

1 **SINTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE BENTONITA MODIFICADA CON**
2 **ESPECIES DE TiO₂ y Fe-TiO₂ OBTENIDAS DEL MINERAL ILMENITA**

3
4 Juan A. Torres¹, José G. Carriazo^{1,2}, Nancy R. Sanabria¹.

5
6 1 Universidad Nacional de Colombia – Sede Bogotá, Facultad de Ciencias,
7 Departamento de Química, Grupo de investigación Estado Sólido y Catálisis Ambiental
8 (ESCA), Av. Cra 30 45-03, Bogotá D.C., Colombia.

9
10 2 jcarriazog@unal.edu.co

11
12 **RESUMEN**

13 Se sintetizó una serie de sólidos nanoestructurados, obtenidos por la intercalación de
14 nanopartículas de TiO₂ y Fe-TiO₂ en los espacios interlaminares de un mineral de arcilla
15 esmectítico. Los nuevos materiales se prepararon mediante la modificación simultánea
16 de dos minerales naturales: una bentonita y una ilmenita. Los materiales obtenidos se
17 caracterizaron por fluorescencia de rayos X (FRX), espectroscopía infrarroja (IR),
18 difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM) y sortometría
19 de nitrógeno. Los resultados del análisis químico (FRX) confirmaron claramente la
20 incorporación de titanio y de hierro en los materiales sintetizados. Los análisis por
21 DRX, SEM y sortometría de nitrógeno verificaron la modificación del mineral de arcilla
22 por incorporación de especies de dióxido de titanio, demostrando la generación de
23 estructuras mesoporosas delaminadas o exfoliadas con incremento en los valores de área
24 superficial y porosidad controlada.

25
26 **Palabras clave:** ilmenita, dióxido de titanio, bentonita, mineral de arcilla, arcilla
27 delaminada.

28 SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF MODIFIED-BENTONITE

29 WITH TiO₂ AND Fe-TiO₂ SPECIES OBTAINED FROM ILMENITE

30

31 ABSTRACT

32 A set of nanostructured porous solids was synthesized by intercalation of TiO₂ and Fe-
33 TiO₂ into the interlayer sites of a smectite clay mineral. The new materials were
34 prepared through simultaneous modification of two natural minerals: bentonite and
35 ilmenite. Synthesized materials were characterized by X-ray fluorescence (XRF),
36 infrared spectroscopy (IR), X-ray powder diffraction (XRD), scanning electron
37 microscopy (SEM) and N₂-adsorption technique. Results of chemical analysis (XRF)
38 clearly confirmed the incorporation of titanium and iron in the synthesized materials.
39 Modification of clay mineral by incorporation of titanium dioxide species was verified
40 by XRD, SEM and N₂-adsorption analyses, showing the formation of mesoporous
41 delaminated structures with increased surface areas and controlled porosity.

42

43 **Key words:** ilmenite, titanium dioxide, bentonite, clay mineral, delaminated clay.

44

45

46

47

48

49

50

51

52 **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE BENTONITA MODIFICADA COM**
53 **ESPÉCIES DE TiO₂ e Fe-TiO₂ OBTIDAS DO MINERAL ILMENITA**

54

55 **RESUMO**

56 Uma serie de sólidos nanoestruturados foram sintetizados, obtidos pela intercalação de
57 nanopartículas de TiO₂ e Fe-TiO₂ nos espaços interlaminares de um mineral de argila
58 esmectítica. Os novos materiais foram preparados mediante a modificação simultânea
59 de dois minerais naturais: uma bentonita e uma ilmenita. Os materiais obtidos foram
60 caracterizados por fluorescência de raios X (FRX), espectroscopia infra-vermelho (IR),
61 difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (SEM) e sortometria de
62 nitrogênio. Os resultados da análise química (FRX) confirmaram claramente a
63 incorporação de titânio e de ferro nos materiais sintetizados. A análise por DRX, SEM e
64 sortometria de nitrogênio verificaram a modificação do mineral de argila por
65 incorporação de espécies de dióxido de titânio, demonstrando a geração de estruturas
66 mesoporosas delaminadas ou esfoliadas com incremento nos valores de área superficial
67 e porosidade controlada.

68

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

71

72

73

74

75

76

77 INTRODUCCIÓN

78 El dióxido de titanio es un semiconductor con *band-gap* de 3,0 a 3,2 eV, se encuentra
79 presente en la naturaleza en tres tipos de estructuras polimórficas comunes: anatasa,
80 rutilo y broquita (1). Este material ha tenido gran importancia debido a sus numerosas
81 aplicaciones, entre las que se destacan sus usos como pigmento y como material
82 fotosensible (2). También exhibe algunas propiedades químicas y eléctricas que pueden
83 ser usadas en diferentes aplicaciones tecnológicas y de ingeniería en las que se destacan
84 membranas cerámicas, celdas solares, baterías a base de litio y sensores de humedad (1,
85 2). El dióxido de titanio, en su forma predominante de anatasa, presenta excelentes
86 propiedades catalíticas y fotocatalíticas para la degradación de contaminantes en el aire
87 y medio acuoso, lo cual es muy atractivo para la solución de problemas ambientales. El
88 interés por la utilización del TiO₂ como fotocatalizador radica en que permite alcanzar
89 la degradación de una amplia variedad de contaminantes orgánicos bajo condiciones de
90 reacción suaves, es bastante estable ante la corrosión química y fotoquímica, es de bajo
91 costo y relativamente inerte (3, 4).

92 Sin embargo, aunque el dióxido de titanio es un material promisorio como
93 fotocatalizador para la degradación de contaminantes orgánicos, varios aspectos
94 fundamentales se requieren para optimizar su desempeño catalítico dadas las siguientes
95 razones: 1) presenta baja eficiencia cuántica debido a la recombinación de pares
96 electrón-hueco (5), 2) sólo es activo bajo radiación UV ($\lambda < 390$ nm) (6), la cual
97 constituye menos del 5% de la energía solar que llega a la tierra (3), inhabilitando el uso
98 del enorme potencial de la fotocatalisis solar (5) y 3) el proceso que se lleva a cabo para
99 la reacción fotocatalítica, por lo general, involucra la utilización de TiO₂ en suspensión,
100 lo que dificulta la remoción de las partículas finas al final del proceso y lo hace más

101 costoso (7, 8). Recientemente se ha encontrado que las partículas finas de TiO_2
102 remanentes en aguas residuales son capaces de penetrar las células de algunos
103 microorganismos abatiendo ciertas formas de vida y causando desequilibrio en ciertos
104 ecosistemas (9). Por ello, se requiere el desarrollo de la síntesis de TiO_2 sobre un
105 soporte adecuado que permita una buena dispersión de los sitios activos y facilite la
106 remoción del catalizador del medio de reacción (10).

107

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

115 Los minerales de arcilla son aluminosilicatos laminares resultantes de la asociación de
116 entidades tetraédricas de silicatos y capas octaédricas de óxido de aluminio hidratado,
117 con posibles sustituciones isomórficas tanto en la capa octaédrica como en la capa
118 tetraédrica (12, 13). Los minerales de arcilla clasificados como 2:1 (esmectitas o
119 montmorillonitas) se caracterizan por sus propiedades fisicoquímicas de expansión en
120 medios húmedos y por su capacidad de intercambio catiónico, hechos que facilitan su
121 modificación molecular mediante la intercalación de especies polihidroxocatiónicas de
122 gran tamaño en los espacios interlaminares, para generar finalmente sólidos micro y
123 mesoporosos útiles en catálisis heterogénea. En Colombia se han localizado fuentes o
124 yacimientos de arcillas con alto contenido de esmectita y elevada capacidad de
125 explotación a lo largo de la cordillera central, en los departamentos del Valle del Cauca,

126 Tolima y Caldas (14, 15). En el Valle del Cauca (municipio de Tuluá), la empresa
127 Bentonitas de Colombia (Bentocol) explota y comercializa a gran escala un material
128 esmectítico con propiedades importantes (bentonita del Valle del Cauca), cuyas
129 características fisicoquímicas ya han sido valoradas en trabajos anteriores (12),
130 mostrando enormes potencialidades en el proceso de intercalación para la preparación
131 de sólidos microporosos.

132 Por otro lado, múltiples publicaciones indican que el dopaje de TiO_2 con metales de
133 transición permite obtener estructuras con valores de *band gap* en la región del espectro
134 visible con un aumento en la eficiencia cuántica, señalando a la especie Fe^{3+} como la
135 más significativa (16-18). Trabajos recientes muestran la posibilidad exitosa de
136 intercalación de nanopartículas de Fe-TiO_2 (TiO_2 dopado con Fe^{3+}) en los espacios
137 interlaminares de una bentonita de origen colombiano (bentonita del Valle del Cauca),
138 con actividad catalítica en la reacción de oxidación total de fenol en medio acuoso
139 diluido empleando niveles muy bajos de irradiación UV (10). Para lograr la síntesis de
140 Fe-TiO_2 se utilizan como precursores tetracloruro de titanio (TiCl_4) o alcóxidos de
141 titanio y sales de hierro. Los dos primeros son reactivos costosos y químicamente
142 difíciles de manejar, limitando sus aplicaciones en los procesos de síntesis a gran escala.
143 En consecuencia, es deseable hacer uso de precursores mucho más económicos,
144 abundantes y de manejo simple, por lo que se sugiere la utilización del mineral llamado
145 ilmenita, material proveniente de rocas ígneas cuyo componente principal es titanato de
146 hierro, FeTiO_3 (19). Colombia cuenta con buenas reservas de ilmenita, cuya pureza es
147 variable dependiendo de la zona de origen (20, 21). El mineral ilmenita, que de hecho es
148 una de las principales fuentes naturales de dióxido de titanio a nivel mundial (19, 22),
149 puede aportar no sólo el titanio sino también el hierro necesario para la síntesis de las

150 especies de TiO_2 dopado con Fe^{3+} , gracias a su composición química. En este sentido, el
151 presente trabajo ha sido enfocado hacia la preparación de materiales laminares
152 mesoporosos conformados con especies de TiO_2 o Fe-TiO_2 incorporadas en los espacios
153 interlaminares de un mineral de arcilla, a partir de dos minerales de origen colombiano:
154 una bentonita y una ilmenita. Los resultados de la presente investigación permiten
155 avanzar en el diseño de nuevos materiales de porosidad controlada y potencialmente
156 activos como catalizadores de reacciones fotoasistidas. En una segunda etapa, los
157 sólidos serán evaluados catalíticamente en reacciones de oxidación de contaminantes
158 orgánicos en medio acuoso.

159

160 **PARTE EXPERIMENTAL**

161 **Materiales de partida**

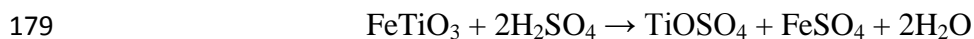
162 Se emplearon dos minerales colombianos, un mineral ilmenita suministrado por el
163 Servicio Geológico Colombiano (antes Ingeominas), proveniente de Puerto Colombia,
164 departamento del Atlántico, y un mineral de arcilla proveniente del Valle del Cauca,
165 comercializado por la empresa Bentocol (Bentonitas de Colombia). La arcilla se
166 sometió a separación por tamaño de partículas y la fracción menor a $2\mu\text{m}$ fue colectada
167 y sometida a un proceso de homoionización con sodio, para posteriormente ser
168 empleada en la preparación de los nuevos materiales. Se utilizó hierro en polvo (J. T.
169 Baker), ácido sulfúrico (Merck, 98%) y cloruro de sodio (Merck, 99,5%).

170

171 **Síntesis de los sólidos**

172 La síntesis de los sólidos se llevó a cabo mediante la extracción de Fe^{3+} y Ti^{4+} haciendo
173 algunas variaciones al proceso del sulfato, para lo cual se realizaron ensayos usando una
174 masa constante de ilmenita de 50,0 g y un volumen de 70,0 mL de ácido sulfúrico a

175 diferentes concentraciones (20%, 50%, 80%). De igual forma, se varió la temperatura de
176 reacción con tres valores diferentes, 50, 70 y 110 °C. El tiempo del proceso de
177 extracción fue de 1 hora y para cada muestra se realizaron tres extracciones. La reacción
178 involucrada produce oxisulfato de titanio y sulfato de hierro como subproducto (23):



180 El ion férrico fue reducido a ion ferroso por la adición en exceso de hierro en polvo,
181 luego la solución resultante se llevó a una temperatura de 10 °C, para posteriormente
182 retirar el sulfato de hierro en forma de cristales de sulfato ferroso heptahidratado,
183 $\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Los residuos sólidos fueron retirados por decantación/filtración y la
184 solución remanente (solución intercalante) contiene las especies polihidroxicatiónicas
185 de titanio, $[\text{TiO}_2(\text{OH})_4]_n$, o de hierro-titanio, $[\text{Fe}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_2(\text{OH})_4]_n$. Esta solución fue
186 adicionada lentamente (gota a gota, $\approx 0,5$ mL/minuto), bajo agitación vigorosa, a una
187 suspensión 2% de la arcilla en agua (preparada previamente, 24 horas antes). La mezcla
188 resultante se dejó en agitación durante 24 horas. Los sólidos obtenidos se separaron por
189 centrifugación y se lavaron varias veces con agua destilada hasta alcanzar una
190 conductividad aproximada a la del agua de partida. Finalmente, los sólidos se secaron a
191 60°C y posteriormente se calcinaron a 400 °C por 2 horas en atmosfera estática (10).
192 Los materiales obtenidos se denotan de acuerdo a las condiciones de extracción de las
193 especies de Ti-Fe; por ejemplo, S50-70 y S50-110 son los sólidos preparados
194 empleando una solución de ácido sulfúrico al 50% y temperaturas de 70 ó 110 °C,
195 respectivamente.

196

197 **Caracterización de los sólidos**

198 Previo a los análisis, las muestras se tamizaron en malla 100 ASTM. El análisis químico
199 de los dos minerales de partida y de los sólidos sintetizados se realizó por fluorescencia
200 de rayos X (FRX) usando un espectrómetro Magix Pro PW-2440 Philips equipado con
201 un tubo de rodio y una potencia máxima de 4kW. Los perfiles de difracción de rayos X
202 fueron tomados en un equipo Shimadzu Lab-X XRD D-6000 con ánodo de Cu
203 (radiación $K\alpha$, $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Los difractogramas se tomaron a temperatura ambiente
204 mediante la técnica de polvos, con tamaño de paso de $0,02^\circ 2\theta$ y tiempo de paso 10 s.
205 Los espectros de infrarrojo fueron tomados en un equipo NICOLET Thermo Scientifici
206 S10, haciendo pastillas con KBr (2 mg de muestra en 200 mg de KBr). Las
207 microscopías electrónicas de barrido (SEM) fueron tomadas en un microscopio FEI
208 Quanta 200, capturando 4 micrografías en diferentes sitios sobre la superficie de cada
209 sólido con sus correspondientes espectros de energía dispersiva de rayos X (EDX).
210 Las propiedades texturales de los sólidos se determinaron mediante isothermas de
211 adsorción de nitrógeno, tomadas a 77 K usando un equipo Micromeritics ASAP 2020 en
212 el intervalo de presiones relativas (P/P_0) de 1×10^{-5} a 0,99. Las muestras se
213 desgasificaron previamente a 350 °C por 4 horas. Para determinar las áreas superficiales
214 se empleó el modelo BET en el intervalo de presiones relativas $0,05 \leq P/P_0 \leq 0,35$. Los
215 volúmenes y áreas de microporos se determinaron por medio de *curvas t* y los
216 volúmenes totales de poro se calcularon empleando el método de Gurvitsch (35).

217

218 **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

219 **Análisis químico**

220 En la [Tabla 1](#) se muestra la composición química de los minerales de partida y de los
221 sólidos sintetizados. La ilmenita de partida presenta un alto contenido de titanio (18,84
222 %) y de hierro (40,13 %), frente a los contenidos de silicio (2,39 %) y de aluminio (0,73

223 %) correspondientes a impurezas (óxidos) dentro del material. El análisis químico de la
224 arcilla muestra una composición típica de esmectita (12). A partir del análisis elemental
225 se observa la incorporación efectiva de titanio en los sólidos sintetizados, comparados
226 con la matriz original (mineral de arcilla). El aumento en la temperatura de extracción
227 de las especies intercalantes condujo a una incorporación mayor de titanio en los sólidos
228 modificados. El mayor porcentaje de incorporación de titanio se observó en los sólidos
229 sintetizados a 110 °C. Además, el análisis de hierro indica que la incorporación de este
230 elemento en la mayoría de los sólidos sintetizados se incrementa ligeramente con el
231 aumento de la temperatura de extracción. La incorporación conjunta de hierro y titanio
232 está relacionada con la formación de especies Fe-TiO₂ (10). Por otra parte, aunque a
233 temperaturas menores a 110 °C no se aprecia una influencia muy marcada de la
234 variación de la concentración de ácido sulfúrico empleado en el proceso, sí se presenta
235 una ligera disminución de los contenidos de titanio en la medida en que se emplean
236 concentraciones mayores de ácido. Una tendencia menos rigurosa se presenta en la
237 variación de los contenidos de hierro incorporado; no obstante, a 110 °C la
238 incorporación de hierro muestra una tendencia similar a la de titanio, lo que también
239 puede estar relacionado con la incorporación de especies Fe-TiO₂ en la arcilla.

240

241

TABLA 1.

242 **Difracción de rayos X**

243 El perfil de difracción de rayos X de la arcilla (Figura 1a) permite identificar las señales
244 típicas de esmectita ubicadas en ángulos $2\theta = 6,00; 12,11; 18,13$ y $24,37$, con
245 espaciados interlaminares (**d**) correspondientes a $14,70 \text{ \AA}$, $7,30 \text{ \AA}$, $4,89 \text{ \AA}$ y $3,65 \text{ \AA}$,
246 respectivamente (12). El mineral esmectita es el principal constituyente de la bentonita.

247 De igual forma, se pueden observar otras señales que confirman la presencia de
248 impurezas como cuarzo ($2\theta = 20,79; 26,56$ y $45,79$), illita y feldespato ($2\theta = 8,79$ y
249 $27,95$, respectivamente) (12). La Figura 1b muestra el difractograma del mineral
250 ilmenita, donde se pueden observar las señales características para el titanato de hierro
251 ($2\theta = 32,47; 35,24; 48,70; 23,79; 40,27$ y $53,93$) (24). Además, aparecen señales propias
252 de óxidos de hierro como la hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (25, 26) y la magnetita (Fe_3O_4) (27). La
253 señal a ángulo 2θ igual a $31,0$ se atribuye a la especie mixta $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ (28), en este
254 caso la señal con mayor intensidad.

255

FIGURA 1

256 De otro lado, en la Figura 2 se muestran los perfiles de difracción de los sólidos
257 modificados, en los cuales desaparece la señal típica de la esmectita, $d_{001} = 14,70 \text{ \AA}$,
258 indicando que el mineral de arcilla ha sufrido una modificación a causa de las especies
259 intercalantes. Al desaparecer la señal d_{001} se pierde el orden estructural de largo alcance
260 o de apilamiento de las láminas, lo que verifica la delaminación del mineral arcilloso.
261 Las señales correspondientes a las especies de hierro y de óxido de titanio no se logran
262 observar en los perfiles de difracción de los sólidos debido a que constituyen especies
263 amorfas o porque se encuentran presentes en pequeñas cantidades y no son detectadas
264 por dicha técnica.

265

FIGURA 2

266 **Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (IRTF)**

267 Los espectros infrarrojos del material de partida y de los sólidos sintetizados se
268 presentan en la Figura 3, donde se muestran las dos zonas en las que se observaron

269 señales. La primera zona, correspondiente a las vibraciones entre 3750 y 3100 cm^{-1} , es
270 la región característica de estiramientos del enlace O-H. La señal a 3698 cm^{-1} pertenece
271 al estiramiento del enlace O-H estructural en la red de caolinita (29, 30), confirmando la
272 presencia de este mineral como impureza. Las trazas de caolinita en la bentonita de
273 partida también fueron observadas por difracción de rayos X. Alrededor de 3620 cm^{-1} se
274 presenta el estiramiento de enlaces O-H en sitios Al_2OH estructurales de esmectitas
275 dioctaédricas (29-31), es decir de esmectitas o montmorillonitas ricas en aluminio. La
276 banda alrededor de 3447 cm^{-1} es atribuida al estiramiento del enlace O-H en moléculas
277 de agua adsorbidas, las cuales forman puentes de hidrógeno entre sí y con la superficie
278 del sólido proporcionando un ensanchamiento de la banda mencionada. La banda que
279 intenta emerger en 3250 cm^{-1} se atribuye a vibraciones de sobretono de las flexiones del
280 agua que aparecen en 1636 cm^{-1} (30, 31). La segunda zona corresponde al intervalo
281 entre 1750 cm^{-1} y 400 cm^{-1} , en la cual se aprecia la banda (1636 cm^{-1}) característica de
282 las deformaciones del enlace O-H del agua adsorbida. La serie de bandas a 1090 , 797 y
283 778 cm^{-1} se atribuyen a las vibraciones producto del estiramiento del enlace Si-O en la
284 estructura del cuarzo. La señal a 1033 cm^{-1} , ancha e intensa en la arcilla y en los sólidos
285 modificados, corresponde a vibraciones de estiramientos del enlace Si-O en la estructura
286 del mineral de arcilla. Esta misma señal y las asignadas a cuarzo se observan con poca
287 intensidad en la ilmenita, lo que sugiere la contaminación de este mineral con material
288 silícico (arenas) en la ilmenita de partida. La deformación del enlace AlAlOH en la
289 estructura del mineral de arcilla aparece en 913 cm^{-1} . A 882 cm^{-1} se encuentra la
290 vibración correspondiente a la deformación AlFeOH producto de las sustituciones
291 isomórficas de Fe en la capa octaédrica del mineral arcilloso en estudio (12, 29). Las
292 vibraciones de deformación de los enlaces Si-O-Si y Al-O-Si se observan a 462 y 514
293 cm^{-1} respectivamente (29).

294

FIGURA 3

295

296 El espectro infrarrojo del mineral ilmenita (Figura 3) presenta una banda ancha en el
297 intervalo comprendido entre $450 - 650 \text{ cm}^{-1}$, correspondiente a vibraciones
298 características de enlaces Ti-O-Ti (32, 33). En este mismo intervalo se espera la
299 aparición de vibraciones correspondientes al enlace Fe-O de los óxidos de hierro
300 (hematita y magnetita), previamente detectados por DRX, lo que hace complejo el
301 análisis preciso de esta zona. En el intervalo de 1033 a 1090 cm^{-1} se presenta una banda
302 ancha debido a la presencia de cuarzo y donde posiblemente se encuentre solapada la
303 señal atribuida a la flexión de los enlaces Ti-O-Fe (1050 cm^{-1}) (34). Debido a que las
304 señales características del dióxido de titanio son ocultadas por las señales del soporte
305 (mineral de arcilla), no se observan grandes cambios en los espectros infrarrojos de los
306 sólidos sintetizados.

307

Microscopía electrónica de barrido (SEM)

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

FIGURA 4.

318

319

Propiedades texturales

320

321 Las isothermas de adsorción de nitrógeno de la arcilla sódica y de los sólidos
322 modificados con mayor incorporación de titanio se muestran en la [Figura 5a](#). Las
323 isothermas presentan mayores volúmenes de adsorción de nitrógeno en los sólidos
324 sintetizados que en la arcilla de partida, poniendo en evidencia el incremento en la
325 porosidad de los materiales como consecuencia de la modificación con especies de
326 titanio. La forma de todas las isothermas permite clasificarlas como tipo II, según la
327 clasificación de la IUPAC [\(35\)](#), típica de sólidos con macro y mesoporos.
328 Adicionalmente, la rama de desorción de las isothermas forma histéresis tipo H3, que es
329 atribuida a poros en forma de rendijas con tamaños no uniformes [\(35\)](#). En la [Tabla 2](#) se
330 muestran los diferentes parámetros texturales de los sólidos sintetizados, observándose
331 que efectivamente los sólidos modificados presentan mayor área superficial que la
332 arcilla de partida. Asimismo, el volumen de poro de los sólidos modificados, calculado
333 según el método de Gurvitsch [\(35\)](#), es mayor en todos los casos que el correspondiente
334 a la arcilla sin modificar. Las curvas de distribución de tamaño de poro, construidas por
335 el método BJH [\(Figura 5b\)](#), exhiben un aumento de la fracción de mesoporos en el
336 intervalo de 25 a 80 Å, como consecuencia de la modificación de los sólidos. Esto
337 concuerda con la modificación estructural (delaminación de la arcilla) verificada por
338 difracción de rayos X y confirma nuevamente la alteración de las propiedades texturales
339 del mineral arcilloso hacia la conformación favorable de estructuras mesoporosas.

340

FIGURA 5.

341

TABLA 2.

342

343 CONCLUSIONES

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

346 Los resultados de análisis químico sugieren la modificación efectiva de los materiales
347 mediante incorporación de especies de hierro y de titanio. Los análisis por difracción de
348 rayos X y microscopía electrónica de barrido (SEM) permiten confirmar la
349 delaminación de los materiales como consecuencia de la incorporación exitosa de
350 nanopartículas de TiO_2 y Fe-TiO_2 . La síntesis de materiales nanoestructurados con
351 especies de dióxido de titanio intercalado en el mineral de arcilla permitió mejorar los
352 parámetros texturales del material de partida, aumentando el área superficial y
353 generando porosidad controlada en los sólidos, propiedades importantes para el uso de
354 los nuevos materiales en catálisis heterogénea. Finalmente, la ruta de síntesis propuesta
355 en el presente trabajo mostró ser útil para la obtención de materiales delaminados con
356 especies de TiO_2 a partir del empleo de dos minerales naturales como materia prima.

357

358 AGRADECIMIENTOS

359 Los autores agradecen a la Universidad Nacional de Colombia (Sede Bogotá) y a
360 Colciencias por el apoyo logístico y financiero a través del programa Jóvenes
361 Investigadores e Innovadores “Virginia Gutiérrez de Pineda”. Este trabajo se desarrolló
362 en el Laboratorio de Diseño y Reactividad de Estructuras Sólidas (Lab-DRES), Lab-125
363 del Departamento de Química de La Universidad Nacional de Colombia.

364

365

366

367

368 **REFERENCIAS**

- 369 1. Asiah, M.N.; Mamat, M.H.; Khusaimi, Z.; Achoi, M.F.; Abdullah, S.; Rusop, M.
370 Thermal stability and phase transformation of TiO₂ nanowires at various
371 temperatures. *Microelectron. Eng.* 2013. **In Press**.
- 372 2. Keswani, R.K.; Ghodke, H.; Sarkar, D.; Khilar, K.C.; Srinivasa, R.S. Room
373 temperature synthesis of titanium dioxide nanoparticles of different phases in water
374 in oil micro-emulsion. *Colloids Surf., A: Physicochem. Eng. Aspects.* 2010. **369** (1-
375 3): 75-81.
- 376 3. Zhou, M.; Yu, J.; Cheng, B. Effects of Fe-doping on the photocatalytic activity
377 of mesoporous TiO₂ powders prepared by an ultrasonic method. *J. Hazard. Mater.*
378 *B.* 2006. **137** (3): 1838-1847.
- 379 4. Wongkalasin, P.; Chavadej, S.; Sreethawong, T. Photocatalytic degradation of
380 mixed azo dyes in aqueous wastewater using mesoporous-assembled TiO₂
381 nanocrystal synthesized by a modified sol-gel process. *Colloids Surf., A:*
382 *Physicochem. Eng. Aspects.* 2011. **384** (1-3): 519-528.
- 383 5. Rauf, M.A.; Meemani, M.A.; Hisaindee, S. An overview on the photocatalytic
384 degradation of azo dyes in the presence of TiO₂ doped with selective transition
385 metals. *Desalination.* 2011. **276** (1-3): 13-27.
- 386 6. Zhu, J.; Zheng, W.; He, B.; Zhang, J.; Anpo, M. Characterization of Fe-TiO₂
387 photocatalysts synthesized by hydrothermal method and their photocatalytic
388 reactivity for photodegradation of XRG dye diluted in water. *J. Mol. Catal. A:*
389 *Chem.* 2004. **216** (1): 35-43.

- 390 7. Damardji, B.; Khalaf, H.; Duclaux, L.; David, B. Preparation of TiO₂-pillared
391 montmorillonite as photocatalyst: Part II Photocatalytic degradation of a textile azo
392 dye. *Appl. Clay Sci.* 2009. **45** (1-2): 98-104.
- 393 8. Shan, A.Y.; Ghazi, T.I.M.; Rashid, S.A. Immobilisation of titanium dioxide onto
394 supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review. *Appl. Catal., A:
395 Gen.* 2010, **389** (1-2): 1-8.
- 396 9. Lovern, S.B.; Klaper, R. *Daphnia magna* mortality when exposed to titanium
397 dioxide and fullerene (C₆₀) nanoparticles. *Environ. Toxicol. Chem.* 2006. **25** (4):
398 1132–1137.
- 399 10. Carriazo, J.G.; Moreno-Forero, M.; Molina, R.A.; Moreno, S. Incorporation of
400 titanium and titanium–iron species inside a smectite-type mineral for
401 photocatalysis. *Appl. Clay Sci.* 2010. **50** (3): 401-408.
- 402 11. Kameshima, Y.; Tamura, Y.; Nakajima, A.; Okada, K. Preparation and
403 properties of TiO₂/montmorillonite composites. *Appl. Clay Sci.* 2009. **45** (1-2): 20-
404 23.
- 405 12. Carriazo, J.; Molina, R.; Moreno, S. Caracterización estructural y textural de una
406 bentonita colombiana. *Rev. Colomb. Quím.* 2007. **36** (2): 213-225.
- 407 13. Carriazo, J.G.; Saavedra, M.J.; Molina, M.-F. XRD study on the intercalation-
408 pillaring of a 2:1 clay mineral with aluminum polyoxocationic species. *Rev. Mex.
409 Ing. Quím.* 2009. **8** (3): 299–305.
- 410 14. Camacho, J.A.; Celada, C.M. Definición de zonas potenciales para esmectitas en
411 los departamentos del Valle del Cauca, Tolima y Caldas. Bogotá. Ingeominas.
412 2004.

- 413 15. Laguna, O.H. Efecto del contenido esmectítico en procesos de pilarización de
414 minerales arcillosos provenientes de la cordillera central de Colombia. Tesis de
415 Maestría, Departamento de Química, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá.
416 2007.
- 417 16. Choi, W.; Termin, A.; Hoffmann, M.R. The role of metal ion dopants in
418 quantum-sized TiO₂: correlation between photoreactivity and charge carrier
419 recombination dynamics. *J. Phys. Chem.* 1994. **98** (51): 13669-13679.
- 420 17. Zhang, X.; Zhou, M.; Lei, L. Co-deposition of photocatalytic Fe doped TiO₂
421 coatings by MOCVD. *Catal. Commun.* 2006. **7** (7): 427-431.
- 422 18. Adán, C.; Bahamonde, A.; Fernández-García, M.; Martínez-Arias, A. Structure
423 and activity of nanosized iron-doped anatase TiO₂ catalysts for phenol
424 photocatalytic degradation. *Appl. Catal., B.* 2007. **72** (1-2): 11-17.
- 425 19. Wilson, N. C.; Muscat, J.; Mkhonto, D.; Ngoepe, P. E.; Harrison, N. M.
426 Structure and properties of ilmenite from first principles. *Phys. Rev. B.* 2005. **71**
427 (7): 075202, 1-9.
- 428 20. Mutis, V. Catálogo de los yacimientos, prospecto y manifestaciones minerales
429 de Colombia. Bogotá., Ingeominas: pp 285, 287. 1983.
- 430 21. González, L. Análisis financiero para mineralizaciones de ilmenita en la Sierra
431 Nevada de Santa Marta. *Bol. Geológico.* 2000. **38**(1-3): 1-82.
- 432 22. Lin, C.; Liang, B.; Wang, H.Y. Preparation of synthetic rutile by hydrochloric
433 acid leaching of mechanically activated Panzhihuailmenite. *Hydrometallurgy.* 2008.
434 **91** (1-4): 121-129.

- 435 23. Chernet, T. Effect of mineralogy and texture in the TiO₂ pigment production
436 process of the Tellnes ilmenite concentrate. *Miner, Petrol.* 1999. **67** (1-2): 21-32.
- 437 24. Anthony, J.W.; Bideaux, R. A.; Bladh, K.W.; Nichols, M.C. Handbook of
438 Mineralogy. Chantilly, VA 20151-1110, USA. Mineralogical Society of America,
439 Version 1. 2001-2205. Disponible en:
440 <http://www.handbookofmineralogy.org/pdfs/ilmenite.pdf>. [Consultado el 31 de
441 mayo de 2013]
- 442 25. Hassanjani-Roshan, A.; Vaezi, M.R.; Shokuhfar, A.; Rajabali, Z. Synthesis of
443 iron oxide nanoparticles via sonochemical method and their characterization.
444 *Particuology*. 2011. **9** (1): 95-99.
- 445 26. Peng, D.; Beysen, S.; Li, Q.; Sun, Y.; Yang, L. Hydrothermal synthesis of
446 monodisperse α -Fe₂O₃ hexagonal platelets. *Particuology*. 2010. **8** (4): 386-389.
- 447 27. Giri, S.K.; Das, N.N.; Pradhan, G.C. Synthesis and characterization of magnetite
448 nanoparticles using waste iron ore tailings for adsorptive removal of dyes from
449 aqueous solution. *Colloids Surf., A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2011. **389** (1-3):
450 43-49.
- 451 28. Smith, Y.R.; Raj, K.J.A.; Subramanian, V.; Viswanathan, B. Sulfated Fe₂O₃-
452 TiO₂ synthesized from ilmenite ore: A visible light active photocatalyst. *Colloids*
453 *Surf., A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2010. **367** (1-3): 140-147.
- 454 29. Madejová, J.; Komadel, P. Baseline studies of the clay minerals society source
455 clays: Infrared methods. *Clays Clay Miner.* 2001. **49** (5): 410-432.
- 456 30. Madejová, J. FTIR techniques in clay mineral studies. *Vib. Spectrosc.* 2003. **31**
457 (1): 1-10.
- 458 31. Yang, X.; Zhu, H.; Liu, J.; Gao, X.; Martens, W.N.; Frost, R.L.; Shen, Y.; Yaun,
459 Z. A mesoporous structure for efficient photocatalysts: Anatase nanocrystals

460 attached to leached clay layers. *Microporous Mesoporous Mater.* 2008.**112** (1-3):
461 32-44.

462 32. Navío, J.A.; Colón, G.; Macías, M.; Real, C.; Litte, M.I. Iron-doped titania
463 semiconductor powders prepared by a sol-gel method. Part I: synthesis and
464 characterization. *Appl. Catal., A: Gen.* 1999. **177** (1): 111-120.

465 33. Manova, E.; Aranda, P.; Martín-Luengo, M.A.; Letaïef, S.; Ruiz-Hitzky, E. New
466 titania-clay nanostructured porous materials. *Microporous Mesoporous Mater.*
467 2010.**131** (1-3): 252-260.

468 34. Ghorai, T.K.; Chakraborty, M.; Pramanik, P. Photocatalytic performance of
469 nano-photocatalyst from TiO₂ and Fe₂O₃ by mechanochemical synthesis. *J. Alloys*
470 *Compd.* 2011.**509** (32): 8158-8164.

471 35. Leofanti, G.; Padovan, M.; Tozzola, G.; Venturelli, B. Surface area and pore
472 texture of catalysts. *Catal. Today.* 1998. **41** (1-3): 207-219.

473

474

475

476

477

478

479

480

481

482

483

484

485

486

487

488 **Títulos de figuras**

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

492 **Figura 2:** Patrones de difracción a ángulos bajos de la bentonita sódica y de los sólidos
493 sintetizados.

494 **Figura 3:** Espectros infrarrojos de la bentonita sódica (B/Na), del mineral ilmenita y los
495 sólidos sintetizados.

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

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

502

503

504

505

506

507

508

509

510

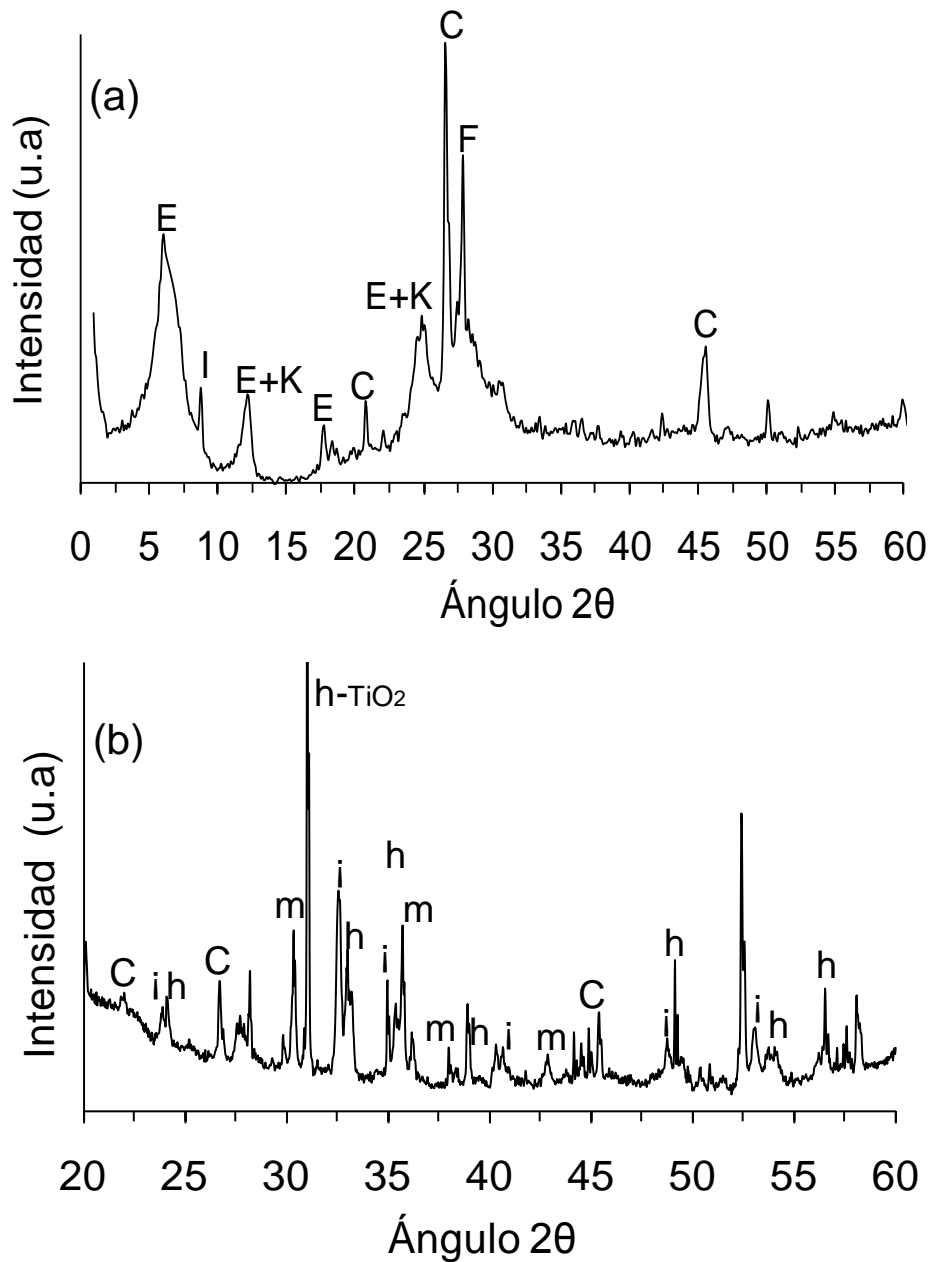


Figura 1: Difracción de rayos X de los sólidos de partida. **a)** Bentonita sódica, B/Na (E: esmectita, I: illita, C: cuarzo, K: caolinita) y **b)** ilmenita (i: ilmenita, h: hematita y m: magnetita).

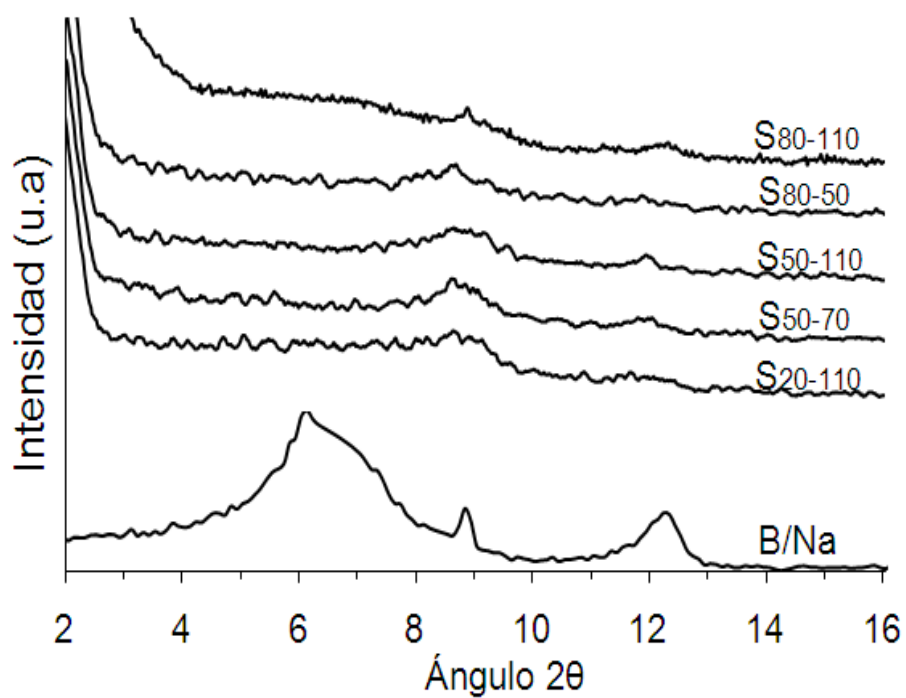
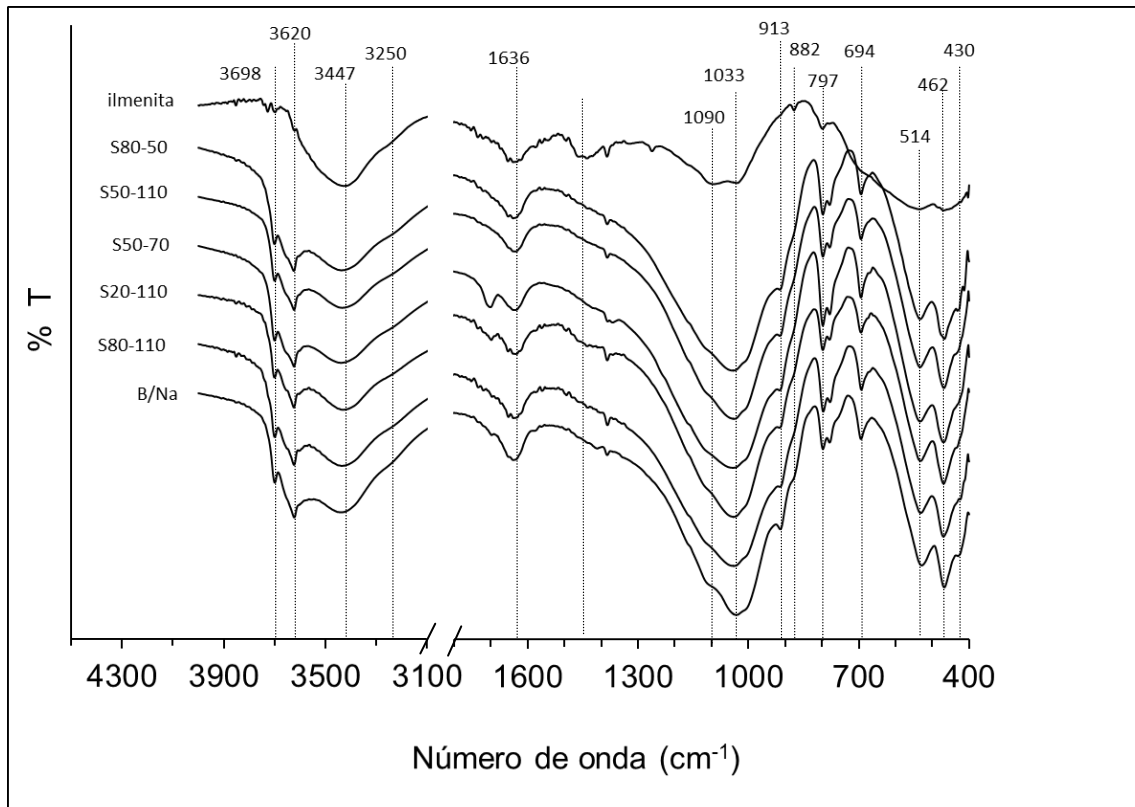


Figura 2: Patrones de difracción a ángulos bajos de la bentonita sódica y de los sólidos sintetizados.

561

562



563

564

565 **Figura 3:** Espectros infrarrojos de la bentonita sódica (B/Na), del mineral ilmenita y los
 566 sólidos sintetizados.

567

568

569

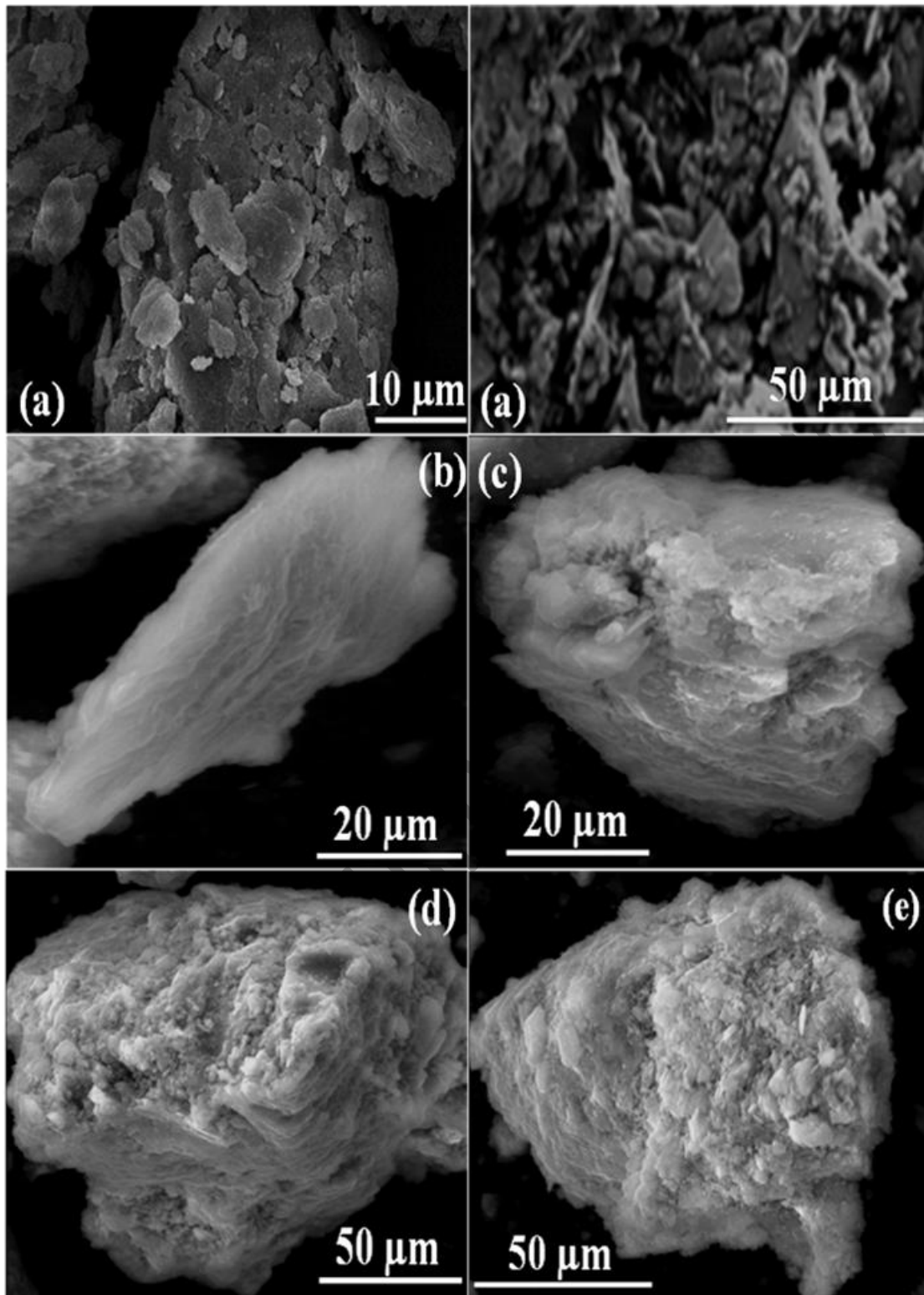
570

571

572

573

574



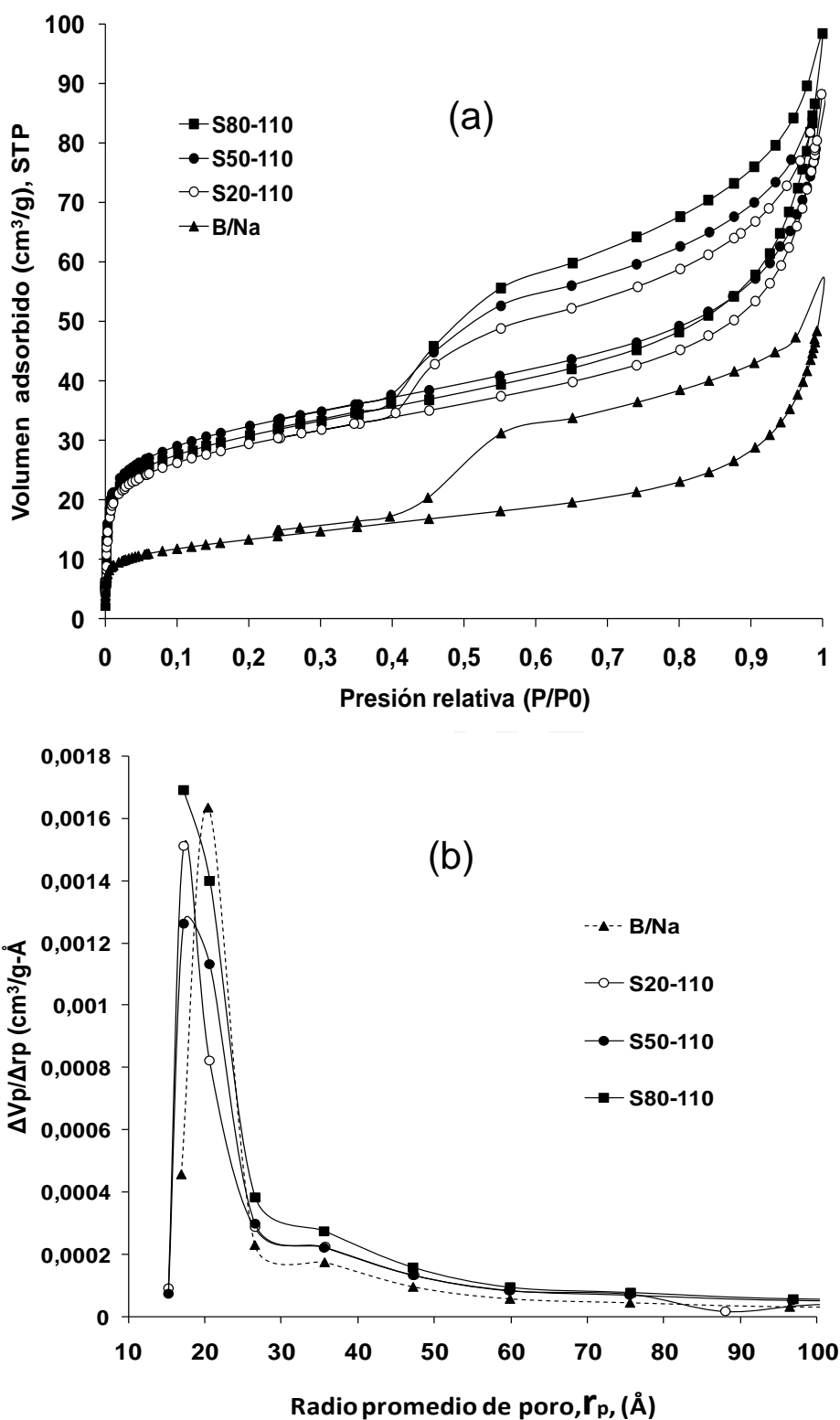
575

576 **Figura 4:** Imágenes obtenidas por SEM de la arcilla natural y de los sólidos

577 sintetizados: a) bentonita sódica (B/Na), b) S50-70, c) S20-110, d) S50-110 y e) S80-

578 110.

579



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

583

584 **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

585 * B/Na: bentonita sódica.

586

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

Sólido	Área superficial BET (m^2g^{-1})	Área de microporos (m^2g^{-1}). Curvas t	Área de mesoporos (m^2g^{-1})	Volumen de microporos (cm^3g^{-1}). Curvas t	Volumen total de poro (cm^3g^{-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

589

590

REV