro nos materiais sintetizados. A análise por DRX, SEM e sortometria de nitrogênio verificaram a modificação do mineral de argila por incorporação de espécies de dióxido de titânio, demonstrando a geração de estruturas mesoporosas delaminadas ou esfoliadas com incremento nos valores de área superficial e porosidade controlada.

Palavras-chave: ilmenita, dióxido de titânio, bentonita, mineral de argila, argila delaminada.

tenido gran importancia debido a sus numerosas aplicaciones entre las que se destacan sus usos como pigmento y como material fotosensible (2). El dióxido de titanio, en su forma predominante de anatasa, presenta excelentes propiedades catalíticas y fotocatalíticas para la degradación de contaminantes en el aire y medio acuoso, lo cual es muy atractivo para la solución de problemas ambientales. El interés por la utilización del TiO_2

como fotocatalizador radica en que permite alcanzar la degradación de una amplia variedad de contaminantes orgánicos bajo condiciones de reacción suaves, es bastante estable ante la corrosión química y fotoquímica, es de bajo costo y relativamente inerte (3, 4).

Sin embargo, aunque el dióxido de titanio es un material promisorio como fotocatalizador para la degradación de contaminantes orgánicos, para optimizar su desempeño catalítico es preciso modificar algunos aspectos fundamentales: 1) presenta baja eficiencia cuántica debido a la recombinación de pares electrón-hueco (5); 2) sólo es activo bajo radiación UV ($\lambda < 390 \text{ nm}$) (6), la cual constituye menos del 5% de la energía solar que llega a la Tierra (3) e impide usar el enorme potencial de la fotocatálisis solar (5); y, 3) el proceso que se lleva a cabo para la reacción fotocatalítica, por lo general involucra la utilización de polvos de TiO_2 en suspensión acuosa, lo que dificulta la remoción de las partículas finas al final del proceso y lo hace más costoso (7, 8). Recientemente se ha encontrado que las partículas finas de TiO_2 remanentes en aguas residuales son capaces de penetrar las células de algunos microorganismos abatiendo algunas formas de vida y causando desequilibrio en ciertos ecosistemas (9). Por ello, se requiere el desarrollo de la síntesis de TiO_2 sobre un soporte adecuado que permita una dispersión apropiada de los sitios activos y facilite la remoción del catalizador del medio de reacción (10).

Para elegir un buen soporte catalítico ha de tenerse en cuenta que éste debe ser capaz de formar un enlace fuerte con el TiO_2 y que dicha unión no debe sacrificar su actividad; asimismo el soporte debe ofrecer una alta área superficial, porosidad adecuada y facilitar la adsorción de las moléculas contaminantes (8). Por lo anterior, se propone el empleo de minerales de arcilla como soporte para el TiO_2 , dado que son materiales abundantes, con alta capacidad de adsorción, bajo costo y fácil modificación a escala molecular (10, 11).

Los minerales de arcilla clasificados como 2:1 (esmectitas o montmorillonitas) se caracterizan por sus propiedades fisicoquímicas de expansión en medios húmedos y por su capacidad de intercambio catiónico, atributos que facilitan su modificación molecular mediante la intercalación de especies polihidroxocatiónicas de gran tamaño en los espacios interlaminares, para generar finalmente sólidos micro y mesoporosos útiles en catálisis heterogénea.

Por otro lado, múltiples publicaciones indican que el dopaje de TiO_2 con metales de transición permite obtener estructuras con valores de *band gap* en la región del espectro visible con un aumento en la eficiencia cuántica, señalando a la especie Fe^{3+} como la más significativa (12-14). Trabajos recientes muestran la posibilidad exitosa de intercalación de nanopartículas de Fe- TiO_2 (TiO_2 dopado con Fe^{3+}) en los espacios interlaminares de una bentonita de origen colombiano (bentonita del Valle del Cauca), con actividad catalítica en la reacción de oxidación total de fenol en medio acuoso diluido, empleando niveles muy bajos de irradiación UV (10). Para lograr la síntesis de Fe- TiO_2 se utilizan como precursores tetracloruro de titanio (TiCl_4) o alcóxidos de titanio y sales de hierro. Los dos primeros son reactivos costosos y químicamente difíciles de manejar, limitando sus aplicaciones en los procesos de síntesis a gran escala. En consecuencia, es deseable hacer uso de precursores mucho más económicos, abundantes y de manejo simple, por lo que se sugiere la utilización del mineral llamado ilmenita, material proveniente de rocas ígneas cuyo componente principal es titanato de hierro, FeTiO_3 (15). Colombia cuenta con buenas reservas de ilmenita, cuya pureza es variable dependiendo de la zona de origen (16, 17). El mineral ilmenita, que de hecho es una de las principales fuentes naturales de dióxido de titanio a nivel mundial (15, 18), puede aportar no sólo el titanio sino también el hierro necesario para la síntesis de las especies de TiO_2 dopado con Fe^{3+} , gracias a su composición química. En este sentido, el presente trabajo se enfoca en la preparación de materiales laminares mesoporosos conformados con especies de TiO_2 o Fe- TiO_2 incorporadas en los espacios interlaminares de un mineral de arcilla, a partir de dos minerales de origen colombiano: bentonita e ilmenita.

Materiales y métodos

Materiales de partida

Se emplearon dos minerales colombianos, un mineral ilmenita suministrado por el Servicio Geológico Colombiano (antes Ingeominas), proveniente de Puerto Colombia, departamento del Atlántico, y un mineral de arcilla proveniente del Valle del Cauca, comercializado por la empresa Bentocol (Bentonitas de Colombia). La arcilla se sometió a separación por tamaño de partículas y la fracción menor a 2 μm fue colectada y sometida a un proceso de homoionización con sodio, para posteriormente emplearla en la preparación de los nuevos materiales. Se utilizó hierro en polvo (J.T. Baker), ácido sulfúrico (Merck, 98%) y cloruro de sodio (Merck, 99,5%).

Síntesis de los sólidos

La síntesis de los sólidos se llevó a cabo mediante la extracción de Fe^{3+} y Ti^{4+} haciendo algunas variaciones al proceso del sulfato (19-21), para lo cual se realizaron ensayos usando una masa constante de ilmenita de 50,0 g y un volumen de 70,0 mL de ácido sulfúrico a diferentes concentraciones (20%, 50%, 80%). De igual forma, se varió la temperatura de reacción con tres valores diferentes, 50, 70 y 110°C. La selección de los valores de temperatura y concentración de ácido se basa en el criterio de optimizar la cantidad extraída de dióxido de titanio de la ilmenita y dosificar la cantidad de hierro (evitando su eliminación total) remanente en la estructura de TiO_2 , empleando condiciones más suaves que las usadas en el proceso del sulfato (22, 23). El tiempo del proceso de extracción fue de una hora y para cada muestra se realizaron tres extracciones. La reacción involucrada produce oxisulfato de titanio y sulfato de hierro como subproductos (19):



El ion férrico se redujo a ion ferroso por la adición en exceso de hierro en polvo; luego, la solución resultante se llevó a una temperatura de 10°C para, posteriormente, retirar el sulfato de hierro en forma de cristales de sulfato ferroso heptahidratado ($\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Los residuos sólidos se retiraron por decantación/filtración y la solución remanente (solución intercalante) contiene las especies polihidroxocatiónicas de titanio, $[(\text{TiO})_8(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_m]^{4+}$, o de hierro-titanio, $[(\text{Fe}_x\text{Ti}_{(8-x)}\text{O}_8(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_m]^{n+}$, donde $n=4-x$. Esta solución fue adicionada lentamente (gota a gota, 0,5 mL/minuto), bajo agitación vigorosa, a una suspensión 2% de arcilla en agua (preparada 24 horas antes). La mezcla resultante se dejó en agitación durante 24 horas.

Los sólidos obtenidos se separaron por centrifugación y se lavaron varias veces con agua destilada hasta alcanzar una conductividad aproximada a la del agua de partida. Finalmente, los sólidos se secaron a 60°C y posteriormente se calcinaron a 400°C por 2 horas en atmósfera estática (10). Los materiales obtenidos se denotan de acuerdo a las condiciones de extracción de las especies de Ti-Fe; por ejemplo, S50-70 y S50-110 son los sólidos preparados empleando una solución de ácido sulfúrico al 50% y temperaturas de 70 ó 110°C, respectivamente.

Caracterización de los sólidos

Previamente a los análisis, las muestras se tamizaron en malla 100 ASTM. El análisis químico de los dos minerales de partida y de los sólidos sintetizados se realizó por fluorescencia de rayos X (FRX) usando

Tabla 1. Análisis químico de los materiales de partida y de los sólidos sintetizados.

Muestra	Si (%)	Al (%)	Ti (%)	Fe (%)
Ilmenita	2,39	0,73	18,84	40,13
B/Na*	23,86	9,28	0,56	6,13
S80-50	28,37	9,89	0,66	5,70
S50-50	25,04	8,24	0,72	4,87
S20-50	22,94	8,01	0,69	4,37
S80-70	23,77	8,34	0,85	5,61
S50-70	28,74	9,83	0,79	5,62
S20-70	19,60	6,53	1,05	4,45
S80-110	27,47	9,78	1,02	6,03
S50-110	27,20	9,80	1,14	6,18
S20-110	27,12	9,81	1,69	6,43

* B/Na: bentonita sódica.

un espectrómetro Magix Pro® PW-2440 Philips equipado con un tubo de rodio y una potencia máxima de 4kW. Los perfiles de difracción de rayos X fueron tomados en un equipo Shimadzu Lab-X XRD® D-6000 con ánodo de Cu (radiación $K\alpha$, $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Los difractogramas se tomaron a temperatura ambiente mediante la técnica de polvos, con tamaño de paso de $0,02^\circ 2\theta$ y tiempo de paso 10 s. Los espectros de infrarrojo fueron tomados en un equipo Nicolet Thermo Scientific® S10, haciendo pastillas con KBr (2 mg de muestra en 200 mg de KBr). Las microscopías electrónicas de barrido (SEM) fueron tomadas en un microscopio FEI Quanta® 200, capturando 4 micrografías en diferentes sitios sobre la superficie de cada sólido con sus correspondientes espectros de energía dispersiva de rayos X (EDX).

Las propiedades texturales de los sólidos se determinaron mediante isotermas de adsorción de nitrógeno, tomadas a 77 K usando un equipo Micromeritics ASAP® 2020 en el intervalo de presiones relativas (P/P_0) de 1×10^{-5} a 0,99. Las muestras se desgasificaron previamente a 350°C por 4 horas. Para determinar las áreas superficiales se empleó el modelo BET en el intervalo de presiones relativas 0,05P/P00,35. Los volúmenes y áreas de microporos se determinaron por medio de *curvas t* y los volúmenes totales de poro se calcularon empleando el método de Gurvitsch (24).

Resultados y discusión

Análisis químico

En la Tabla 1 se muestra la composición química de los minerales de partida y de los sólidos sintetizados. La ilmenita de partida presenta un alto contenido de titanio (18,84%) y de hierro (40,13%), frente a los contenidos de silicio (2,39%) y de aluminio (0,73%) correspondientes a impurezas (óxidos) dentro del material. El análisis químico de la arcilla muestra una composición típica de esmectita. A partir del análisis elemental se observa la incorporación efectiva de titanio en los sólidos sintetizados, comparados con la matriz original (mineral de arcilla). El aumento en la temperatura de extracción de las especies intercalantes condujo a una incorporación mayor de titanio en los sólidos modificados. El mayor porcentaje de incorporación de titanio

se observó en los sólidos sintetizados a 110°C . Además, el análisis de hierro indica que la incorporación de este elemento en la mayoría de los sólidos sintetizados se incrementa ligeramente con el aumento de la temperatura de extracción. La incorporación conjunta de hierro y titanio está relacionada con la formación de especies Fe-TiO_2 (10). Por otra parte, aunque a temperaturas de extracción menores a 110°C no se aprecia una influencia muy marcada de la variación de la concentración de ácido sulfúrico empleado en el proceso, sí se presenta una ligera disminución de los contenidos de titanio en la medida en que se emplean concentraciones mayores de ácido. Una tendencia menos rigurosa se presenta en la variación de los contenidos de hierro incorporado; no obstante, a la temperatura de extracción de 110°C la incorporación de hierro muestra una tendencia similar a la de titanio, lo que también puede estar relacionado con la incorporación de especies Fe-TiO_2 en la arcilla.

Aunque en el presente trabajo no se evaluaron las especies precursoras (polihidroxocationes intercalantes obtenidos en estado sólido), en otros trabajos (no publicados) realizados por nuestro grupo de investigación, empleando una ilmenita bajo las mismas condiciones de temperaturas y concentraciones de ácido, se obtuvieron precursores sólidos de Fe-TiO_2 cuyo difractograma confirmó la formación de anatasa (una forma alotrópica de TiO_2 fotocatalíticamente activa) con composiciones entre 0,24 y 5,46% de hierro. Entonces, es evidente que mediante la vía de síntesis empleada se obtienen las especies propuestas.

Difracción de rayos X

El perfil de difracción de rayos X de la arcilla (Figura 1a) permite identificar las señales típicas de esmectita ubicadas en ángulos $2\theta = 6,00, 12,11, 18,13$ y $24,37$, con espaciados interlaminares (Figura 1b) correspondientes a $14,70 \text{ \AA}$, $7,30 \text{ \AA}$, $4,89 \text{ \AA}$ y $3,65 \text{ \AA}$, respectivamente. El mineral esmectita es el principal constituyente de la bentonita. De igual forma, se pueden observar otras señales que confirman la presencia de impurezas como cuarzo ($2\theta = 20,79, 26,56$ y $45,79$), illita y feldespato ($2\theta = 8,79$ y $27,95$, respectivamente) (12). La Figura 1b muestra el difractograma del mineral ilmenita, donde se pueden observar las señales características para el titanato de hierro ($2\theta = 32,47; 35,24; 48,70; 23,79; 40,27$ y $53,93$) (25). Además, aparecen señales propias de óxidos de hierro como la hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (26, 27) y la magnetita (Fe_3O_4) (28). La señal a ángulo 2θ igual a $31,0$ se atribuye a la especie mixta $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ (29), en este caso la señal con mayor intensidad.

De otro lado, en la Figura 2 se muestran los perfiles de difracción de los sólidos modificados, en los cuales desaparece la señal típica de la esmectita, $d_{001} = 14,70 \text{ \AA}$, indicando que el mineral de arcilla sufrió una modificación a causa de las especies intercalantes de gran tamaño. Al desaparecer la señal d_{001} se pierde el orden estructural de largo alcance o de apilamiento de las láminas, lo que verifica la delaminación del mineral arcilloso. En minerales de arcilla esmectíticos, es bien conocido que el tratamiento térmico a 400°C conduce a la deshidratación de los minerales y su consecuente reducción del espacio interlaminal, sin ocasionar su destrucción, generando una señal fuerte alrededor de $2\theta=8,8$ (desplazamiento de la señal $d001$ hacia 10\AA). Sin embargo, el presente trabajo dicha señal no se observa debido a la incorporación de especies sólidas relativamente voluminosas, rígidas y estables (nanopartículas de TiO_2 o Fe-TiO_2 de acuerdo a reacciones conocidas en química inorgánica) que impiden la reducción del espacio interlaminal del mineral de arcilla. Adicionalmente, se sabe que el tratamiento ácido en las condiciones experimentales desarrolladas en el presente trabajo no ocasiona delaminación de los materiales. Las señales correspondientes a las especies de hierro y de óxido de titanio no se logran observar en los perfiles de difracción de los sólidos debido a que constituyen especies amorfas o porque se encuentran presentes en pequeñas cantidades y no son detectadas por dicha técnica.

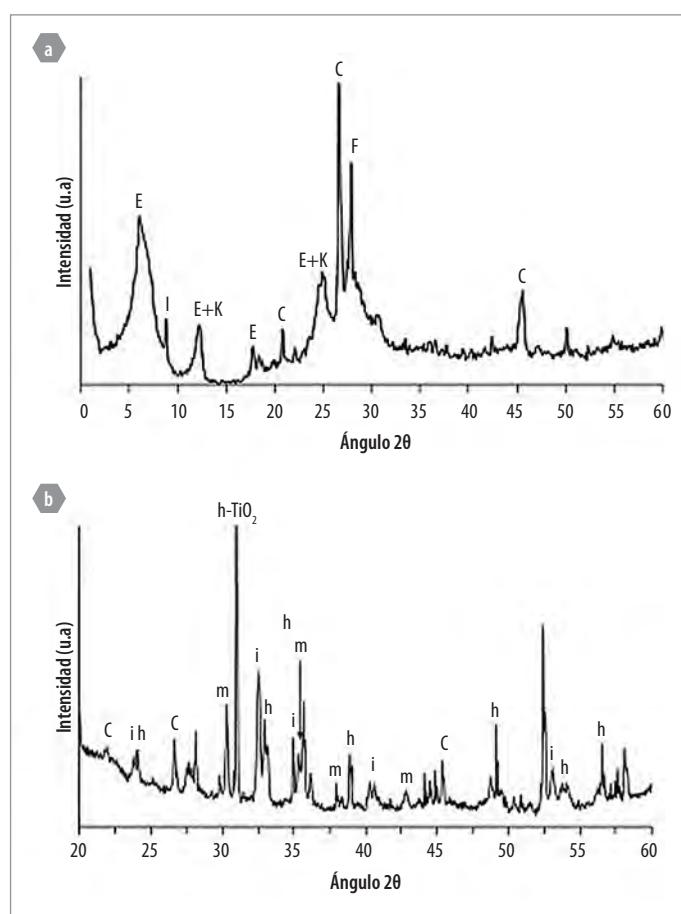


Figura 1. Difracción de rayos X de los sólidos de partida. **a.** Bentonita sódica, B/Na (E: esmectita, I: illita, C: cuarzo, K: caolinita. **b.** Ilmenita (C: cuarzo, i: ilmenita, h: hematita, m: magnetita)

Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (IRTF)

Los espectros infrarrojos del material de partida y de los sólidos sintetizados se presentan en la Figura 3 y muestran las dos zonas en las que se observaron señales. La primera zona, correspondiente a las vibraciones

entre 3750 y 3100 cm^{-1} , es la región característica de estiramientos del enlace O-H. La señal a 3698 cm^{-1} pertenece al estiramiento del enlace O-H estructural en la red de caolinita (30, 31), lo que confirma la presencia de este mineral como impureza. Las trazas de caolinita en la bentonita de partida también fueron observadas por difracción de rayos X. Alrededor de 3620 cm^{-1} se presenta el estiramiento de enlaces O-H en sitios Al_2OH estructurales de esmectitas dioctaédricas (30-32), es decir, de esmectitas o montmorillonitas ricas en aluminio. La banda alrededor de 3447 cm^{-1} se atribuye al estiramiento del enlace O-H en moléculas de agua adsorbidas, las cuales forman puentes de hidrógeno entre sí y con la superficie del sólido proporcionando un ensanchamiento de la banda mencionada. La banda que intenta emergir en 3250 cm^{-1} ocurre por vibraciones de sobretono de las flexiones del agua que aparecen en 1636 cm^{-1} (31, 32). La segunda zona corresponde al intervalo entre 1750 cm^{-1} y 400 cm^{-1} , en la cual se aprecia la banda (1636 cm^{-1}) característica de las deformaciones del enlace O-H del agua adsorbida. La serie de bandas a 1090, 797 y 778 cm^{-1} se atribuyen a las vibraciones derivadas del estiramiento del enlace Si-O en la estructura del cuarzo. La señal a 1033 cm^{-1} , ancha e intensa en la arcilla y en los sólidos modificados, corresponde a vibraciones de estiramientos del enlace Si-O en la estructura del mineral de arcilla. Esta misma señal, así como las asignadas a cuarzo, presentan poca intensidad en la ilmenita, lo que sugiere la contaminación de este mineral con material silílico (arenas) en la ilmenita de partida. La deformación del enlace AlAlOH en la estructura del mineral de arcilla aparece en 913 cm^{-1} . A 882 cm^{-1} se encuentra la vibración correspondiente a la deformación AlFeOH producto de las sustituciones isomórficas de Fe en la capa octaédrica del mineral arcilloso en estudio (30). Las vibraciones de deformación de los enlaces Si-O-Si y Al-O-Si se observan a 462 y 514 cm^{-1} , respectivamente (30).

El espectro infrarrojo del mineral ilmenita (Figura 3) presenta una banda ancha en el intervalo comprendido entre 450–650 cm^{-1} , correspondiente a vibraciones características de enlaces Ti-O-Ti (33, 34). En este mismo intervalo se espera la aparición de vibraciones correspondientes al enlace Fe-O de los óxidos de hierro (hematita y magnetita), previamente detectados por DRX, lo que hace complejo el análisis preciso de esta zona. En el intervalo de 1033 a 1090 cm^{-1} se presenta una banda ancha debido a la presencia de cuarzo y donde posiblemente se encuentre solapada la señal atribuida a la flexión de los enlaces Ti-O-Fe (1050 cm^{-1}) (35). Debido a quelas señales características del dióxido de titanio son ocultadas por las señales del soporte (mineral de arcilla), no se observan grandes cambios en los espectros infrarrojos de los sólidos sintetizados.

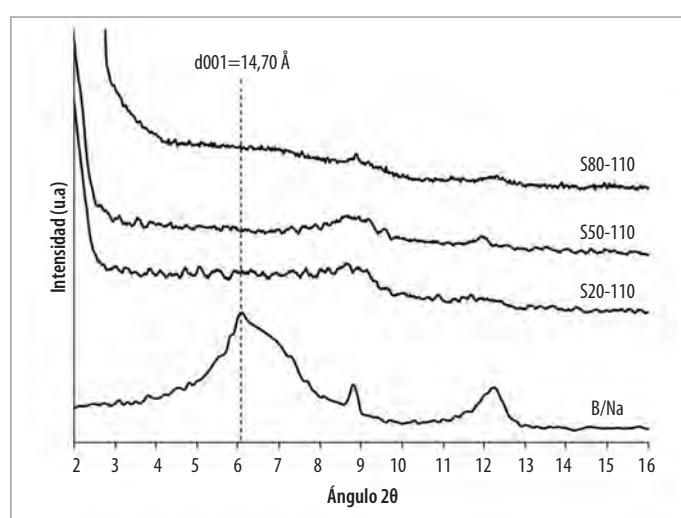


Figura 2. Patrones de difracción con ángulos bajos de la bentonita sódica y de los sólidos sintetizados.

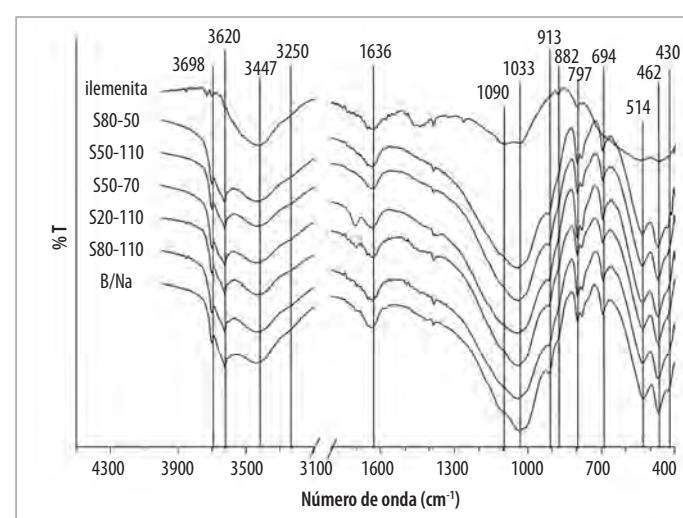


Figura 3. Espectros infrarrojos de la bentonita sódica (B/Na), el mineral ilmenita y los sólidos sintetizados.

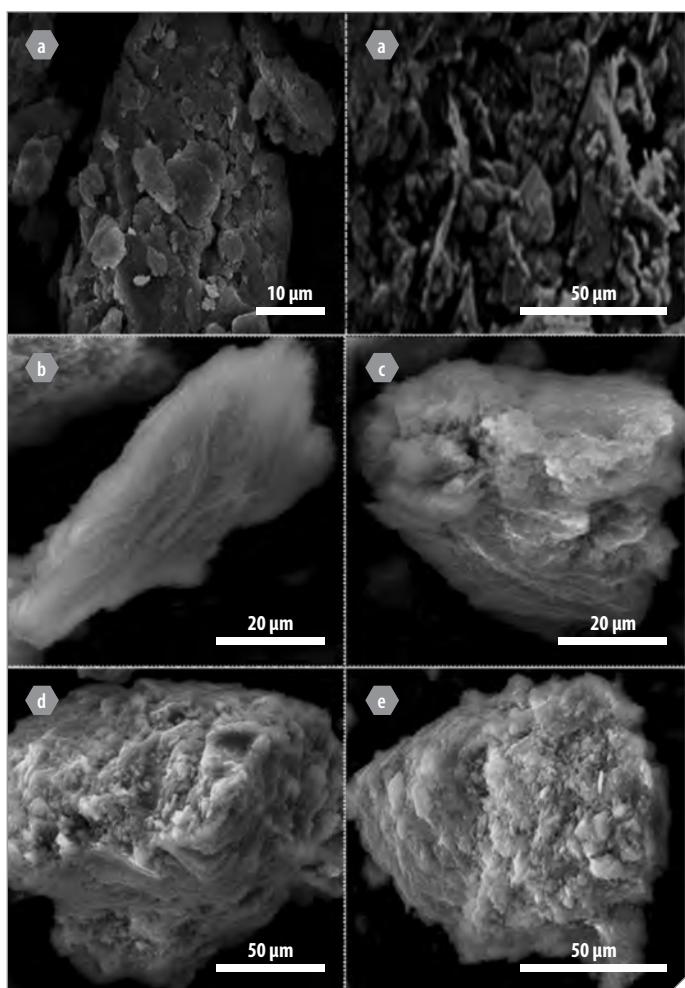


Figura 4. Imágenes obtenidas por SEM de la arcilla natural y de los sólidos sintetizados:
a. Bentonita sódica (B/Na). b. S50-70. c. S20-110. d. S50-110. e. S80-110.

Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La Figura 4 muestra el cambio en la morfología de la arcilla después de sufrir los procesos de modificación por las especies intercalantes. La micrografía correspondiente a la arcilla sódica (Figura 4a) muestra agregados de granos con superficie relativamente lisa, mientras que las imágenes correspondientes a los sólidos modificados revelan un cambio morfológico importante que pone en evidencia la formación de granos con superficies altamente erosionadas (Figuras 4b a 4e). La morfología de los sólidos modificados se relaciona con la exfoliación o delaminación del mineral, que impide el apilamiento ordenado de las láminas y la conformación de estructuras ordenadas a largo alcance, como lo confirmó el análisis por difracción de rayos X.

Propiedades texturales

Las isotermas de adsorción de nitrógeno de la arcilla sódica y de los sólidos modificados con mayor incorporación de titanio se muestran en la Figura 5a. Las isotermas presentan mayores volúmenes de adsorción de nitrógeno en los sólidos modificados que en la arcilla de partida, poniendo en evidencia el incremento en la porosidad de los materiales como consecuencia de la modificación con especies de titanio. La forma de todas las isotermas permite clasificarlas como tipo II, según la clasifi-

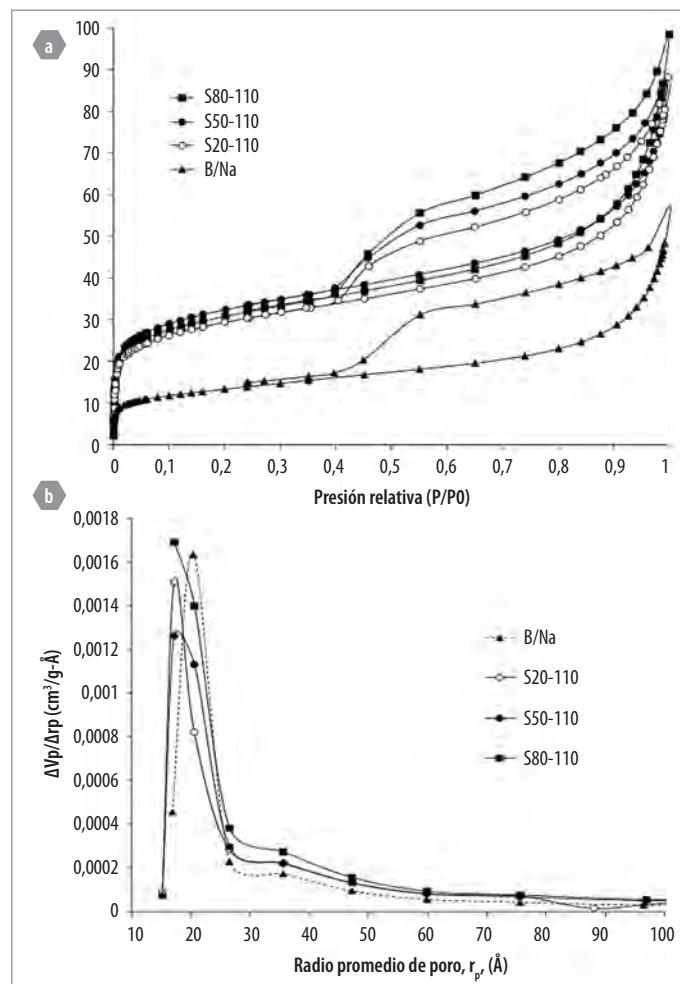


Figura 5. a. Comparación de las isotermas de adsorción y, b. distribuciones de tamaño de poro BJH para la arcilla sódica y los sólidos sintetizados con mayor incorporación de titanio (S20-110, S50-110 y S80-110).

cación de la IUPAC (24), y es típica de sólidos con macro y mesoporos. Adicionalmente, la rama de desorción de las isotermas forma histéresis tipo H3, que se atribuye a poros en forma de rendijas con tamaños no uniformes (24).

En la Tabla 2 se muestran los diferentes parámetros texturales de los sólidos sintetizados, observándose que efectivamente los sólidos modificados presentan mayor área superficial que la arcilla de partida. Asimismo, el volumen de poro de los sólidos modificados, calculado según el método de Gurvitsch (24), es mayor en todos los casos que el correspondiente a la arcilla sin modificar. Las curvas de distribución de tamaño de poro, construidas por el método BJH (Figura 5b), exhiben un aumento de la fracción de mesoporos en el intervalo de 25 a 80 Å, como consecuencia de la modificación de los sólidos. Esto concuerda con la modificación estructural (delaminación de la arcilla) verificada por difracción de rayos X y confirma nuevamente la alteración de las propiedades texturales del mineral arcilloso hacia la conformación favorable de estructuras mesoporosas.

Conclusiones

Los resultados obtenidos en el presente trabajo permiten concluir que la bentonita fue modificada exitosamente con especies TiO_2 y Fe-TiO_2 extraídas del mineral ilmenita. Los resultados de análisis químico sugie-

Tabla 2. Comparación de las propiedades texturales de la arcilla sódica (B/Na) y de los sólidos sintetizados con mayor incorporación de titanio.

Sólido	Área superficial BET ($m^2 g^{-1}$)	Área de microporos ($m^2 g^{-1}$). Curvas t	Área de mesoporos ($m^2 g^{-1}$)	Volumen de microporos ($cm^3 g^{-1}$). Curvas t	Volumen total de poro ($cm^3 g^{-1}$). Método de Gurvitsch
B/Na	47	15,3	31,7	0,005	0,075
S20-110	102	53,7	48,3	0,019	0,124
S50-110	115	62,1	52,9	0,022	0,122
S80-110	107	53,7	49,3	0,019	0,134

ren la modificación efectiva de los materiales mediante incorporación de especies de hierro y de titanio. Los análisis por difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido (SEM) confirman la delaminación de los materiales como consecuencia de la incorporación exitosa de nanopartículas de TiO_2 y Fe- TiO_2 .

La síntesis de materiales nanoestructurados con especies de dióxido de titanio intercalado en el mineral de arcilla permitió mejorar los parámetros texturales del material de partida, aumentando el área superficial y generando porosidad controlada en los sólidos, propiedades importantes para el uso de los nuevos materiales en catálisis heterogénea.

Finalmente, la ruta de síntesis propuesta en el presente trabajo mostró ser útil para la obtención de materiales delaminados con especies de TiO_2 a partir del empleo de dos minerales naturales como materia prima.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidad Nacional de Colombia (sede Bogotá) y a Colciencias por el apoyo logístico y financiero a través del programa Jóvenes Investigadores e Innovadores "Virginia Gutiérrez de Pineda". Este trabajo se desarrolló en el Laboratorio de Diseño y Reactividad de Estructuras Sólidas (Lab-DRES) del Departamento de Química de la Universidad Nacional de Colombia.

Referencias

1. Asiah, M. N.; Mamat, M. H.; Khusaimi, Z.; Achoi, M. F.; Abdullah, S.; Rusop, M. Thermal stability and phase transformation of TiO_2 nanowires at various temperatures. *Microelectron. Eng.* 2013. **108**: 134-137.
2. Keswani, R. K.; Ghodke, H.; Sarkar, D.; Khilar, K. C.; Srinivasa, R. S. Room temperature synthesis of titanium dioxide nanoparticles of different phases in water in oil micro-emulsion. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2010. **369**(1-3): 75-81.
3. Zhou, M.; Yu, J.; Cheng, B. Effects of Fe-doping on the photocatalytic activity of mesoporous TiO_2 powders prepared by an ultrasonic method. *J. Hazard. Mater. B*. 2006. **137**(3): 1838-1847.
4. Wongkalasin, P.; Chavadej, S.; Sreethawong, T. Photocatalytic degradation of mixed azo dyes in aqueous wastewater using mesoporous-assembled TiO_2 nanocrystal synthesized by a modified sol-gel process. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2011. **384**(1-3): 519-528.
5. Rauf, M. A.; Meetani, M. A.; Hisaindee, S. An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of TiO_2 doped with selective transition metals. *Desalination*. 2011. **276**(1-3): 13-27.
6. Zhu, J.; Zheng, W.; He, B.; Zhang, J.; Anpo, M. Characterization of Fe- TiO_2 photocatalysts synthesized by hydrothermal method and their photocatalytic reactivity for photodegradation of XRG dye diluted in water. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2004. **216**(1): 35-43.
7. Damardji, B.; Khalaf, H.; Duclaux, L.; David, B. Preparation of TiO_2 -pillared montmorillonite as photocatalyst: Part II - Photocatalytic degradation of a textile azo dye. *Appl. Clay Sci.* 2009. **45**(1-2): 98-104.
8. Shan, A. Y.; Ghazi, T. I. M.; Rashid, S. A. Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review. *Appl. Catal. A: Gen.* 2010, **389**(1-2): 1-8.
9. Lovern, S. B.; Klaper, R. *Daphnia magna* mortality when exposed to titanium dioxide and fullerene (C_{60}) nanoparticles. *Environ. Toxicol. Chem.* 2006. **25**(4): 1132-1137.
10. Carriazo, J. G.; Moreno-Forero, M.; Molina, R. A.; Moreno, S. Incorporation of titanium and titanium-iron species inside a smectite-type mineral for photocatalysis. *Appl. Clay Sci.* 2010. **50**(3): 401-408.
11. Kameshima, Y.; Tamura, Y.; Nakajima, A.; Okada, K. Preparation and properties of TiO_2 /montmorillonite composites. *Appl. Clay Sci.* 2009. **45**(1-2): 20-23.
12. Choi, W.; Termin, A.; Hoffmann, M.R. The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO_2 : correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics. *J. Phys. Chem.* 1994. **98**(51): 13669-13679.
13. Zhang, X.; Zhou, M.; Lei, L. Co-deposition of photocatalytic Fe doped TiO_2 coatings by MOCVD. *Catal. Commun.* 2006. **7**(7): 427-431.
14. Adán, C.; Bahamonde, A.; Fernández-García, M.; Martínez-Arias, A. Structure and activity of nanosized iron-doped anatase TiO_2 catalysts for phenol photocatalytic degradation. *Appl. Catal., B*. 2007. **72**(1-2): 11-17.
15. Wilson, N. C.; Muscat, J.; Mkhonto, D.; Ngoepe, P. E.; Harrison, N. M. Structure and properties of ilmenite from first principles. *Phys. Rev. B*. 2005. **71**(7): 075202, 1-9.
16. Mutis, V. Catálogo de los yacimientos, prospecto y manifestaciones minerales de Colombia. Bogotá. Ingeominas. pp. 285, 287. 1983.
17. González, L. Análisis financiero para mineralizaciones de ilmenita en la Sierra Nevada de Santa Marta. *Bol. Geológico*. 2000. **38**(1-3): 1-82.
18. Lin, C.; Liang, B.; Wang, H. Y. Preparation of synthetic rutile by hydrochloric acid leaching of mechanically activated Panzhihua ilmenite. *Hydrometallurgy*. 2008. **91**(1-4): 121-129.
19. Chernet, T. Effect of mineralogy and texture in the TiO_2 pigment production process of the Tellnes ilmenite concentrate. *Miner Petrol.* 1999. **67**(1-2): 21-32.
20. Sasikumar, C.; Rao, D.S.; Srikanth, S.; Ravikumar, B.; Mukhopadhyay, N. K.; Mehrotra, S. P. 2004. Effect of mechanical activation on the kinetics of sulfuric acid leaching of beach sand ilmenite from Orissa, India. *Hydrometallurgy*. **75**(1-4): 189-204.
21. Martens, C. R. Pigmentos, pinturas, barnices, lacas y tintas de impresión. En: Manual de Riegel de Química Industrial. Editado por J. A. Kent. Compañía Editorial Continental S.A., México, D.F. 1984.
22. Han, K. N.; Rubcumintara, T.; Fuerstenau, M. C., Leaching behavior of ilmenite with sulfuric acid. *Metallurgical Transactions B*. 1987. **18**(2): 325-330.

23. van Dyk, J. P.; Vegter, N. M.; Pistorius P. C., 2002. Kinetics of ilmenite dissolution in hydrochloric acid. *Hydrometallurgy*. **65**: 31-36.
24. Leofanti, G.; Padovan, M.; Tozzola, G.; Venturelli, B. Surface area and pore texture of catalysts. *Catal. Today*. 1998. **41**(1-3): 207-219.
25. Anthony, J. W.; Bideaux, R. A.; Bladh, K. W.; Nichols, M. C. Handbook of Mineralogy. Chantilly, VA 20151-1110, USA. Mineralogical Society of America, Version 1. 2001-2205. Disponible en: <http://www.handbookofmineralogy.org/pdfs/ilmenite.pdf>. [Consultado el 31 de mayo de 2013]
26. Hassanjani-Roshan, A.; Vaezi, M. R.; Shokuhfar, A.; Rajabali, Z. Synthesis of iron oxide nanoparticles via sonochemical method and their characterization. *Particuology*. 2011. **9**(1): 95-99.
27. Peng, D.; Beyens, S.; Li, Q.; Sun, Y.; Yang, L. Hydrothermal synthesis of monodisperse $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ hexagonal platelets. *Particuology*. 2010. **8**(4): 386-389.
28. Giri, S. K.; Das, N. N.; Pradhan, G. C. Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles using waste iron ore tailings for adsorptive removal of dyes from aqueous solution. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2011. **389**(1-3): 43-49.
29. Smith, Y. R.; Raj, K. J. A.; Subramanian, V.; Viswanathan, B. Sulfated $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ synthesized from ilmenite ore: A visible light active photocatalyst. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2010. **367** (1-3): 140-147.
30. Madejová, J.; Komadel, P. Baseline studies of the clay minerals society source clays: Infrared methods. *Clays Clay Miner.* 2001. **49** (5): 410-432.
31. Madejová, J. FTIR techniques in clay mineral studies. *Vib. Spectrosc.* 2003. **31**(1): 1-10.
32. Yang, X.; Zhu, H.; Liu, J.; Gao, X.; Martens, W. N.; Frost, R. L.; Shen, Y.; Yaun, Z. A mesoporous structure for efficient photocatalysts: Anatase nanocrystals attached to leached clay layers. *Microporous Mesoporous Mater.* 2008. **112**(1-3): 32-44.
33. Navío, J. A.; Colón, G.; Macías, M.; Real, C.; Litte, M. I. Iron-doped titania semiconductor powders prepared by a sol-gel method. Part I: Synthesis and characterization. *Appl. Catal. A: Gen.* 1999. **177**(1): 111-120.
34. Manova, E.; Aranda, P.; Martín-Luengo, M. A.; Letaïef, S.; Ruiz-Hitzky, E. New titania-clay nanostructured porous materials. *Microporous Mesoporous Mater.* 2010. **131**(1-3): 252-260.
35. Ghora, T. K.; Chakraborty, M.; Pramanik, P. Photocatalytic performance of nano-photocatalyst from TiO_2 and Fe_2O_3 by mechanochemical synthesis. *J. Alloys Compd.* 2011. **509**(32): 8158-8164.

Article citation:

Torres, J. A.; Carriazo, J. G.; Sanabria, N. R. Síntesis y caracterización de bentonita modificada con especies de TiO_2 y Fe-TiO_2 obtenidas del mineral ilmenita. *Rev Colomb Quim.* 2013. **42**(1): 44-50.