

EXTRACCION DEL TITANIL SULFATO DEL MINERAL ILMENITA (FeTiO_3)
Y SU EVALUACIÓN EN LA ESTERIFICACIÓN DEL ÁCIDO OLÉICO

RUTH ADRIANA CARVAJAL ORTIZ
MARÍA XIMENA ESTÉVEZ GUTIÉRREZ

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
CENTRO DE INVESTIGACIONES EN CATÁLISIS- CICAT
BUCARAMANGA

2008

EXTRACCION DEL TITANIL SULFATO DEL MINERAL ILMENITA (FeTiO_3)
Y SU EVALUACIÓN EN LA ESTERIFICACIÓN DEL ÁCIDO OLÉICO

RUTH ADRIANA CARVAJAL ORTIZ
MARÍA XIMENA ESTÉVEZ GUTIÉRREZ

Trabajo de grado presentado como requisito para optar el título de Químico

DIRECTORA:

Dra. Martha Eugenia Niño Gómez

Doctora en Química

CO-DIRECTOR:

Dr. José Antonio Henao Martínez

Doctor en Química

Universidad Industrial de Santander
Facultad de Ciencias
Escuela de Química
Centro de Investigaciones en Catálisis – CICAT
Bucaramanga

2008

TÍTULO: Extracción del titanil sulfato del mineral ilmenita (FeTiO_3) y su evaluación en la esterificación del ácido oleico.*

Autores: Ruth Adriana Carvajal Ortiz, María Ximena Estévez Gutiérrez**

Palabras Clave: titanil sulfato, ilmenita, titania sulfatada, esterificación, ácido oleico.

RESUMEN

El titanil sulfato ha sido extraído del mineral ilmenita mediante el proceso sulfato, en el cual se ataca con ácido sulfúrico concentrado el mineral, obteniendo titanil sulfato sólido, que posteriormente es separado y modificado mediante una calcinación a diferentes temperaturas (400°C, 500°C, 650°C y 700°C).

El sólido sin calcinar fue analizado por espectrofotometría de absorción atómica, cuyos resultados identificaron un sólido con un 43.6% de titanio y 0.63% de hierro.

Los sólidos lixiviados y calcinados fueron analizados por difracción de rayos X y espectroscopía infrarroja. El área superficial específica de los sólidos fue determinada por medio de la isoterma de Brunauer, Emmett y Teller (B.E.T.), obteniendo sólidos de tipo mesoporoso y superando las propiedades texturales de la titania comercial Degussa P25 para las 4 muestras. Las propiedades ácidas de cada sólido fueron analizadas por medio de la titulación con n-butilamina utilizando indicadores de Hammett. En este caso todos los sólidos presentaron igual fuerza ácida, pero distintas distribuciones de esta propiedad, siendo el sólido calcinado a 650°C el que mejor distribución de la fuerza ácida presentó. Se observó que la distribución de la fuerza ácida en el sólido calcinado a 700°C disminuyó.

El sólido lixiviado y calcinado a 650°C presentó las mejores características tanto ácidas como superficiales, por esto se escogió para realizar la evaluación catalítica mediante la reacción de esterificación del ácido oleico al 79%. El porcentaje de conversión obtenido al cabo de 4 horas de reacción fue de un 25.3%.

*Trabajo de Grado

**Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Martha Eugenia Niño Gómez, José Antonio Henao Martínez.

TITLE: Extraction of titanyl sulphate from the ilmenite mineral and its evaluation in esterification of oleic acid*.

Authors: Ruth Adriana Carvajal Ortiz, María Ximena Estévez Gutiérrez**

Keywords: titanyl sulphate, ilmenite, sulphated titania, esterification, oleic acid.

Abstract

Titanyl sulphate was extracted from the mineral ilmenite via sulphate process; the process consists in attacking the mineral with concentrated sulphuric acid, thus obtaining solid titanyl sulphate. The titanyl sulphate was separated from the residual cake and modified by calcination at different temperatures (400°C, 500°C, 650°C and 700°C).

The solid without calcination was analyzed by spectrophotometry of atomic absorption, which results showed an elemental composition of 43.6% titanium and 0.63% iron.

The lixivated and calcined solids were analyzed using X-ray diffraction and infrared spectroscopy. The specific surface area was measured by the Brunnauer, Emmett and Teller isotherm (B.E.T.), concluding that the four lixivated and calcined solids were of the mesoporous type. Moreover, the textural properties of the solids improved in comparison with the commercial titania Degussa P25 properties. The acidic properties of each solid were analyzed by titulation of n-butylamine using Hammett indicators. In this case, all the solids presented the same acid strength but, different distributions of this feature, being the solid calcined at 650°C the more appropriated. The solid calcined at 700°C showed a decrease in the distribution of the acidic strength over the solid surface.

After the Analyzing all the properties described above, the solid lixivated and calcined at 650°C was chosen to develop the catalytic evaluation in the esterification reaction of oleic acid at 79%. The percentage of conversion obtained after 4 hours of reaction was 25.3% for oleic acid.

* Undergraduate Degree Work

** Faculty of Science, Chemistry Department, Martha Eugenia Niño Gómez, José Antonio Henao Martínez

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	1
1. FUNDAMENTO TEÓRICO	3
1.1 TITANIO E ILMENITA: GENERALIDADES	3
1.1.1 Propiedades Fisicoquímicas y estructurales de la ilmenita	4
1.1.2 Importancia industrial y producción de ilmenita	6
1.1.3 Extracción del titanio de la ilmenita	7
1.1.3.1 Proceso vía cloruro	7
1.1.3.2 Proceso vía sulfato	8
1.1.3.3 Proceso cloruro-ilmenita	9
1.2 TITANIL SULFATO (TiOSO₄)	10
1.2.1 Propiedades químicas de titanil sulfato	10
1.2.2 Extracción y usos	11
1.3 CARACTERIZACION DE SÓLIDOS	11
1.3.1 Caracterización Estructural	12
1.3.1.1 Espectrofotometría de absorción atómica	12

1.3.1.2	Difracción de rayos X (DR-X)	13
1.3.1.3	Espectroscopia Infrarroja FT-IR	13
1.3.2.	Caracterización superficial: Isoterma de adsorción B.E.T.	14
1.3.3	Caracterización ácida: Indicadores de Hammett y titulación con n-Butilamina	16
1.4	Reacción de esterificación	21
2.	EXPERIMENTAL	24
2.1	Análisis preliminar	24
2.2	Extracción del titanil sulfato de la ilmenita y análisis elemental	28
2.2.1	Extracción	26
2.2.2	Análisis elemental	28
2.3	Caracterización del catalizador	29
2.3.1	Difracción de Rayos X	29
2.3.2	Espectroscopia Infrarroja FT-IR	29
2.3.3	Área superficial específica BET	30
2.3.4	Propiedades Ácidas	31
2.4	Evaluación catalítica	32

3.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	34
3.1	Extracción del titanil sulfato de la ilmenita	34
3.2	Caracterización del sólido lixiviado	38
3.2.1	Difracción de rayos X (DRX)	38
3.2.2	Espectroscopia Infrarroja FT-IR	41
3.2.3	Área superficial específica BET	42
3.2.4	Propiedades ácidas	43
3.3	Evaluación catalítica	45
4.	CONCLUSIONES	50
5.	RECOMENDACIONES	51
6.	BIBLIOGRAFÍA	52
	ANEXOS	55

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Propiedades físicas de la ilmenita	4
Tabla 2. Valores de pK_a de algunos indicadores de Hammett	18
Tabla 3. Resumen de resultados obtenidos por Varón, D.A.	24
Tabla 4. Características principales del molino Attritor	26
Tabla 5. Parámetros de absorción atómica para el titanio y el hierro	28
Tabla 6. Indicadores de Hammett utilizados	31
Tabla 7. Comparación de las condiciones de reacción para la esterificación de ácidos grasos	32
Tabla 8. Fases presentes en los perfiles tomados a los residuos de reacción	36
Tabla 9. Lecturas de absorbancia de la calibración y la muestra problema de Ti	36
Tabla 10. Lecturas de absorbancia de la calibración y la muestra problema de Fe	37
Tabla 11. Fase presente en los perfiles tomados al sólido lixiviado y calcinado a 400°C,500°C,650°C y 700°C, según la	39

base de datos PDF-2 (ICDD)

Tabla 12.	Valores 2-theta e intensidades para los perfiles de difracción de rayos X para los sólidos calcinados a 400, 500, 650 y 700°C	40
Tabla 13.	Área superficial específica y medida del tamaño de poro en el titanil sulfato obtenido	43
Tabla 14.	Distribución de la fuerza ácida del titanil sulfato utilizando indicadores de Hammett	44
Tabla 15.	Acidez superficial del titanil sulfato medida en mmoles de sitios ácidos/g de catalizador	45
Tabla 16.	Tiempos de retención para los ácidos grasos y sus respectivos etil ésteres	46
Tabla 17.	Porcentaje de conversión de los ácidos: oléico, palmítico y linoléico	47

TABLA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Ilmenita	3
Figura 2. Estructura cristalina de la ilmenita	5
Figura 3. Proceso vía cloruro	8
Figura 4. Proceso vía sulfato	9
Figura 5. Mecanismo de la reacción de esterificación de ácidos grasos en presencia de un catalizador ácido	22
Figura 6. Mecanismo de esterificación de ácidos grasos en presencia de un catalizador sólido ácido. Propuesto por kulkarni et al. 2006.	23
Figura 7. Molino de alta energía	25
Figura 8. Ilmenita molida a 40 horas	27
Figura 9. Montaje para la reacción del ataque del mineral con H_2SO_4 .	27
Figura 10. Equipo Nova 1200 Quantachrome	30
Figura 11. Perfiles de difracción de rayos X de los residuos sólidos finales del ataque del mineral	35

Figura 12.	Perfiles de difracción de rayos X del titanil sulfato calcinado a 400°C, 500°C, 650°C y 700 °C.	39
Figura 13.	Espectros IR del titanil sulfato calcinado a 400°C, 500°C, 650°C y 700°C.	42
Figura 14.	Perfil cromatográfico de los ácidos grasos y sus etil ésteres	46
Figura 15.	Porcentaje de conversión del ácido oleico, ácido linoleico y ácido palmítico.	48

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo 1. Rampa de calentamiento utilizada para la calcinación del sólido lixiviado.	55
Anexo 2. Parámetros utilizados en el cromatógrafo de gases para los análisis.	56
Anexo 3. Curva de calibración para el Ti	57
Anexo 4. Curva de calibración para el Fe	58
Anexo 5. Perfil DRX de titanil sulfato (T) y anatasa (A). Tomado de Huang, Y. et al (1998).	59

INTRODUCCIÓN

En el mundo los recursos minerales son explotados para convertirse en la materia prima de aditivos e implementos de construcción, utensilios médicos y odontológicos, pigmentos y recubrimientos de piezas electrónicas entre otros. Por su parte, en Colombia se aprovechan minerales con alto contenido de metales, tales como la bauxita y pirita (hierro) en el suroeste colombiano, la garnierita (níquel) en Córdoba, la ilmenita (titanio-hierro) en el Atlántico, y en el departamento de Santander, se encuentran: la galena (plomo) en Bolívar, la barita (bario) en los Santos y la caliza (calcio) en Curití.

El mineral ilmenita es una mezcla de óxidos metálicos de hierro y titanio, a partir del cual se puede extraer dióxido de titanio, que es el principal componente en la producción de pigmentos; y debido a sus propiedades ácidas, se contempla la posibilidad de implementarlo como catalizador. Los catalizadores sólidos ácidos son ampliamente utilizados en reacciones orgánicas como: isomerización [Hino K. et al. 1979], acilación de aromáticos [Tanabe K. et al. 1984], alquilación [Hess A. et al. 1997], acilación de Friedel-Crafts [Hua W. et al. 2000], esterificación [Lim J. et al. 2000] y oxidación fotocatalítica [Gómez R. et al. 2003; Albis, A. et al (2005)]. Estos catalizadores son fácilmente separados del medio de reacción, por esta razón es posible el proceso de reutilización.

La reacción de esterificación de ácidos grasos se realiza generalmente en fase homogénea en presencia de un catalizador cuya naturaleza puede ser ácida o básica; el principal problema de este tipo de catálisis, es la formación de desechos altamente ácidos, que generan un serio problema ambiental.

En el presente trabajo se extrajo con ácido sulfúrico concentrado, el titanil sulfato del mineral ilmenita (Pto. Colombia, Atlántico, Colombia) molido en un molino de alta energía durante 40 horas; obteniendo un porcentaje de extracción de titanio de 22.8%, el análisis elemental del sólido lixiviado muestra un contenido de 0.63% y 43.6% de hierro y titanio respectivamente. Además, se analizaron las propiedades ácidas, superficiales y estructurales del titanil sulfato calcinado a 400°C, 500°C, 650°C y 700 °C. La fuerza ácida y la acidez superficial del catalizador se determinaron por medio de los indicadores de Hammett y la titulación con n-butílamina; para analizar las propiedades texturales se utilizó el método BET. El análisis de las propiedades estructurales se realizó a través de espectroscopia FT-IR y difracción de rayos X. Posteriormente se compararon las propiedades ácidas y superficiales de los sólidos lixiviados y calcinados a 400°C, 500°C, 650°C y 700°C, de donde se escogió el sólido calcinado a 650°C que presentó las mejores características ácidas, para su evaluación catalítica en la reacción de esterificación del ácido oleico con etanol. De esta evaluación se obtuvo un porcentaje de conversión de 25% para el ácido oleico.

1. FUNDAMENTO TEÓRICO

1.1 TITANIO E ILMENITA: GENERALIDADES

Figura 1. Ilmenita



El titanio es un metal de transición de importancia industrial que se encuentra en una gran variedad de minerales. Las principales fuentes minerales de titanio son la *ilmenita* (FeTiO_3) y el *rutilo* (TiO_2). La ilmenita es un óxido de hierro y titanio cuyo nombre proviene del primer yacimiento encontrado: *Las montañas Ilmen en el lago Ilmen* en Rusia [González, L. Boletín Geológico, (2000)]. Se encuentra como mineral accesorio (pequeñas proporciones) en algunas rocas ígneas tales como gabbro, diorita y anortosita. También se presenta en venas y pegmatitas [Nesse, W. (2000)]. La mayor parte de la ilmenita comercialmente producida es extraída de arenas que se han formado por la erosión de yacimientos del mineral. La arena es recobrada dragando y procesando depósitos aluviales [González, L. Boletín Geológico, (2000)].

El 90% de del titanio usado cada año a nivel mundial, es extraído de la ilmenita; se estima que las fuentes del mineral en el mundo contienen un billón de toneladas de dióxido de titanio (TiO_2 -titania), mientras que las

fuentes de rutilo contienen cerca de 230 millones de toneladas de dióxido de titanio. Los principales yacimientos de ilmenita se encuentran en: Canadá, Estados Unidos, Australia, Brasil, Sur África, India, Rusia, Sri Lanka, Noruega, China, Tailandia, Malasia y Sierra Leona entre otros.

En Colombia, se conocen minerales primarios de titanio en la forma de Ilmenita y magnetita titanífera en la Sierra Nevada de Santa Marta. Las arenas negras de las playas de la Costa Atlántica y las de los aluviones auríferos del Porce y Rio negro en Antioquia, contienen cantidades variables de ilmenita y rutilo.

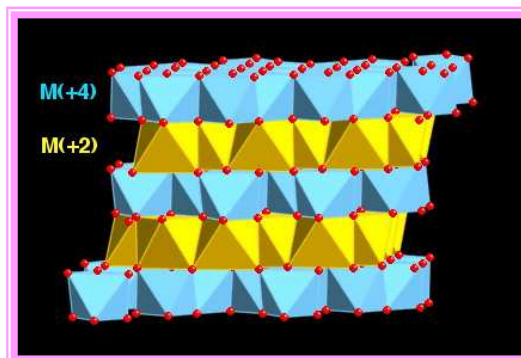
1.1.1 Propiedades fisicoquímicas y estructurales de la Ilmenita

Tabla 1. Propiedades físicas de la Ilmenita [Nesse, W. (2000)]

Propiedad	Descripción
Color	Negro – Rojo castaño
Raya	Marrón oscuro
Transparencia	Opaco
Dureza	5-6
Gravedad específica	4.5-5.0
Fractura	Concoidal o irregular
Sistema Cristalino	Trigonal

La ilmenita debe su nombre a un grupo de óxidos de titanio simples y trigonal, llamados *grupo ilmenita*, subgrupo del grupo de minerales hematitas. La fórmula general del grupo es $ATiO_3$; donde A puede ser hierro, magnesio, zinc y/o manganeso. El grupo ilmenita difiere de los otros miembros del grupo hematita en que su estructura es más ordenada con los titanio y los iones A ocupando alternadamente capas entre las capas de oxígeno. Los iones de A (Fe^{+2}) y Ti^{+4} se encuentran ocupando posiciones octaédricas de manera ordenada en capas. Las capas de oxígeno se encuentran hexagonalmente organizadas. Cada ion metálico está unido a tres oxígenos en la capa inferior y a tres oxígenos en la capa superior [Nesse, W. (2000)].

Figura 2. Estructura Cristalina de la Ilmenita



La composición química teórica de la ilmenita es 52.7% de TiO_2 y 47.3% de FeO . En términos atómicos: el 36.8% corresponde a hierro (Fe), el 31.6% del mineral es titanio (Ti) y el porcentaje restante corresponde a otros metales tales como magnesio, zinc, manganeso, entre otros.

1.1.2 Importancia industrial y producción de Ilmenita

La ilmenita es un mineral de importancia e interés económico. Su trascendencia se ha incrementando a medida que se han descubierto mayores usos para sus derivados como el titanio y el dióxido de titanio (usado ampliamente a nivel mundial) entre otros. Este último, el TiO_2 es considerablemente usado como pigmento y actualmente se han realizado investigaciones que comprueban su uso efectivo como soporte del platino usado como catalizador para optimizar la combustión de la gasolina en automóviles, y en el tratamiento de aguas, favoreciendo la mineralización total de los compuestos contaminantes presentes en los efluentes industriales [Garcés, L.F. et al (2004)] [Vidal et al. (2001)]. Incrementando la extracción de ilmenita debido a la acentuación de la demanda industrial de titania.

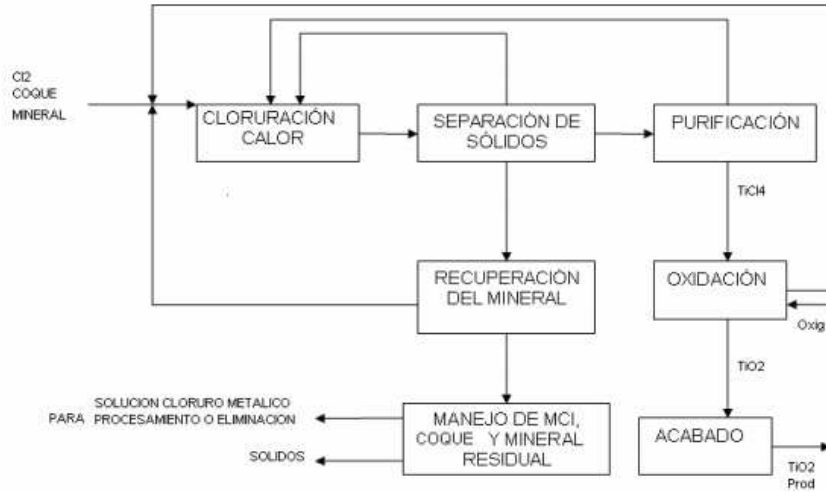
1.1.3 Extracción del Titanio de la Ilmenita

La ilmenita es la mayor fuente de titanio y es empleada principalmente en la producción de óxido de titanio, el cual puede extraerse de la ilmenita mediante tres procesos: el proceso vía cloruro, el proceso vía sulfato y el proceso cloruro-ilmenita.

1.1.3.1 Proceso vía cloruro

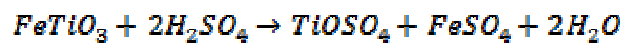
Mediante este procedimiento la ilmenita es transformada en cristales de rutilo. El proceso se lleva a cabo en un reactor de lecho fluidizado, donde el mineral interacciona con cloro gaseoso y coque como agente reductor; el sistema se encuentra en un rango de temperatura entre 850°C - 950°C [Mahmoud, M.H.H. et al. (2004)]. Los principales productos de esta reacción son los cloruros metálicos volátiles, entre ellos el tetracloruro de titanio (TiCl_4), los cuales son recolectados para su posterior separación por condensación fraccionada, doble destilación y tratamiento químico; mientras los cloruros no volátiles y el material sin reaccionar permanecen en el reactor [Habashi, F. (1970)].

Figura 3. Proceso vía cloruro. Tomado de Habashi, F. 1970.



1.1.3.2 Proceso vía sulfato

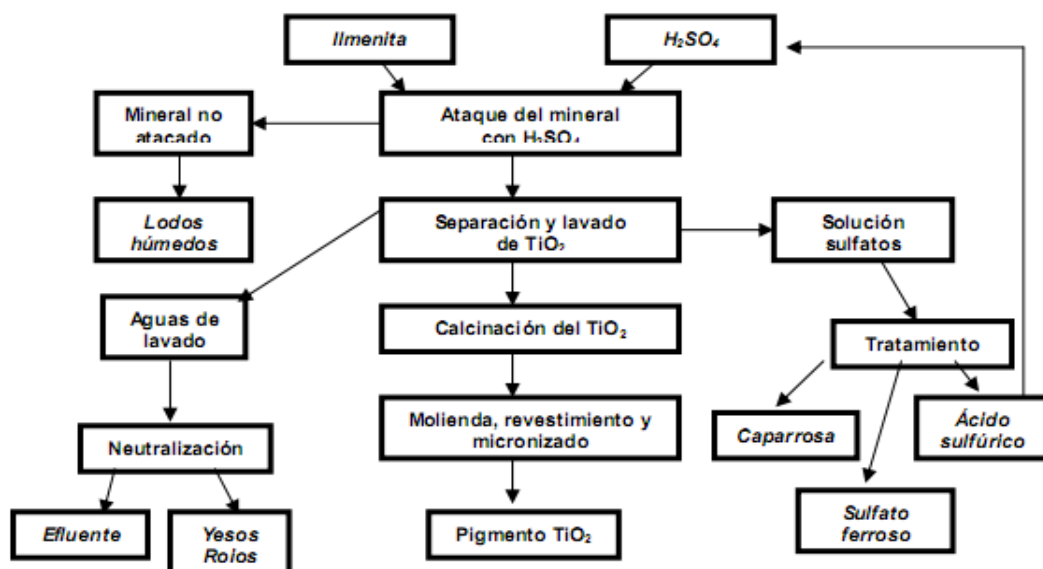
Este procedimiento consiste en la digestión con ácido sulfúrico concentrado del mineral, previamente molido, separado y clasificado, para asegurarse que la sulfatación sea efectiva, seguida por la reacción continua de digestión exotérmica. [Hayward, C. (1962)]



En el sistema de reacción se debe tratar de maximizar la conversión del óxido de titanio a titanil sulfato soluble en agua usando una cantidad mínima de ácido concentrado; posteriormente el residuo es disuelto en ácido diluido, dicha solución es tratada para eliminar el sulfato ferroso como copperra

($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). El licor que contiene el titanil sulfato es evaporado e hidrolizado para producir los clusters de óxido de titanio, el cual mediante un proceso de precipitación toma un tamaño de partícula adecuado. Las fases cristalinas anatasa-rutilo del producto final dependerán de la temperatura a la que sea calcinado [Kanari, N. et al. (2001); Imahashi, M. et al (1976); Mahmoud, M.H.H. et al. (2004); Li, C. (2006)].

Figura 4. Proceso vía sulfato. Tomado de Hayward (1962)



1.1.3.3 Proceso cloruro-ilmenita

El proceso cloruro y el cloruro-ilmenita son muy similares, en ellos la ilmenita es convertida en tetracloruro de titanio. Este proceso está constituido por cuatro etapas de las cuales dos son una secuencia de reacciones (cloración

selectiva), allí pues la diferencia con el proceso cloruro. Por medio de la cloración selectiva se procesa el mineral, es decir se elimina el hierro presente y se transforma en $TiCl_4$, que es recolectado para ser purificado y continuar con el procedimiento del proceso cloruro, descrito anteriormente. [Gutiérrez, D.N. (2004)]

1.2 TITANIL SULFATO ($TiOSO_4$)

1.2.1 Propiedades químicas del titanil sulfato ($TiOSO_4$)

El titanil sulfato es un polvo cuyo color varia de blanco a amarillo pálido, dependiendo de la forma de extracción o de la ruta sintética utilizada. Su fórmula química es: $TiOSO_4 \cdot 2H_2O$, su peso molecular es 195.96 g/mol y su gravedad específica es 1,400-1,440 mg/ml. En solución tiene un pH bastante ácido, que puede variar entre 1 y 3 [Naka, S et al. (1977)]. Es soluble en agua a temperatura ambiente, y se descompone en TiO_2 cuando entra en contacto con agua caliente (95°C). Debido a su común extracción de la ilmenita, generalmente contiene impurezas de hierro, cuya concentración dentro de la estructura varia entre 20 – 60 ppm. [Grzmił, B. et al. (2008); Gatehouse, B.M. et al (1993)]

1.2.2 Extracción y usos

El titanil sulfato es un sulfato del óxido de titanio, extraído de minerales con un alto contenido de titanio, como la ilmenita. La extracción del titanil sulfato se realiza por medio del ataque de la ilmenita con ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4), produciendo una torta lodosa que es disuelta en ácido diluido; esta solución es comercializada con el nombre de licor negro.

El titanil sulfato es usado ampliamente en la industria como agente reductor, como catalizador, en tratamiento de superficies metálicas y como precursor del TiO_2 . Por esta razón existen varias investigaciones en las cuales se utiliza la solución de titanil sulfato para obtener óxido de titanio, con propiedades estructurales y superficiales requeridas en fotocatalisis (fotólisis) y en catálisis.

1.3 Caracterización de sólidos

La catálisis involucra una serie de interacciones fisicoquímicas entre los reactivos y el catalizador, de esta manera se genera un nuevo mecanismo de reacción. Es conveniente definir y conocer dichos fenómenos, por medio de las técnicas de caracterización para entender la manera en que influyen en la actividad catalítica.

1.3.1 Caracterización estructural

1.3.1.1 Espectrofotometría de absorción atómica

La espectroscopía de absorción atómica es un método que utiliza comúnmente un nebulizador pre-quemador para crear una niebla de la muestra y un quemador con forma de ranura que da una llama con una longitud de trayecto más larga. La temperatura de la llama es lo bastante baja para que la llama de por sí no excite los átomos de la muestra de su estado fundamental. El nebulizador y la llama se usan para desolvatar y atomizar la muestra, pero la excitación de los átomos del analito es hecha por el uso de lámparas que brillan a través de la llama a diversas longitudes de onda para cada tipo de analito.

En la absorción atómica, la cantidad de luz absorbida después de pasar a través de la llama determina la cantidad de analito en la muestra. Debido a su buena sensibilidad y selectividad, sigue siendo un método de análisis comúnmente usado para ciertos elementos traza en muestras acuosas. Con esta técnica es posible cuantificar el hierro y el titanio presente en el sólido lixiviado. [Skoog, D. et al, 1994]

1.3.1.2 Difracción de rayos X (DR-X)

La difracción de rayos X es comúnmente usada en la determinación de la red estructural del sólido y la composición de sólidos con estructuras cristalinas, los rayos X tienen longitudes de onda similares a las distancias interatómicas en los materiales cristalinos, por esto, la difracción de rayos X se utiliza como método para explorar la naturaleza de la estructura molecular. [Ma, Z. y Zaera, F. (2005); Sivakumar, S. et al. (2002); Dalai, K. et al. (1998); Burton, H. et al (1999)].

En el 2001, Xingyi, D. et al reportan bandas características para el titanil sulfato en valores de 2θ iguales a 21, 22, 24, 28, 29 y 37; este perfil presenta una baja resolución en las señales.

1.3.1.2 Espectroscopia infrarroja FT-IR

Un espectro IR brinda información estructural y composicional de la naturaleza de los enlaces y las vibraciones específicas de cada tipo de enlace presente en la molécula. Así, las aplicaciones de la espectroscopia Infrarroja en la caracterización de sólidos inorgánicos son bastante amplias, pues se pueden comparar las estructuras de un compuesto “puro” con la del mismo compuesto modificado de alguna manera en su estructura ya sea

interna o superficial, corroborando la aparición o desaparición de vibraciones, al igual que las perturbaciones vibracionales dentro del compuesto [Ma, Z. y Zaera, F. (2005)]. La estructura del titanil sulfato contiene enlaces Ti-O, O-Ti-O y el enlace O-S-O cuyas vibraciones de estiramientos y aleteos se reporta en 1080 cm^{-1} , 934 cm^{-1} y $1500\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ respectivamente. Adicionalmente las principales vibraciones del ion $[\text{SO}_4]^-$ se encuentran en 983, 450, 1105 y 611 cm^{-1} [Nakamoto, K. (1986)].

1.3.2 Caracterización superficial: Isoterma de adsorción B.E.T

Un sólido puede poseer una gran área de contacto, dependiendo del tamaño de partícula y la porosidad del mismo; mientras más pequeña sea la partícula, mayor será su área superficial. La porosidad es una propiedad textural que juega un papel importante en el paso limitante de la reacción o sea en la adsorción de los reactivos; la adsorción es la fijación de moléculas en la superficie de un sólido; se distinguen dos tipos de adsorción: la fisisorción ligada a las interacciones Van Der Waals y la quimisorción en la que intervienen la formación de un enlace.

La adsorción física es una de las técnicas para conocer y determinar la estructura interna del sólido. En la técnica, el adsorbato (gas o líquido) entra en contacto con el adsorbente (sólido). El proceso comienza con el llenado de

los microporos, seguido por la adsorción capa-capa de los meso y macroporos, obteniendo datos experimentales con los cuales se pueden reproducir las isothermas de adsorción. [Walling, C. (1950)]

La teoría de Brunauer, Emmett y Teller (BET), explica cuantitativamente las isothermas de adsorción con el objeto de encontrar el volumen de la monocapa, que es utilizado para calcular el valor del área superficial del sólido. Esta teoría es una extensión de la teoría cinética de Langmuir, considerando una superficie energéticamente no uniforme y la adsorción se realiza en multicapas. [Droquett, S.E. (1983)]

El tratamiento desarrollado por BET, cinéticamente hablando, está enfocado en el proceso de intercambio molecular descrito en la ecuación.

$$\frac{P}{x(P_0 - P)} = \frac{1}{x_m C} + \frac{C - 1}{x_m C} \times \frac{P}{P_0}$$

Donde se puede obtener la capacidad de una monocapa x_m , teniendo en cuenta la presión de saturación del gas que se va adsorber (P_0) y una constante que envuelve los calores de adsorción de la primera capa, con el calor liberado al formarse la segunda capa y su subsecuente. [Aguilar, G.G. y Salmones, J. 2002]

Mekhemer, G. et al (2005), sintetizaron alúminas impregnadas con $\text{NH}_4(\text{OH})_2\text{SO}_4$ y H_2SO_4 obteniendo áreas superficiales entre 190-210 m^2/g , que favorecen la etapa de adsorción del reactivo y modificando la cinética de la reacción. Por otra parte, Ortiz-Islas, E. et al. (2005) catalizó la descomposición del isopropanol con titanias sulfatadas de áreas de 46, 23 y 117 m^2/g , obteniendo una alta selectividad hacia la formación del isopropil éter en la titania con mayor área superficial.

1.3.3 Caracterización ácida: Indicadores de Hammett y titulación con n-butílamina

La acidez de un material puede definirse por sus interacciones químicas con materiales básicos; es decir que un sólido ácido puede adsorber químicamente una base o cambiar de color ante la presencia de un indicador básico. Los ácidos de Brønsted son aquellos con la habilidad para transferir un protón, mientras los ácidos de Lewis presentan la capacidad de aceptar un par de electrones.

En las investigaciones de las propiedades superficiales ácidas y básicas, se han probado moléculas como piridina, amoníaco, monóxido de carbono, n-butílamina; ya que dichas moléculas poseen la capacidad de interactuar como especies de adsorbatos diferentes de acuerdo con la naturaleza de los

sitios ácidos. Considerando entonces que la acidez de un sólido es manifestada como la conversión de una base neutra en su ácido conjugado, el método más simple para determinar la fuerza ácida involucra la colaboración de un indicador adsorbido en la superficie del catalizador.

Este método ha sido aceptado como la escala de pH usada para determinar la fuerza ácida en soluciones diluidas, y pueda ser extrapolada a sistemas superácidos; mediante el uso apropiado de una serie de indicadores, la escala de pH es expresada como la función ácida de Hammett (H_o). Desde este punto de vista, cuando el indicador (B) reacciona con un ácido de Brønsted (AH) formando el ácido conjugado (BH^+) y la base (A^-) correspondiente, la fuerza ácida es equivalente a la expresión de la función ácida de Hammett: [Johnson O. 1955; Corma A. et al. 1995]

$$H_o = pK_a + \log \frac{[B]}{[BH^+]}$$

Donde pK_a representa $-\text{Log}(K_a)$. K_a es la constante de equilibrio para la reacción:



En el caso de una interacción con sitios ácidos Lewis, en la reacción se transfiere un par electrónico desde el adsorbato hacia la superficie y se representa como la función ácida de Hammett:

$$H_p = pK_a + \log \frac{[B]}{[AB]}$$

Donde [B] es la concentración de la base neutra que reacciona con el ácido de Lewis o aceptor de un par de electrones (A) [Corma A. 1995].

Entonces la fuerza ácida de un catalizador puede ser estimada por la observación del cambio de color experimentado por una serie apropiada de indicadores Hammett (tabla 2). [Cui H. et al. 1995]. [Yurdakov, M. et al (1999)]

Tabla 2. Valores de pK_a de algunos indicadores de Hammett*.

Indicador	Color de la forma ácida	Color de la forma básica	pK_a
Bencenoazodifenilamina	Violeta	Amarillo	+1,5
Violeta cristal	Amarillo	Azul	+0,8
Dicinamalacetona	Rojo	Amarillo	-3,0
Benzalacetofenona	Amarillo	Incoloro	-5,6
Antraquinona	Amarillo	Incoloro	-8,2
2,4,6-trinitroanilina	Amarillo	Incoloro	-10,1

* Valores tomados de Yurdakoç M. et al. 1999.

Para determinar el número de sitios ácidos, se incorpora una amina como agente titilante, el método consiste en la titulación con n-butilamina de una solución en benceno del catalizador utilizando un indicador.

En la titulación de un sólido ácido el indicador básico forma un compuesto coloreado con los sitios ácidos sobre la superficie, si el color es el de la forma acida, la función de Hammett (H_0) es igual o menor al valor del pKa del indicador; es decir a menores pKa se considera una mayor fuerza acida por parte del sólido.

Por lo tanto, a menores valores de pK_a se considera una mayor fuerza ácida por parte del sólido [Corma A. 1995]. Debido a que el pK_a del indicador es el factor determinante para el nivel de fuerza ácida de los sitios que son titulados, es necesario utilizar varios indicadores con diferentes fuerzas ácidas [Benesi H. A. et al. 1957]. La titulación puede expresarse mediante la reacción:



Donde A⁺ es el sitio activo en la superficie, B es el indicador básico y AB⁺ es el acido conjugado correspondiente; al adicionar una base titulante, con una fuerza básica mayor que la del indicador, neutraliza la especie AB⁺,

produciendo un cambio de color en la superficie hacia la forma básica del indicador [Johnson O. 1955]. La cantidad de agente titulante necesaria para producir el cambio de color del indicador es proporcional a la acidez superficial del sólido, esta es calculada en términos de milimoles de sitios ácidos por gramo de sólido y la fuerza ácida se expresa mediante la función de acidez de Hammett [Cui H. et al. 1995].

O. Johnson [1955] caracterizó la acidez de catalizadores ácidos por medio del método de titulación con n-butílamina utilizando indicadores de Hammett. Para esto, inicialmente realizó pruebas con algunos solventes como el CCl_4 , isooctano y benceno pues era necesario un ambiente libre de humedad para dispersar el sólido a titular. Llegó a la conclusión, que el benceno es el más opcionado para esto, pues es fácil disponer de esta sustancia en forma anhidra. Para encontrar un agente titulante adecuado, realizó pruebas con algunas bases orgánicas con diferente fuerza básica. La trimetilamina ($k = 7,4 \times 10^{-5}$) dio resultados satisfactorios en las titulaciones, pero la solución titulante requería ser estandarizada frecuentemente debido a la volatilidad de la trimetilamina. La anilina ($k = 4,6 \times 10^{-10}$) y la quinolina ($k = 1 \times 10^{-9}$) dan productos oscuros sobre algunos catalizadores lo cual interfiere con la observación del cambio de color. La bencilamina ($k = 2 \times 10^{-5}$) y n-butílamina ($k = 4 \times 10^{-4}$), incoloras en solución, dieron resultados completamente satisfactorios [Johnson O. 1955; Cui H. et al. 1995].

Es importante resaltar que este método determina la suma de ambos sitios ácidos Lewis y Brønsted, y únicamente los arilcarbaniones son usados como indicadores de sitios Brønsted [Hirschler A. E. 1963].

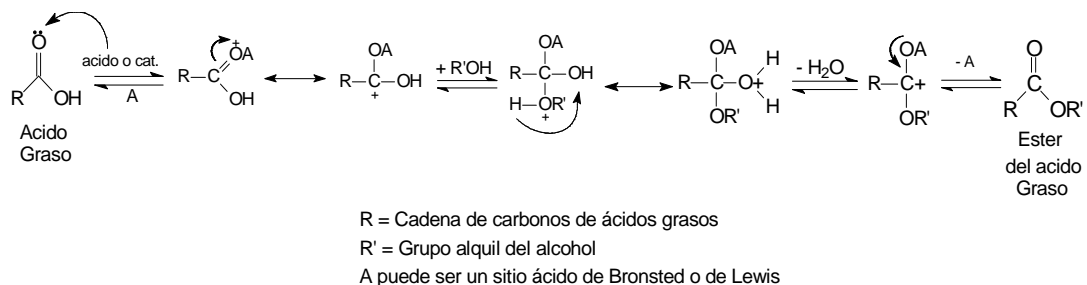
1.4 REACCIÓN DE ESTERIFICACIÓN

Los alquíl ésteres son producidos a través de la esterificación o transesterificación, estas reacciones realizan transformaciones químicas, a los ácidos grasos en el caso de la esterificación y a los aceites vegetales en la transesterificación, obteniendo así ésteres que pueden ser empleados como materias primas para productos de la industria oleoquímica. [Riveros, L. (2006); Meher, L. (2006)]. Las reacciones de esterificación emplean catalizadores homogéneos constituidos por ácidos fuertes de Brønsted como el ácido sulfúrico y el ácido p-toluenosulfónico, los cuales son corrosivos y tienen un impacto negativo en el medio ambiente. Estos catalizadores líquidos ácidos requieren procesos especiales de neutralización, implican una separación costosa e incompleta del catalizador de la mezcla de reacción [Takagaki et al., 2006].

En la figura 5, se observa el mecanismo de la esterificación, que consiste en una serie de semireacciones entre un ácido graso y un exceso de alcohol, para desplazar el equilibrio hacia los productos. La velocidad de la reacción

aumenta con la introducción de un catalizador, el cual interacciona con el oxígeno del grupo carbonílico, generando un carbocatión que posteriormente es atacado nucleofílicamente por el alcohol; liberando agua y produciendo el alquil éster. [Kulkarni, et al. 2006]

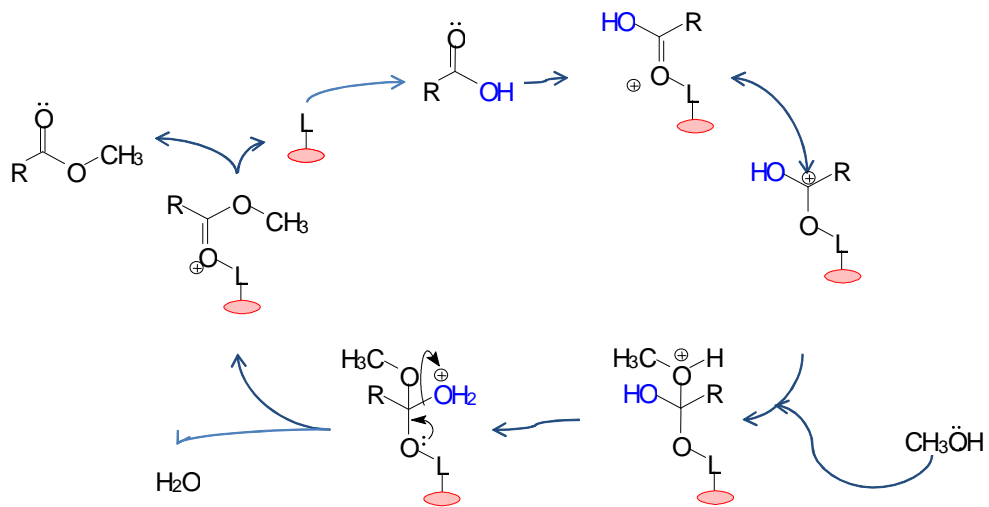
Figura 5. Mecanismo de la reacción de esterificación de ácidos grasos en presencia de un catalizador ácido. Tomado de Kulkarni et al. 2006.



Estos catalizadores requieren procesos especiales de neutralización, implican una separación costosa e incompleta del catalizador de la mezcla de reacción [Takagaki, A. et al., 2006]. Recientemente se han publicado investigaciones en las que se implementa la catálisis en fase heterogénea utilizando óxido de zinc en la reacción de transesterificación, en donde se estudió la influencia de factores como la cantidad de catalizador y la relación alcohol: aceite; como una alternativa pueden usarse otros óxidos metálicos sulfatados ya que presentan mayor fuerza ácida por consiguiente aumentara la actividad catalítica. [Riveros, L. (2006)]

Kulkarni et al., 2006 proponen el mecanismo que se muestra en la figura 6 para la reacción de esterificación de ácidos grasos libres con metanol utilizando un sólido ácido como catalizador. La reacción se inicia por la interacción del oxígeno del grupo carbonilo del ácido graso con el sitio ácido del catalizador (L+), formándose un carbocatión, que recibe un ataque nucleofílico por parte del alcohol al carbocatión, produciendo un intermedio tetraédrico; durante la esterificación el intermedio tetraédrico elimina agua para producir el éster del ácido graso.

Figura 6. Mecanismo de la reacción de esterificación de ácidos grasos en presencia de un catalizador sólido ácido, propuesto por Kulkarni et al, 2006



2. EXPERIMENTAL

2.1 Análisis Preliminar

Varón, D.A. 2007, realizó estudios de la ilmenita relacionados con el efecto de la molienda de alta energía en la disolución del mineral en una solución ácida. Para analizar estos efectos, el mineral fue sometido a moliendas de 10, 20 y 40 horas en un molino de alta energía; caracterizando el material por difracción y fluorescencia de rayos X y espectroscopia Mössbauer. Posteriormente realizó la disolución con ácido sulfúrico al 50%, en una relación peso a volumen de mineral:ácido 1:100; el sistema permaneció con agitación y temperatura constante por 120 minutos, monitoreando la cinética de disolución. Obteniendo los siguientes resultados:

Tabla 3. Resumen de resultados obtenidos por Varón.

Tiempo de molienda [horas]	Efecto de la molienda	Concentración en muestra original [%p/p]		% de disolución en ácido al 50%	
		Hierro*	Titanio**	Hierro	Titanio
10	Soldadura	48.863	30.778	61.7	28
20	Fractura	48.994	31.806	59.1	23.4
40	Soldadura	50.306	32.213	68.6	30.8

* Valor expresado en %Fe₂O₃

** Valor expresado en %TiO₂

Teniendo en cuenta estos resultados se realizó la molienda de 200g de ilmenita proveniente de Pto. Colombia, Atlántico, durante 40 horas en un molino de alta energía Attritor del Grupo de Investigación en Corrosión (GIC) de la escuela de Ingeniería Metalúrgica, el cual tiene un controlador de velocidad electrónico micromaster 420 marca Siemens (Figura 7). Durante la molienda se utilizó una relación másica mineral:cuerpos molidores de 1:10, el diámetro de las bolas fue de ¼ de pulgada; la frecuencia del molino fue de 6.72 Hz. Las características principales del molino se muestran en la tabla 4.

Figura 7. Molino de Alta Energía.

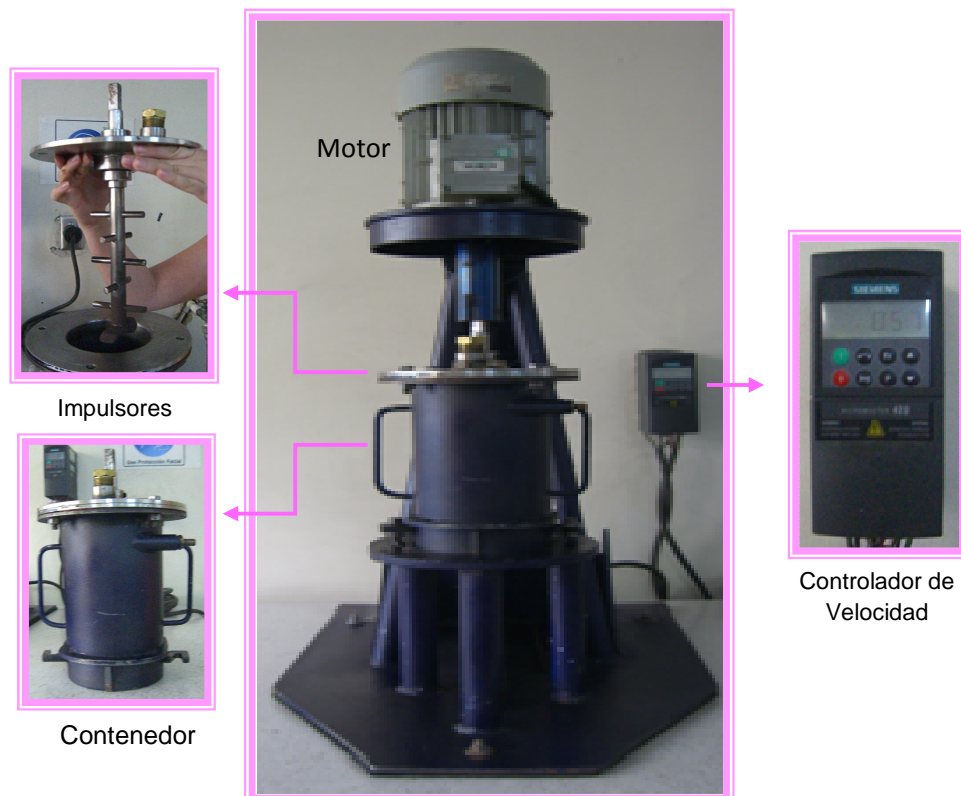


Tabla 4. Características principales del molino Attritor.

Parámetro	Descripción
Diámetro	10 cm
Capacidad del contenedor	1500 cm ³
Motor	1 HP; 60 Hz; 3.6-1.75 A
Cuerpos Moledores	Bolas de acero al carbono

2.2 Extracción del titanil sulfato de la Ilmenita y análisis elemental

2.2.1 Extracción

En un reactor de tres bocas se adicionó ácido sulfúrico del 98%, se calentó hasta alcanzar una temperatura de 120°C, en ese momento se agregó la ilmenita molida a 40 horas (Figura 8), manteniendo una relación 1:16 peso:volumen de ácido:mineral. El sistema permaneció en agitación constante a 550 rpm por un tiempo de 120 minutos (Figura 9). Transcurrido el tiempo de reacción se filtró en un embudo de capa filtrante, el residuo sólido obtenido se lavó 3 veces con 10 mL de etanol para eliminar el exceso de ácido y los minerales de interferencia. Posteriormente, se lavó con agua la torta residual para realizar la extracción del titanil sulfato y el sulfato de hierro formados durante la reacción. A la solución anterior se le agregó gota a gota metanol anhidro y se mantuvo a 4°C por 24 horas para precipitar el

titanil sulfato. El precipitado formado (TiOSO_4) se separó de la matriz alcohol-agua por centrifugación, y se lavó con metanol hasta obtener una solución libre de hierro. El sólido final (TiOSO_4) se secó a 110°C en una mufla durante una hora y posteriormente se calcinó por 3 horas en una rampa de calcinación de $10^\circ\text{C}/\text{minuto}$ (Anexo 1), a diferentes temperaturas (400°C , 500°C , 650°C y 700°C). La concentración del ácido, la temperatura de reacción, la velocidad de agitación y el tiempo de reacción se mantuvieron constantes, teniendo en cuenta los criterios de Han et al (1987). [González, L. 2001; Varón, D.A. 2007 y Gutierrez, D.N., 2004].

Figura 8. Ilmenita molida por 40 horas.



Figura 9. Montaje para la reacción de ataque con ácido sulfúrico.



2.2.2 Análisis elemental

La cuantificación del contenido de hierro y titanio en el sólido lixiviado, se realizó mediante un espectrofotómetro de absorción atómica marca PERKIN-ELMER modelo 372, del laboratorio de Instrumentación Química, Escuela de Química.

Los parámetros que se tuvieron en cuenta para las mediciones se ilustran en la tabla 5

Tabla 5. Parámetros de adsorción atómica para el hierro y el titanio

Parámetro*	Hierro	Titanio
Lámpara cátodo hueco	Fe	Ti
Mezcla de gases	Acetileno-aire	Acetileno-óxido nítrico
Ancho de rendija	0.2 nm	0.2 nm
Longitud de onda	248.3 nm	365.3 nm

*Fuente: Perkin-Elmer, 1976

- Preparación de las soluciones patrón de hierro y titanio. Se prepararon tres soluciones patrón de hierro de 1, 2, y 3 ppm por disolución a partir de una solución estándar MERCK de 1000 ppm y seis soluciones patrón de titanio por disolución a partir de una solución estándar J.T BAKER de 1000 ppm; para la muestra se prepararon soluciones de 200 y 86 ppm. Posteriormente se realizó la lectura de la adsorbancia de las soluciones

patrón de hierro y titanio, ajustando primero la línea base y pasando un blanco de calibración.

2.3 Caracterización del catalizador

2.3.1 Difracción de rayos X

Las muestras fueron pulverizadas en un mortero de ágata y llevada a un tamaño de 38 μm (400 mesh). El espécimen seleccionado de la muestra fue montado en un portamuestra de aluminio mediante la técnica de zero background. La toma de datos de difracción se realizó en un difractómetro de polvo marca RIGAKU, modelo D/MAX IIIB bajo las siguientes condiciones: voltaje 40 kV, corriente 20 mA, rendijas DS 1.0°, R S 0.3 mm, SS 1.0°, muestreo 0.02° de 2θ , rango de medición 2-70° de 2θ , radiación $\text{CuK}\alpha_1$, monocromador de grafito.

2.3.2 Espectroscopia infrarroja FT-IR

La presencia de iones sulfatos se determinó por espectroscopía infrarroja, se tomaron espectros de absorción en el infrarrojo (FT-IR) utilizando un equipo marca Bruker modelo Tensor 27.

2.3.3 Área superficial específica BET

Se obtuvieron las isotermas de adsorción de nitrógeno del sólido lixiviado y calcinado a 500°C, 650°C y 750°C en un equipo Nova 1200 marca Quantachrome (Figura 10). El área superficial fue calculada utilizando la ecuación de BET y las medidas de tamaño de poro fueron calculadas utilizando el método de BJH.

Figura 10. Equipo Nova 1200 Quantachrome.



2.3.4 Propiedades Ácidas

El estudio de la fuerza acida y la acidez superficial se realizó a través del método de titulación con n-butílamina y los indicadores de Hammett mostrados en la tabla 6:

Tabla 6. Indicadores de Hammett utilizados

Indicador	H ₀	Color Ácido	Color Básico
Azul de Bromotimol	≤ + 7.2	Amarillo	Azul
Rojo de metilo	≤ + 4.8	Rojo	Amarillo
Verde de bromo cresol	≤ + 3.8	Amarillo	Azul
Azul de timol	≤ + 1.2	Rojo	Amarillo
Violeta cristal	≤ + 0.8	Amarillo	Azul

Se dispersaron 0.05 g del sólido lixiviado y calcinado en 5 mL de benceno, con agitación constante durante 15 minutos. A continuación, se agregaron a la solución anteriormente preparada, dos gotas de una solución del indicador en benceno. Posteriormente se tituló con una solución de n-butílamina de 0.01 N en benceno.

La acidez superficial del sólido lixiviado y calcinado fue calculada en términos de milimoles de sitios ácidos por gramos de catalizador (mmolg⁻¹) y la fuerza

ácida se expresó en términos de la acidez de Hammett (H_0). [Yurdakov, M. et al (1999)] [Cui H. et al. 1995].

2.4 EVALUACIÓN CATALÍTICA

Las condiciones de reacción utilizadas en la evaluación catalítica del titanil sulfato se seleccionaron a partir del análisis de los siguientes trabajos:

Tabla 7. Comparación de las condiciones de reacción para la esterificación de ácidos grasos

Autores	Condiciones de reacción		
	Temperatura [°C]	% en peso del catalizador	Relación molar ácido:alcohol
Takagaki A. et al	80	7.1	1:10
Juan J. C. et al	110-120	5	1:1.2
Aldana A. et al	80	2	1:10
Álvarez M. et al	86	3	1:10

La reacción se llevó a cabo a una temperatura de 80 °C y una agitación constante de 250 rpm. Se utilizaron 2.5 g de la mezcla de ácido oleico al 79% marca Carlo Erba, y una relación molar de ácido graso: etanol de 1:10. Se utilizó el 2% en peso del catalizador respecto a la mezcla de ácido graso. El sistema de reacción se mantuvo en reflujo. Para corroborar la transformación del ácido oleico en oleato de etilo, se realizó el seguimiento

de la reacción de esterificación por cromatografía de gases en un cromatógrafo Agilent 6890 (Anexo 2), tomando una muestra de la mezcla cada 60 minutos durante las 4 horas de reacción.

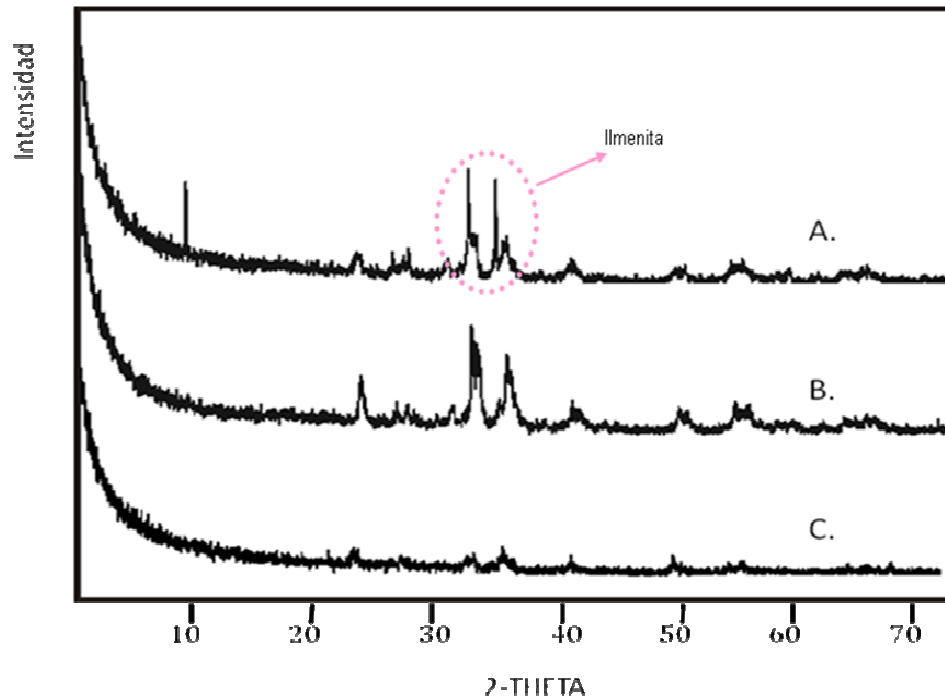
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 EXTRACCIÓN DEL TITANIL SULFATO DE LA ILMENITA Y ANÁLISIS ELEMENTAL

La relación peso:volumen de mineral:ácido utilizada fue de 1:100 y de 1:10, en esta última se reutilizó el ácido sulfúrico, con el fin de reducir la cantidad de ácido consumido en la extracción.

En los perfiles de difracción de rayos X de la figura 11 se muestra el residuo de la relación 1:100 en el cual no se obtuvo precipitado (A), y los residuos finales de las reacciones con ácido sulfúrico nuevo (B) y reutilizado (C) en las que se aplicó una relación 1:10 de ácido: mineral. En A, B y C se puede apreciar los dos picos característicos de la ilmenita en valores 2θ entre 30 y 40, sin embargo, se observa un decrecimiento de la intensidad de estos picos, como se muestra en el perfil C que presenta un pico bastante pequeño de la fase. Esta información indica la extracción casi completa del titanio con ácido sulfúrico concentrado.

Figura 11. Perfiles de difracción de rayos X de residuos sólidos finales del ataque del mineral.



En los difractogramas A y B se detectan además de las fases de la ilmenita fases de óxidos de hierro (hematita, α -hematita), óxidos de titanio (anatasa y rutilo) y fases de cuarzo (A) y grafito (B); mientras que en el difractograma C solo existen fases de ilmenita, óxidos de titanio (rutilo) y óxidos de hierro (hematita, α -hematita y magnetita). La tabla 8 describe las fases encontradas en el análisis DRX identificadas por la base de datos PDF-2 del international Center for Diffraction Data (ICDD).

Tabla 8. Fases presentes en los perfiles tomados a los residuos de reacción.

Fase	Nombre	Residuo
C	Grafito	A
Fe ₂ O ₃	α-Hematita	A,C
Fe ₂ O ₃	Hematita	A,B,C
TiO ₂	Rutilo	A,B,C
TiO ₂	Anatasa	A
FeTiO ₃	Ilmenita	A,B,C
Al ₂ O ₃ ·3FeO·3SiO ₂	Almandina	A,B,C
SiO ₂	Cuarzo	B
Ti ₂ O ₃	Óxido de titanio	B
Fe ₃ O ₄	Magnetita	C

Durante la reacción se atacaron 10g de ilmenita, obteniendo 1g de sólido lixiviado, el cual fue analizado por absorción atómica para determinar el porcentaje de extracción y su composición porcentual. En las tablas 9 y 10 se reportan las lecturas de absorbancia obtenidas para los patrones y las muestras problema.

Tabla 9. Lecturas de absorbancia de la curva de calibración* y la muestra problema de Ti

Muestra	Concentración	
	[mg/L]	Absorbancia
Blanco	0	0
Solución patrón 1	50	0.016
Solución patrón 2	90	0.042
Solución patrón 3	150	0.082

Solución patrón 4	200	0.116
Solución patrón 5	250	0.158
Solución patrón 6	300	0.215
Solución problema	200	0.047

* Ver curva de calibración en el anexo 3

Tabla 10. Lecturas de absorbancia de la curva de calibración* y la muestra problema de Fe.

Muestra	Concentración	
	[mg/L]	Absorbancia
Blanco	0	0
Solución patrón 1	1	0.047
Solución patrón 2	2	0.091
Solución patrón 3	3	0.138
Solución problema	86	0.025

* Ver curva de calibración en el anexo 4

Con la lectura de absorbancia de la muestra problema (sólido lixiviado) se calculó el porcentaje de extracción por medio de la siguiente ecuación.

$$\%Ti_{total} = W_{muestra} * \%Ti_{molienda\ 40H}^*$$

$$\%Ti_{extraido} = \left(\frac{Ti_{extraido}}{Ti_{total}} \right) * 100$$

El $\%Ti_{molienda\ 40H}^$ se tomó de la tabla 3.

El sólido lixiviado presentó un porcentaje de extracción del titanio de 22.8% y el análisis elemental de este sólido reveló una composición porcentual de 43.6% de Ti y 0.65% de Fe.

3.2 CARACTERIZACIÓN DEL SÓLIDO LIXIVIADO

3.2.1 Difracción de rayos X

La figura 12 muestra los perfiles de difracción a, b, c y d, correspondientes a las temperaturas de calcinación del sólido: 400°C, 500°C, 650°C y 700°C respectivamente, a continuación la tabla 11 se ilustran las fases encontradas en el análisis DRX identificadas por la base de datos PDF-2 del International Center for Diffraction Data (ICDD). En el análisis cualitativo de las fases presentes en los sólidos, se distinguen varias bandas que han sido identificadas por la base de datos, como óxidos de titanio, anatasa y mikasaita. Los difractogramas a y b tienen un alto grado de amorfización, evidencia de la molienda de alta energía a la cual fue sometido el mineral; sin embargo revelan fases de anatasa, rutilo y mikasaita ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$), solapadas en una misma banda. En los sólidos lixiviados y calcinados a 650°C (c) y 700°C (d) se observa la formación de la fase anatasa y rutilo. En el perfil d aparece nuevamente la fase ilmenita en 33.04 (2θ), que se forma durante la calcinación a 700°C.

Figura 12. Perfiles de difracción de rayos X de titanil sulfato calcinado a: a) 400°, b) 500°, c) 650° y d) 700°.

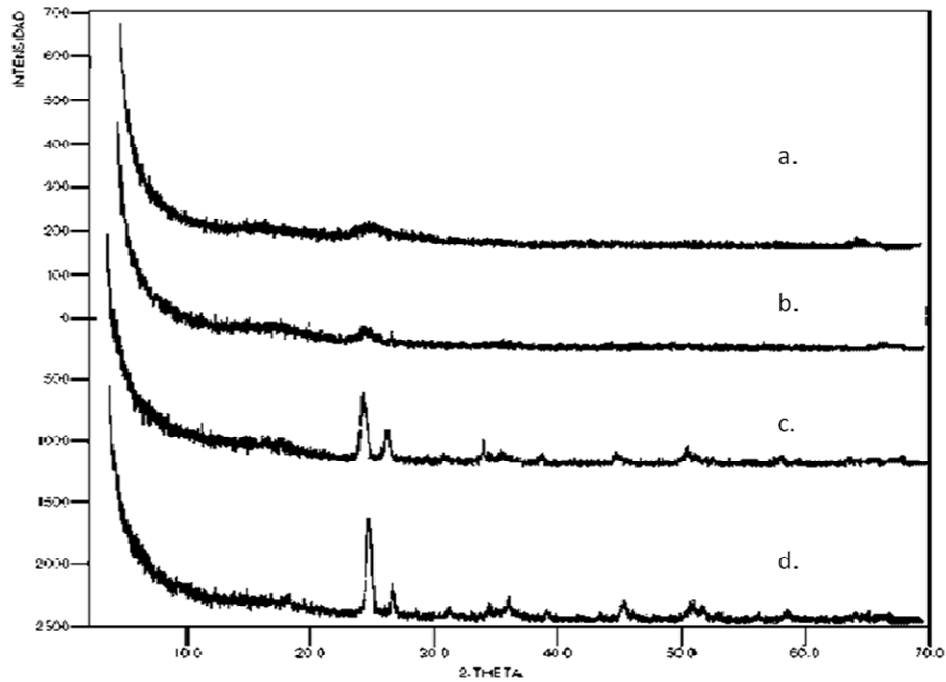


Tabla 11. Fase presente en los perfiles tomados al sólido liviado y calcinado a 400°C, 500°C, 650°C y 700°C, según la base de datos PDF-2 (ICDD)

Fase	Nombre	Muestras
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	Mikasaita	a,b,c,d
TiO_2	Rutilo	b,c,d
TiO_2	Anatasa	a,b,c,d
FeTi_2O_5	Pseudobrookita	b,c,d
FeTiO_3	Ilmenita	d

Huang, Y. et al (1998) y Xingyi, D. et al (2001) compararon los perfiles DRX del titanil sulfato y la anatasa; reportando 5 bandas anchas y de baja

intensidad del titanil sulfato en $2\theta = 21, 22, 24, 28$ y 29 , adicionalmente, una banda amorfa en 37 ; de la misma manera, la anatasa presenta bandas agudas en $2\theta = 25, 38, 48,55$ y 62 . La fase rutilo aparece en valores $2\theta = 31, 40, 47, 51, 63,66$ y 70 (Anexo 5). Con base en estos hallazgos se realizó la asignación de la fase titanil sulfato como se muestra en la tabla 12 donde se detallan los valores 2θ correspondientes para los perfiles de difracción DRX del sólido lixiviado y calcinado a 400°C (a), 500°C (b), 650°C (c) y 700°C (d).

Tabla 12. Valores 2-theta e intensidades para los perfiles de DRX para el sólido calcinado a 400°C , 500°C , 650°C y 700°C .

2θ	FASE	Muestra
21,2	Titanil sulfato	a,b,c,d
25,28	Anatasa	a,b,c,d
26,96	Titanil sulfato	a,b,c,d
27,22	Titanil sulfato	a,b,c,d
29,16	Titanil sulfato	a,b,c,d
30,08	Rutilo	a,b,c,d
33,04	Ilmenita	d
36,92	Titanil sulfato	a,b,c,d
38,48	Anatasa	a,b,c,d
40,8	Rutilo	a,b,c,d
48,56	Anatasa	a,b,c,d
54,38	Anatasa	a,b,c,d
56,32	Anatasa	a,b,c,d
62,14	Anatasa, Rutilo	a,b,c,d
64,08	Anatasa, Rutilo	a,b,c,d

Con este análisis se indica que las bandas anchas que exhiben los sólidos lixiviados y calcinados, pertenecen a la fase titanil sulfato. La base PDF-2

(ICDD) asignó a dichas bandas la fase mikasaita, ya que esta no reporta la tarjeta correspondiente al titanil sulfato, dificultando su identificación.

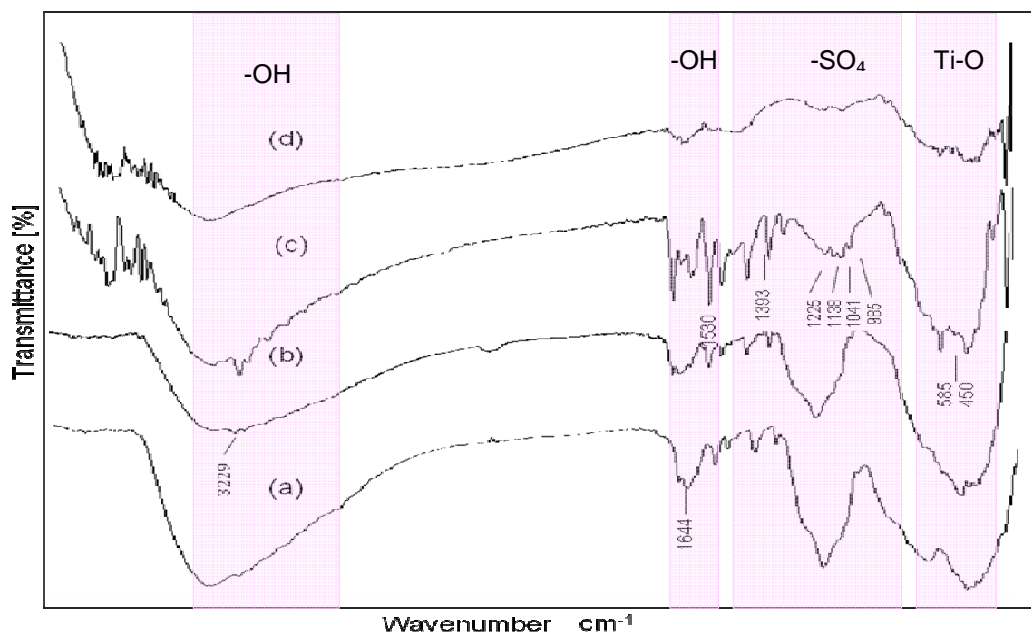
Finalmente se concluyó que en sólido lixiviado y calcinado a 400°C, 500°C, 650°C y 700°C predominan las fases de titanio.

3.2.2 Espectroscopia infrarroja FT-IR

La figura 13 muestra los espectros de FT-IR del sólido lixiviado y calcinado a diferentes temperaturas. Las cuatro bandas que aparecen en los espectros c y d en la región comprendida entre 1500 y 900 cm^{-1} , son atribuidas a los modos vibracionales del ión sulfato $\text{S}=\text{O}$ [Guzmán-Castillo M. L. et al. 2003], estas vibraciones no se resuelven por completo en los IR a y b; así mismo, las bandas alrededor de 1147, 1351 y 517 cm^{-1} son asignadas respectivamente al estiramiento asimétrico y simétrico del enlace $\text{O}-\text{S}-\text{O}$ [Nakamoto K. 1986; Noda L. et al. 2005]. Alrededor de 1391, 536 y 484 cm^{-1} aparecen bandas debidas respectivamente al estiramiento asimétrico y simétrico del enlace SO_3 [Noda L. et al. 2005]. La banda intensa ubicada en 1391 cm^{-1} que se registra en los espectros a, b y c, puede ser relacionada al estiramiento del enlace S=O del SO_3 [Guzmán-Castillo M. L. et al. 2003; Jung S. M. et al. 2000], estas bandas disminuyen su intensidad en el espectro d, indicando una pérdida de iones sulfato en la estructura. Las bandas en 1640

y 3400 cm^{-1} aproximadamente, están asociadas respectivamente a la flexión y estiramiento del grupo OH de las moléculas de agua sobre la superficie del sólido y los OH terminales característicos de los óxidos metálicos; las bandas correspondientes a las vibraciones del enlace **Ti-O** se encuentran alrededor de 585 cm^{-1} , 450 cm^{-1} y 1150 cm^{-1} [Noda L. et al. 2005; Samantaray S. K. et al. 2000], el enlace **M-SO₃** se asignada en los valores de 1100-900, de 650-550 y 500 a 450 cm^{-1} [Nakamoto K. 1986] Además, una banda ancha en $800\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ que pertenece al TiOSO_4 . La vibración correspondiente al enlace FeO no aparece en los espectros

Figura 13. Espectros IR de titanil sulfato calcinado a: (a) 400, (b) 500, (c) 650 y (d) 700.



3.2.3 Área superficial específica B.E.T.

El área superficial, volumen de poro y el diámetro de poro son reportados en la tabla 13. El área superficial del sólido lixiviado y calcinado a 650°C supera el área superficial del óxido de titanio comercial (Degussa P25), esto puede ser debido a la molienda de alta energía a la que fue sometido el producto de partida, pues a menor tamaño de partícula mayor área superficial.

Tabla 13. Área superficial específica y medida de tamaño de poro en el titanil sulfato obtenido.

Muestra	Área Superficial [m ² /g]	Volumen de Poro [cm ³ /g]	Diámetro de Poro [Å]
TiO ₂ Comercial Degussa P25	49*	-----	-----
500°C	62	0.09	32
TiOSO ₄ 650°C	96	0.2	46
700°C	2.4	-----	-----

* Valor tomado de H. Cui et al.

El sólido lixiviado y calcinado a 500°C y a 650°C es de tipo mesoporoso pues su diámetro de poro es superior a 2 nm. Xingyi, Y. calcinó titanil sulfato a 350°C y obteniendo un área superficial de 7.9 m²/g; esta área superficial se mejora considerablemente al aumentar la temperatura de calcinación hasta cierto punto. Sin embargo al calcinar a 700° se observa un decaimiento en el

área superficial específica del producto, posiblemente debido a la aparición de una fase de ilmenita formada después de la calcinación.

3.2.4 Propiedades ácidas

La distribución de la fuerza ácida del sólido lixiviado y del óxido de titanio Degussa P25 realizada utilizando indicadores de Hammett se ilustra en la tabla 14.

Tabla 14. Distribución de la fuerza ácida del titanil sulfato utilizando indicadores de Hammett.

Muestra	Valor de H_0				
	$\leq + 7.2$	$\leq + 4.8$	$\leq + 3.8$	$\leq + 1.2$	$\leq + 0.8$
TiO ₂ comercial Degussa P25	+	+	-	-	-
Titanil Sulfato 400°C	+	+	+	+	-
Titanil Sulfato 500°C	+	+	+	+	-
Titanil Sulfato 650°C	+	+	+	+	-
Titanil Sulfato 700°C	+	+	+	+	-

Todos los productos obtenidos presentan igual fuerza ácida con un valor de Hammett entre $+1.2 \leq H_0 \leq +0.8$, y superan la fuerza ácida de la titania comercial Degussa P25.

En la tabla 15 se muestra la acidez superficial del titanil sulfato y de TiO₂ comercial Degussa P25, calculada utilizando azul de timol ($H_0 \leq +1.2$).

Tabla 15. Acidez superficial del titanil sulfato medida en mmol de sitios ácidos/g de catalizador.

Muestra	Azul de timol $\leq + 1.2$
Titanil Sulfato 400°C	0.71
Titanil Sulfato 500°C	0.83
Titanil Sulfato 650°C	2.64
Titanil Sulfato 700°C	1.61

La acidez superficial del titanil sulfato tiende a aumentar con la temperatura de calcinación hasta 650°C, en la muestra calcinada a 700°C se ve una disminución en la acidez la cual se debe a la pérdida de iones sulfato del material que se evidencia en el espectro infrarrojo.

3.3 Evaluación catalítica

Teniendo en cuenta el análisis de las propiedades ácidas y superficiales de cada uno de los catalizadores; se escogió para llevar a cabo la reacción de esterificación del ácido oleico, el sólido lixiviado y calcinado a 650°C que presentó una mejor distribución de la fuerza ácida y la mayor área superficial.

En la figura 14 se presenta el perfil cromatográfico de los ácidos grasos y sus etil ésteres procedentes de la esterificación de ácido oleico al 79%, marca Carlo Erba, utilizando el sólido lixiviado como catalizador. Los tiempos de retención de los ácidos grasos y su respectivos etil ésteres se ilustran en la tabla 16.

Figura 14. Perfil cromatográfico de los ácidos grasos y sus etil ésteres.

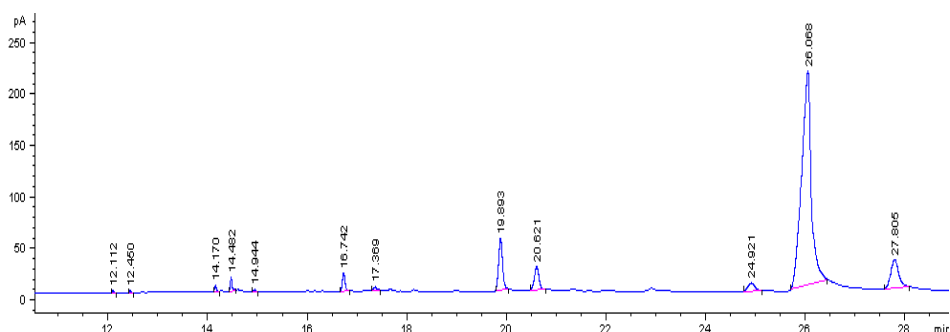


Tabla 16. Tiempos de retención para los ácidos grasos y sus respectivos etil ésteres.

Compuesto	Tiempo de retención [min]
Etil Palmitato	12.450
Etil Palmitoleato	12.702
Etil Estearato	14.172
Etil Oleato	14.490
Etil Linoleato	14.940
Ac. Palmítico	19.890
Ac. Palmitoleico	20.600
Ac. Esteárico	24.920
Ac. Oleico	26.022
Ac. Linoleico	27.820

Los porcentajes de conversión ilustrados en la tabla 17, se calcularon utilizando la siguiente fórmula:

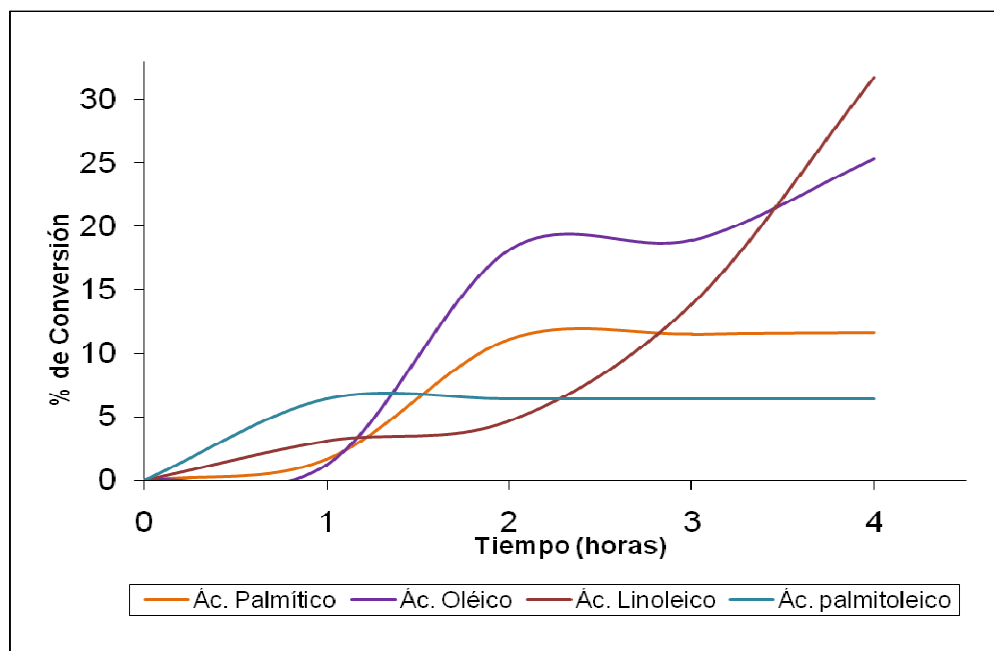
$$\% \text{ de Conversión} = \left[\frac{(\text{Área del } \acute{\text{a}}\text{c. oleico})_i - (\text{Área del } \acute{\text{a}}\text{c. oleico})_t}{(\text{Área del } \acute{\text{a}}\text{c. oleico})_i} \right] * 100$$

Tabla 17. Porcentajes de conversión de los ácidos: oleico, palmítico y linoleico.

Tiempo	% de Conversión			
	Ác. palmítico	Ác. palmitoleico	Ác. oleico	Ác. Linoleico
1	1.62	0	1.17	1.60
2	11.42	6.42	18.13	9.68
3	11.52	6.42	18.92	20.75
4	11.6	6.42	25.31	37.023

Con los anteriores porcentajes se construyó la gráfica de porcentaje de conversión vs tiempo de reacción, en donde durante la primera y segunda hora de reacción, se observa un crecimiento drástico en la transformación de los ácidos oleico, palmítico y linoleico en sus respectivos ésteres. Entre la segunda y la tercera hora de reacción la conversión del ácido oleico y linoleico continúan en aumento, mientras que la transformación del ácido palmítico llega a un máximo, estabilizándose con el tiempo.

Figura 15. Porcentajes de conversión de la mezcla de ácidos grasos en la reacción de esterificación con etanol y titanil sulfato calcinado a 650°C.



Álvarez, M. et al evaluó la actividad catalítica en la reacción de esterificación del ácido oleico de las γ -alúminas sulfatadas, encontrando que la alúmina sulfatada con sulfato de amonio presentó mayor porcentaje de conversión, Álvarez atribuyó dicho porcentaje al diámetro de poro que facilitó la adsorción y desorción de los productos de reacción respecto a las otras γ -alúminas sulfatadas.

Aldana, A et al sintetizó titanias sulfatadas por el método sol gel utilizando diferentes precursores, encontró que la titania sulfatado por impregnación con sulfato de amonio presentó una fuerza acida de $H_0 \leq 0.8$, un área

superficial de 178 m²/g y un porcentaje de conversión de 88,6%, utilizando la mismas condiciones de reacción implementadas en este trabajo.

Aunque el valor de conversión alcanzado con el sólido lixiviado y calcinado a 650°C no supera a los obtenidos por otros autores, el resultado fue satisfactorio pues las propiedades ácidas y texturales del catalizador no fueron modificadas a través de métodos de síntesis.

CONCLUSIONES

Se logró lixiviar del mineral ilmenita tratado con ácido sulfúrico concentrado, un sólido con un porcentaje de extracción del 22.8%. El sólido lixiviado presentó un contenido de 43.6% en Ti y 0.65% en Fe.

Se disminuyó la relación mineral: ácido normalmente utilizada (1:100 peso: volumen) a una relación 1:10, obteniendo una mejor lixiviación de titanio.

El sólido lixiviado y calcinado a distintas temperaturas presentan una mezcla de fases (titanil sulfato, anatasa y rutilo). El sólido de mejor distribución de la fuerza ácida y mayor área superficial fue el calcinado a 650°C, presentando la fuerza ácida suficiente para realizar la esterificación del ácido oleico al 79%.

RECOMENDACIONES

Modificar las propiedades ácidas del sólido lixiviado y calcinado por medio de la impregnación con ácido sulfúrico o con sulfato de amonio, para mejorar la fuerza y la distribución de la acidez en la superficie del mismo.

Utilizar técnicas avanzadas como: EPR, XPS, MAS y Ramman para tener una caracterización mas adecuada de la estructura y superficie del sólido lixiviado.

Realizar un estudio de la actividad catalítica del sólido lixiviado en reacciones como la epoxidación que requieren una menor acidez.

Estudiar la capacidad del sólido lixiviado para catalizar reacciones fotoasistidas.

BIBLIOGRAFÍA

Aguilar, G.G. y Slamones, J. Fundamentos de Catálisis. 1ª ed. Alfaomega. 2002, México D.F.

Albis, A et al. Palm oil trans-esterification with methanol via heterogeneous catalysis. *Revista Ingeniería e Investigación* 25 N° 2 (2005) 71-77

Burton, H. et al. "Infrared Study of Pyridine Adsorbed on Unpromoted and Promoted Sulfated Zirconia" *J. of Catalysis* 183 (1999) 45-52

Corma A., Inorganic solid acids and their use in acid-catalyzed hydrocarbon reactions, *Chem. Rev.*, 95 (1995) 559.

Cui H., Dwight K., Soled S., Wold A. Surface Acidity and Photocatalytic Activity of Nb₂O₅/TiO₂ Photocatalysts. *J. Solid State Chemistry*. 115 (1995) 187.

Dalai, K. et al. "Synthesis and Characterization of Sulfated Titania Solid Acid Catalysts" *Ind. Eng. Chem. Res.* 37 (1998) 3869-3878

Droquett, S.E. Elementos de catálisis heterogénea. Washington, DC: Secretaria general de la OEA. Programa regional de desarrollo científico y tecnológico, 1983

Gatehouse, B.M. y Platts, S.N. Structure of anhydrous titanyl sulfate monohydrate and prediction of a new structure. *Acta Cryst.* B49 (1993) 428-435.

Gómez R., López T., Ortiz-Islas E., Navarrete J, Sánchez E., Tzompanzti F., Bokhimi X. Effect of sulfation on the photoactivity of TiO₂ sol-gel derived catalysts. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 193 (2003) 217.

González, L. Análisis Financiero para mineralizaciones de ilmenita en la sierra nevada de Santa Marta. *Boletín Geológico. Instituto de Investigación e Información Geocientífica, minero-ambiental y nuclear.* Vol. 38, No. 1-3. (2000) 1-82.

Grzmil, B., Grela, D. y Kic, B. Hydrolysis of titanium sulphate compounds. *Chemical papers.* 62 (2008) 18-23.

Gutiérrez, D.N. Disolución de la ilmenita (FeTiO₃) proveniente de arenas negras, inducida por molienda de alta energía. Universidad Industrial de Santander, 2004.

Guzmán-Castillo M. L., López-Salinas E., Fripiat J. J., Sánchez-Valente J., Hernández Beltrán F., Rodríguez-Hernández A., Navarrete-Bolaños J., Active sulfated alumina catalysts obtained by hydrothermal treatment, *J. Catal.* 220 (2003) 317.

- Habashi, F. Principles of extractive metallurgy. Laval University, Quebec City, Canada. Vol. 3, 1970.
- Han, K, Rubcumintara, T, Fuerstenau, M, Metallurgical Transactions B 18 (1987) 325 - 330
- Hayward, C. An outline of metallurgical practice, 3rd. ed. United States of America, 1962.
- Hess A., Kemnitz E., Appl. Catal. A: G 149 (1997) 273.
- Hino, M y Arata, K. "Reactions of Butane and Isobutane Catalysed by Titanium Oxide treated with Sulphate Ion. Solid Superacid Catalyst". J.C.S. Chem. Commun. (1979) 1148-1149.
- Hua W., Xi Y., Yue Y., Gao Z. "Promoting Effect of Al on $\text{SO}_2^{-4}/\text{M}_x\text{O}_y$ (M=Zr, Ti, Fe) Catalysts". J. Catal. 196 (2000) 104.
- Imahashi, M y Takamatsu, N. The dissolution of titanium minerals in hydrochloric and sulfuric acids. Bull. Chem. Soc. Jap. Vol. 49, 6. (1976) 1549-1553.
- Johnson O., Acidity and polymerization activity of solid acid catalysts, J. Am. Chem. Soc., 59 (1955) 827.
- Jung S. M., Grange P., Characterization and reactivity of pure $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{-2}$ SCR catalyst: influence of SO_4^{-2} content, Catal. Tod., 59 (2000) 305.
- Li, C., Liang, B., Guo, L. y Wu, Z. Effect of mechanical activation on the dissolution of Panzhihua ilmenite. Minerals Engineering, Vol. 19 (2006) 1430-1438.
- Lim J., Liu R., Zhao R., Chin., J. Inorg. Chem., 16 (2000) 829.
- Luis Fernando Garcés, L.F., Mejía, E.A. y Santamaría, J.J. La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. Revista lasallista de investigación, Vol. 1, No. 1. (2004) 83-92
- Ma, Z. y Zaera, F. Surface and nanomolecular catalysis. Chapter 1: Characterization of heterogeneous catalysts. New York (2005).
- Mahmoud, M.H.H., Afifi, A.A.I. y Ibrahim, I.A. Reductive leaching of ilmenite ore in hydrochloric acid for preparation of synthetic rutile. Hydrometallurgy, Vol. 73 (2004) 99-109.
- Meher, L. et al. "Technical aspects of biodiesel production by Transesterification –a review". Renew. And Sustain. E. Review 10 (2006) 248.
- Naka, S., Tanaka, K., Suwa, Y. y Takeda, Y. Single Crystal of titanyl sulfate anhydrate grown under hydrothermal condition. J. Inorg. Nucl. Chem. Vol. 39 (1977) 1239-1240.

Nakamoto K., en: Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 4th edition, Editorial Wiley, New York, 1986.

Nesse, W. Introduction to mineralogy. New York. Oxford University Press, Inc., 2000.

Noda L., Almeida R. de, Dias L. F., Gonçalves N., Characterization of sulfated TiO₂ prepared by the sol-gel method and its catalytic activity in the n-hexane isomerization reaction, J. Mol. Catal. A: Chem., 225 (2005) 39.

Riveros. L, Molano. M, Rev. Ingeniería. Universidad de los Andes 24 (2006) 43

Samantaray S. K., Mishra T., Parida K. M., Studies on anion promoted titania: 2: Preparation, characterization and catalytic activity towards aromatic alkylation over sulfated titania, J. Mol. Catal. A: Chem., 156 (2000) 267.

Sivakumar, S. et al. "Sol-gel synthesis of nanosized anatase from titanyl sulfate" Materials Letters 57 (2002) 330-335

Skoog, D. A. y Leary, J.J. Análisis Instrumental. Madrid, Mcgraw-Hill. 1994; p449-469

Varón, D.A. Estudio del efecto de la molienda de alta energía del mineral ilmenita (FeTiO₃) presente en las arenas negras de puerto Colombia, Atlántico. Universidad Industrial de Santander, 2007.

Vidal, A. et al. Oxidación solar fotocatalítica: Aplicación al tratamiento de afluentes cianurados. En: Ingeniería Química. Madrid.No 375 (2001); p.161-165.

Walling, C. The Acid Strength of Surfaces. J. Am. Chem. Soc. Vol. 72 (1950) 1164-1168

Yurdakoc, M. et al. "Acidity of Silica-Alumina Catalysts By Amine Titration Using Hammett Indicators and FT-IR Study of Pyridine Adsorption " Turk. J. Chem, 23 (1999) 319-327

ANEXO 1

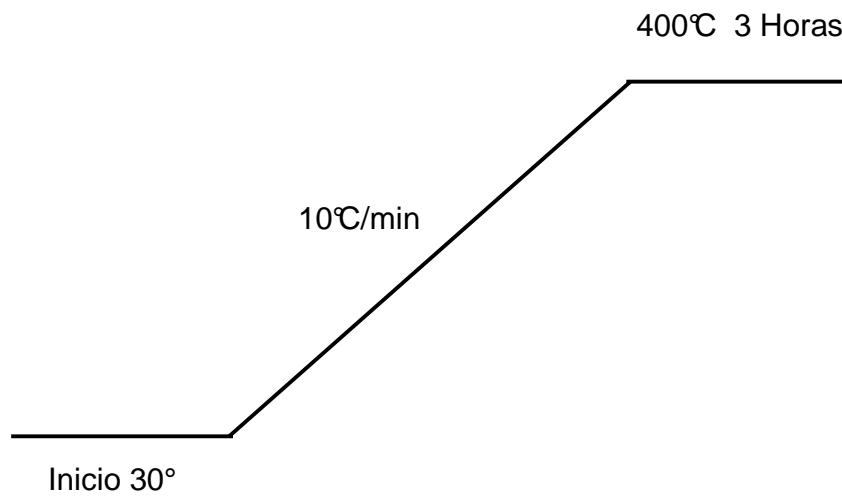


FIGURA A1. Rampa de calentamiento utilizada para la calcinación del sólido lixiviado. Se utilizó la misma rampa para las calcinaciones del sólido a 500, 650 y 700°C.

ANEXO 2

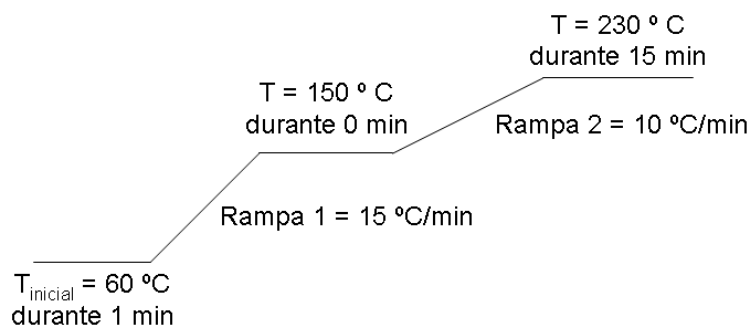


Figura B1. Rampa de calentamiento del cromatógrafo.

Tabla B1. Parámetros y configuración del cromatógrafo de gases utilizado para los análisis de la mezcla de reacción.

Inyector	Temperatura: 240°C Gas de arrastre: He Presión: 9,51 psi Flujo: 84,1 mL/min Relación split: 14.9:2
Columna	HP-InnoWax Polietilenglicol 30 m x 0,320 mm x 0,25 µm
	Flujo constante de 2 mL/min Presión 9,52 psi Flujo: 1.9 Velocity average: 33 cm/seg
Horno	Temperatura inicial: 60 °C por 1 min
	Rampa 1: 15 °C/min hasta 150 °C por 0 min
	Rampa 2: 10 °C/min hasta 230 °C por 15 min
Detector	FID Temperatura: 240 °C H ₂ : 45 mL/min Aire: 400 mL/min

ANEXO 3

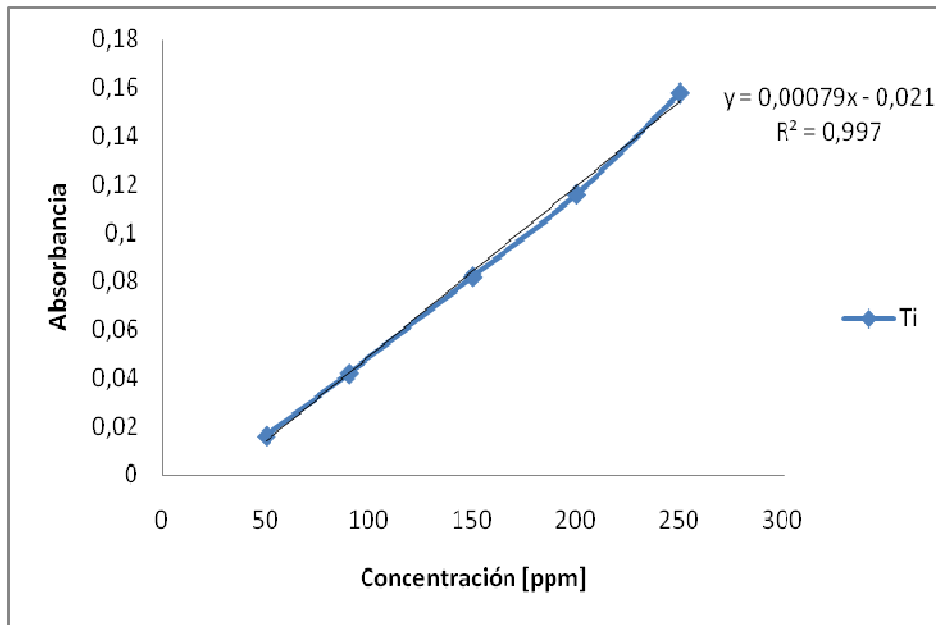


Figura A3. Curva de calibración para el titanio

ANEXO 4

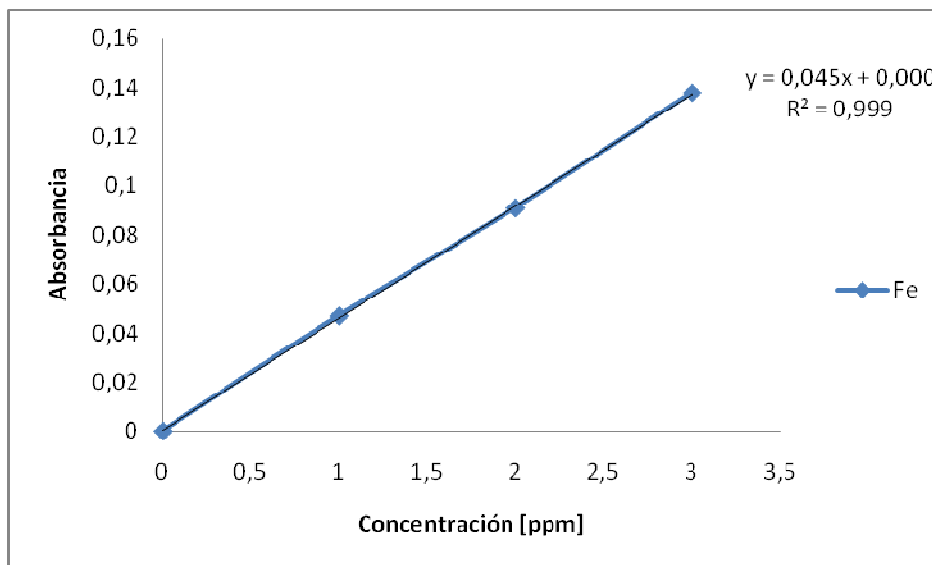


Figura A4. Curva de calibración para el hierro

ANEXO 5

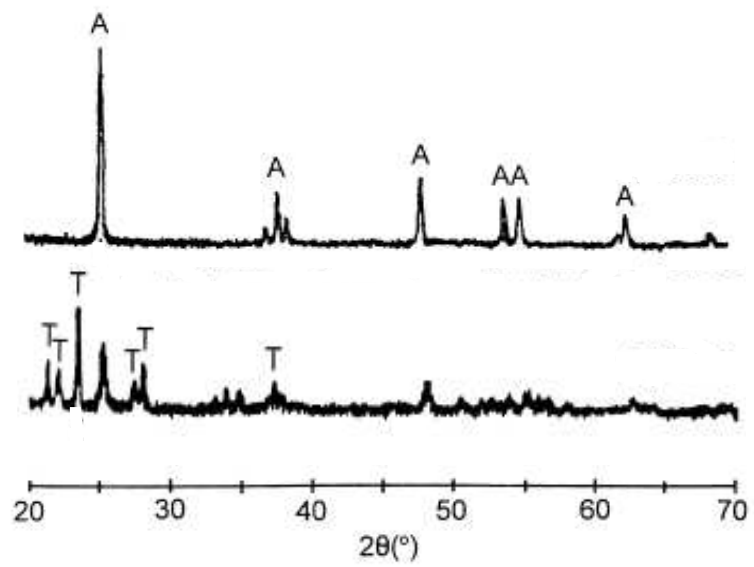


Figura A5. Perfil DRX de titanil sulfato (T) y anatasa (A). Tomado de Huang, Y. et al (1998).