

**SÍNTESIS DE TITANIA SULFATADA VÍA SOL GEL A PARTIR DE TITANIL
SULFATO EXTRAÍDO DEL MINERAL ILMENITA PARA LA
ESTERIFICACIÓN DE ÁCIDOS GRASOS LIBRES CON ETANOL**

**LISBI BIBIANA AFANADOR SILVA
SANDRA YULIETH ORTEGA ÁVILA**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
CENTRO DE INVESTIGACIONES EN CATALISIS
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUIMICA
BUCARAMANGA**

2010

**SÍNTESIS DE TITANIA SULFATADA VÍA SOL GEL A PARTIR DE TITANIL
SULFATO EXTRAÍDO DEL MINERAL ILMENITA PARA LA
ESTERIFICACIÓN DE ÁCIDOS GRASOS LIBRES CON ETANOL**

LISBI BIBIANA AFANADOR SILVA

SANDRA YULIETH ORTEGA ÁVILA

**Trabajo de grado presentado como requisito para optar al título de
Químico**

Directora

Dra. Martha Eugenia Niño Gómez

Codirector

Dr. José Antonio Henao Martínez

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
CENTRO DE INVESTIGACIONES EN CATALISIS
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUIMICA
BUCARAMANGA**

2010

A Dios por cada reto que regala a mi vida, a mi hija Catalina por ser la fuente de inspiración enternecedora de cada día. A mis padres por su amor, apoyo y comprensión. A Genny, Carolina, Rosalba y Alexander por cada momento de lucha atado a lápiz y papel que llenaron nuestras vidas.

Lisbi Bibiana

A mi Dios quien ha sido mi compañero fiel, quien ha dado sentido a todo lo que hago, mi estrella de la mañana. A mis padres a quienes amo y admiro, ustedes son ejemplo de valor y perseverancia. A Yerson, Julio, Adriana, Juliana, Daniela y Sarita por su amor y compañía. A Rosita y todos los que hicieron parte de este sueño.

Sandra Yulieth

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan sus agradecimientos a:

La doctora Martha Eugenia Niño Gómez por su apoyo, paciencia, colaboración y contribución en el desarrollo de nuestra formación profesional.

Al centro de investigaciones en catálisis (CICAT), por permitirnos llevar a cabo el desarrollo experimental de nuestra investigación en sus instalaciones.

A la Universidad Industrial de Santander, por brindarnos el espacio y los recursos físicos y humanos que permitieron nuestro crecimiento personal y profesional.

Al laboratorio de difracción de rayos-X de la Universidad Industrial de Santander.

A Colciencias por ser la fuente de financiación de este trabajo.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	20
1. MARCO TEÓRICO	22
1.1 GENERALIDADES DE LA ILMENITA	22
1.1.1 Estructura cristalina de la ilmenita	23
1.1.2 Propiedades físicas de la ilmenita	24
1.2 TITANIL SULFATO	25
1.2.1 Estructura cristalina de TiOSO_4 y $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	26
1.3 METODOS DE OBTENCIÓN DE TiO_2	27
1.3.1 Método del sulfato	27
1.3.2 Método sol-gel	28
1.3.3 Proceso sol-gel utilizando alcóxidos metálicos	29
1.3.4 Efectos de los parámetros de síntesis del TiO_2	33
1.3.4.1 Efecto de la relación $[\text{H}_2\text{O}/ \text{M} (\text{OR})_n]$	34
1.3.4.2 Efecto del pH	34
1.4 PROPIEDADES DEL TiO_2	37
1.5 NANOMATERIALES	41
1.6 CATÁLISIS ÁCIDA	43
1.6.1 Definición de sólidos ácidos	45
1.7 ESTERIFICACIÓN DE ÁCIDOS GRASOS	47
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	50

2.1	PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR	50
2.1.1	Material	50
2.1.2	Extracción del titanil sulfato a partir de ilmenita molida 40 horas	50
2.1.3	Preparación de titania vía sol-gel con titanil sulfato como precursor	51
2.1.4	impregnación con $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4^{-2}$	52
2.2	ANÁLISIS ELEMENTAL	52
2.2.1	Fluorescencia de rayos-X (FRX)	52
2.3	CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES	53
2.3.1	Espectroscopía infrarroja (IR-TF)	53
2.3.2	Difracción de rayos-X (DRX)	53
2.3.3	Fisisorción de nitrógeno	53
2.3.4	Medida de acidez: valoración potenciométrica con n-butilamina	54
2.4	EVALUACIÓN DE LOS CATALIZADORES	54
3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	55
3.1	PREPARACIÓN DE CATALIZADOR	55
3.2	ANÁLISIS ELEMENTAL	56
3.2.1	Fluorescencia de rayos-X (FRX)	56
3.3	CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES	59
3.3.1	Espectroscopía infrarroja (IR-TF)	59

3.3.2	Difracción de rayos-X (DRX)	62
3.3.2.1	Análisis de la ilmenita molida 40 horas y los residuos de extracción	62
3.3.3	Fisisorción de nitrógeno	67
3.3.4	Medidas de acidez: valoración potenciométrica con n-butilamina	71
3.4	EVALUACIÓN CATALITICA	75
4.	CONCLUSIONES	83
5.	RECOMENDACIONES	84
	BIBLIOGRAFÍA	85
	ANEXOS	89

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Estructura cristalina de la ilmenita	24
Figura 2. Estructura cristalina del titanil sulfato	26
Figura 3. Ordenamiento espacial de la estructura de titanio	38
Figura 4. Estructuras cristalinas de I) Anatasa, II) Rutilo y III) Brooquita	39
Figura 5. Reacción de esterificación de ácidos grasos	48
Figura 6. Mecanismo de la acción de sitios de ácidos de Lewis en la reacción de esterificación	49
Figura 7. Espectros FT-IR. a) $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (titanil sulfato) b) gel secado a 100°C y c) gel calcinado a 650°C	59
Figura 8. Titanias obtenidas por el método sol-gel calcinadas a 400°C . a) TiO_2 -400 b) TiOSO_4 -400 c) TiO_2 - SO_4 -400	61
Figura 9. Perfil de difracción de rayos X del mineral ilmenita molido durante a 40 h	62
Figura 10. Perfiles de difracción de rayos X de los residuos de ilmenita (I)	64
Figura 11. Perfiles de difracción de rayos X de la titania y titania sulfatada	66
Figura 12. Isotherma de adsorción-desorción de nitrógeno del $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{-2}$ -400	67

Figura 13. Isotherma de adsorción-desorción de nitrógeno del TiO ₂ /SO ₄ ⁻² -650	68
Figura 14. Distribución del tamaño de poro determinado a partir de los datos de adsorción utilizando el método BJH	69
Figura 15. Perfil de neutralización de sitios ácidos con <i>n</i> -butilamina en acetonitrilo de los sólidos preparados y calcinados a (a) 400°C y (b) 650°C	72
Figura 16. Perfil cromatográfico de ácidos grasos y sus etil ésteres. Catalizador: TiO ₂ /SO ₄ ⁻² -400	76
Figura 17. Porcentaje de rendimiento al oleato de etilo	78
Figura 18. Porcentajes de conversión de ácido palmítico, ácido palmitoleico, ácido oleico y ácido linoleico en la reacción de esterificación con etanol empleando como catalizador TiOSO ₄ -400.	80
Figura 19. Comparación de los porcentajes de conversión de ácido oleico empleando diferentes catalizadores transcurridas 4 horas de reacción.	82

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Propiedades físicas de la ilmenita	24
Tabla 2. Condiciones de reacción de las diferentes extracciones	51
Tabla 3. Composición elemental determinada del mineral ilmenita molido 40 horas y de los residuos producto de cada extracción	56
Tabla 4. Masa de hierro y titanio inicial en la cantidad de ilmenita empleada en cada extracción con ácido sulfúrico	57
Tabla 5. Masa de hierro y titanio presente en los residuos de extracción	57
Tabla 6. Porcentajes de extracción de hierro y titanio	58
Tabla 7. Características cristalográficas principales de las ilmenitas halladas	63
Tabla 8. Valores de 2θ correspondientes a las reflexiones más intensas de las fases presentes en la muestra de ilmenita molido a 40 h	63
Tabla 9. Valores de 2θ correspondientes a las reflexiones más intensas de las fases presentes en los residuos de la extracción 1, 2 y 3	65
Tabla 10. Fases presentes en las titanias calcinadas a 650°C	66
Tabla 11. Propiedades texturales de las titanias preparadas y calcinadas a 400°C y 650°C	70

Tabla 12. Propiedades ácidas de los sólidos calcinados a 400°C y 650°C	74
Tabla 13. Tiempos de retención para los ácidos grasos y sus etil ésteres	75
Tabla 14. Factor de respuesta relativa para los ácidos grasos y sus correspondientes ésteres	77
Tabla 15. Porcentajes de conversión del ácido oleico y porcentaje de rendimiento al oleato de etilo a las 7 horas de reacción	79
Tabla 16. Porcentajes de conversión de los ácidos, palmítico, palmitoleico, oleico y linoleico, en la evaluación catalítica del $\text{TiOSO}_4\text{-400}$	79

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo 1. Rampa de calcinación utilizada en la síntesis de los catalizadores a 400°C.	89
Anexo 2. Rampa de calcinación utilizada en la síntesis de los catalizadores a 650°C.	90
Anexo 3. Rampa de calentamiento del cromatógrafo.	91
Anexo 4. Configuración del cromatógrafo de gases utilizados para los análisis.	92
Anexo 5. Difractograma de la ilmenita molida 40 horas	93

Titulo: SINTESIS DE TITANIA SULFATADA ($\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{-2}$) VIA SOL GEL A PARTIR DE TITANIL SULFATO EXTRAIDO DEL MINERAL ILMENITA PARA LA ESTERIFICACION DE ACIDOS GRASOS LIBRES CON ETANOL *.

Autores: Afanador Silva Lisbi Bibiana, Ortega Ávila Sandra Yulieth **.

Palabras Claves: Ilmenita, titanil sulfato, titania sulfatada, sol-gel, esterificación, ácido oleico.

Resumen: Titania sulfatada [$\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{-2}$], fue preparada a partir de titania [TiO_2] sintetizada por el método sol-gel a partir del precursor titanil sulfato [TiOSO_4] extraído del mineral ilmenita. La ilmenita proveniente de Puerto Colombia (Atlántico) fue suministrada por Ingeominas a través del Laboratorio de Difracción de Rayos-X (Universidad Industrial de Santander). El mineral ilmenita ya había sido separado de la fracción magnética a diferentes intensidades de campo magnético. La ilmenita sometida a molienda de 40 horas contenía un mayor porcentaje de titanio (32,2%) que la ilmenita original (30,5%) razón por la que se eligió como material de partida. Las condiciones de reacción de la extracción de los metales a partir del mineral se realizó variando los siguientes parámetros: la concentración del ácido sulfúrico, la temperatura, tiempo y la relación peso: volumen de mineral: ácido. Los catalizadores se caracterizaron por difracción de rayos X, espectroscopía infrarroja IR-TF. Las propiedades ácidas fueron determinadas por titulación potenciométrica con n-butilamina. El área superficial, diámetro de poro y volumen de poro fueron determinados por adsorción de nitrógeno empleando el método BET y BJH. El titanil sulfato y la titania sulfatada calcinados a 400°C y 650°C presentaron estructuras mesoporosas. El titanil sulfato presentó una menor área superficial que la titania sulfatada. El titanil sulfato calcinado a 400°C [TiOSO_4 -400] mostró ser más activo que la titania sulfatada calcinada a 400°C [$\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{-2}$ -400] en la reacción de esterificación del ácido oleico al 79% con etanol.

* Trabajo de Grado

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

Title: SYNTHESIS OF SULFATED TITANIA ($\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{-2}$) VIA SOL- GEL FROM TITANYL SULPHATE EXTRACTED OF THE ILMENITE FOR THE ESTERIFICATION OF FREE FATTY ACIDS WITH ETHANOL *.

Authors: Afanador Silva Lisbi Bibiana, Ortega Ávila Sandra Yulieth **.

Keywords: Ilmenite, titanyl sulfate, sulfated titania, sol-gel, esterification, oleic acid.

Abstract: Titania sulfated [$\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{-2}$] was prepared from titania [TiO_2] synthesized by sol-gel method from titanyl sulfate precursor [TiOSO_4] extracted from the mineral ilmenite. Ilmenite from Puerto Colombia (Atlántico) was provided by Ingeominas through laboratory X-ray diffraction (Universidad Industrial of Santander). The mineral ilmenite had been separated from the magnetic fraction at different magnetic field strengths. The milling of ilmenite under 40 hours contained a higher percentage of titanium (32.2%) than the original ilmenite (30.5%) reason it was chosen as the starting material. The reaction conditions for the extraction of metals from ore was performed varying the following parameters: the concentration of sulfuric acid, temperature, time and the ratio (weight: volume) mineral: acid. The catalysts were characterized by X-ray diffraction, infrared spectroscopy FT-IR. The acidic properties were determined by potentiometric titration with n-butylamine. The surface area, pore diameter and pore volume were determined by nitrogen adsorption using the BET and BJH method. The titanyl sulfate and sulfated titania calcined at 400°C and 650°C showed mesoporous structures. The titanyl sulfate had less surface area than the sulfated titania. The titanyl sulfate calcined at 400°C [TiOSO_4 -400] proved to be more active than sulfated titania calcined at 400°C [$\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{-2}$ -400] in the esterification reaction of oleic acid to 79% with ethanol.

* Undergraduate Degree Work

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

INTRODUCCIÓN

La ilmenita es el mineral de titanio más abundante en la naturaleza, se encuentra como mineral accesorio en rocas ígneas, pegmatitas y filones. Como constituyente de arenas negras está asociado a la magnetita, rutilo, zircón y monacita. ^[1]

En Colombia se ha reportado ilmenita proveniente principalmente de sectores como Guainía, Vaupés, Costa pacífica y Costa Atlántica ^[2]. Este es uno de los minerales de mayor interés económico debido a su importancia en la fabricación de TiO_2 . El dióxido de titanio es una sustancia no tóxica, biológicamente inerte y con amplias propiedades catalíticas y fotocatalíticas. El dióxido de titanio se obtiene generalmente por el método sol-gel, ésta es una técnica basada en la hidrólisis y condensación de alcóxidos metálicos que permite controlar la pureza y homogeneidad de los óxidos a bajas temperaturas a diferencia de los métodos tradicionales de preparación como lo son: la deposición química de vapor, la oxidación de tetracloruro de titanio y la descomposición de alcóxidos de titanio.

El presente trabajo tiene como objetivo sustituir el alcóxido metálico por un compuesto inorgánico que cumple con los requerimientos necesarios para la obtención del TiO_2 y además contribuye a disminuir costos en la preparación. La disolución del mineral ilmenita con H_2SO_4 concentrado mediante el proceso sulfato da lugar a la formación del titanil sulfato, un sólido blanco que será utilizado como precursor para la obtención de la titania mediante el proceso sol-gel. Para mejorar las propiedades del catalizador se han tenido en cuenta investigaciones previas que han reportado que el alto contenido de

sulfato en el sólido es un factor que determina la actividad catalítica para llevar a cabo reacciones que requieren de sitios con alta acidez como la alquilación de aromáticos, acilación de Friedel-Crafts y la esterificación de ácidos grasos entre otros ^[3]. Actualmente el método sol-gel nos proporciona la facilidad de introducir estos iones durante la síntesis del óxido metálico, obteniendo así una titania sulfatada.

Uno de los métodos para obtener óxidos metálicos sulfatados es la descomposición de los sulfatos metálicos durante su calcinación, obteniéndose así productos que manifiestan una alta acidez. Otro método de preparación consiste en introducir iones sulfatos utilizando como precursores de éstos al H_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, SO_2 y H_2S . El método más utilizado es el de impregnación, el cual consiste en tratar al óxido metálico con una solución del agente sulfatante y subsiguiente calcinación, generando de esta manera óxidos sulfatados con acidez fuerte ^[4].

1. MARCO TEÓRICO

1.1 GENERALIDADES DE LA ILMENITA

El mineral ilmenita es la principal fuente de titanio, consiste principalmente de óxidos de hierro y titanio con menor presencia de MnO, SiO₂, MgO, Al₂O₃, CaO, V₂O₅, CrO₃ y otros. La ilmenita se encuentra principalmente en depósitos de arena de minerales pesados, está también asociada con la magnetita, o hematita en algunos casos en depósitos magmáticos.

A nivel mundial, el mayor productor de ilmenita es Australia, seguido por Canadá, Sudáfrica y Noruega. Brasil es el único país suramericano que aparece en las estadísticas y ocupa el décimo lugar ^[2]. Desde el momento en que se supo que la ilmenita puede disolverse directamente por el calentamiento del mineral con ácido sulfúrico concentrado para producir óxido de titanio (IV) se han realizado numerosas investigaciones para mejorar el proceso ^[5]. Barton y McConnel ^[6] estudiaron el comportamiento de disolución de ilmenita con ácido sulfúrico de concentración 4,7 a 12,5 M en el rango de temperatura de 65 a 85°C. Ellos afirman que la velocidad de reacción fue controlada por un proceso químico en la superficie del mineral y reportaron una energía de activación aparente de 90 kJ/mol. Sin embargo no queda claro el mecanismo de disolución con soluciones más concentradas.

Han, Rubcumintara y Fuerstenau ^[5] realizaron un estudio de la velocidad de disolución de ilmenita en soluciones de ácido sulfúrico. Investigaron los efectos de la temperatura, tamaño de partícula, velocidad de agitación y concentración del ácido sulfúrico sobre la velocidad de disolución. El rango de temperatura estudiado fue 88-115°C, la energía de activación reportada

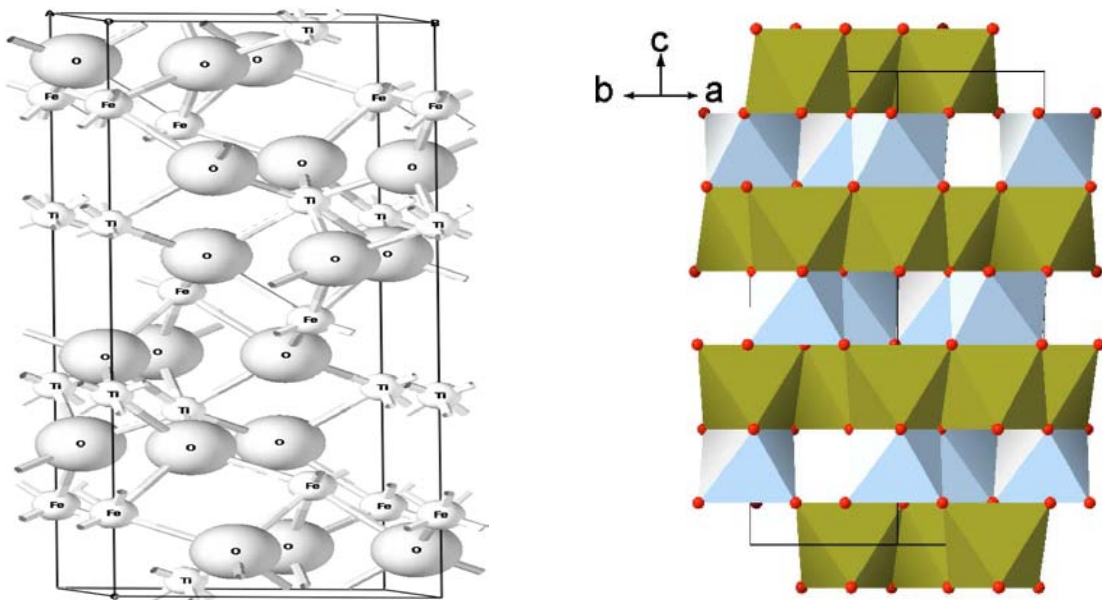
fue 64,4 kJ/mol. La velocidad de disolución incrementó con concentraciones de ácido cercanas a 14M y disminuyó con concentraciones superiores a esta. Los productos de reacción a altas concentraciones de ácido sulfúrico fueron TiOSO_4 y FeSO_4 .

1.1.1 Estructura cristalina de la ilmenita.

La estructura de la ilmenita se basa en la estructura del corindón R_2O_3 , estructura en la que los átomos de oxígeno forman una estructura casi hexagonal compacta.

En la ilmenita los cationes Fe^{+2} y Ti^{+4} están completamente ordenados en capas alternas a lo largo de c , de modo que comparten tres bordes con otros cationes octaédricos del mismo tipo, pero la cara octaédrica común es compartida con un catión del otro tipo. A ambos lados de cada puesto vacante octaédrico, a lo largo de c , se encuentran cationes del mismo tipo ^[7]. La representación hexagonal de la celda unidad está definida por los vectores a y c , contiene seis unidades de FeTiO_3 . Las medidas de difracción de rayos X suministran valores de $a=5.0875$ y $c=14.0827 \text{ \AA}$, con una proporción c/a de 2.77 ^[8].

Figura 1. Estructura cristalina de la ilmenita.



a) Estructura del FeTiO_3

b) Estructura cristalina del FeTiO_3 .
Octahedros de FeO_6 (color azul) y
 TiO_6 (color verde)

Fuente: physical review B **79**, (2009) ^[8]

1.1.2 Propiedades físicas de la ilmenita

La tabla 1 presenta las principales propiedades físicas del mineral ilmenita.

Tabla 1. Propiedades físicas de la ilmenita

Propiedad	Descripción
Color	Negro
Raya	Marrón oscuro
Transparencia	Opaco

Dureza	5 – 6
Gravedad específica	4.5 – 5.0
Fractura	Concoidad o irregular
Sistema cristalino	Trigonal

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 esta unido a tres oxígenos en la capa inferior y a tres oxígenos en la capa superior.

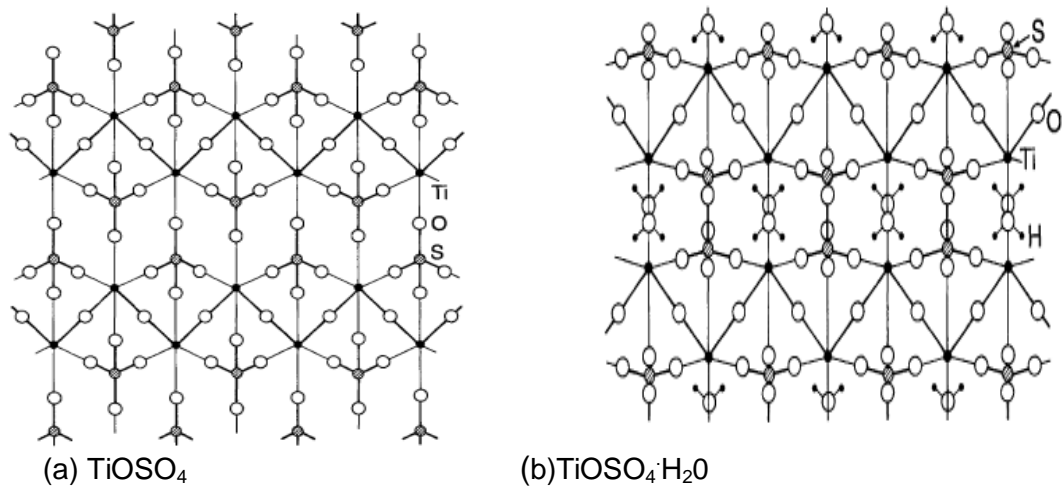
Por análisis de fluorescencia de rayos X se determinó la composición química de la ilmenita en un 30.668% de TiO_2 y 57.134% de FeO . En términos atómicos el 39.95% corresponden a hierro y el 18.47% del mineral es titanio, el porcentaje restante es atribuido a otros metales como Mn, Mg y Si entre otros.

1.2 TITANIL SULFATO

El titanil sulfato ($TiOSO_4$ o $TiOSO_4 \cdot H_2O$) se obtiene cuando la ilmenita es calentada con H_2SO_4 65-95% dependiendo del contenido de agua en la solución de ácido sulfúrico, $TiOSO_4$ o $TiOSO_4 \cdot H_2O$ se disuelven ligeramente en agua fría o caliente durante un tiempo corto. El residuo no disuelto, así como la fracción disuelta después de ser removida de la fase acuosa resultan ser productos amorfos con composición $TiOSO_4 \cdot x H_2O$, $x \approx 1$. El $TiOSO_4 \cdot H_2O$ pierde su estructura cristalina a $310^\circ C$ [9].

1.2.1 Estructura cristalina de TiOSO_4 y $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Figura 2. Estructura cristalina del titanil sulfato.



Las cadenas infinitas en zigzag de...-Ti-O-... son características muy particulares de ambas estructuras. Las distancias Ti-O son aproximadamente igual en las dos estructuras 179 pm en TiOSO_4 vs 182 pm $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Estas distancias son muy cortas comparadas con el valor esperado para un enlace Ti-O normal (195 pm). Las estructuras presentan ligeras distorsiones en los grupos tetraédricos SO_4 (distancias S-O de 144-150 pm en TiOSO_4 y 148-150 pm en $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). En la estructura de TiOSO_4 los átomos de oxígeno de los grupos SO_4 están conectados a cuatro átomos de titanio diferentes a distancias de 198-203 pm [9].

1.3 METODOS DE OBTENCION DE TiO₂.

Las propiedades físicas, químicas y catalíticas finales de los materiales dependen sin duda de la forma como se prepararon. La titania se puede sintetizar por diferentes métodos:

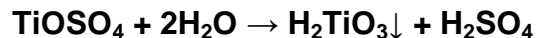
1.3.1 Método del sulfato.

Este método consiste en tratar con ácido sulfúrico concentrado a una temperatura de 150-200°C con aire y agitación al mineral ilmenita (FeTiO₃) a una temperatura de 150-200°C con aire y agitación, dando lugar a la formación del sulfato de titánico (TiOSO₄) de acuerdo a la siguiente reacción:



Esta reacción es exotérmica y se lleva a cabo rápidamente. Debido a que pueden quedar residuos de ilmenita, se agrega un exceso de ácido sulfúrico.

El sulfato ferroso precipita como FeSO₄·7H₂O cuando se enfría el sistema. Una vez separado el sulfato ferroso, el sulfato de titanio pasa a ácido titánico que precipita por la adición de agua:



Debido a que la temperatura utilizada durante el proceso, la estructura que presenta el TiO₂ es de anatasa.

1.3.2 Método sol-gel.

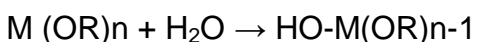
Brinker y Scherer^[10] han definido al procedimiento sol-gel como “la obtención de materiales cerámicos por medio de la preparación de un sol, la gelación del sol y la eliminación del solvente”. Un gel es un sistema coloidal que consiste de dos fases, la fase sólida forma una red que atrapa e inmoviliza a la fase líquida. Un coloide es una suspensión en la que la fase dispersa es tan pequeña (~ 1-1000 nm) que las fuerzas gravitacionales son insignificantes y las interacciones están dominadas por fuerzas de corto alcance, tales como atracciones de Van der Waals y cargas superficiales. Un sol es una suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido. Un aerosol es una suspensión coloidal de partículas de sólidos o líquidos en el aire u otro gas (ejemplo de suspensión es la neblina si las partículas son líquidas y humo si éstas son sólidas) y una emulsión es una suspensión de gotitas líquidas en otro líquido. Todas estas clases de coloides se pueden usar para generar polímeros o partículas a partir de los cuales se pueden hacer materiales cerámicos.

Los materiales cerámicos son materiales inorgánicos no metálicos, constituidos por elementos metálicos y no metálicos enlazados principalmente mediante enlaces iónicos y/o covalentes. La composición química de los materiales cerámicos varía considerablemente, desde compuestos sencillos a mezclas de muchas fases complejas enlazadas. Dentro de los cerámicos están incluidos todos los óxidos metálicos, nitruros y carburos tanto cristalinos como no cristalinos.

En el proceso sol-gel, el precursor para la preparación de un coloide consiste de un elemento metálico o metaloide enlazado a varios ligandos. Por ejemplo, los precursores más comunes para preparar óxido de aluminio son sales inorgánicas como $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ y compuestos orgánicos como $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$.

El último es un ejemplo de un alcóxido, los precursores más usados en investigaciones sol-gel.

Los alcóxidos metálicos son miembros de la familia de los compuestos metalorgánicos, que tienen un ligando orgánico unido a un átomo metálico o metaloide. El alcóxido más estudiado es el tetraetóxido de silicio $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (TEOS). Los compuestos organometálicos se definen como aquellos compuestos que tienen directamente enlazado el metal al carbono y no enlaces metal-oxígeno-carbono como en un alcóxido metálico, de esta manera los alcóxidos no son compuestos organometálicos, aunque la literatura frecuentemente usa este término para referir a un alcóxido como un compuesto organometálico. Los alcóxidos metálicos son precursores muy utilizados, ya que estos reaccionan fácilmente con el agua. La reacción es conocida como hidrólisis porque un ión hidroxilo ataca al el átomo metálico, como se indica en la siguiente reacción:



Posteriormente dos moléculas parcialmente hidrolizadas pueden enlazarse a través de una reacción de condensación ^[11].

1.3.3 Proceso sol-gel utilizando alcóxidos metálicos.

Los alcóxidos de metales de transición, $\text{M}(\text{OR})_n$, especialmente los metales de transición d^0 (Ti, Zr), son usados como precursores para preparar vidrios y cerámicos. Los alcóxidos metálicos son en general muy reactivos debido a la presencia de grupos OR altamente electronegativos (donadores fuertes π) que estabilizan a M en su estado de oxidación más alto y M es muy susceptible a un ataque nucleofílico. En el proceso sol-gel el precursor metalorgánico se hidroliza por la adición de agua, mientras se controla cuidadosamente el pH y la temperatura de reacción. Conforme se realiza la

hidrólisis y la condensación, se van formando partículas coloidales o micelas con un diámetro aproximado de 10nm. Las partículas continúan incrementando su tamaño hasta la formación del gel del óxido metálico [12].

La síntesis por sol-gel se realiza en dos etapas. La etapa inicial conocida como pregelación. En ésta etapa la hidrólisis ocurre cuando el agua se adiciona al precursor, el cual generalmente se disuelve en un alcohol o en algún otro solvente apropiado. Dentro de los intermediarios que se obtienen como resultado de ésta reacción se encuentran los oligómeros del ácido que corresponden al precursor utilizado y otros oligómeros que finalmente se transforman en gel y que contienen grandes cantidades de agua en su estructura. Adicionalmente a la formación de este tipo de oligómeros también se forma una microestructura cristalina no-homogénea encapsulada dentro del sólido amorfo inicial (gel). En las reacciones de condensación o polimerización los grupos (M-OR) reaccionan con los grupos hidroxilo (M-OH), formados durante la hidrólisis, para dar lugar a la formación de enlaces metaloxanos (M-O-M), estableciéndose la estructura primaria y las propiedades del gel. Las reacciones de hidrólisis y de condensación ocurren simultáneamente y generalmente no llegan a completarse. Las condiciones a las cuales ocurre la reacción de condensación son importantes en las propiedades del producto final, así como en las características del gel o del precipitado. Las reacciones de hidrólisis/condensación pueden realizarse por dos mecanismos diferentes, los cuales dependerán de la coordinación del átomo metálico central. Cuando el número de coordinación se satisface ocurre la reacción de hidrólisis por sustitución nucleofílica (S_n).

Precursor M (OR)_n

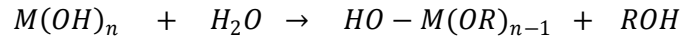
M=metal

n= valencia

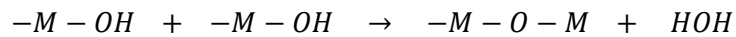
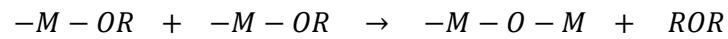
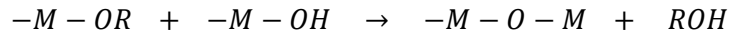
R= grupo alquilo

Reacciones que ocurren durante la síntesis empleando el método Sol-Gel

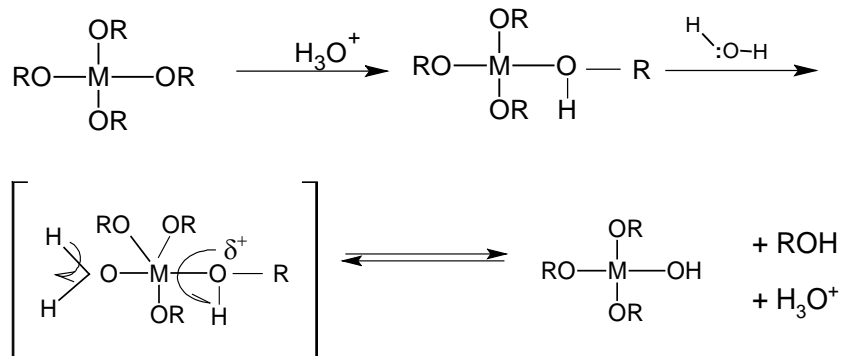
Hidrólisis



Condensación:

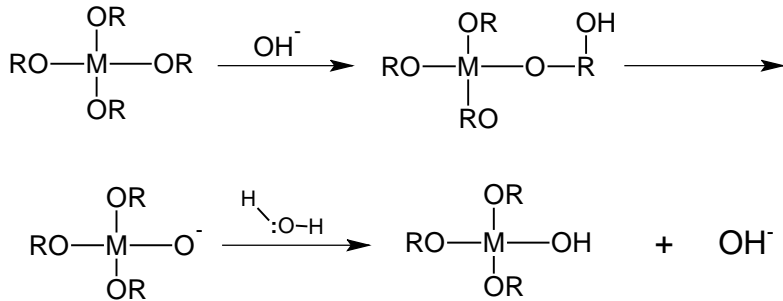


Reacción de hidrólisis por sustitución nucleofílica (S_n)



Cuando el número de coordinación no satisface, la reacción de hidrólisis puede efectuarse por adición nucleofílica (A_n).

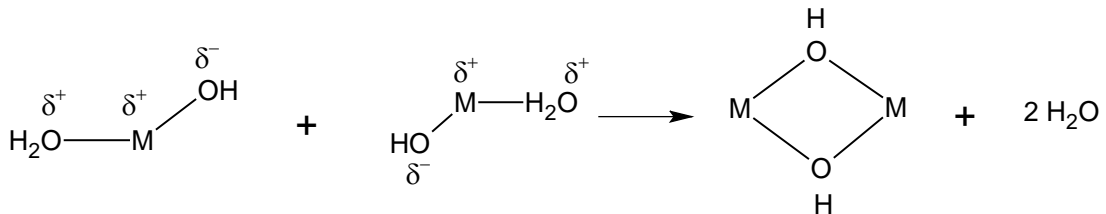
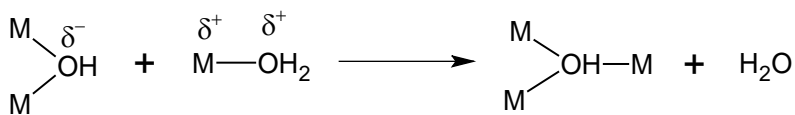
Reacción de hidrólisis por adición nucleofílica (An).

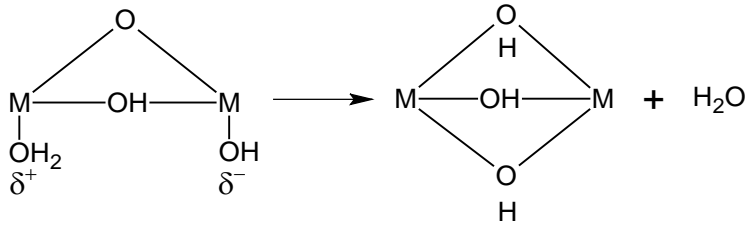


Los mecanismos anteriores requieren que la coordinación del oxígeno se incremente de 2 a 3, como en el caso de la titania. La generación de un enlace adicional involucra a un sólo par de electrones del oxígeno y el enlace que se forma puede ser equivalente a los otros dos enlaces.

Durante la etapa de condensación se forman un gran número de grupos hidroxilo. Estos grupos pueden ser grupos enlazantes entre los centros metálicos o ser simples ligandos OH^[13].

Etapa de condensación del método sol-gel.





La segunda etapa en la síntesis del método sol-gel se define como etapa de posgelación. Los cambios que ocurren durante el secado y la calcinación del gel incluyen a la desorción de agua, la evaporación del solvente, la desorción de residuos orgánicos, reacciones de deshidroxilación y cambios estructurales.

Cuando el líquido de los sólidos es eliminado a presión atmosférica por evaporación térmica se obtiene un xerogel. La evaporación del solvente durante el secado conduce a la formación de fuerzas capilares, las cuales se originan por la diferencia de energía interfacial entre el sólido-vapor y entre el sólido-líquido. La enorme área interfacial del gel (300-1000 m²/g) puede dar como resultado presiones capilares del orden de 100 Mpa. La eliminación del solvente bajo condiciones de secado supercríticas (243°C y 63 atm para eliminar el etanol), tiene como resultado la eliminación de la interfase líquido-vapor y la preservación de la microestructura del gel (aerogel).

1.3.4 Efecto de los parámetros de síntesis del TiO₂ sol-gel

Dentro del método sol-gel es importante el considerar y entender los efectos de las condiciones a las cuales se obtienen los productos, es decir, es necesario tener en cuenta la relación alcóxido/agua, el pH de reacción, la influencia del solvente, el tiempo de gelación, la temperatura de reacción, el efecto de los diferentes grupos alquilo y el tipo de precursor utilizado. A

continuación, se analizan como influyen algunos de estos parámetros en las propiedades de TiO_2 .

1.3.4.1. Efecto de la relación $[\text{H}_2\text{O}/\text{M}(\text{OR})_n]$: En el caso de una reacción con una cantidad subestequiométrica de agua, la hidrólisis del alcóxido no se completa y en consecuencia se obtienen oligómeros lineales, en lugar de ramificados.

Cuando la relación $[\text{H}_2\text{O}/\text{M}(\text{OR})_n]$ es mayor de la requerida por la estequiometría se observa que la hidrólisis se completa totalmente, aunque, se observa que a mayor grado de hidrólisis se obtienen productos poliméricos altamente ramificados.

Cuando la relación $[\text{H}_2\text{O}/\text{M}(\text{OR})_n]$ se incrementa, el tiempo para la formación del gel también aumenta. Wang y Ying ^[14] reportaron sus investigaciones referidas a la relación molar $[\text{H}_2\text{O}/\text{M}(\text{OR})_n]$ sobre las propiedades físicas de la titania. Se encontró que el aumento en la relación molar $[\text{H}_2\text{O}/\text{M}(\text{OR})_n]$ conduce a la disminución del tamaño de cristalito.

Se obtuvieron nanocristales de anatasa con tamaño de 20 nm cuando se calcinaron geles de titania sintetizada con una relación molar $[\text{H}_2\text{O}/\text{M}(\text{OR})_n]$ de 165. La relación molar $[\text{H}_2\text{O}/\text{M}(\text{OR})_n]$ determina las características químicas y estructurales de los geles hidrolizados. En un medio de reacción, relaciones molares grandes de $[\text{H}_2\text{O}/\text{M}(\text{OR})_n]$ aseguran más una completa hidrólisis de alcóxidos, favoreciendo la polimerización contra el crecimiento de partícula.

1.3.4.2 Efecto del pH: La síntesis de materiales por el método sol-gel puede realizarse a condiciones ácidas (pH de 1 a 6), a condiciones básicas (pH de

8 a 11) o condiciones neutras (pH de 7). Para ello pueden utilizarse diferentes catalizadores durante la etapa de reacción de hidrólisis. En la obtención de materiales en condiciones ácidas pueden utilizarse ácidos fuertes como el HCl, H₂SO₄, HF. Los ácidos y las bases débiles también pueden ser utilizados, como ejemplo de éstos son el ácido acético, el ácido oxálico, el ácido fórmico o el amoníaco. Boonstra y Benars ^[15] informan que en condiciones fuertemente ácidas la hidrólisis ocurre muy rápidamente y que el tiempo para la formación del gel se incrementa substancialmente. Adrianov ^[16] propone que la relación de hidrólisis en condiciones ácidas involucra el desplazamiento de los grupos OR por una reacción de sustitución nucleofílica SN₂. El pH es importante en la determinación de las propiedades finales del material sintetizado. A condiciones básicas las partículas que se forman inicialmente tienen un diámetro de aproximadamente 1 nm, incrementando su tamaño conforme se realiza la síntesis. El gel resultante suele ser mesoporoso o macroporoso. Cuando la reacción se realiza a un pH de 7 el tamaño de las partículas en el sol se encuentra entre 2.5 y 20 nm, por lo que el gel que resulta en este tipo de reacción tiene una distribución de tamaño de poro no uniforme. Bajo condiciones ácidas, las partículas en el sol y en el gel son muy uniformes, variando su tamaño entre 0.5 y 3.0 nm, lo que da a los materiales la propiedad de ser altamente porosos. Bajo condiciones altamente ácidas existe un promedio de microporos (< 2 nm).

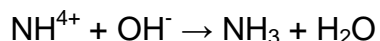
Una disminución importante en el área, junto con el incremento en el tamaño de poro, se observó cuando se incrementa el valor del pH. La disminución del área superficial ocurre a un pH de aproximadamente 8.5. Así mismo, se ha observado que los mesoporos (2 a 50 nm) y los macroporos (> 50 nm) aumentan a expensas de los microporos (< 2.0 nm) cuando se tiene un incremento en el valor del pH. Recientemente, Matsumoto y Col^[17] encontraron un método diferente para controlar el tamaño de partícula del

óxido de titanio al cambiar el catalizador de hidrólisis en el proceso sol-gel. Ellos encontraron que catalizadores de sales como carbonato de amonio o acetato de amonio aceleran las reacciones en el proceso sol-gel más efectivamente que los catalizadores convencionales (HCl, HNO₃ o CH₃COOH) o catalizadores básicos (NH₄OH).

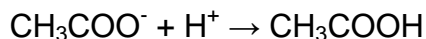
En química orgánica un catalizador básico acelera la desprotonación mientras que un catalizador ácido acelera la deshidroxilación. Es de suponerse que un catalizador ácido-base acelere la policondensación global. Si una base fuerte y un ácido fuerte se mezclan, se neutralizan y como resultado se obtiene una sal que no actúa como catalizador. Sin embargo la sal obtenida de la neutralización de un ácido débil con una base débil se puede esperar que actúe como un catalizador ácido-base. El anión actúa como una base mientras que el catión actúa como un ácido. Por ejemplo el acetato de amonio se descompone en un ión amonio y un ión acetato en solución:



El ión amonio reacciona con un ión hidroxilo para formar amoníaco y agua:



La reacción procede debido a que el amoníaco es una base débil mientras que el ión amonio actúa como un catalizador ácido. El acetato reacciona con un protón para formar ácido acético:



Esta última reacción procede debido a que el ácido acético es un ácido débil mientras que un acetato actúa como un catalizador ácido.

Para obtener ellos un gel monolítico mediante el proceso sol-gel tuvieron necesariamente que restringir el crecimiento de la ramificación del óxido metálico. Para ramificar sin polimerización es necesario que se disminuya la hidrólisis para así disminuir el número de grupos hidroxilo, que son sitios reactivos para la policondensación. En el caso de un alcóxido de titanio la policondensación por naturaleza es más lenta. La velocidad de policondensación disminuye de acuerdo al número de grupos hidroxilo. Ellos encontraron un catalizador (sales de carbonato de amonio y acetato de amonio) que puede sintetizar un gel monolito de óxido de titania.

1.4 PROPIEDADES DEL TiO₂.

El dióxido de titanio se encuentra en la naturaleza en tres fases (formas) cristalinas: anatasa, rutilo y broquita. La anatasa y la broquita son formas monotrópicas que se transforman en rutilo a altas temperaturas. La anatasa puede transformarse irreversiblemente a rutilo por calentamiento. A presión atmosférica la temperatura de transición de fases: anatasa-rutilo puede variar entre 400 y 1200°C, dependiendo de las condiciones de preparación. Existen varios factores que influyen en el cambio de fase, como el tamaño de partícula, morfología del cristal, pero en particular influyen los iones dopantes ^[18].

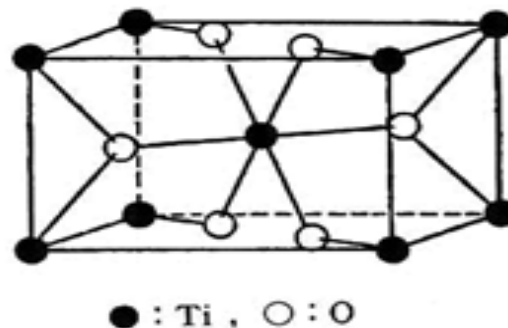
La literatura indica que de las tres fases, la anatasa posee una gran estabilidad química, resistencia a la foto corrosión, es inmune ante los agentes biológicos y posee alta área ^[19]. Sin embargo, la titania comercial (Degussa P25) contiene del 60 al 80% de anatasa. El problema para producir solo la fase anatasa se debe a que el rutilo es la fase termodinámicamente más estable y aunque la anatasa es cinéticamente estable ésta se puede convertir a la fase rutilo con la temperatura. Por consiguiente se desea

encontrar rutas de síntesis de TiO_2 en su forma anatasa a bajas temperaturas, para evitar su conversión a rutilo.

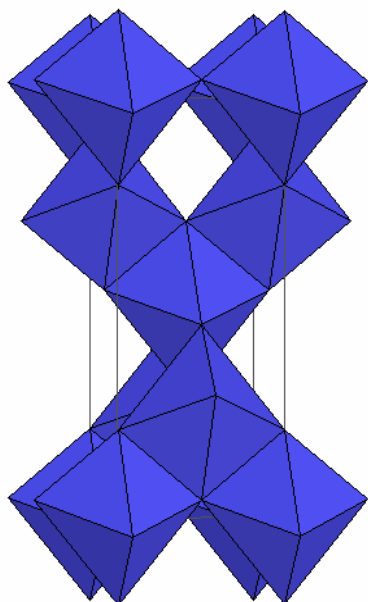
Los minerales de rutilo, anatasa y broquita son comúnmente de color rojocafé a negro. La anatasa y el rutilo son insolubles en agua, ácidos inorgánicos, álcalis diluidos y en la mayoría de los ácidos inorgánicos. Sólo el HF y el H_2SO_4 concentrados y calientes disuelven a este óxido ^[20].

En el rutilo, los octaedros están ordenados en cadenas paralelas al eje z y los átomos de oxígeno están orientados en forma octaédrica distorsionada, compartiendo una arista con miembros adyacentes a la cadena (Figura 3). Las estructura de anatasa y rutilo son tetragonales, mientras que la broquita es ortorrómbica (Figura 4). En las tres estructuras cada átomo de titanio esta unido a 6 átomos de oxígeno casi equidistante y cada átomo de oxígeno esta enlazado con tres átomos de titanio.

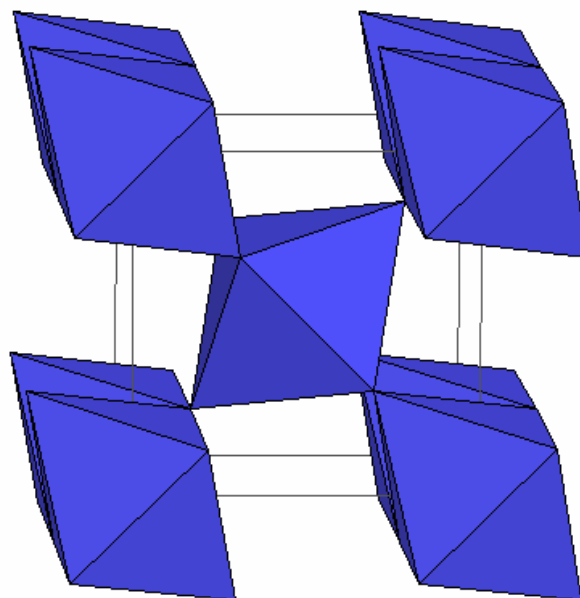
Figura 3. Ordenamiento espacial de la estructura de rutilo.



(I)



(II)



(III)

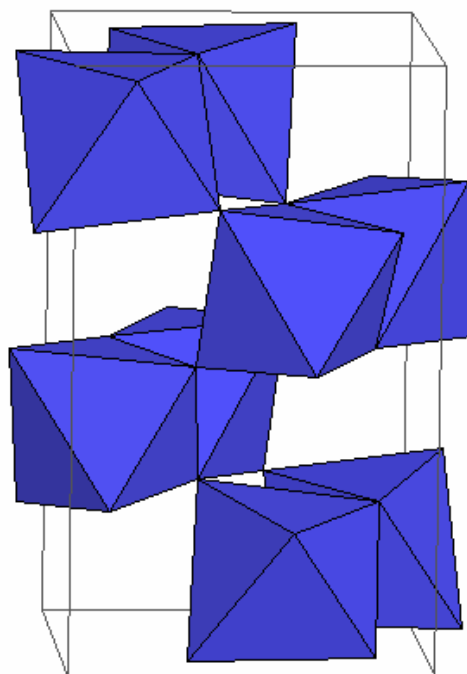


Figura 4. Estructuras cristalinas de I) Anatasa, II) Rutilo y III) Brooquita.

Actualmente el TiO_2 tiene una gran variedad de aplicaciones y con sólo mirar a nuestro alrededor lo podemos encontrar en las pinturas de las paredes, maderas, motores de automóviles y aparatos domésticos, en los plásticos de las bolsas para empaquetamiento de alimentos, en los marcos de las ventanas, en papel fino, cosméticos, pastas dentales, en algunos comestibles y en procesos catalíticos también ^[21].

Dentro de la catálisis tiene varias aplicaciones, el catalizador de titania-vanadia se usa en la industria en la oxidación parcial del o-xileno para producir anhídrido ftálico^[22], este catalizador también se ha utilizado en la reducción catalítica selectiva de óxidos de nitrógeno^[23]. La titania como soporte de metales es típica para la observación de la llamada “interacción metal soporte” (SMSI) que es uno de los fenómenos más estudiados en catálisis^[24]. Además, el TiO_2 pertenece al pequeño número de óxidos que exhiben una súper acidez después de modificarla con sulfatos ^[25].

Además la titania presenta propiedades semiconductoras, por lo cual aprovechando estas propiedades se usa como un fotocatalizador en la fotodegradación catalítica de contaminantes orgánicos en sistemas acuosos^[26]. Los compuestos orgánicos se pueden oxidar a CO y H_2O a temperatura ambiente con catalizadores de TiO_2 en presencia de luz UV. La luz UV excita a los electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción de los catalizadores semiconductores, produciendo huecos. Los pares electrón-hueco pueden iniciar reacciones redox con especies superficiales. Este fenómeno foto químico se está aprovechando para llevar a cabo procesos químicos de oxidación y reducción por lo que el TiO_2 ha atraído considerablemente la atención para utilizarse como un fotocatalizador en la purificación del aire y del agua.

1.5 NANOMATERIALES

Las propiedades de los materiales pueden cambiar notablemente cuando su tamaño se reduce a partículas en la escala de los nanómetros. En ciencia de los materiales “partícula” es un término general para describir pequeños objetos sólidos con algún tamaño que va desde la escala atómica (10^{-10} m) hasta la escala microscópica (10^{-3} m). Sin embargo, el tamaño de la partícula frecuentemente corresponde entre 10^{-9} - 10^{-5} m. Las partículas grandes ($>10^6$ nm) son comúnmente llamados granos (zeolitas, carbonos, metales Raney) y las partículas pequeñas (<2 nm) son frecuentemente agregados (metales) o cúmulos (metales, óxidos). El término cristalito describe a un pequeño cristal solo, las partículas pueden estar formadas por uno o más cristalitos ^[27].

Todos los materiales están constituidos de granos (partículas) que a su vez están formados por numerosos átomos. Estos granos son invisibles al ojo humano, dependiendo de su tamaño. En los materiales convencionales los granos que los conforman tienen un tamaño que varía de los 100 micrómetros (μ m) a milímetros (mm), mientras que los nanomateriales poseen tamaño de partículas en el orden de una billonésima de un metro. Un nanomaterial tiene tamaños de partículas entre 1-100nm (nanopartículas). Si el tamaño promedio del radio de un átomo es de 1 a 2 angstrom (Å) y un nanómetro equivale a 10 Å , entonces en un nanómetro pueden estar de 3-5 átomos dependiendo del radio atómico.

Los nanomateriales son sólidos duros, resistentes, dúctiles a altas temperaturas, resistentes al deterioro, erosión y corrosión; además, son químicamente muy activos ^[28].

Las propiedades físicas y químicas de un material están determinadas por el tipo de interacciones que existen entre los electrones y entre iones y electrones; al reducir el espacio donde puedan moverse los electrones es posible que aparezcan nuevos efectos debido al confinamiento espacial. Esto hace que los niveles energéticos en los que pueden estar los electrones dentro de las partículas se vean modificados. Debido a lo anterior y al hecho de que la proporción de superficie a volumen se ve notablemente aumentada, las nanopartículas pueden presentar propiedades nuevas, que no aparecen en el material en cantidades grandes ni tampoco en las entidades fundamentales que constituyen al sólido ^[29].

Otra propiedad muy importante de la nanopartículas es que su forma y estructura no corresponde al de sólido con mayor tamaño. A partir del siglo XIX, los científicos fueron capaces de establecer una correlación entre la forma y la estructura del cristal. Lo último descubierto por difracción de rayos X permite establecer una correlación entre el ordenamiento atómico y la estructura cristalina. Sin embargo, se ha reportado que las nanopartículas tienen estructuras y formas muy diferentes de los materiales de mayor tamaño. La principal razón es la naturaleza de las fuerzas tales como la tensión superficial, que actúa en nanopartículas ^[29].

Uno de los campos en el cual las nanopartículas han incrementado su importancia es el de la catálisis. En este campo, el fin es obtener una distribución de partículas con forma y tamaño bien definidas para mejorar la actividad catalítica. En particular, es necesario obtener partículas en un estado muy disperso en el que la mayoría de los átomos estén localizados en la superficie. Una manera para obtener una distribución bien definida de partículas soportadas, es realizar una oxidación/reducción para remover la moléculas ligadas, lográndose producir una mejor distribución y control del tamaño ^[30].

La estructura de un sólido comprende el área, el tamaño de poro, así como la forma y el volumen total de los poros. Estos parámetros son muy importantes en la catálisis debido a que son los responsables de la actividad catalítica del sólido cuando este se encuentra en un medio de reacción.

Un material sólido puede poseer una gran área de contacto dependiendo de su tamaño de partícula y de la porosidad del mismo. En los materiales convencionales un porcentaje relativamente pequeño pueden estar en o cerca de la superficie. En los nanomateriales su tamaño pequeño asegura que muchos átomos, quizás la mitad o más en algunos casos, puedan estar cerca de la superficie.

Muchos de los catalizadores de importancia práctica tienen poros grandes y poseen áreas específicas grandes ^[31]. Aunque la actividad catalítica puede estar relacionada directamente solo con su superficie total, la determinación del área es considerada generalmente por ser un requerimiento importante en la caracterización de los catalizadores. Además, es necesaria para especificar la naturaleza de la estructura de los poros ya que estos controlan el transporte de los reactivos y productos de la reacción catalítica. En ciertos casos, el curso de la reacción está influenciado por el tamaño y la forma del poro.

1.6 CATÁLISIS ÁCIDA.

En los últimos años se ha enfocado el interés hacia el desarrollo, estudio y uso potencial de catalizadores sólidos ácidos, debido a que estos alternativamente pueden llegar a remplazar a los catalizadores ácidos líquidos muy corrosivos y peligrosos como el HF y el H₂SO₄, que hasta la fecha son utilizados ampliamente en muchas reacciones relacionadas con

procesos de hidrocarburos en las refinerías del petróleo, en la síntesis de fármacos y en la química fina. Los catalizadores ácidos líquidos son fuente de contaminación, son de riesgo industrial y causan corrosión en equipos ^[32]. Por consiguiente, los catalizadores sólidos son alternativos para diseñar procesos limpios, de tal manera que el medio ambiente se vea protegido. El usar catalizadores sólidos ácidos es más conveniente debido a que tienen varias ventajas sobre los catalizadores ácidos líquidos, como son la facilidad de separarlos de la mezcla de reacción, su posible regeneración y por lo tanto su reutilización e influencia en la selectividad ^[33-34].

Estas ventajas ofrecen procesos económicos más favorables y sobre todo la disminución de la contaminación. En este contexto, se han desarrollado nuevos tipos de sólidos superácidos entre ellos los óxidos metálicos simples o binarios (ZrO_2 , TiO_2 , Fe_2O_3 , TiO_2-SiO_2 , TiO_2-ZrO_2 , $NiO-ZrO_2$) modificados con aniones ^[35-36]. Se ha encontrado que aniones como el SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , WO_4^{2-} , CO_3^{2-} , Cl^- , F^- y OH^- refuerzan o mejoran la acidez y otras propiedades fisicoquímicas de los óxidos metálicos, como la estabilidad térmica y la mesoporosidad ^[37].

Los óxidos metálicos sulfatados son sólidos ácidos fuertes los cuales han obtenido mucho interés y están siendo investigados ampliamente, debido a que éstos tienen la habilidad para catalizar reacciones características de catalizadores ácidos líquidos fuertes.

Arata ^[33] ha identificado varios óxidos sulfatados activos, entre ellos SO_4^{2-}/ZrO_2 , SO_4^{2-}/TiO_2 , SO_4^{2-}/Fe_2O_3 , SO_4^{2-}/SnO_2 , de quienes sus propiedades superficiales y principalmente su acidez varía significativamente dependiendo del método de sulfatación utilizado y de la variación en la concentración de los sulfatos.

De entre todos estos óxidos metálicos sulfatados, la zirconia sulfatada es la más estudiada y reportada por autores como Ko^[38], Morterra^[39], López^[40], entre otros. La zirconia sulfatada llamó la atención debido a que con la acidez que presentaba podía catalizar reacciones como isomerización, alquilación y craqueo. Estas reacciones son llevadas a cabo dentro de la refinación del petróleo para obtener como productos hidrocarburos con alto número de octano los cuales son utilizados en la fabricación de gasolina reformulada. Además, en estas reacciones se utilizan a los catalizadores corrosivos y peligrosos antes mencionados.

Bajo el mismo propósito práctico de la zirconia sulfatada, la zirconia fosfatada también se está estudiando, encontrándose que aunque el ácido fosfórico es un ácido más débil que el ácido sulfúrico (ambos ácidos son utilizados como precursores de los sulfatos y fosfatos), muestras de zirconia fosfatada han mostrado una fuerza ácida más grande que el ácido sulfúrico al 100 % ^[41]. También se ha reportado que mientras los óxidos sulfatados pueden sufrir pérdida de sulfatos cuando estos se calcinan a altas temperaturas, la pérdida de fosfatos es menos común ^[42].

1.6.1 Definición de sólidos ácidos.

En términos generales, se puede entender que un sólido ácido es aquel sólido en el cual el color de un indicador básico cambia o un sólido en el cual una base es químicamente adsorbida. Siguiendo las definiciones de Brönsted y Lewis, un sólido ácido muestra una tendencia para donar un protón o aceptar un par electrónico respectivamente.

Estas definiciones se han aceptado para entender la acidez que presentan varios sólidos y son convenientes para describir a un catalizador sólido ácido ^[43]. Entre los sólidos ácidos se encuentran las arcillas naturales (cuyos principales constituyentes son la sílice y la alúmina), sólidos ácidos sintéticos

de sílice-alúmina, la mezcla de óxidos (que exhiben propiedades ácidas y actividad catalítica) y óxidos, sulfatos, nitratos y fosfatos metálicos.

Por otro lado, un sólido superácido se define como un sólido ácido cuya fuerza es más grande que la fuerza del ácido sulfúrico al 100%. Si la fuerza ácida del ácido sulfúrico al 100% expresada en términos de la función ácida de Hammett (H_0) es de -11.9, por lo tanto un sólido con $H_0 < -11.9$ será un sólido superácido. Algunos ejemplos son el SbF_5 soportado en óxidos como $SiO_2-Al_2O_3$, SiO_2-TiO_2 , SiO_2-ZrO_2 , TiO_2-ZrO_2 y aquí se encuentran los óxidos metálicos sulfatados.

La fuerza ácida de un sólido se define como la habilidad de la superficie para convertir una base neutra adsorbida a su ácido conjugado. Si la reacción procede por medio de transferencia de protones de la superficie del sólido al adsorbato la fuerza ácida es expresada por la función ácida de Hammett (H_0) de la siguiente manera:

$$H_0 = pK_a + \log (B)/(BH^+)$$

Donde, (B) y (BH^+) corresponden a la concentración de la base neutra (indicador básico) y su ácido conjugado respectivamente y pK_a es el pK_{HB^+} . Si la reacción toma lugar por medio de la transferencia de un par electrónico desde el adsorbato a la superficie, (H_0) se expresa así:

$$H_0 = pK_a + \log (B)/(AB)$$

Donde, (AB) es la concentración de la base neutra que reacciona con el ácido de Lewis o el aceptor del par electrónico, A. El color de un indicador apropiado adsorbido en una superficie puede dar la medida de la fuerza

ácida. Si el color es aquel de la forma ácida del indicador entonces el valor de la función OH de la superficie es igual o más bajo que el pK_a del ácido conjugado del indicador. Valores bajos de OH corresponden a fuerzas ácidas grandes. Para indicadores que sufren cambio de color de esta forma, a valores bajos de pK_a la fuerza ácida del sólido es más grande.

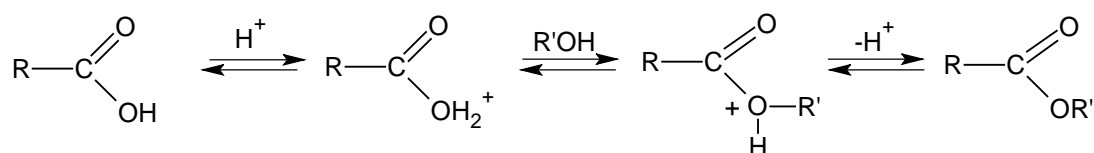
La cantidad de acidez en un sólido se expresa como el número de mmoles de sitios ácidos por unidad de peso o por unidad de área del sólido, y esta cantidad se obtiene midiendo la cantidad de base que reacciona con el sólido ácido.

Existen dos métodos principales para determinar la fuerza y cantidad ácida de un sólido. Uno es el método de titulación utilizando aminas como indicadores y el segundo es la adsorción de bases gaseosas. Se tienen varios indicadores básicos incoloros, si al adsorberse toma el color de la forma ácida del indicador (ácido conjugado) el sólido tendrá un H_0 por lo menos igual o menor que el pK_a del indicador.

1.7 ESTERIFICACIÓN DE ÁCIDOS GRASOS

Las reacciones que convierten los ácidos grasos a ésteres son muy utilizadas, una de ellas es la esterificación (figura 5). En la reacción de esterificación se utiliza un exceso de alcohol para desplazar el equilibrio hacia el éster del ácido graso de partida.

Figura 5. Reacción de esterificación de ácidos grasos.

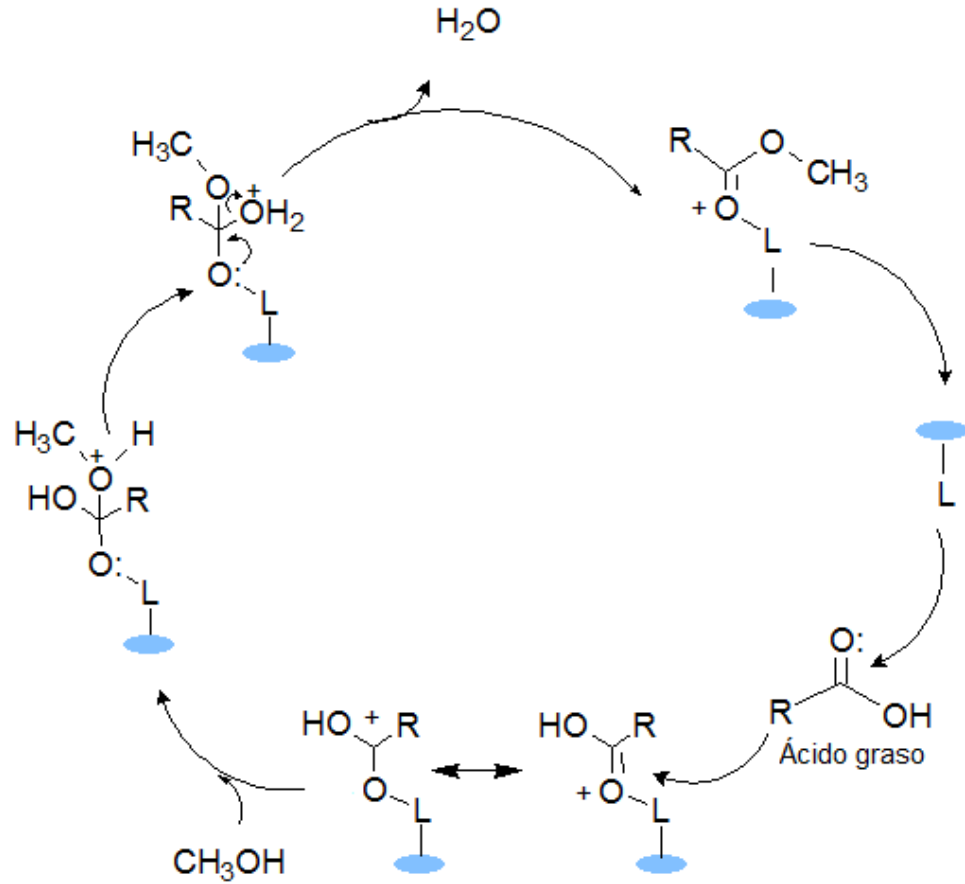


En la actualidad, las reacciones de esterificación emplean catalizadores homogéneos constituidos por ácidos fuertes de Brønsted como el ácido sulfúrico y ácido p-toluenosulfónicos, los cuales son corrosivos y tienen un impacto negativo en el medio ambiente. Estos catalizadores líquidos ácidos requieren procesos especiales de neutralización, implican una separación costosa e incompleta del catalizador de la mezcla de reacción ^[44].

Los catalizadores líquidos pueden ser reemplazados en la reacción de esterificación por catalizadores sólidos ácidos y superácidos. Estos catalizadores disminuyen la contaminación química, el riesgo de enfermedades humanas y el peligro a la vida animal. Los catalizadores sólidos ácidos y superácidos pueden demostrar ser muy eficaces desde el punto de vista de la actividad, selectividad, estabilidad y de la economía en la fabricación de los ésteres.

En la figura 6 se muestra el mecanismo para la reacción de esterificación de ácidos grasos libres con metanol utilizando sólidos con sitios ácidos de Lewis^[45]. 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. El ataque nucleófilo del alcohol al carbocatión produce un intermedio tetraédrico, durante la esterificación el intermedio tetraédrico elimina una molécula de agua para producir una molécula de éster del ácido graso.

Figura 6. Mecanismo de la acción de sitios ácidos de Lewis en la reacción de esterificación ^[45].



L^+ = sitios ácidos en la superficie del sólido.

R = grupo alquil del ácido graso

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR

2.1.1 Material

La ilmenita proveniente de Puerto Colombia (Atlántico) fue suministrada por Ingeominas a través del Laboratorio de Difracción de Rayos-X (Universidad Industrial de Santander). El mineral ilmenita ya había sido separado de la fracción magnética a diferentes intensidades de campo magnético. Esta fracción rica en ilmenita fue recuperada en el concentrado gravimétrico a 6000 Gauss (0,60 Teslas) ^[46]. La ilmenita sometida a molienda de 40 horas contiene un mayor porcentaje de titanio (32,2%) que la ilmenita original (30,5%) razón por la que se eligió como material de partida ^[47]. La muestra molida del mineral ilmenita fue caracterizada inicialmente por Fluorescencia de Rayos X (FRX) y Difracción de Rayos X (DRX).

2.1.2 Preparación de titanil sulfato a partir de ilmenita molida 40 horas.

Las extracciones se llevaron a cabo adicionando el ácido sulfúrico a un balón de fondo redondo sumergido en un baño de aceite, para garantizar un calentamiento homogéneo, una vez alcanzada la temperatura de reacción, de acuerdo a las condiciones presentadas en la tabla 2, se depositó el mineral, una barra magnética y se mantuvo el sistema de reacción a reflujo y agitación constante de 500 rpm.

Las condiciones de reacción de la extracción de los metales a partir del mineral ilmenita se realizó variando los siguientes parámetros: la

concentración del ácido sulfúrico, la temperatura, tiempo y la relación peso: volumen de mineral: ácido.

Tabla 2. Condiciones de reacción de las diferentes extracciones.

Extracción	[H ₂ SO ₄] %v/v	T(°C)	Tiempo (horas)	Relación mineral: ácido
1*	95	120	2	1:16
2	95	180	4	1:16
3	95	200	3	1:16
4	70	120	2	1:16
5	50	100	2	1:16
6	50	120	2	1:16
7	50	140	18	1:6

*Condiciones tomadas de Carvajal y Co^[47].

Finalizado el tiempo de reacción para las extracciones se separó el ácido sulfúrico de la torta residual por filtración con la ayuda de un embudo capa filtrante. La torta residual se lavó repetidas veces con etanol con el fin de retirar las impurezas presentes, luego se lavó con agua desionizada para disolver el titanil sulfato, a la solución acuosa se le adicionó metanol y permaneció a una temperatura de 0-4°C para acelerar la formación de los cristales de titanil sulfato, una vez precipitado el sólido se separó por centrifugación, fue lavado con metanol varias veces para retirar trazas de hierro y secado en un horno a 100°C durante 4 horas.

2.1.3 Preparación de titania vía sol-gel con titanil sulfato como precursor.

La titania fue preparada a partir de titanil sulfato extraído de la ilmenita mediante la disolución del titanil sulfato en agua desionizada y la adición gota a gota de una solución de hidróxido de amonio al 10% bajo agitación constante y una temperatura de 25°C, manteniendo el pH de la mezcla entre 7-8. El precipitado obtenido se separó de la mezcla y se lavó repetidamente

con agua desionizada para lograr un precipitado libre de sulfatos lo cual se confirmó por la prueba cualitativa con BaCl_2 . La formación del sol se realizó disolviendo nuevamente el precipitado en agua desionizada caliente y se llevó el pH hasta 2.0. El precipitado se sometió a 12 horas de envejecimiento a temperatura ambiente. La conversión de sol a gel se realizó subiendo el pH hasta 6, adicionando lentamente una solución de hidróxido de amonio al 10%. El gel permaneció a 40°C durante 24 horas y fue secado a 110°C en un horno durante un periodo de 24h.

2.1.4 Impregnación con $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4^{-2}$

La adición de iones sulfato al soporte TiO_2 se llevó a cabo utilizando una solución de sulfato de amonio 1N. Se dispersaron 0.5 gramos de la titania secada a 100°C preparada por el método sol-gel en 20 ml de una solución de sulfato de amonio 1N, manteniendo una agitación constante de 400 rpm a temperatura ambiente durante 24 horas. El exceso de solución se retiró por filtración y luego el sólido fue secado durante dos horas y calcinado a 400°C y 650°C empleando rampa de calentamiento (anexo 1 y 2).

2.2 ANALISIS ELEMENTAL

2.2.1 Fluorescencia de rayos X (FRX)

Los análisis de composición de la ilmenita y sus residuos se realizaron por la técnica de Espectrometría de Fluorescencia de Rayos-X de Energía Dispersa en un equipo marca Shimadzu EDX 800 HS. Fuente de Rayos-X: Tubo de Rodio. La muestra fue depositada en un portamuestra desechable de polipropileno, provisto con una película polimérica de C_3H_6 . Método: MINERALES-5u. La cuantificación de los elementos se realizó empleando el

método de los Parámetros Fundamentales (FP) mediante el software DXP-700E Versión 1.00 Rel. 014.

2.3 CARACTERIZACION DE LOS CATALIZADORES.

2.3.1 Espectroscopía infrarroja (IR-TF)

Las muestras sólidas se prepararon para el análisis mezclándolos con KBr puro y seco en un mortero de ágata, macerando hasta obtener un polvo muy fino, una pequeña porción de cada uno se colocó en un portamuestra para generar la pastilla empleando prensa, posteriormente se tomaron los espectros de absorción en el infrarrojo (FT-IR) en un equipo marca Bruker modelo Tensor 27.

2.3.2 Difracción de rayos X (DRX)

Para identificar las fases cristalinas presentes en los catalizadores, las muestras fueron pulverizadas en un mortero de ágata. El espécimen seleccionado de cada muestra fue montado en un portamuestra de aluminio de zero background. Se realizó en un difractómetro de polvo marca RIGAKU modelo D/MAX IIIB. El análisis cualitativo de las fases presentes en la muestra se realizó mediante comparación del perfil observado con los perfiles de difracción reportados en la base de datos PDF-2 del International Centre for Diffraction Data (ICDD).

2.3.3 Fisorción de nitrógeno

Las propiedades texturales tales como área superficial específica, diámetro de poro y volumen de poro se obtuvieron a partir de las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los catalizadores. Para determinar el

área superficial se utilizó el método BET y para la determinación de los diámetros de poro se utilizó el método BJH. Las isothermas se obtuvieron en un equipo Nova 1200 marca Quantachrome. Antes del análisis las muestras fueron desgasificadas a 150°C durante 12 horas.

2.3.4 Medidas de acidez: Valoración potenciométrica con n-butilamina

En la valoración de la acidez se dispusieron de 0,04g de cada uno de los catalizadores en 20 ml de acetonitrilo y se agitó vigorosamente durante 3 horas. La variación de potencial se midió con un electrodo marca Schoot. Cumplido el tiempo se registró el potencial inicial del electrodo que indica la fuerza ácida máxima de los sitios y se inició la valoración adicionando volúmenes de 50 µL de una solución 0,05 N de n-butilamina en acetonitrilo hasta alcanzar el potencial del acetonitrilo puro -140 ± 5 mV.

2.4 EVALUACIÓN DE LOS CATALIZADORES

Las condiciones de la reacción para realizar la evaluación catalítica fueron las empleadas por Aldana y Col ^[48]. La esterificación del ácido oleico con etanol se realizó a una temperatura de 80°C utilizando una relación molar ácido oleico: etanol de 1:10, empleando el 2% de catalizador respecto a la mezcla de ácidos grasos, se utilizaron 8,22 g de la mezcla de ácidos grasos marca MERCK. El seguimiento de la reacción de esterificación se realizó por cromatografía de gases en un cromatógrafo Agilent 6890 (Anexo 3 y 4), se tomaron muestras de la mezcla cada 60 minutos durante 7 horas de reacción.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR

La preparación del titanil sulfato se realizó según el procedimiento descrito en la parte experimental, empleando las extracciones en las cuales se obtuvieron los mayores porcentajes de extracción del titanio. La reacción entre la ilmenita y el ácido sulfúrico permitió la formación de titanil sulfato además de la precipitación del sulfato de hierro y probablemente de otros sulfatos de los metales presentes en el mineral, como se muestra en la siguiente reacción:



Según la estequiometría de la reacción por cada mol de ilmenita se obtiene un mol de titanil sulfato. La cantidad de titanil sulfato obtenida fue mayor a la esperada según los cálculos teóricos. El peso en exceso se atribuye al alto porcentaje de óxido y hierro y a otros metales de baja concentración como magnesio, manganeso, silicio y aluminio entre otros presentes en el mineral. La titania obtenida a partir del titanil sulfato presentó un mayor peso que el teórico, lo que se puede atribuir a la presencia de elementos como el hierro que no fueron removidos durante la etapa de preparación del titanil sulfato.

3.2 ANALISIS ELEMENTAL

3.2.1 Fluorescencia de rayos X (FRX)

La tabla 3 muestra el análisis por fluorescencia de rayos x, señala la composición elemental de la ilmenita molida 40 horas y de cada uno de los residuos de las extracciones (1-6) presentadas en la tabla 1.

Tabla 3. Composición elemental determinada del mineral ilmenita molido 40 horas y de los residuos producto de cada extracción.

Elemento	% peso FeTiO ₃ 40h	% peso R1	% peso R2	% peso R3	% peso R4	% peso R5	% peso R6
Fe	39,95	33,03	33,26	30,74	28,65	35,71	21,70
Ti	18,47	17,35	18,40	16,4	16,06	18,60	11,65
Si	2,46	7,37	6,54	6,77	10,64	5,11	19,2
Al	0,95	1,00	0,89	0,64	1,19	0,86	1,46
Mn	1,04	0,87	0,95	0,75	0,01	0,94	0,52
Mg	0,80	1,47	1,41	1,33	1,86	1,16	1,01
Ca	0,63	0,64	0,51	0,48	0,74	0,52	0,50
Na	0,58	0,41	0,50	0,20	0,39	0,55	0,91
Zr	0,15	0,32	0,22	0,38	0,42	0,21	0,22
P	0,08	0,03	0,03	0,12	0,12	0,05	0,06
Cr	0,11	0,12	0,24	0,15	0,18	0,12	0,15
S	0,02	0,15	0,07	3,08	0,13	0,03	0,06
Nb	0,04	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,02
Cu	0,03	0,03	0,02	0,01	0,03	0,01	0,01
K	0,01	0,01	0,002	0,019	0,02	0,002	0,01
Mo	0,006	0,006	0,03	ND	ND	0,01	ND
Y	0,006	0,01	ND	ND	ND	ND	ND

N.D: no detectado

R: Residuo de extracción.

De acuerdo a estos resultados los elementos en mayor proporción, en la ilmenita molida 40 h y los residuos de extracción fueron el Fe y Ti. Además se observa que la mayor parte de hierro y titanio se disuelve empleando las condiciones de extracción 6.

Los porcentajes de hierro y titanio en la muestra de ilmenita molida a 40 horas obtenidos por FRX permitieron determinar la masa de hierro y titanio en la cantidad de muestra utilizada en cada una de las extracciones realizadas empleando las siguientes ecuaciones:

$$(Fe_{total})_{muestra} = g_{muestra} * \% Fe \quad (1)$$

$$(Ti_{total})_{muestra} = g_{muestra} * \% Ti \quad (2)$$

La tabla 4 registra la masa de hierro y titanio inicial contenido en la cantidad de muestra utilizada en cada una de las extracciones de titanil sulfato y la tabla 5 muestra la masa de hierro y titanio presente en los residuos de cada extracción.

Tabla 4. Masa de hierro y titanio inicial en la cantidad de ilmenita empleada en cada extracción (1-6) con ácido sulfúrico.

Muestra	E1*	E2	E3	E4	E5	E6
Fe (g)	1,1985	3,995	0,3995	0,3995	1,598	0,3995
Ti (g)	0,5541	1,847	0,1847	0,1847	0,7388	0,1847

Tabla 5. Masa de hierro y titanio presente en los residuos de extracción (1-6).

Muestra	E1*	E2	E3	E4	E5	E6
Fe (g)	0,9909	3,326	0,3074	0,2865	1,4284	0,2170
Ti (g)	0,5205	1,8400	0,1640	0,1606	0,7388	0,1165

*Condiciones tomadas de Carvajal y Col.

Los porcentajes de extracción reportados en la tabla 6 fueron calculados con las siguientes ecuaciones:

$$\%Ti_{disuelto} = \frac{Ti_{disuelto}}{(Ti_{total})_{muestra}} * 100 \quad (3)$$

$$\%Fe_{disuelto} = \frac{Fe_{disuelto}}{(Fe_{total})_{muestra}} * 100 \quad (4)$$

Tabla 6. Porcentajes de extracción de hierro y titanio.

Muestra	E1*	E2	E3	E4	E5	E6
%Fe	20,9	20,1	29,9	39,4	11,8	84,1
%Ti	6,5	0,4	12,6	15,0	0,0	58,5

*Condiciones tomadas de Carvajal y Col.

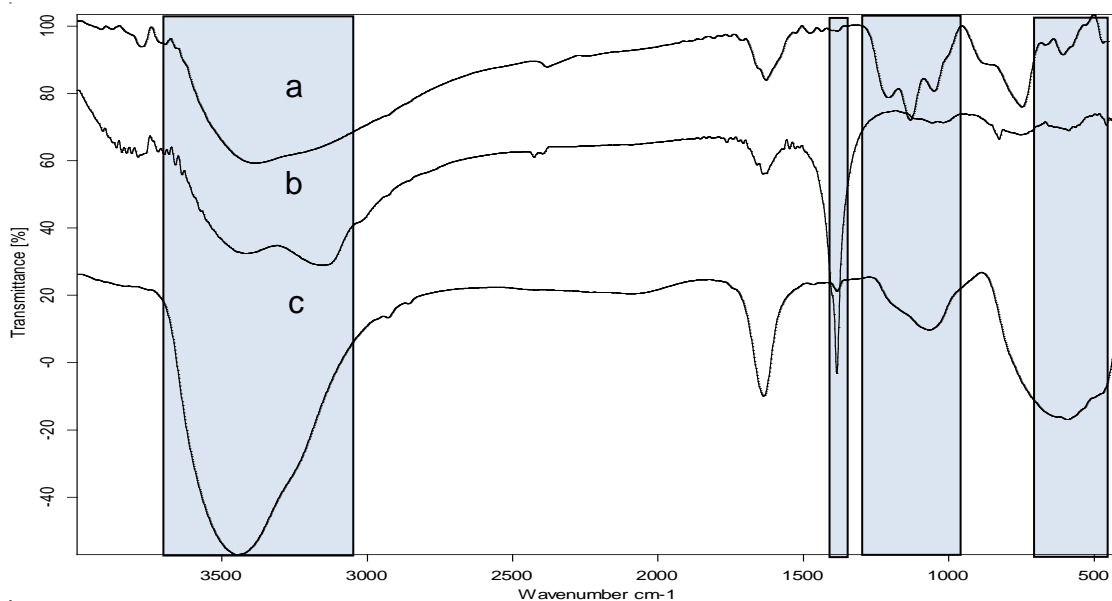
La tabla 6 presenta los resultados de los porcentajes de extracción (1-6) calculados empleando las ecuaciones (3) y (4). Los valores que condujeron al mayor porcentaje de hierro y titanio corresponden a la extracción 6, los resultados de la tabla 6 indican que la extracción de hierro fue mucho mejor que la de titanio, como era de esperarse de acuerdo a la composición de la ilmenita. Sin embargo la extracción 7 condujo a mejores resultados que los mostrados en la tabla 6 dado que no se produjo torta residual como en las primeras 6 extracciones realizadas y reportadas en la tabla 2.

3.3 CARACTERIZACION DE LOS CATALIZADORES

3.3.1 Espectroscopía infrarroja (IR-TF)

La figura 7 presenta los espectros IR-TF del precursor titanil sulfato empleado en la síntesis del TiO_2 por el método sol-gel.

Figura 7. Espectros FT-IR. a) $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (titanil sulfato) b) gel secado a 100°C c) gel calcinado a 650°C



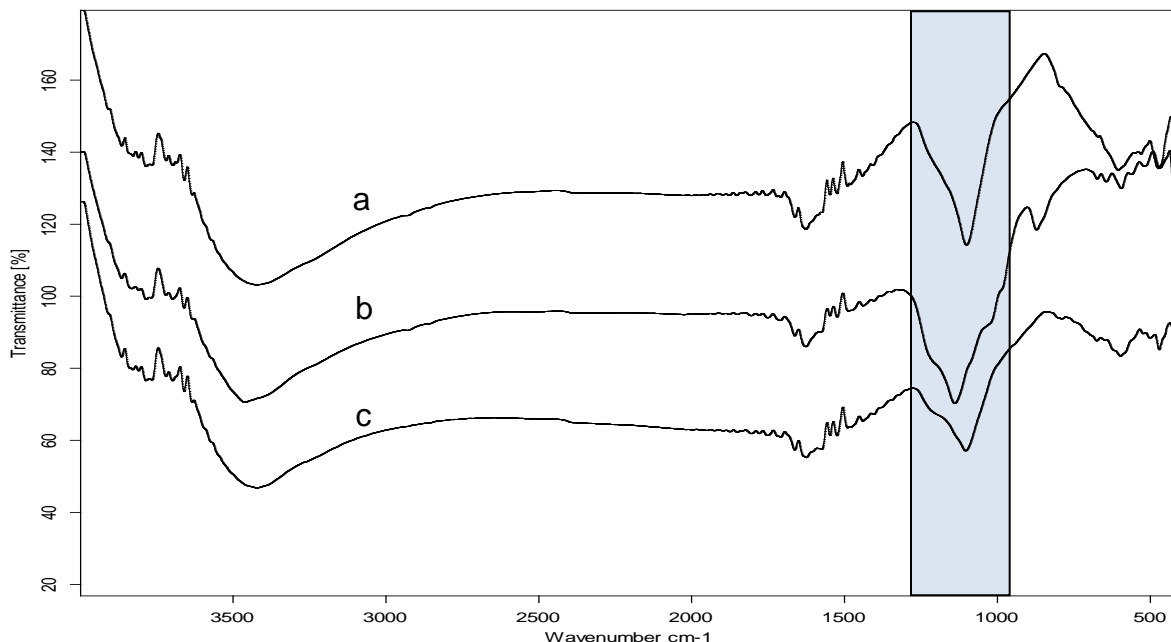
En los tres espectros de infrarrojo de la figura 7 se puede apreciar una banda ancha localizada alrededor de $3500\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ que corresponde a la vibración de alargamiento del grupo funcional OH proveniente del agua utilizada durante la síntesis, además de los grupos OH estructurales en la titania del tipo Ti-OH.

Otra banda localizada alrededor de 1624 cm^{-1} es típica del agua, debido a las vibraciones de flexión del enlace H-O en el agua ^[49]. El espectro 7a presenta tres bandas localizadas entre $1200\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ las cuales están asociadas a los modos vibracionales del ión sulfato bidentado, se presenta una banda alrededor de 1211 cm^{-1} atribuida a la tensión asimétrica del enlace S -----O y la banda alrededor de 1131 cm^{-1} a la tensión simétrica del enlace S -----O , la banda alrededor de 1057 cm^{-1} es atribuida a la tensión asimétrica del enlace S -----O ^[49].

El espectro 7b muestra una fuerte banda en 1384 cm^{-1} debida a la presencia de grupos nitrato, provenientes del ácido nítrico empleado en la preparación. En el espectro 7c se observa la desaparición de los grupos nitrato como resultado de una alta temperatura de calcinación y la presencia de una banda ancha alrededor de 600 cm^{-1} que corresponde a la vibración del enlace Ti-O-Ti producto de la reacción de condensación de los grupos Ti-OH y que conducen a la formación de las nanopartículas de TiO_2 ^[50].

La figura 8 muestra los espectros IR-FT de la titania obtenida por el método sol-gel, titanil sulfato y la titania sulfatada calcinados a 400°C .

Figura 8. Titanias sulfatadas calcinadas a 400°C. a) TiO₂-400 b) TiOSO₄-400 c) TiO₂-SO₄-400.



En el espectro 8a se observa una banda intensa alrededor de 1100 cm⁻¹ correspondiente al grupo sulfato, esto se debe a que durante la síntesis sol-gel una pequeña porción de titanil sulfato no se disolvió conservando en su estructura el ión sulfato. En los espectros 8b y 8c además de la banda alrededor de 1100 cm⁻¹ se presentan dos bandas muy débiles en 1200 cm⁻¹ y 1050 cm⁻¹ asociadas a los modos vibracionales del ión sulfato bidentado. Una notable diferencia se observa en la región entre 600-400 cm⁻¹ correspondiente a las vibraciones de los enlaces Ti-O-Ti. En el espectro 8a y 8c, se evidencia la formación de los enlaces Ti-O-Ti, mientras que como era de esperarse en el espectro 8b correspondiente al TiOSO₄-400 estas bandas desaparecen.

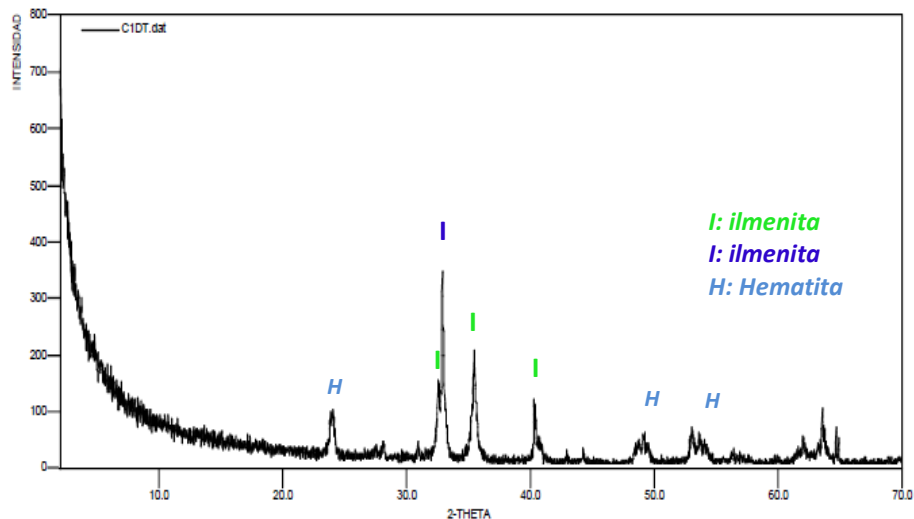
3.3.2 Difracción de rayos X (DRX)

3.3.2.1 Análisis de la ilmenita molida 40 horas y los residuos de extracción.

Los análisis de las fases presentes en la ilmenita molida a 40 horas y los residuos se realizaron mediante comparaciones con los patrones de difracción reportados en la base de datos PDF-2 del International Centre for Diffraction Data (ICDD).

La figura 9 corresponde al perfil de difracción de rayos x del mineral ilmenita molido 40 horas.

Figura 9. Perfil de difracción de rayos X del mineral ilmenita molido durante 40 h.



En la Figura 9 se presenta el perfil de difracción del mineral ilmenita molido 40 horas. Las reflexiones más intensas corresponden a dos tipos de ilmenita cristalina y químicamente diferente, como se presenta en la tabla 7. Se

encuentran además presentes otras fases cristalinas como hematita, cuarzo, óxidos de titanio (rutilo) y óxidos de hierro (hematita).

Tabla 7. Características cristalográficas principales de las ilmenitas halladas.

Característica	Ilmenita	
	FeTiO ₃	FeTiO ₃
No de tarjeta PDF-2	74-9008	74-9006
Sistema	rhombohedral	Rhombohedral
Grupo espacial	R-3	R-3
Constantes de celda	a: 5.09	a: 5.07
	c: 14.09	c: 13.91
Densidad (Dx)	4.781	4.908
Z	6	6

La tabla 8 reporta las fases y sus correspondientes valores de 2θ presentes en el mineral ilmenita molido 40 horas.

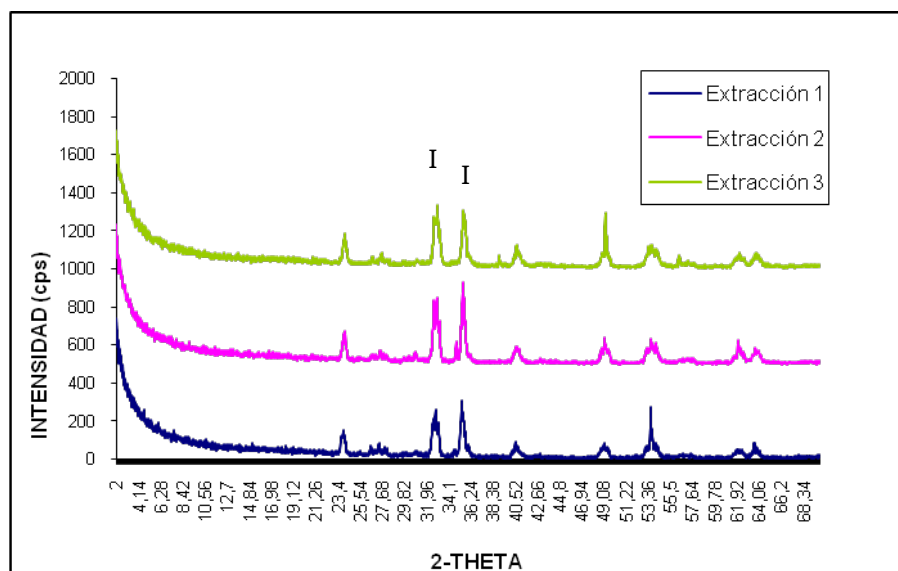
Tabla 8. Valores de 2θ correspondientes a las reflexiones más intensas de las fases presentes en la muestra de ilmenita molida a 40 h.

Fase	No TARJETA PDF-2	Nombre	Valor de 2θ
Ti O ₂	75-6234	Rutilo	27,4
Fe(TiO ₃)	74-9008	Ilmenita	32,9
Fe(TiO ₃)	74-9006	Ilmenita	32,6
Fe ₂ Al ₂ (SiO ₄) ₃	81-0542	Almandina	34,7
Fe ₂ O ₃	73-2234	Hematita	34,6
SiO ₂	83-0542	Cuarzo	27,6
Mn _{1,7} Fe _{1,3} O ₄	89-7073	Iwakiita	35,1
Na(Si ₃ Al)O ₈	10-0393	Albita	28,1

Las fases de la ilmenita están identificadas por la tarjeta 74-9008 y 74-9006, denotando que la fase más importante es la de la ilmenita con tarjeta 74-9008 según la intensidad de las reflexiones. Además se observaron silicatos como almandina. El resto es material amorfo, no identificable.

En la figura 10 se muestran los difractogramas de los residuos de las extracciones 1, 2 y 3 realizadas con ácido sulfúrico al 95%.

Figura 10. Perfiles de difracción de rayos X de los residuos de ilmenita (I)



En los residuos denominados Extracción 1, 2 y 3 están presentes las reflexiones características de la ilmenita entre 2θ igual a 32 y 36. Se presenta un leve decrecimiento de la intensidad de estos picos en el perfil del residuo Extracción 3. Las diferencias en las intensidades no son muy marcadas, lo que permite afirmar que las modificaciones realizadas en la temperatura y tiempo de reacción no afectaron el porcentaje de extracción. En el perfil del residuo, Extracción 3, encontramos un pico en 2θ con valor de

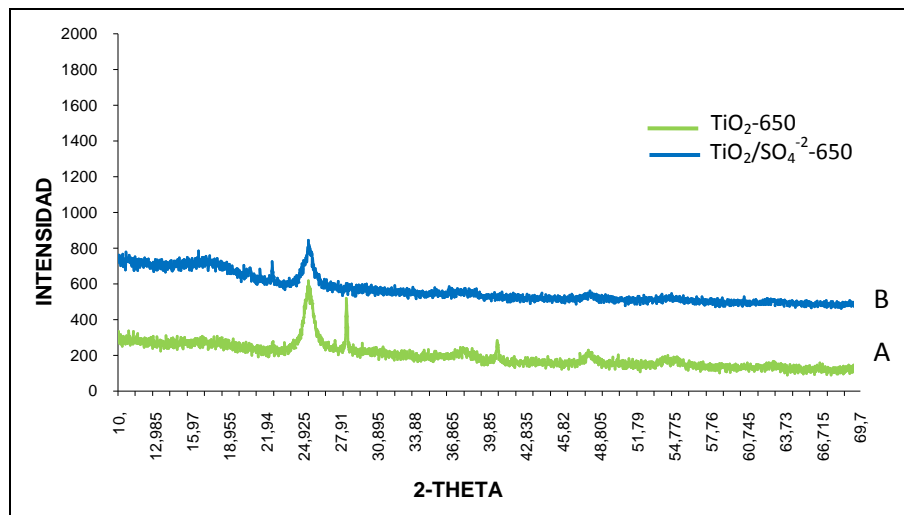
54 correspondiente al óxido de titanio y hierro (FeTiO_3) con mayor intensidad que en los residuos Extracción 1 y 2. Los difractogramas muestran además de las fases ilmenita, fases de óxidos de hierro (hematita, magnetita, almandina férrica), óxidos de titanio (rutilo y Ti_2O_3), fases de cuarzo y grafito. En la tabla 9 se presentan las fases y los valores de 2-theta correspondientes a las reflexiones más intensas de las fases presentes en los residuos de las extracciones 1, 2 y 3.

Tabla 9. Valores de 2-theta correspondientes a las reflexiones más intensas de las fases presentes en los residuos de extracción 1, 2 y 3.

Fase	Nombre	Valor de 2θ
FeTiO_3	Ilmenita	32.8
Fe_2O_3	Hematita	35.5
TiO_2	Rutilo	53.8
Ti_2O_3	Oxido de Titanio	32.9
SiO_2	Cuarzo	20.9
$\text{Fe}_{1.04}\text{Ti}_{0.96}\text{O}_3$	Ilmenita-hematita	32.6
Fe_2TiO_5	Pseudobrookita	32.7
$\text{Fe}_3(\text{Al}_{1.7}\text{Fe}_{0.3})(\text{SiO}_4)_3$	Almandina Férrica	30.9
$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	Dolomita	24.1
$\text{Fe}(\text{Fe}_{1.24}\text{Ti}_{0.61})\text{O}_4$	Magnetita	56.3
$\text{Ca}(\text{TiO})(\text{SiO}_4)$	Titanita	40.7

La figura 11 presenta los patrones de difracción de rayos X para A) titania, calcinada a 650°C , TiO_2 -650 y B) titania sulfatada calcinada a 650°C , $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ -650

Figura 11. Perfiles de difracción de rayos X de A) TiO_2 -650 y B) $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ -650



La tabla 10 registra las fases cristalinas presentes en el sólido TiO_2 -650, estas corresponden a Anatasa (TiO_2) y Esmikita $\text{Mn}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})$. Las fases presentes en el $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ -650 corresponden a Anatasa y Titanil sulfato hidratado $\text{TiOSO}_4(\text{H}_2\text{O})$. La razón por la que se presentan diferentes fases en los sólidos calcinados a 650°C , procedentes del mismo precursor, se debe a la adición de sulfatos los cuales se anclan a la superficie del titanio formando la fase del titanil sulfato nuevamente.

Tabla 10. Fases presentes en las titanias calcinadas a 650°C

Muestra	Fase	No. TARJETA PDF-2	Nombre
TiO_2 -650	TiO_2	010-75-2552	Anatasa
	$\text{Mn}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})$	010-81-0018	Esmikita
$\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ -650	TiO_2	010-75-2552	Anatasa
	$\text{TiOSO}_4(\text{H}_2\text{O})$	010-81-1567	Titanil Sulfato Hidratado

3.3.3 Fisisorción de nitrógeno

Los catalizadores preparados fueron caracterizados mediante fisisorción de nitrógeno, la isoterma de adsorción y la curva de histéresis. La isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno para las titanias sulfatadas se representa en las figuras 12 y 13. Todas las isotermas fueron del tipo IV.

Figura 12. Isotherma de adsorción-desorción de nitrógeno del $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ -400

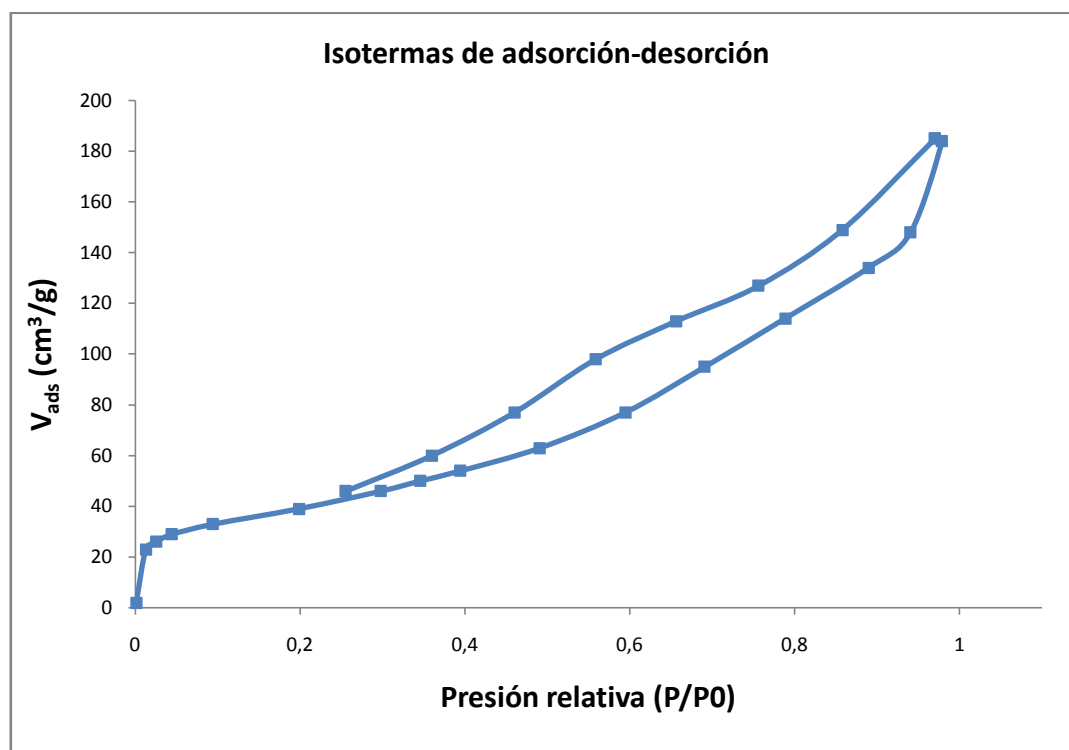
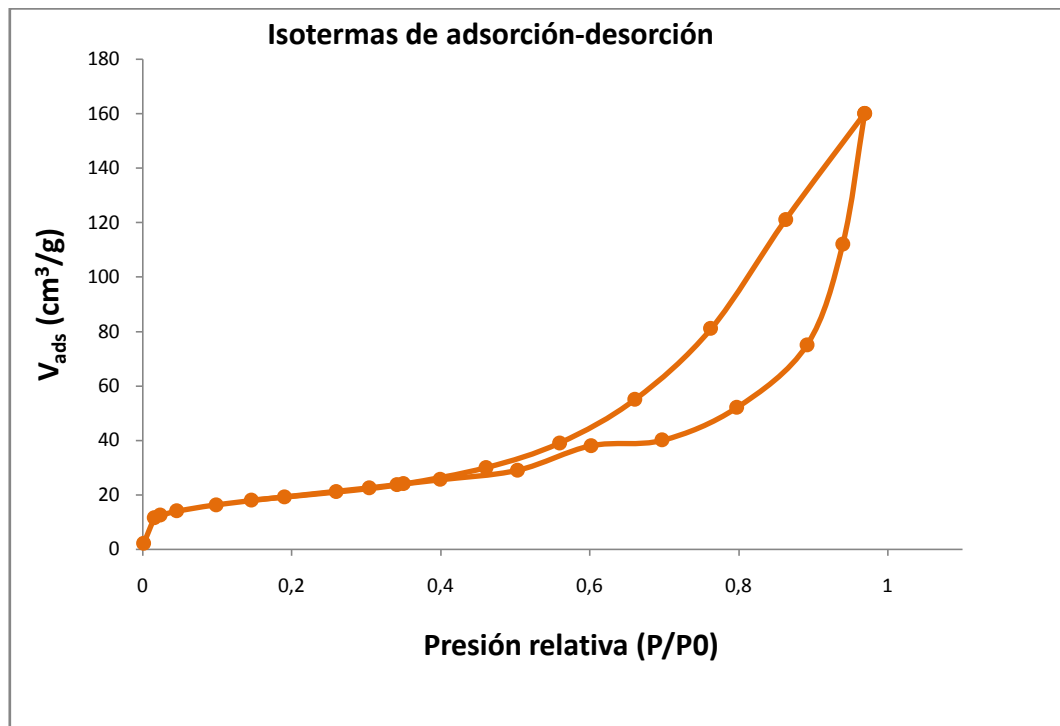


Figura 13. Isotherma de adsorción-desorción de nitrógeno del $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{-2}$ -650

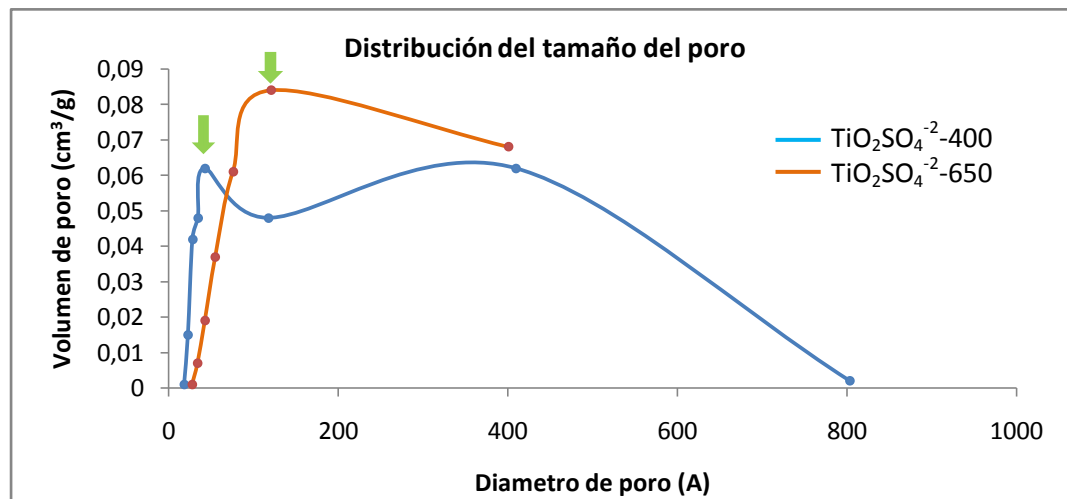


De acuerdo con la clasificación de isothermas de fisisorción, las isothermas de adsorción-desorción mostradas en la figura 12 y 13 están dentro de las isothermas del tipo IV cuyas dos principales características son la histéresis atribuida a la condensación capilar en mesoporos y el límite de la cantidad adsorbida en un intervalo de presión relativa alta. Las isothermas del tipo IV son características de materiales mesoporosos.

La histéresis que aparece en la zona de multicapa de la isoterma se asocia con condensación capilar en estructuras mesoporosas.

La figura 14 representa la distribución del tamaño del poro determinado a partir de los datos de adsorción de nitrógeno, utilizando el método BJH.

Figura 14. Distribución del tamaño de poro determinado a partir de los datos de adsorción utilizando el método BJH



Utilizando el método BJH se determinó la distribución porosa (figura 14), con un intervalo de diámetro amplio, encontrándose la mayor distribución entre 10 y 800Å y con un máximo en 39 y 71 Å para el TiO₂/SO₄⁻²-400 y TiO₂/SO₄⁻²-650, respectivamente.

La tabla 11 presenta los valores de las propiedades texturales más importantes de las titanias preparadas y calcinadas a 400°C y 650°C, obtenidas mediante la adsorción de N₂ a 77.4°K. El área superficial de la titania comercial Degussa P-25 es menor comparada con la titania calcinada a 400°C y 650°C. Debido a que durante el método de preparación sol-gel es posible controlar los procesos de hidrólisis y condensación, permitiendo el diseño de mejores propiedades texturales en los catalizadores^[3] y la temperatura de calcinación que produce una reorganización del esqueleto sólido y transformaciones a una fase cristalina o vítrea.

La titania calcinada a 650°C presenta una menor área superficial (34.2 m²/g) y un mayor diámetro de poro (272 Å), comparado con el trabajo realizado por Carvajal y Col, quienes calcinaron titanil sulfato a 650°C obteniendo un área superficial de 96 m²/g con un diámetro de poro de 46 Å.

Tabla 11. Propiedades texturales de las titanias preparadas y calcinadas a 400°C y 650°C

Catalizador	Temperatura (°C)	Área superficial (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)	Diámetro de poro (Å)
Degussa P-25*		49	-----	-----
TiOSO ₄ **	100	4	0.006	65
TiOSO ₄	400	6	0.01	79
	650	34.2	0.2	272
TiO ₂	400	193	0.3	63
	650	99	0.26	107
TiO ₂ /SO ₄ ⁻²	400	144	0.28	79
	650	69	0.24	143
Aldana ⁽⁴⁸⁾	400	178	0.188	42
Carvajal ⁽⁴⁷⁾	650	96	0.20	46

* Valor tomado de Cui y Col^[51]

** Precursor de titanio

En la tabla 11 se puede observar que a medida que aumenta la temperatura de calcinación de 400°C a 650°C se presenta un aumento del diámetro del poro y una disminución del área superficial para el TiO₂/SO₄⁻². El titanil sulfato, TiOSO₄-400 y TiOSO₄-650°C presentó estructura mesoporosa y un área superficial de 6 y 43.2 m²/g, respectivamente. Empleando el titanil sulfato como precursor en el método sol-gel se obtuvieron titanias TiO₂-400 y TiO₂-650 con estructura mesoporosa y de mayor área superficial que el titanil sulfato.

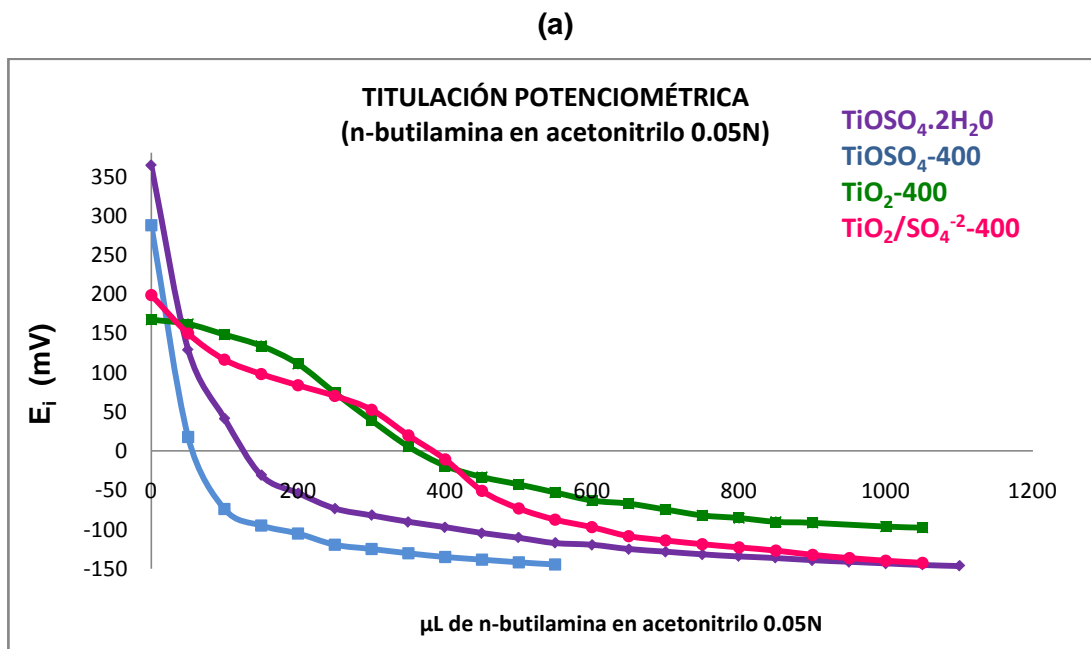
Los resultados muestran el efecto de la temperatura de calcinación sobre el área superficial en las titanias TiO_2 -400 y TiO_2 -650, esta disminuye de 193 a 99 m^2/g (tabla 11), respectivamente. Esta disminución en área se atribuye a la sinterización, lo cual conduce a la aglomeración de partículas, aumentando el tamaño de cristal, disminuye el área y aumenta el diámetro de poro. Probablemente al incrementar la temperatura se eliminan los sulfatos presentes en las titanias obtenidas a partir del titanil sulfato.

Las titanias sulfatadas $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ -400 y $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ -650 presentaron estructuras mesoporosas y áreas de 144 y 69 m^2/g (tabla 11) respectivamente. La pérdida de área se debe a la sinterización, debido a la pérdida de iones sulfatos al incrementar la temperatura de calcinación. Esto indica de nuevo que los iones sulfatos tienen un efecto sobre el área superficial. Los resultados coinciden con lo observado por Dalai y Col ^[52] quienes reportaron que el área superficial en la titania sulfatada disminuye cuando disminuye la concentración de sulfato.

3.3.4 Medidas de acidez: Valoración potenciométrica con n-butilamina.

En la figura 15 se muestra el perfil de neutralización de los sitios ácidos de titanil sulfato y las titanias sintetizadas vía sol-gel calcinadas a 400°C y 650°C.

Figura 15. Perfil de neutralización de sitios ácidos con *n*-butilamina en acetonitrilo de los sólidos preparados y calcinados a (a) 400°C y (b) 650°C.



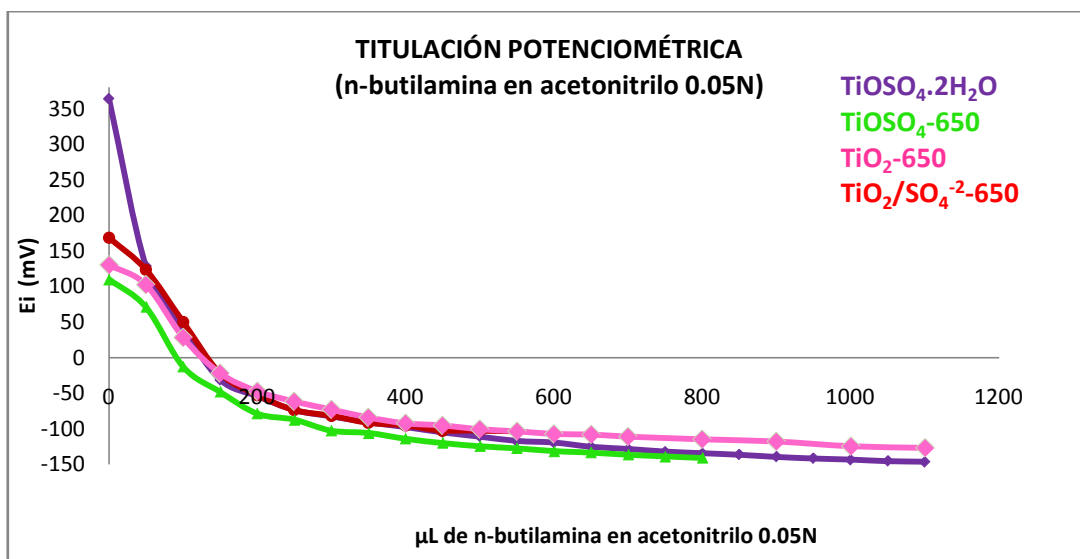
Como un criterio para interpretar estos resultados el potencial del electrodo inicial (E_i) indica la máxima fuerza ácida de los sitios. El valor de meq/g (calculados a partir de los μL de *n*-butilamina 0,05N), donde se hace constante la curva indica el número total de sitios ácidos. La fuerza ácida de estos sitios se clasifica de acuerdo a la siguiente escala ^[53]. $E_i > 100\text{mV}$ (sitios muy fuertes), $0 < E_i < 100\text{mV}$ (sitios fuertes), $-100 < E_i < 0$ (sitios débiles), $E_i < -100\text{mV}$ (sitios muy débiles).

La figura 15a muestra las curvas de titulación de los sólidos calcinados a 400°C, en estas curvas pueden distinguirse tres zonas. Una parte inicial que corresponde a la valoración de los centros ácidos más fuertes y que finaliza con un brusco descenso del potencial. Una segunda zona de pendiente más

suave y decreciente, debida a los centros ácidos más débiles, y finalmente una tercera zona, en forma de recta ligeramente decreciente, que expresa únicamente la disminución del potencial debida a la concentración creciente de n-butilamina adicionada.

La máxima fuerza ácida o primer punto de titulación, para el titanil sulfato tiene un valor de +364 mV, lo cual corresponde a un sólido con sitios muy fuertes, aunque la concentración de estos sitios es muy baja, esto puede apreciarse en el descenso brusco de la curva correspondiente; la mayoría de sitios ácidos en este sólido son débiles ya que se observa un rango más amplio en la figura entre 0 y -100 mV. Un comportamiento similar se observa para la curva correspondiente al sólido TiOSO_4 -400. Los sólidos preparados por el método sol gel TiO_2 -400 y TiO_2/SO_4 -400 presentan una mayor concentración de sitios ácidos fuertes apreciados en el rango entre 0 y 100 mV y un menor rango de potencial de sitios ácidos débiles.

(b)



Los sólidos correspondientes a la figura 15b presentan una baja densidad de sitios muy fuertes, la mayor concentración es de sitios ácidos débiles.

Comparando las figuras 15a y 15b se observa que las titanias calcinadas a 400°C poseen una mayor concentración de sitios muy fuertes que las titanias calcinadas a 650°C debido a que los óxidos sulfatados pueden sufrir pérdida de sulfatos responsables de la acidez enlazados a la superficie del sólido, cuando estos se calcinan a altas temperaturas.

Khder A y col ^[53], estudiaron el efecto del contenido de sulfatos y la temperatura de calcinación sobre la estructura, acidez y actividad catalítica del óxido de estaño. En este estudio la acidez superficial fue medida por titulación potenciométrica e IR-TF, encontraron que la acidez superficial incrementa con el tratamiento térmico hasta 550°C mientras que un incremento en la temperatura de calcinación hasta 750°C conduce a una disminución de los sitios ácidos y la fuerza ácida.

Los resultados de las medidas de acidez de las titanias sulfatadas se reúnen en la tabla 12.

Tabla 12. Propiedades ácidas del titanil sulfato y las titanias sulfatadas calcinadas a 400°C y 650°C.

Catalizador	Temperatura (°C)	N _o de sitios ácidos (meq g ⁻¹)	Máxima fuerza ácida (E _i)
TiOSO ₄	100	1,19	+364
	400	0,66	+287
	650	0,62	+110
TiO ₂	400	1,06	+167
	650	0,62	+130
TiO ₂ /SO ₄ ⁻²	400	1,11	+198
	650	0,63	+168

La tabla 12 muestra que todos los sólidos poseen sitios muy fuertes con un potencial superior a 100 mV. Los sólidos calcinados a 400°C poseen mayor fuerza ácida que los sólidos calcinados a 650°C. Además se puede observar que una modificación con sulfatos incrementa levemente la máxima fuerza ácida en los sólidos mientras que el número de sitios ácidos no se altera.

3.4 EVALUACIÓN CATALÍTICA

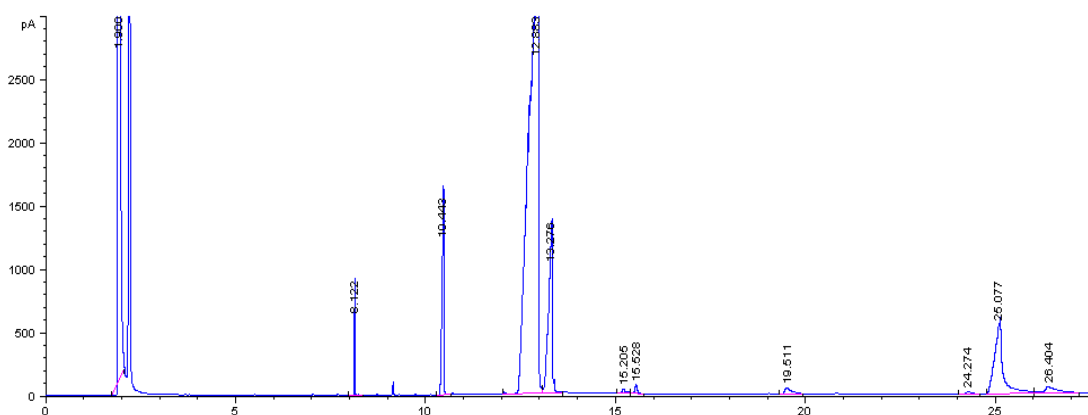
A continuación se presentan los tiempos de retención para los ácidos grasos y sus respectivos etil ésteres, utilizados para su identificación y análisis en la evaluación catalítica de cada una de las titanias sintetizadas.

Tabla 13. Tiempos de retención para los ácidos grasos de mayor composición en la mezcla y sus etil ésteres

Compuesto	Tiempos de retención (minutos)
Palmitato	8,112
Palmitoleato	10,400
Oleato	12,526
Linoleato	13,080
Palmítico	12,046
Palmitoleico	19,601
Oleico	25,283
Linoleico	26,571

En la figura 16 se presenta el perfil cromatográfico de los ácidos grasos y sus correspondientes etil ésteres generados en la reacción de esterificación del ácido oléico al 79 % marca Merck.

Figura 16. Perfil cromatográfico de ácidos grasos y sus etil ésteres. Catalizador: $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{-2}$ -400



Para calcular los porcentajes de conversión de ácidos grasos y el rendimiento de los etil ésteres, se utilizó el método de normalización de las áreas determinando el factor de respuesta relativa de cada compuesto, este factor fue empleado para estandarizar las áreas de los diferentes productos de la reacción [54].

La tabla 14 reúne los valores para el factor de respuesta relativa de cada compuesto.

Tabla 14. Factor de respuesta relativa para los ácidos grasos y sus correspondientes ésteres.

Componente	Peso tomado, g	% de componente en peso	Área de pico (cm ²)	% en peso por unidad de área	Factor de respuesta relativa, F
Ácido palmítico	0,0107	0,75	5072,45	0,0001	1,0000
Acido palmitoleico	0,0573	4,03	17768,77	0,0002	1,5339
Acido esteárico	0,0424	2,98	12412,77	0,0002	1,6244
Acido oléico	0,7876	55,49	227801,18	0,0002	1,6461
Acido linoleico	0,1349	9,50	45431,89	0,0002	1,4132
Palmitato de etilo	0,0084	0,58	3268,67	0,0002	1,2176
Palmitoleato de etilo	0,0039	0,27	1058,86	0,0003	1,7715
Estearato de etilo	0,0291	2,04	9608,37	0,0002	1,4396
Oleato de etilo	0,2934	20,67	108727,71	0,0002	1,2848
Linoleato de etilo	0,0517	3,64	20250,42	0,0002	1,2147

$$\sum = 1.4192 \quad \sum = 100 \quad \sum = 451401.14$$

Los porcentajes de conversión se hallaron utilizando la siguiente ecuación:

$$\% \text{ de Conversión} = \frac{(\% \text{ peso inicial} - (\% \text{ peso final})t)}{\% \text{ peso inicial}} \times 100$$

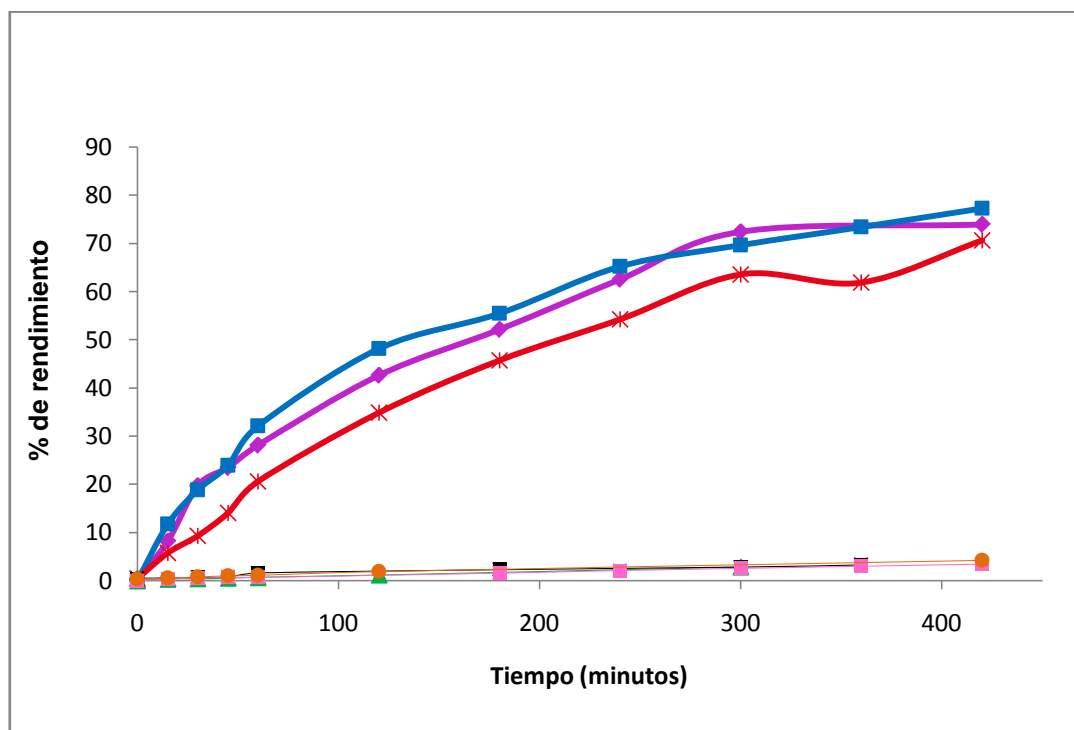
Ecuación en la cual el porcentaje en peso del compuesto es calculado por:

% peso del compuesto

$$= (\text{Área del compuesto})t \times \text{factor de respuesta relativa del compuesto}$$

La figura 17 muestra la curva de rendimiento al oleato de etilo transcurridas 7 horas de reacción para cada una de las titanias preparadas.

Figura 17. Porcentaje de rendimiento al oleato de etilo.



- ◆ TiOSO₄
- TiOSO₄-400
- ✱ TiO₂/SO₄⁻²-400
- TiO₂/SO₄⁻²-650
- TiO₂-650
- ▲ TiOSO₄-650
- TiO₂-400

La tabla 15 presenta los porcentajes de conversión del ácido oleico y porcentajes de rendimiento al oleato de etilo, transcurridas 7 horas de reacción.

Tabla 15. Porcentajes de conversión del ácido oleico y porcentajes de rendimiento al oleato de etilo.

Tiempo de reacción (horas)	Catalizador	% Conversión del ácido oleico	% Rendimiento al oleato de etilo
7	TiOSO ₄ -400	83.3	77.3
7	TiOSO ₄	73.0	73.9
7	TiO ₂ /SO ₄ ⁻² -400	64.0	70.6
7	TiO ₂ /SO ₄ ⁻² -650	18.1	4.2
7	TiO ₂ -650	5.5	3.4
7	TiO ₂ -400	1.2	3.3
6	TiOSO ₄ -650	2,5	2.8

De acuerdo a los resultados de porcentaje de rendimiento al oleato de etilo mostrados en la tabla 15 el catalizador con mejor actividad catalítica fue el titanil sulfato calcinado a 400°C.

Los porcentajes de conversión para el ácido palmítico, palmitoleico, oleico y linoleico se presentan en la tabla 16 y figura 18.

Tabla 16. Porcentajes de conversión de los ácidos, palmítico, palmitoleico, oleico y linoleico, en la evaluación catalítica del TiOSO₄-400

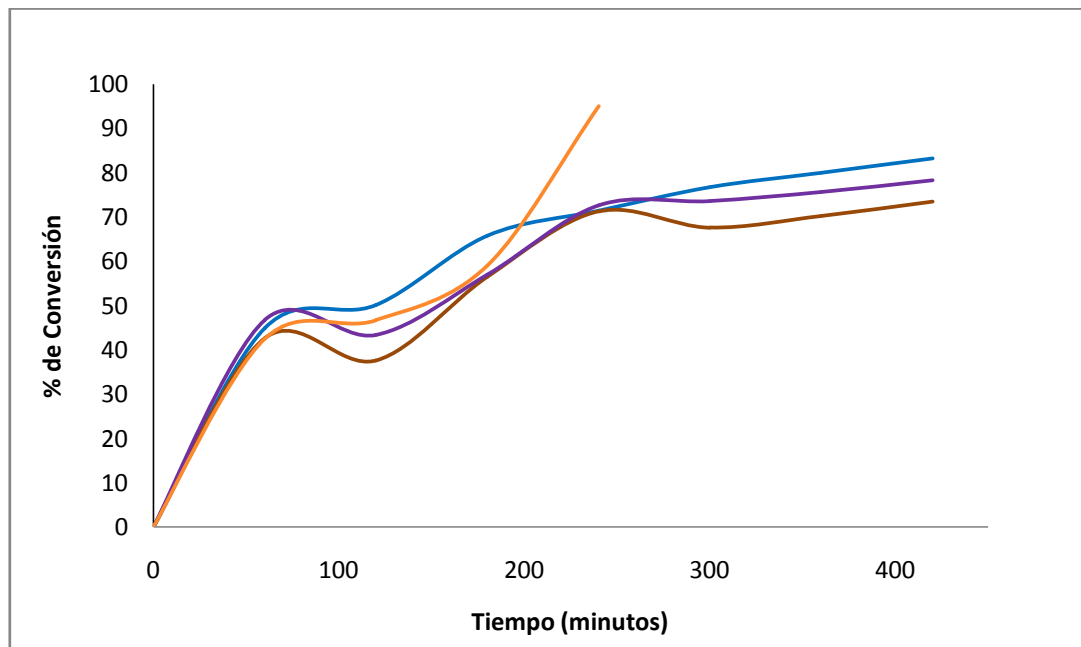
Tiempo de reacción (horas)	% de Conversión			
	Ácido palmítico	Ácido palmitoleico	Ácido Oleico	Ácido linoleico
1	42,6	46,8	45	42,6
2	46,7	43,3	50,1	37,6
3	59,1	56,9	65,8	56,5
4	95,0	72,6	71,4	71,2
5	ND	73,6	76,7	67,6

6	ND	75,6	80,0	70,2
7	ND	78,3	83,2	73,4

ND: no hay datos

La tabla 16 reporta los porcentajes de conversión para los ácidos de mayor composición en la mezcla de reacción, en la cual se puede observar que a las 4 horas de reacción el ácido palmítico logra un 95% de conversión, mientras que el ácido oleico solo alcanza en este tiempo de reacción un 71.4 %.

Figura 18. Porcentajes de conversión de ácido palmítico, ácido palmitoleico, ácido oleico y ácido linoleico en la reacción de esterificación con etanol empleando como catalizador $\text{TiOSO}_4\text{-400}$.



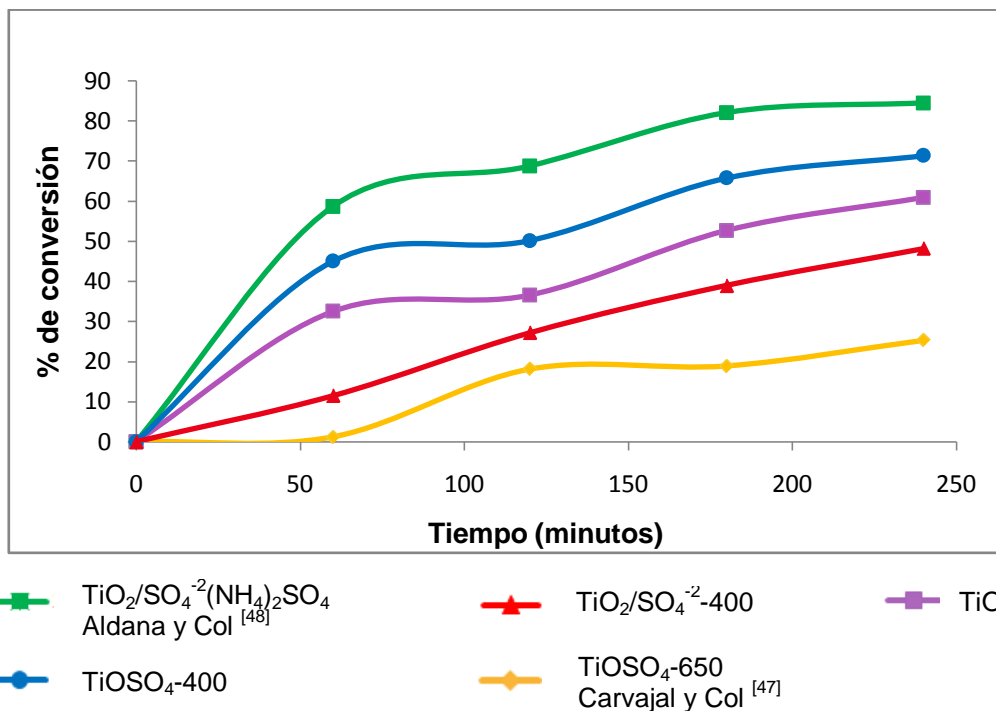
— Ácido palmítico — Ácido oleico — Ácido palmitoleico — Ácido linoleico

Aldana y Col ^[48], sintetizaron titanias sulfatadas a partir de precursores de alcóxidos de titanio empleando el método sol-gel. El $[\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{-2}-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$ fue obtenido por impregnación de la titania de referencia $[\text{TiO}_2-\text{HNO}_3]$ con una solución acuosa 1N de sulfato de amonio. La titania sulfatada es de tipo mesoporosa, con una fuerza acida de $\text{H}_0 \leq 0,8$, un área superficial de $178 \text{ m}^2/\text{g}$, un diámetro de poro de 42 \AA y un porcentaje de conversión del 88.36% a las 6 horas de reacción.

Carvajal y Col ^[47] obtuvieron titanil sulfato a partir del mineral ilmenita y fue calcinado a 650°C , formando un material de tipo mesoporoso, con una fuerza acida entre $+1,2 \leq \text{H}_0 \leq +0,8$, un área superficial de $96 \text{ m}^2/\text{g}$, un diámetro de poro de 46 \AA y un porcentaje de conversión de 25.31% a las 4 horas de reacción.

En la figura 19 se presenta una comparación de los resultados obtenidos en la evaluación catalítica de TiOSO_4 , $\text{TiOSO}_4\text{-400}$, $\text{TiO}_2/\text{SO}_4\text{-400}$, la titania reportada por Aldana y Col, $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{-2}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ y la reportada por Carvajal y Col, $\text{TiOSO}_4\text{-650}$.

Figura 19. Comparación de los porcentajes de conversión de ácido oleico empleando diferentes catalizadores transcurridas 4 horas de reacción.



Transcurridas 4 horas de reacción los porcentajes de conversión obtenidos con el titanil sulfato [TiOSO₄-400] y la titania [TiO₂/SO₄⁻²-400] son menores en comparación a las titanias sulfatas preparadas por Aldana y Col [48], sin embargo son más activos que las titanias sulfatadas preparadas por Carvajal y Col [47], obteniéndose un porcentaje de conversión del 71.4% para el ácido oleico.

4. CONCLUSIONES

Titánias sulfatadas fueron preparadas empleando como precursor el titanil sulfato extraído del mineral ilmenita y se caracterizan por ser mesoporosas con alta área superficial.

El titanil sulfato, $\text{TiOSO}_4\text{-400}$ presentó mayor fuerza ácida que las titánias sulfatadas y la mayor actividad catalítica en la reacción de esterificación de ácidos grasos libres.

5. RECOMENDACIONES

Utilizar métodos espectroscópicos como la adsorción de piridina para la identificación y cuantificación de sitios ácidos Lewis y Bronsted.

Evaluar la acidez de las titanias sulfatadas después de su utilización en las reacciones de esterificación.

Emplear diferentes precursores de sulfatos en la impregnación de las titanias con el fin de optimizar las titanias que presentaron baja actividad.

6. BIBLIOGRAFIA

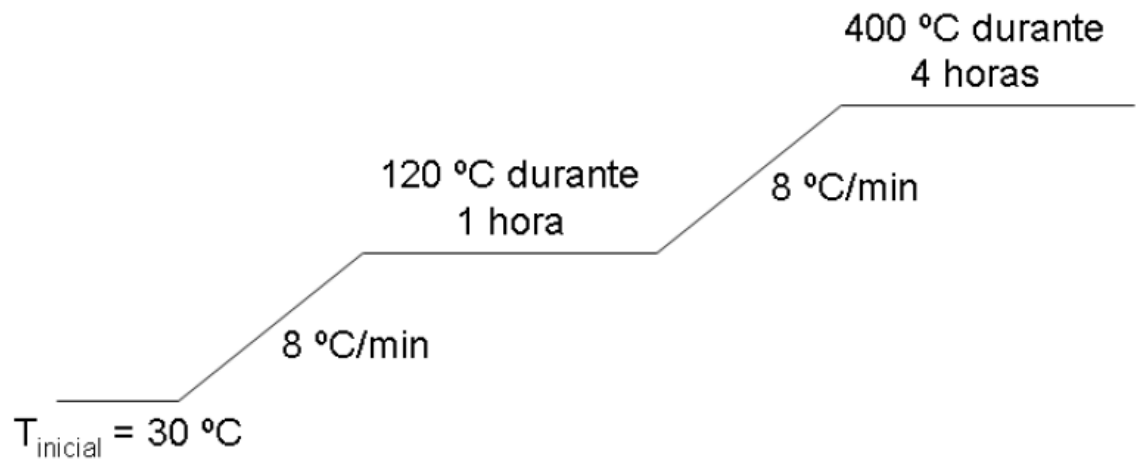
- [1] Cornelis, Klein – Manual de mineralogía, 4th Ed. Reverté (1997).
- [2] González, L. Análisis Financiero para mineralizaciones de ilmenita en la sierra nevada de Santa Marta. Boletín Geológico. Instituto de investigación e Información geocientífica, minero-ambiental y nuclear., 38 (2000) 1-82.
- [3] Noda L., de Almeida R., Probst 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) 39-46.
- [4] Larsen, G., Loreto, E., Nabity, M., Petkovic, L., Shobe, D., Surfactant-assisted synthesis of mesoporous zirconia powders with high surface areas, Journal of catalysis., 164(1996)246-248.
- [5] Han K. N., Rubcumintara T., Fuerstenau C., leaching behavior of ilmenite with sulfuric acid., Metallurgical transactions., 18B (1987) 325-330.
- [6] Barton, A. F., Mc Connel, S.R., Rotating disk dissolution rates of ionic solids. Part 3. Natural and synthetic ilmenite., J. Chem. Soc., Faraday Trans. 75 (1979) 971-983.
- [7] Wilson N. C., Russo S. P., Muscat J., Harrison N. M., high pressure phases of FeTiO₃ from first principles., Physical review, B72, (2005)1-8.
- [8] Wu X., Steinle-Neumann G., Narygina O., Kantor I., McCammon C., Pascarelli S., Aquilanti S., Prakapenka V., Dubrovinsky L., Iron oxidation state of FeTiO₃ under high pressure., Physical review.,B79 (2009) 1-7.
- [9] Ahmed, M.A.K., Fjellvag, H., Kjekshus., Syntheses and cristal structures of titanium oxide sulfates., Acta Chem. Scand. 50 (1996) 275-283
- [10] Brinker, C. J.; Scherer, G. W. sol-gel science., The Physics and Chemistry of sol-gel processing. Academic press inc. USA, 1990.

- [11] Livage, J., Henry, M., Sanchez, C., Sol-gel chemistry of transition metal oxides, *Progress in solid state chemistry*, 18(1988) 259.
- [12] Klein, C. L., *Ann. Rev. Mater Sci.*, 15(1985)227.
- [13] Rollinson, C. L. *The chemistry of the coordination compounds* J. C. Ballar (ed), USA, 1956.) Ardor, M., Magyar, B. *J. ACS.*, 106(1984)3359
- [14] Wang, C., Ying, J. Y., *Chem. Mater.* 11 (1999) 3113.
- [15] Boonstra, A., Benars, T., *J. Non-Cryts. Solids* 105 (1988) 207.
- [16] Adrianov, K. A., *Metal Organic Polymers* Wiley., USA, 1965.
- [17] Matsumoto, T., Murakami, Y., Takasu, Y. J., *Phys. Chem. B.* 104 (2000) 1916.
- [18] Ovestone, J., Yanagisama, K., *Chem. Matter.* 11 (1999) 2770.
- [19] Poullos, I., Micropoulou, E., Panou, R., Kostopoulou, E., *Appl. Catal. B: Environ.* 41 (2003) 345.
- [20] Kirk-Othmer., *Encyclopedia of chemical technology* 3 ed. John Wiley & Son. New York., 23 (1983).
- [21] Hoffman, M. R., Martin S. T., Choi, W., Bahnemann, D. W., *Chem.Rev.* 95 (1995) 69.
- [22] Sanati, M., Anderson, A., *J. Mol. Catal.* 59 (1990) 233.
- [23] Schilder, H., Tschudin, H., Scheneider, M., *J. Catal.* 1478 (1994) 96.
- [24] Haller, G. L., Desasco, D. F., *Adv. Catal.* 36 (1989) 173.
- [25] Hadjivanov, K., Davydov, A., Klissurski, D., *Izv. Khim. (Bulg. Akad. Nauk)* 21 (1988) 516.
- [26] Handy, B. E., Gorzkowska, I., Nickl, J., Baiker, A., *Phys. Chem.* 96(1992)1832.
- [27] Ertl, G., Knözinger, H., Wertkamp, J., *Handbook of Heterogeneous Catalysis.* VCH editors, Alemania (1997) 910
- [28] Mendoza, D., *Ciencia. Revista de la Academia mexicana de Ciencias* 54,1 (2003) 23.

- [29] Yacamán, M. J., Ascencio, J. A., Liu, H. B., Gardea-Terresdey, J. J. *Vac. Sci. Technol. B* 19., 4 (2001) 1091.
- [30] Chao, L., Andres, R. P., *J. Colloid Interface Sci.* 165 (1994) 290.
- [31] Haber, J., *Pure Appl. Chem.* 63 (1991) 1227.
- [32] Ceti, G., Ciambelli, P., Perathoner, S., Russo, P., *Catal. Today* 75 (2002) 3.
- [33] Arata, K., *Advances in Catalysis.*, 37 (1990) 165.
- [34] Huang, Y., Zhao, B., Xie, Y., *Appl. Catal. A: Gen.* 171 (1998) 65.
- [35] Yamaguchi, T., *Appl. Catal. A: Gen.* 61 (1990) 1.
- [36] Navarrete, J., López, T., Gómez, R. *Langmuir* 12. (1996) 4385.
- [37] Hino, M., Arata, K., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1982) 315.
- [38] Ko, E. I., Chen, J. P., Weissmann, J. G., *J. Catal.* 105 (1987) 511.
- [39] Morterra, C., Cerrato, G., Pinna, M., Signoretto, M., Strukul, G., *J. Catal.* 149 (1994) 181.
- [40] López, T., Tzompantzi, F., Navarrete, J, Gómez, R., López- Salinas, E. J., *Sol-Gel Sci. And Tech.* 13 (1998) 317.
- [41] Samantaray, S. K., Parida, K., *Appl. Catal A: Gen.* 220 (2001) 9.
- [42] Alberti, G., Cavalagio, S., Marmottini, S., Matusek, K., Megyeri, J., Szirtes, L. *Appl. Catal. A. Gen.*, 218 (2001) 219.
- [43] Tanabe, K., *New solid acids and based, their catalytic properties*, Elsevier, Japan. (1989) 365.
- [44] Christie W. W., *Preparation of ester derivatives of fatty acids for chromatographic analysis.*, The Scottish Crop Research Institute, Invergowrie, Dundee, Scotland DD2 5DA, Two, (1993) 69-111.
- [45] Kulkarni M., Gopinath R., Meher L., Dalai A. Solid acid catalyzes biodiesel production by simultaneous esterification and transesterification. *En, Green Chemistry.* 8 (2006) 1056-1062.

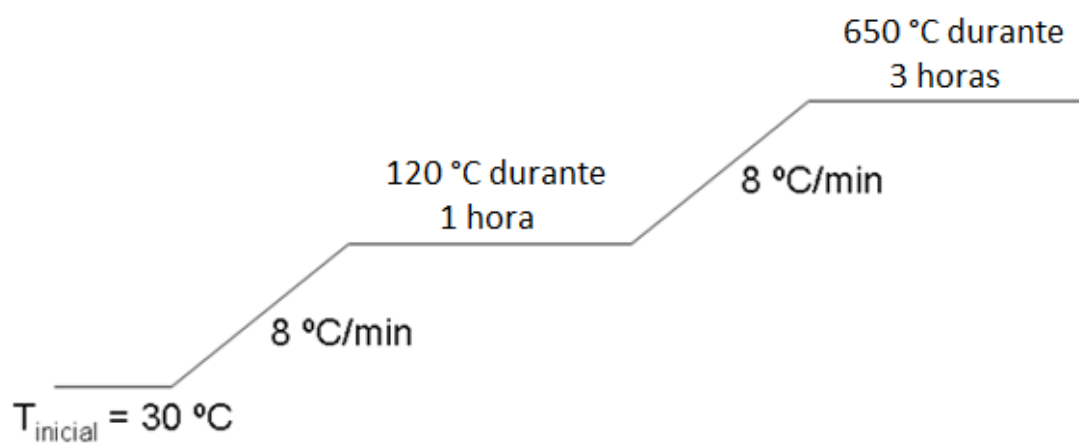
- [46] Varón, D. A., Estudio del efecto de la molienda de alta energía del mineral ilmenita (FeTiO_3) presente en las arenas negras de Puerto Colombia, Atlántico. Universidad industrial de Santander, 2007.
- [47] Carvajal O. R., Estévez G. M., extracción del titanil sulfato del mineral (FeTiO_3) y su posterior modificación en titanias sulfatadas, evaluadas en la esterificación del ácido oléico., Universidad Industrial de Santander., 2008.
- [48] Aldana A. P., Roperro V. J., Preparación de la titania sulfatada ($\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$) y su evaluación en la esterificación de ácidos grasos., Universidad Industrial de Santander, 2008.
- [49] Noda L., de Almeida R., Dias L. F., Gonçalves N., Sala O., TiO_2 with a high sulfate content- thermogravimetric analysis., Determination of acid sites by infrared spectroscopy and catalytic activity, Catalysis Tod., 85 (2003) 69-74.
- [50] Ochoa, Y., Ortegon, Y., Roriguez ,Jorge., Synthesis of TiO_2 , anatase phase by the sol-gel method: study of the effect of the presence of AcacH in the system. Rev. fac. ing. Univ. Antioquia., 52 (2010) 29-40.
- [51] Cui, H., Dwight., Soled, S., Wold, A., Surface acidity and photocatalytic activity of $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ photocatalysts., J. Solid state chemistry. 115 (1995) 187.
- [52] Dalai A. K., Sethuraman R., Katikaneni S. P. R., Idem R. O., Ind. Eng. Chem. Res. 37 (1998) 3869.
- [53] Khder A. S., El-Sharkawy E. A., El-Hakam S. A., Ahmed A.I., Surface characterization and catalytic activity of sulfated tin oxide catalyst., Catalysis Communications., 9 (2008) 769–777.
- [54] Skoog, D. A., James. F., Nieman, T., Principios de Análisis instrumental. 5ª edición., Madrid: Mc graw- Hill (2001) 754-755.

ANEXO 1



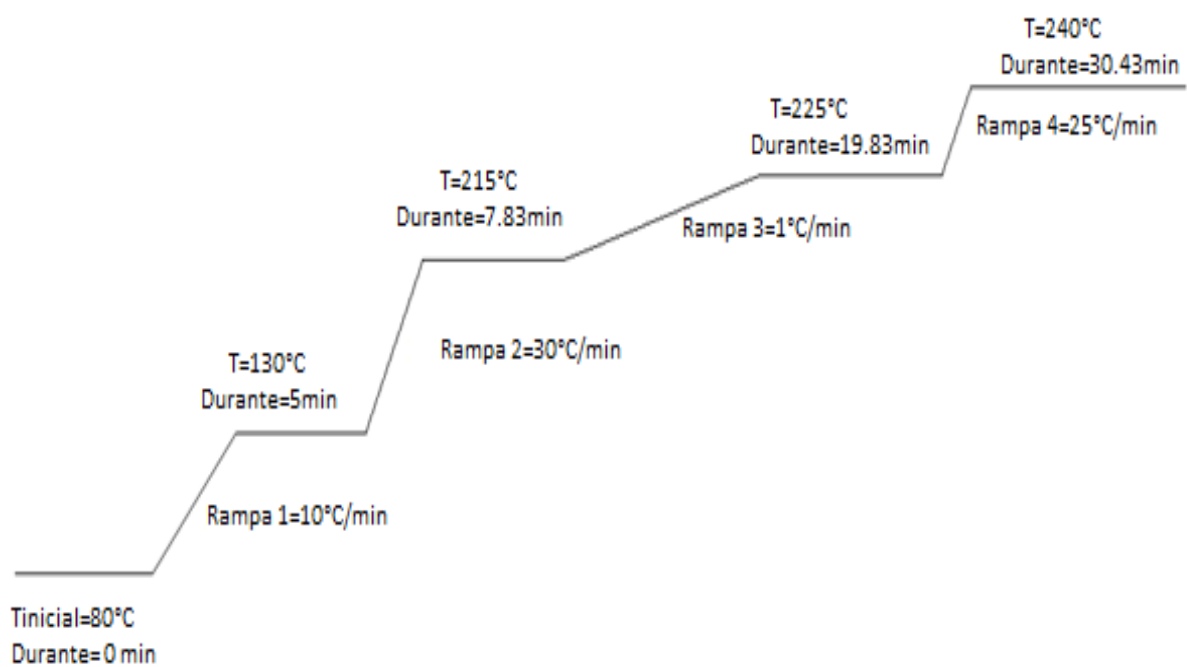
Anexo 1. Rampa de calcinación utilizada en la síntesis de los catalizadores a 400°C .

ANEXO 2



Anexo 2. Rampa de calcinación utilizada en la síntesis de los catalizadores a 650 °C .

ANEXO 3



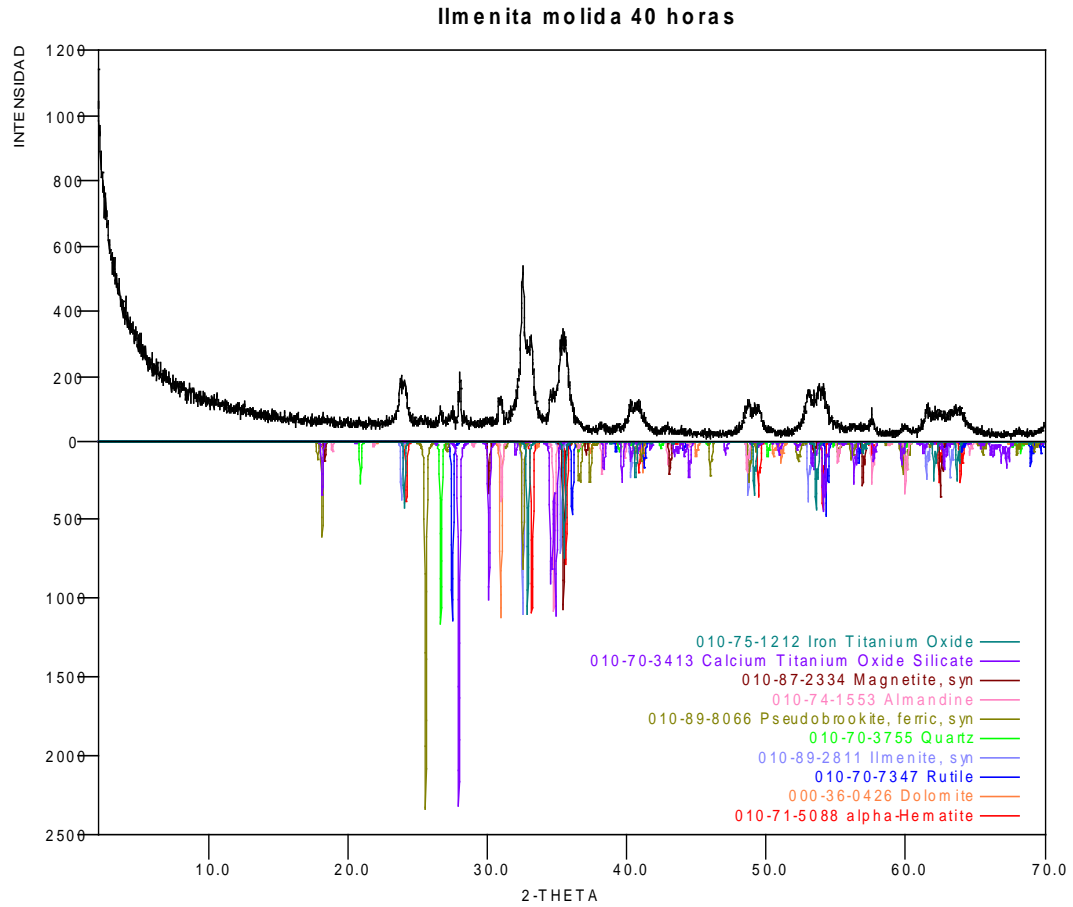
Anexo 3. Rampa de calentamiento del cromatógrafo.

ANEXO 4

Inyector	Temperatura: 240 °C Gas de arrastre: He Presión: 8,43 psi Flujo: 21,8 ml/min Relación Split: 20,2:1
Columna	HP-Innowax Polietilenglicol 30 m x 320 µm x 0,0 µm
	Flujo constant de 1,5 mL/min Presión 8,43 psi Flujo:1,9 Velocity average:28 cm/seg
Horno	Temperatura inicial: 80 C
	Rampa 1: 10,0
	Rampa 2: 30,0
	Rampa 3: 1,0
	Rampa 4: 25,0
	Rampa 5: 0,0
Detector	FID Temperatura: 250C H ₂ Flow: 35.0 Aire Flow: 350

Anexo 4. Configuración del cromatógrafo de gases utilizado para los análisis.

ANEXO 5



Anexo 5. Difractograma de la ilmenita molida 40 horas.