

**EFFECTO DE LAS PROPIEDADES ÓPTICAS Y SUPERFICIALES DEL
TiO₂ DOPADO CON La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd EN LA FOTODEGRADACIÓN
DE CRISTAL VIOLETA Y NARANJA DE METILO**

JUAN PABLO LÓPEZ NEIRA

EDGAR GIOVANNY VILLABONA LEAL

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2011

**PROPIEDADES ÓPTICAS Y SUPERFICIALES DEL TiO₂ DOPADO CON
La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd Y SU EFECTO EN LA FOTODEGRADACIÓN DE
CRISTAL VIOLETA Y NARANJA DE METILO**

JUAN PABLO LÓPEZ NEIRA

EDGAR GIOVANNY VILLABONA LEAL

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

QUÍMICO

DIRECTORES:

Dr. JULIO ANDRÉS PEDRAZA AVELLA

Dr. FERNANDO MARTÍNEZ ORTEGA

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA

BUCARAMANGA

2011

*Dedicado con mucho cariño a nuestras familias, seres queridos, amigos,
compañeros y profesores, ustedes son parte importante de este trabajo*

Juan Pablo

Giovanny

AGRADECIMIENTOS

Como autores de este trabajo queremos reconocer la colaboración recibida de todas y cada una de las personas y grupos de investigación que nos brindaron su apoyo durante la realización de este proyecto. Nuestros más sinceros agradecimientos a:

El profesor Julio Andrés Pedraza Avella por orientarnos y ayudarnos, además de brindarnos su confianza en todo momento.

Los profesores Julio Elías Pedraza Rosas y Gustavo Neira Arenas, y el químico Arley Villamizar del Grupo de Investigaciones en Minerales, Biohidrometalurgia y Ambiente de la Universidad Industrial de Santander por acogernos temporalmente en su laboratorio y la colaboración prestada.

Los profesores Fernando Martínez Ortega de la Universidad Industrial de Santander y José Gilberto Torres Torres de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco en México por su colaboración desde la distancia y aportes para la realización de este proyecto.

Las químicas Yaneth Quintero y Patricia Pico del laboratorio del Centro de Investigaciones y Estudios Ambientales por su colaboración con las medidas colorimétricas.

Los compañeros y profesores del Centro de Investigación en Catálisis por su compañía.

Nuestras familias por todo el apoyo económico y moral, gracias al cual pudimos realizar este trabajo.

CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN	18
1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	20
1.1 CATÁLISIS	20
1.1.1. Características de la acción catalítica	20
1.1.2. Tipos de procesos catalíticos	21
1.1.3. Mecanismo de reacción en catálisis heterogénea: sustrato –sólido	21
1.2. FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA	22
1.2.1 Generalidades	22
1.2.2 Variables en la fotocatalisis heterogénea	24
1.3. SÍNTESIS DEL TiO ₂ POR EL MÉTODO SOL-GEL	25
1.4. comportamiento superficial de los SÓLIDOS EN suspensión	27
1.4.1. La doble capa eléctrica	27
1.4.2. Modelos de la doble capa	28
1.4.3. Potencial Zeta (ζ)	31
1.5. PROPIEDADES ÓPTICAS	32
1.6. ELEMENTOS DE TRANSICIÓN INTERNA: LOS LANTÁNIDOS	33
1.7. DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE COLORANTES	35
1.7.1. Cristal Violeta	36
1.7.2. Naranja de Metilo	38
2. PARTE EXPERIMENTAL	41
2.1. EQUIPOS Y REACTIVOS	41
2.1.1. Equipos	41
2.1.2. Reactivos	42

2.2 CARACTERIZACIÓN CRISTALOGRÁFICA DE LOS FOTOCATALIZADORES	43
2.2.1 Difracción de Rayos X (DRX)	43
2.2.2 Espectroscopia Raman	44
2.3 DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES ÓPTICAS	44
2.3.1 Absorción de luz visible (VLA)	44
2.3.4 Energía de ancho de banda (E_g)	45
2.4 DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES TEXTURALES	45
2.4.1 Área superficial específica y diámetro de poro	45
2.4.2 Potencial Zeta (ζ)	45
2.5 EVALUACIÓN FOTOCATALÍTICA	46
2.5.1 Degradación de cristal violeta (CV)	46
2.5.2 Degradación de naranja de metilo (MN)	47
3.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS FOTOCATALIZADORES	48
3.1.1. Difracción de rayos X	48
3.1.2. Espectroscopia Raman.	50
3.1.3. Espectroscopia uv-vis de Reflectancia Difusa	51
3.1.4. Fisisorción de Nitrógeno	53
3.1.5. Medida electroforética de potencial	55
3.2 EVALUACIÓN FOTOCATALÍTICA	57
3.2.1 Degradación de cristal violeta.	57
3.2.2 Degradación de naranja de metilo.	61
4. CONCLUSIONES	68
5. RECOMENDACIONES	69
BIBLIOGRAFÍA	70
ANEXOS	78

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Disminución de la energía de activación (e_a) en presencia de un catalizador	20
Figura 2. modelo esquemático de las reacciones superficiales del fotocatalizador sólido excitado con radiación	23
Figura 4. Estructura de la doble capa según la teoría de gouy-chapman	29
Figura 5. Estructura de la doble capa según la teoría de stern	30
Figura 8. Equilibrios ácido-base del cristal violeta (cv)	37
Figura 9. Estructuras de resonancia del cv^{1+}	38
Figura 10. Estructura química del naranja de metilo (mn)	39
Figura 11. Equilibrio ácido-base del naranja de metilo (mn)	39
Figura 12. Patrones de difracción de rayos x para las muestras de tio_2 -In dopadas al 0.1% (a) y 0.3% (b)	48
Figura 13. Espectros raman de las muestras de tio_2 -In dopadas al 0.1% (a) y 0.3% (b)	50
Figura 14. Espectros uv-vis de reflectancia difusa para las muestras de tio_2 -In dopados al 0.1% (a) y 0.3% (b)	51
Figura 15. Gráficos de τ_{auc} para cada fotocatalizador de tio_2 -In dopados al 0.1% (a) y 0.3% (b)	52
Figura 16. Grafica de potencial ζ en función del ph para el tio_2 -In dopado al 0.1% (a) y 0.3% (b)	55
Figura 17. Conversión de cv en presencia del tio_2 -In dopado al 0.1% (a y c) y al 0.3% (b y d), a ph 3.1(a y b) y 5.6 (c y d), durante una hora de irradiación y aireación continua.	60

Figura 18. Conversión del naranja de metilo (mn) en presencia del tio ₂ -In dopado al 0.1% (a y c) y al 0.3% (b y d), a ph 3.1(a y b) y 5.6 (c y d), durante una hora de irradiación y aireación continua.	64
Figura 19. Porcentajes de conversión vs potencial ζ para las muestras de tio ₂ -In	65
Figura 20. Porcentajes de conversión en función del potencial ζ para el tio ₂ -gd	67

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Energía de band-gap (E_g) para algunos elementos del grupo del carbono	33
Tabla 2. Radio iónico y configuraciones electrónicas de átomos e iones de los lantánidos usados en la investigación	34
Tabla 3. Equipos usados	41
Tabla 4. Reactivos usados	42
Tabla 5. Tamaño promedio de cristal de los fotocatalizadores evaluados	49
Tabla 6. Propiedades ópticas de los fotocatalizadores basados en TiO_2 -In dopados al 0.1% y 0.3%	53
Tabla 7. Área superficial específica y diámetro de poro del TiO_2 -In dopado al 0.1% y 0.3%	54
Tabla 8. Magnitud del potencial ζ a los ph de estudio y iep de las muestras de TiO_2 -In dopadas al 0.1% y 0.3%	56
Tabla 9. Proporción molar de especies de cristal violeta en solución a ph de 3.1 y 5.6	57
Tabla 10. Porcentaje de conversión de cristal violeta (cv) sobre los fotocatalizadores TiO_2 -In (In=0.1 y 0.3%) a ph 3.1 se incluye en cada una el TiO_2 y la fotólisis como referencias	58
Tabla 11. Porcentaje de conversión de cristal violeta (cv) sobre los catalizadores TiO_2 -In (In=0.1 y 0.3%) a ph 5.6 se incluye en cada una el TiO_2 y la fotólisis como referencias	59
Tabla 12. Proporción molar de especies presentes en solución de naranja de metilo a ph de 3.1 y 5.6.	61

Tabla 13. Porcentaje de conversión de naranja de metilo (mn) sobre los fotocatalizadores $\text{TiO}_2\text{-In}$ (In=0.1 y 0.3%) a ph 3.1, se incluye en cada una el TiO_2 y la fotólisis como referencias.

62

Tablas 14. Porcentaje de conversión de naranja de metilo (mn) sobre los catalizadores $\text{TiO}_2\text{-In}$ (In=0.1 y 0.3%) a, ph 5.6 se incluye en cada una el TiO_2 y la fotólisis como referencias.

63

ANEXOS

	pág.
ANEXO 1 SÍNTESIS DEL TiO_2 SOL-GEL DOPADO AL 0,1 Y 0,3% EN PESO CON LA, CE, PR, ND, SM, EU, GD	79
ANEXO 2 DETERMINACIÓN DE LAS CURVAS DE POTENCIAL ZETA (ζ) EN FUNCIÓN DEL PH PARA LAS MUESTRAS DE TiO_2 -LN	81
ANEXO 3 CURVAS DE CALIBRACIÓN Y DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE CRISTAL VIOLETA (CV) A PH NATURAL Y PH ACIDO EN SOLUCIONES ACUOSAS	83
ANEXO 4 CURVAS DE CALIBRACIÓN Y DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE NARANJADO DE METILO (MN) A PH NATURAL Y PH ÁCIDO EN SOLUCIONES ACUOSAS	85
ANEXO 5 JCPDS CARD NO 21-1272, OXIDO DE TITANIO_ ANATASA	87
ANEXO 6 JCPDS CARD NO 15-0875, ÓXIDO DE TITANIO_ BROOKITA	88
ANEXO 7 JCPDS CARD NO 21-1276, ÓXIDO DE TITANIO_ RUTILO	89

RESUMEN

TÍTULO

PROPIEDADES ÓPTICAS Y SUPERFICIALES DE TiO₂ DOPADO CON La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd Y SU EFECTO EN LA FOTODEGRADACIÓN DE CRISTAL VIOLETA Y NARANJA DE METILO.*

AUTORES

LÓPEZ Juan** ; VILLABONA Edgar**

PALABRAS CLAVES

ÓXIDO DE TITANIO, LANTÁNIDOS, FOTODEGRADACIÓN, COLORANTES.

DESCRIPCIÓN

La fotocatalisis ha sido ampliamente estudiada en muchas investigaciones, debido a su gran aplicación para el tratamiento de aguas contaminadas. El TiO₂ es el material más empleado en aplicaciones de fotocatalisis, debido a sus excepcionales propiedades ópticas y electrónicas, estabilidad química, no toxicidad y bajo costo. El dopaje del dióxido de titanio constituye una segunda generación de fotocatalizadores que pueden ser activados incluso con radiación solar. La síntesis del TiO₂ nanoparticulado dopado con los elementos de transición interna y sus propiedades fotocatalíticas aun no han sido muy estudiados. El dopaje puede afectar la superficie y las propiedades ópticas de los materiales, que en principio son las responsables del aumento o detrimento de la actividad fotocatalítica. En este trabajo el dióxido de titanio dopado con lantánidos, TiO₂-Ln (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd de 0,1 y 0,3 % peso) fueron preparados por el método sol-gel. Las fases estuvieron identificadas por difracción de rayos X (DRX) y espectroscopia Raman. Propiedades ópticas como la energía de band-gap (E_g) y absorción de luz visible (VLA, Visible Light Absortion) fueron estimadas por espectroscopia de reflectancia difusa UV-VIS. Propiedades superficiales como: área superficial relativa determinada por análisis BET y el potencial zeta por medida electroforética. Las actividades fotocatalíticas estuvieron evaluadas usando naranja de metilo y cristal violeta, dos colorantes de carga eléctrica opuesta a dos pH diferentes.

En general los catalizadores de TiO₂-Ln presentan un aumento significativo de la actividad bajo condiciones de reacción adecuadas, la superficie de los catalizadores se ve afectada por el pH mejorando la adsorción de los colorantes con carga eléctrica opuesta.

* Trabajo de Grado

** Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Directores: Dr. Julio Andrés Pedraza Avella y Dr. Fernando Martínez Ortega.

ABSTRACT

TITLE

OPTICAL AND SURFACE PROPERTIES OF TiO₂ DOPED WITH La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd AND ITS EFFECT ON THE CRYSTAL VIOLET AND METHYL ORANGE PHOTODEGRADATION.*

AUTHORS

LÓPEZ Juan** ; VILLABONA Edgar**

KEY WORDS

TITANIUM OXIDE, LANTHANIDE, PHOTODEGRADATION, DYES.

DESCRIPTION

Photocatalysis has been widely studied in many investigations due to its application for the treatment of contaminated water. TiO₂ is the most employed in Photo-catalysis applications, due to its exceptional optical and electronic properties, chemical stability, non-toxicity and low cost. The doping of titanium dioxide is a second generation of photocatalysts that can be activated even with solar radiation. The synthesis of nanoparticle TiO₂ doped with transition elements of internal and photocatalytic properties have not yet been widely studied. Doping can affect the surface and optical properties of materials, which in principle are responsible for the increase or detrimental of the photocatalytic activity. In this work the titanium dioxide doping with lanthanides, TiO₂-L (L = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd de 0,1 y 0,3 Wt. %) were prepared by Sol-Gel method. The phases were identified by X-ray diffraction (XRD) and Raman spectroscopy. Optical properties such as energy of band-gap (E_g) and Visible Light Absorption (VLA) were estimated by diffuse reflectance spectroscopy UV-VIS. Surface properties such as: relative surface area determined by BET analysis and the zeta potential by electrophoretic measurement. The photocatalytic activities were evaluated using methyl orange and crystal violet, two dyes of opposite charge to two different pH.

In general, TiO₂-Ln catalysts present significant increase in activity under appropriate reaction conditions, the surface of the catalysts is affected by the pH enhancing the adsorption of dyes with opposite electric charge.

* Work degree

** Faculty of Sciences. School of Chemistry. Directors: Dr. Julio Andrés. Pedraza Avella and Dr. Fernando Martínez Ortega.

INTRODUCCIÓN

El TiO_2 es el material más usado en los procesos fotocatalíticos de oxidación avanzada debido a su capacidad para absorber radiación, generar pares electrón-hueco y producir reacciones redox, y permitir la degradación directa por generación de radicales, los cuales a su vez son capaces de eliminar una gran cantidad de contaminantes orgánicos (degradación indirecta)¹⁻⁴.

La fotocatalisis con TiO_2 constituye una alternativa promisoría cuando las especies por degradar se encuentran en bajas concentraciones y son difíciles de tratar por métodos tradicionales de oxidación o biodegradación tales como: compuestos fenólicos, plaguicidas, colorantes, disolventes halogenados, iones metálicos y compuestos cianurados. Además esta técnica permite el tratamiento de aguas con mezclas de contaminantes⁵.

Sin embargo, se requiere radiación UV para activar el fotocatalizador. Si se quisiera emplear directamente la radiación solar, que es predominantemente visible, sólo se podría aprovechar menos del 5%^{3,6}.

Una segunda generación de fotocatalizadores surge de la modificación de estos por medio del dopaje⁷. Los catalizadores de TiO_2 dopados pueden disminuir la brecha de energía entre bandas (E_g) mejorando la absorción de la radiación visible⁸⁻¹⁰.

Muchas investigaciones han modificado el TiO_2 con diferentes metales de transición y no metales^{11, 12}. No obstante, se comienza la investigación dopando el TiO_2 con metales de transición interna (o tierras raras)^{8, 9, 13, 14}. En general se ha observado un mejoramiento de las propiedades ópticas (incremento en la absorción de radiación visible) así como una modificación de las propiedades superficiales (de la adsorción de ciertos compuestos)¹⁵⁻¹⁸.

Contrariamente a lo que muchas veces se supone, las tierras raras abundan en la naturaleza incluso en mayor proporción que ciertos metales comunes como el platino, la plata, el cobre, el plomo, el níquel o el cobalto y tienen numerosas aplicaciones asociadas con la alta tecnología como: aditivos para separar señales en resonancia magnética nuclear (RMN), superconductores, imanes, láseres, lámparas de descarga, instrumentos ópticos, instrumentos médicos, baterías, entre otros. Su configuración electrónica (presencia de orbitales f) es la responsable de las singulares propiedades ópticas y magnéticas que estas presentan¹⁹.

En el presente trabajo se estudió la influencia del dopaje con lantánidos en las propiedades ópticas y superficiales del TiO_2 y su efecto en la fotodegradación de colorantes.

1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

1.1 CATÁLISIS

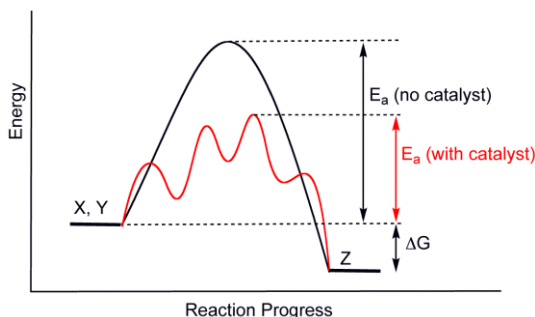
Los catalizadores son sustancias capaces de modificar la velocidad de una reacción química. Este comportamiento cinético, se debe a que proporciona un mecanismo alternativo de reacción que hace disminuir la energía de activación, sin cambiar la naturaleza termodinámica de la reacción.

1.1.1. Características de la acción catalítica

Se puede describir la acción del catalizador en los siguientes términos:

- Gran diferencia entre la masa de catalizador y la masa de los reactivos. El catalizador no es consumido en la reacción y una pequeña cantidad del mismo permite transformar grandes cantidades de los reactivos.
- El catalizador no aporta energía al sistema durante el paso del estado inicial al estado final, no se afecta la termodinámica de la reacción.

Figura 1. Disminución de la energía de activación (E_a) en presencia de un catalizador²⁰



El catalizador se recupera al término de la reacción y como “no sufre ninguna transformación química”, no modifica el (ΔG) de la reacción (ver Figura 1).

- Selectividad

En una reacción dada, esta puede evolucionar hacia varias direcciones termodinámicamente posibles, el catalizador no sólo puede afectar la velocidad

de la reacción, sino favorecer un camino con respecto a los otros, de modo que la naturaleza del sitio activo del catalizador puede orientar la transformación.

- Especificidad

Un catalizador acelera un número restringido de reacciones.

1.1.2. Tipos de procesos catalíticos

a) Catálisis Homogénea: Todas las sustancias que intervienen en ella, incluido el catalizador están en la misma fase. Suelen ser en fase líquida o gaseosa.

b) Catálisis Heterogénea: Es aquella en la cual los reactivos y el catalizador se encuentran en fases diferentes. Generalmente, el catalizador es un sólido y posiblemente es la razón por la cual el 90% de los procesos catalíticos industriales son heterogéneos.

La catálisis heterogénea permite realizar procesos en continuo, que son más ventajosos económicamente que los procesos por etapas. Los reactivos fluyen a través de un lecho catalítico y durante el tiempo de contacto se transforman en los productos deseados^{20, 21}.

1.1.3. Mecanismo de reacción en catálisis heterogénea: sustrato –sólido

La etapa esencial de la catálisis heterogénea es la reacción en la superficie entre los átomos del catalizador y las moléculas del reactivo. El mecanismo de estas reacciones están basados en la teoría propuesta por Lagmuir, el cual sugirió que el proceso ocurre en la siguiente forma:

- Transporte de las moléculas del sustrato hacia la superficie por convección o difusión.
- Adsorción de las moléculas de sustrato de reactivo (adsorbato) sobre la superficie del catalizador. Esta adsorción ocurre mediante un enlace químico (quimisorción). Se produce la reacción elemental entre las

moléculas adsorbidas, o entre moléculas adsorbidas y moléculas en solución.

- Desorción de los productos de la superficie hacia la fase fluida.
- Separación de los productos de la región superficial por convección o difusión^{23, 24}.

Las etapas de la fotocatalisis heterogénea son similares a la catálisis heterogénea, su diferencia radica que la activación es mediante el empleo de energía radiante en lugar de térmica, se presenta una etapa adicional: la absorción de fotones.

1.2. FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

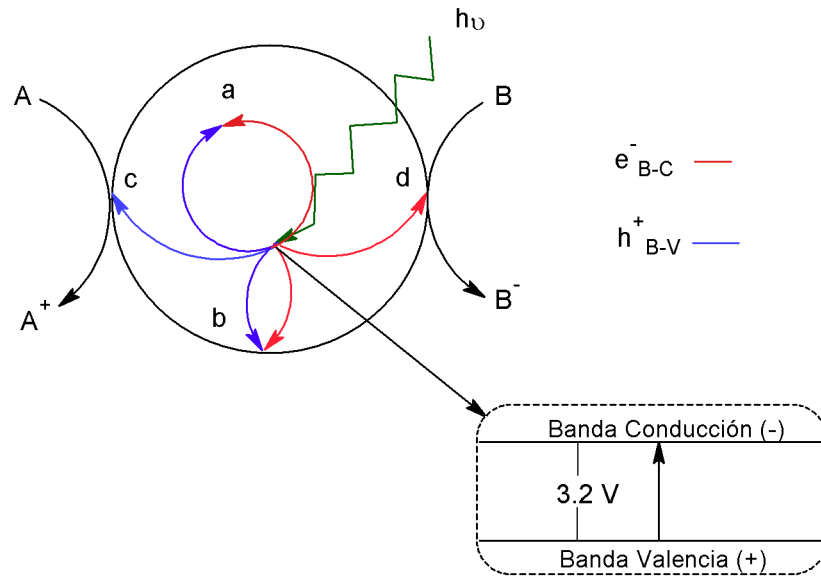
1.2.1 Generalidades

La fotocatalisis heterogénea es un proceso basado en la absorción de energía radiante (visible o UV) por un sólido, que normalmente es un semiconductor de banda ancha. En la región interfacial entre sólido excitado y la solución tienen lugar las reacciones, las cuales permiten la destrucción o remoción de los contaminantes en medio acuosos.

La excitación del semiconductor puede tener lugar de dos formas:

- Por excitación directa del semiconductor, el cual absorbe los fotones que permite la excitación de los electrones de su banda de valencia a la de conducción (Como se observa en la Figura 2).
- Por excitación inicial de moléculas adsorbidas en la superficie del catalizador, las que a su vez son capaces de inyectar cargas (electrones) en el semiconductor, proceso denominado de sensibilización.

Figura 2. Modelo esquemático de las reacciones superficiales del fotocatalizador sólido excitado con radiación



En la Figura 2, se indican un esquema de las reacciones que se llevan a cabo en la superficie del sólido semiconductor cuando es excitado con una longitud de onda lo suficientemente energética (E_g). En estas condiciones, se crean los pares electrón-hueco, los cuales tienen un tiempo de vida media del orden de nanosegundos, los cuales deben migrar a la superficie y reaccionar con especies adsorbidas (etapas c y d)¹. Los pares electrón-hueco que no alcanzan a separarse y a reaccionar con las especies superficiales se recombinan y la energía se disipa en forma de calor. Esta recombinación puede tener lugar tanto en el seno como en la superficie de la partícula (etapas a y b, respectivamente). El proceso catalítico neto es la reacción entre el reductor A y el oxidante B; por ejemplo, materia orgánica (A) y O_2 (B).

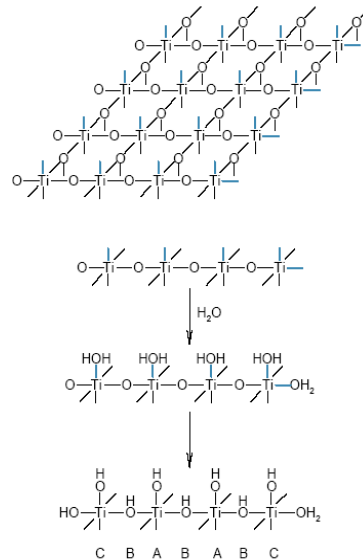
Los fotocatalizadores más investigados han sido los óxidos metálicos semiconductores de banda ancha, particularmente, el TiO_2 , el cual presenta: baja toxicidad y una elevada estabilidad química, lo cual le permite trabajar en un amplio rango de pH, al mismo tiempo que es capaz de producir transiciones electrónicas por absorción de luz en el ultravioleta cercano²².

1.2.2 Variables en la fotocatalisis heterogénea

Un gran número de parámetros influyen tanto cualitativa como cuantitativamente en el proceso de oxidación-reducción fotocatalizado y son determinantes en la eficiencia global del proceso. A continuación se mencionan algunos de los más importantes:

El pH afecta las propiedades superficiales del catalizador, en la figura 3 se muestra como la superficie del TiO_2 se modifica a medida que es hidroxilada sucesivamente en función de la variación del pH.

Figura 3. Hidroxilación en la superficie del TiO_2 , los átomos de titanio son etiquetados con las letras A, B y C para distinguirlos de acuerdo a su ambiente químico²⁵



La naturaleza eléctrica del contaminante (en nuestro caso colorante) también se ve afectada por el pH del medio, desprotonandola o protonandola de acuerdo a la variación de la concentración de iones H^+ . Estos cambios se manifiestan en alteraciones de la velocidad de degradación debido a la variación de la capacidad de adsorción en el sólido y en la tendencia a la floculación del catalizador. En el caso del dióxido de titanio que es un anfótero, su punto isoeléctrico puede variar según el método de síntesis.

Características texturales del catalizador. En muchos casos, un fotocatalizador con una alta área superficial, una distribución de tamaño de partícula uniforme, forma esférica de las partículas y ausencia de porosidad interna son características ventajosas para algunas aplicaciones. Normalmente se emplean polvos cuyas partículas tienen radios micrométricos. La anatasa parece ser la fase cristalina con mejores propiedades fotocatalíticas y esto ha sido atribuido, entre otras razones, a su mayor capacidad de adsorción del oxígeno molecular, sus formas ionizadas y a su baja velocidad relativa de recombinación de pares hueco-electrón. Las partículas sólidas cristalizan de tal manera que presentan una amplia variedad de defectos superficiales modificando de forma importante su reactividad química.

Dopaje. Con el fin de aumentar su eficiencia fotocatalítica y capacidad de adsorción en el visible, el TiO_2 ha sido sometido al dopaje con diversos iones metálicos. Además, se ha sensibilizado empleando compuestos tanto orgánicos como organometálicos.

Otros factores que pueden incidir de manera significativa en la actividad fotocatalítica del TiO_2 son: la intensidad de la radiación (dependencia lineal), la geometría del reactor, adición de algunos aditivos, el uso de mezclas de agentes oxidantes. La variación de la temperatura de reacción no es un factor tan influyente y su modificación no ofrece cambios significativos en los resultados de la reacción^{1, 3, 20-22}.

1.3. SÍNTESIS DEL TiO_2 POR EL MÉTODO SOL-GEL

El método sol-gel está comprendido dentro de los métodos de química suave para la obtención de materiales inorgánicos, para su uso en procesos de alta tecnología que incluyen películas delgadas, fibras, entre otros. El método permite una manipulación a nivel molecular de las diversas etapas de una reacción sol-gel, es posible lograr sintetizar nuevos materiales de alta pureza controlando las características de la microestructura. Adicionalmente, permite el control de las propiedades superficiales y de interfaces del material durante

las últimas etapas del proceso de síntesis, por ejemplo, creando gradientes composicionales adecuados en la superficie. En particular, es uno de los métodos que ofrecen mayores ventajas cuando se trata de producir estructuras homogéneas a escalas extremadamente finas, es decir, del orden de nanómetros (10^{-9}m)^{25, 26}.

El proceso de formación de un catalizador nanoparticulado por el método sol-gel involucra los siguientes pasos:

- 1) Hidrólisis del precursor con formación de grupos OH terminales.
- 2) Condensación por formación de uniones $\equiv\text{Ti-O-Ti}\equiv$ con pérdida de agua.
- 3) Condensación cruzada con formación de polímeros o partículas submicrométricas.
- 4) Gelificación con formación de una estructura tridimensional.
- 5) Deshidratación y densificación por calentamiento.
- 6) Calcinación.

Existen dos alternativas para el proceso de hidrólisis: I) hidrólisis controlada en medio alcohólico con cantidades estequiométricas o sub-estequiométricas de agua, que da lugar a la formación de polímeros inorgánicos; II) hidrólisis con un exceso de agua seguida de una peptización en medio ácido o básico, que da lugar a partículas submicrométricas. Como precursores se utilizan principalmente alcóxidos de titanio o, en menor medida, TiCl_4 . El tamaño de las partículas depende de las condiciones de síntesis del sol y en especial de la calcinación²⁷.

1.4. COMPORTAMIENTO SUPERFICIAL DE LOS SÓLIDOS EN SUSPENSIÓN

Una dispersión coloidal es una suspensión de partículas divididas finamente en un medio continuo, sus componentes son la fase dispersa (las partículas o coloides) y la fase dispersante (medio).

La dispersión coloidal se diferencia de una disolución ordinaria por el tamaño de las partículas: en la disolución coloidal el tamaño de las partículas está en el rango de 1 mm a 1 nm, por ello presentan una gran área por unidad de volumen y los efectos de superficie son importantes.

Las partículas que forman la fase dispersa en coloides liófilos, se mantienen en suspensión debido a la presencia de cargas superficiales de acuerdo con la teoría DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey y Overbeek)²⁸. En presencia de un medio polar (medio dispersante) las cargas se generan por ionización de las especies químicas superficiales, por una carga electrostática o las dos a la vez. Las cargas dadas por grupos superficiales suelen ser negativas a causa de los hidroxilos terminales. La presencia de estas cargas eléctricas superficiales ocasiona la presencia de cargas del signo contrario, generando así la llamada doble capa eléctrica²⁹.

1.4.1. La doble capa eléctrica

Es debida al exceso de iones de carga contraria a la de la superficie de la partícula coloidal, ubicados en la vecindad de la misma, los cuales están fuertemente unidos a la superficie de ésta generando así un apantallamiento a los iones vecinos no tan cercanos.

Un sistema en el cual están dispersadas moléculas o partículas coloidales cargadas, es en esencia semejante a cualquier sistema electrolítico corriente, en cuanto que debe tener en cantidades equivalentes de iones de signo opuesto (contraiones) para que se cumpla una condición de electroneutralidad. La única característica especial de estos sistemas consiste en que una de las

especies cargadas tiene dimensiones coloidales y puede tener una carga neta muchas veces mayor que la de un ión sencillo monovalente. En el sistema han de existir iones con carga contraria a la de las partículas coloidales para que se mantenga la electroneutralidad, estos iones son llamados contra-iones. También puede haber iones con carga igual a la de las partículas coloidales y se llaman co-iones^{20, 29}.

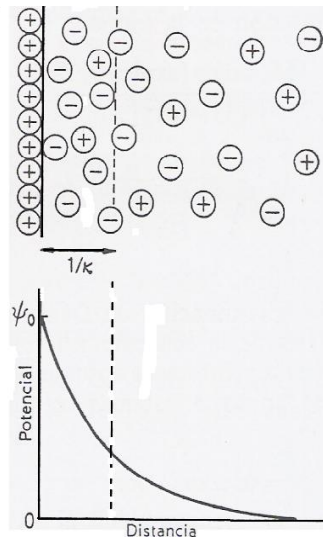
1.4.2. Modelos de la doble capa

La doble capa de Helmholtz, es el modelo más simple. La capa cargada de la superficie del coloide queda compensada con una capa del contra-ion a muy corta distancia. El modelo trata el sistema como un condensador, que varía linealmente con la distancia. Este modelo es útil en disoluciones concentradas.

La doble capa difusa Gouy-Chapman. Si no existe un movimiento térmico, un número suficiente de contra-iones se uniría firmemente a la partícula coloidal para neutralizar su carga, pero la agitación térmica impide la formación de una doble capa eléctrica compacta. En la proximidad de una partícula coloidal cargada, hay equilibrio entre las fuerzas eléctricas que tienden a atraer contra-iones y repeler co-iones y la agitación térmica que tiende a producir una distribución uniforme de estos iones.

El exceso de contra-iones cerca de la superficie de la partícula cargada apantalla la atracción electrostática de los contra-iones más alejados de la superficie de la partícula; por consiguiente el potencial eléctrico cae rápidamente al principio, y después más lentamente, al aumentar la distancia, hasta hacerse nulo, por definición a una distancia infinita de la superficie en donde la distribución de cargas es uniforme, como puede verse en la Figura 4.

Figura 4. Estructura de la doble capa según la teoría de Gouy-Chapman



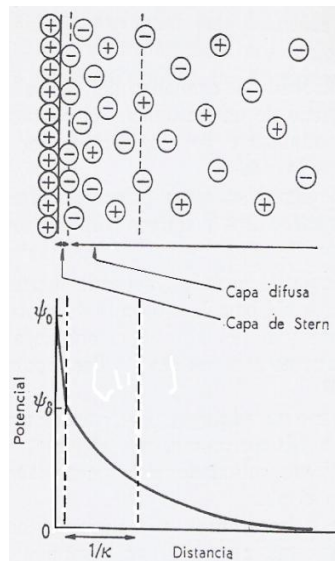
Como se puede observar en la figura 4, el parámetro $1/k$ representa el grosor de la capa difusa. La constante κ o parámetro de Debye-Hückel puede ser calculado para una disolución acuosa de un electrólito simétrico con la ecuación 1:

$$k = 0.327 \times 10^8 z \sqrt{c} \quad (1)$$

Donde c es la concentración molar de electrólito y z el signo de su carga. Con la ecuación 1 se puede evidenciar que entre más grande sea la concentración de electrólito menor es el tamaño de la capa difusa.

Esquema de Stern de la doble capa. La teoría de Gouy-Chapman presenta varios errores entre los cuales se destaca el superponer cargas puntuales, ya que conduce a un cálculo de concentraciones iónicas absurdamente altas en la proximidad de la superficie cargada. Stern introdujo una corrección para el tamaño finito de los iones en la primera capa iónica adyacente al área cargada, ver Figura 5.

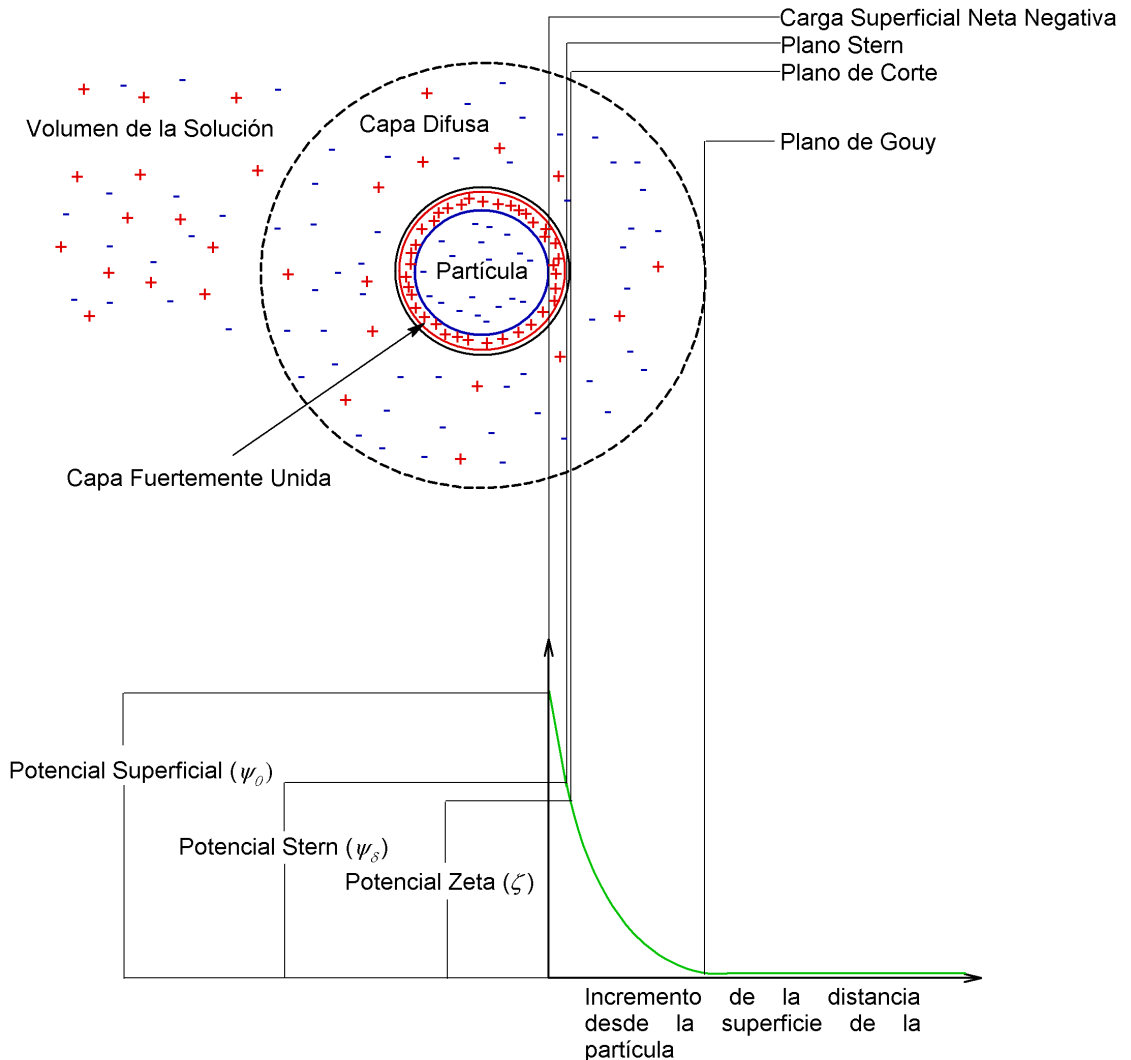
Figura 5. Estructura de la doble capa según la teoría de Stern



Como se pudo observar en la Figura 5 el modelo de Stern es una mejora e integración entre los modelos de Gouy-Chapman y el de Helmholtz. Este modelo más conocido como la doble capa eléctrica de Helmholtz, Gouy-Chapman y Stern, es el más empleado en el estudio electrocinético de partículas coloidales cargadas en suspensiones acuosas^{23, 29}.

1.4.3. Potencial Zeta (ζ)

Figura 6. Modelo de la doble capa eléctrica según Helmholtz, Gouy-Chapman y Stern



La carga de la partícula coloidal en contacto con la cara de su atmosfera iónica produce un potencial eléctrico con respecto a la solución (ψ_0). Este potencial es máximo en la superficie y decae rápidamente a medida que se aleja de ésta.

Probablemente la superficie de la partícula cargada está rodeada por una capa de agua con un espesor similar al diámetro de una molécula aproximadamente, principalmente por interacciones carga-dipolo. Seguida a esa capa viene la superficie de cizalla la cual está normalmente localizada entre el plano de Stern y el plano de corte (Ver Figura 6), cada uno de los planos anteriormente

nombrados se encuentra asociados a un potencial. El potencial Stern (ψ_δ), está ligado al plano que lleva el mismo nombre, para el caso del potencial ζ , éste se encuentra relacionado con el plano de corte y, en general, es ligeramente menor en magnitud que ψ_δ .

La comprensión de los distintos fenómenos coloidales e interfaciales y las aplicaciones asociadas a estas requiere el conocimiento del potencial ζ . La importancia del potencial ζ de tantas aplicaciones en la ciencia y la ingeniería ha dado lugar al desarrollo de una serie de técnicas para medir esta cantidad, en base a uno de los tres efectos electrocinéticos: electrofóresis, electroósmosis, y el potencial de flujo.

En el caso del método de electroforesis, el potencial ζ se determina mediante la colocación de un campo eléctrico sobre una suspensión de partículas finas. La medición de su movilidad electroforética (UE) se realiza usando una técnica microscópica adecuada. La movilidad es entonces relacionada con el potencial ζ en la interfase mediante la ecuación de Smoluchowski²⁹.

$$\zeta = \frac{4\pi UE \times \eta}{\epsilon} \quad (2)$$

Donde ζ es el potencial z de la partícula coloidal, UE es la movilidad electroforética, ϵ es la constante dieléctrica del medio y η es la viscosidad del medio.

1.5. PROPIEDADES ÓPTICAS

Una de las propiedades más importantes que se determina a un semiconductor con propiedades fotónicas es la energía de ancho entre bandas o band-gap (E_g). La diferencia de energía E_g , entre la banda ocupada más alta (denominada banda de valencia) y la banda vacía más baja (la banda de conducción) de un sólido se puede calcular a partir de la frecuencia más baja

observada en los espectros de absorción visible o UV del sólido. En la Tabla 1 se muestran algunos valores de E_g para algunos elementos del grupo del carbono.

Tabla 1. Energía de band-gap (E_g) para algunos elementos del grupo del carbono³⁰

ELEMENTO	C(Diamante)	Si	Ge	Sn (gris)	Pb
E_g (eV)	6	1.2	0.7	0.08	0

El Si y el Ge tienen intervalos energéticos bastante reducidos, y son clasificados como semiconductores intrínsecos. Su conductividad eléctrica es bastante mayor que la de los aislantes, pero considerablemente menor que la de los conductores. Cuando la temperatura aumenta, la conductividad eléctrica de un semiconductor aumenta de forma exponencial, como resultado de la excitación de los electrones hasta la banda desocupada de menor energía. La población de los electrones en las bandas sigue la ley de distribución de Boltzmann, por lo que son proporcionales a $e^{-E_A/T}$. Por el contrario, la conductividad eléctrica de un metal disminuye cuando T aumenta. La resistencia de un metal se debe a la dispersión de los electrones por los iones positivos. Cuando T aumenta, el incremento de la vibración térmica de los iones incrementa la dispersión.

Se puede emplear la luz para excitar los electrones hasta la banda vacía de menor energía de un semiconductor. Por tanto, los semiconductores exhiben el fenómeno de fotoconductividad, un aumento en la conductividad eléctrica cuando el material queda expuesto a la luz³⁰.

1.6. ELEMENTOS DE TRANSICIÓN INTERNA: LOS LANTÁNIDOS

Los lantánidos se encuentran asociados en muchos minerales, siendo uno de los más importantes la monacita, que se encuentra en forma de arena oscura pesada y de composición variable. Esencialmente, la monacita está formada

por ortofosfatos de lantánidos. La distribución de los lantánidos en los minerales generalmente es la siguiente: La, Ce, Pr y Nd forman el 90%, el resto está formado por itrio y los elementos más pesados. Tanto la monacita como los restantes minerales, contienen lantánidos en el estado de oxidación +3 generalmente son pobres en europio, debido a su fuerte tendencia a tomar el estado de oxidación +2 y se encuentra frecuentemente concentrado en los minerales del grupo del calcio²⁰.

Tabla 2. Radio iónico y configuraciones electrónicas de átomos e iones de los lantánidos usados en la investigación³¹

Número atómico	Nombre	Símbolo	Átomo	Ln ²⁺	Ln ³⁺	Ln ⁴⁺	Radio M ³⁺ (Å)
57	Lantano	La	5d6s ²	----	[Xe]	----	1.061
58	Cerio	Ce	4f ¹ 6s ²	----	4f ¹	[Xe]	1.034
59	Praseodimio	Pr	4f ³ 6s ²	----	4f ²	4f	1.013
60	Neodimio	Nd	4f ⁴ 6s ²	4f ⁴	4f ³	4f ²	0.995
62	Samario	Sm	4f ⁶ 6s ²	4f ⁶	4f ⁵	----	0.964
63	Europio	Eu	4f ⁷ 6s ²	4f ⁷	4f ⁶	----	0.950
64	Gadolinio	Gd	4f ⁷ 5d6s ²	----	4f ⁷	----	0.938

Se puede observar claramente que los radios atómicos disminuyen en función del número atómico (Ver Tabla 2), debido a un fenómeno llamado contracción lantánida, el cual es atribuido a la protección imperfecta de un electrón hacia el otro de la misma subcapa. A medida que progresamos en la serie de los elementos de transición, la carga y el número de los electrones 4f aumenta en una unidad; al pasar de un elemento al inmediatamente siguiente la protección de un electrón 4f que recibe de parte de otro es muy débil, lo cual está asociado a la forma de los orbitales, de modo que la carga nuclear efectiva que actúa sobre cada electrón 4f adicional aumenta progresivamente, determinando

una disminución del tamaño de toda la capa $4f^n$. La acumulación de estas contracciones sucesivas conforma la contracción total³¹⁻³³.

Una propiedad característica de los iones lantánidos es que la mayoría de ellos absorben en la región ultravioleta o visible del espectro generando así transiciones en los orbitales $4f$ ^{8-9, 18, 32}.

1.7. DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE COLORANTES

Las industrias textiles usan gran cantidad de agua, la cual es contaminada por miles de compuestos que en su mayoría corresponden a colorantes. Todos estos compuestos en diferentes concentraciones permanecen en sus aguas residuales.

Entre los colorantes, los de tipo azoico son los más comunes (60-70%) y, además, resultan difícilmente oxidables mediante procedimientos aeróbicos debido, entre otras razones, a que su solubilidad en agua es baja (Esto resulta ser inversamente proporcional a la complejidad de la molécula).

Los procedimientos oxidativos usados son muy efectivos en la destrucción de cromóforos, que es uno de los parámetros principales que se tiene en cuenta antes de reutilizar el agua. Sin embargo, la eliminación total (mineralización) no es alcanzada usando los procedimientos habituales de oxidación. La fotocatalisis ha sido empleada con éxito para decolorar y mineralizar colorantes, entre los que más se han estudiado son los de tipo azoico.

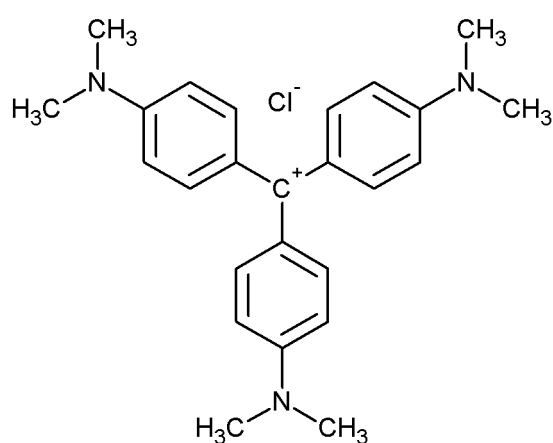
La mineralización de compuestos orgánicos depende de la especie a degradar y es relativamente sencillo degradar los átomos de carbono a CO_2 pero ocurre más lentamente que la desaromatización de la molécula. Para moléculas cloradas, los iones Cl^- son fácilmente liberados a la solución, y esto podría ser de interés en un proceso en el que la fotocatalisis estaría asociada a un sistema de depuración biológica que en general no es eficiente para compuestos clorados. Las moléculas que contienen nitrógeno se mineralizan y se convierten en $(NH_4)^+$ y principalmente en $(NO_3)^-$. Ambos iones son

relativamente estables y su proporción depende principalmente del grado de oxidación inicial del nitrógeno y del tiempo de irradiación. En realidad, los iones $(\text{NH}_4)^+$ son fotodegradables siempre que el pH sea alcalino, ya que si el pH es ácido la superficie del titanio se carga positivamente y repele los cationes^{1,3,6,10,34}.

1.7.1. Cristal Violeta

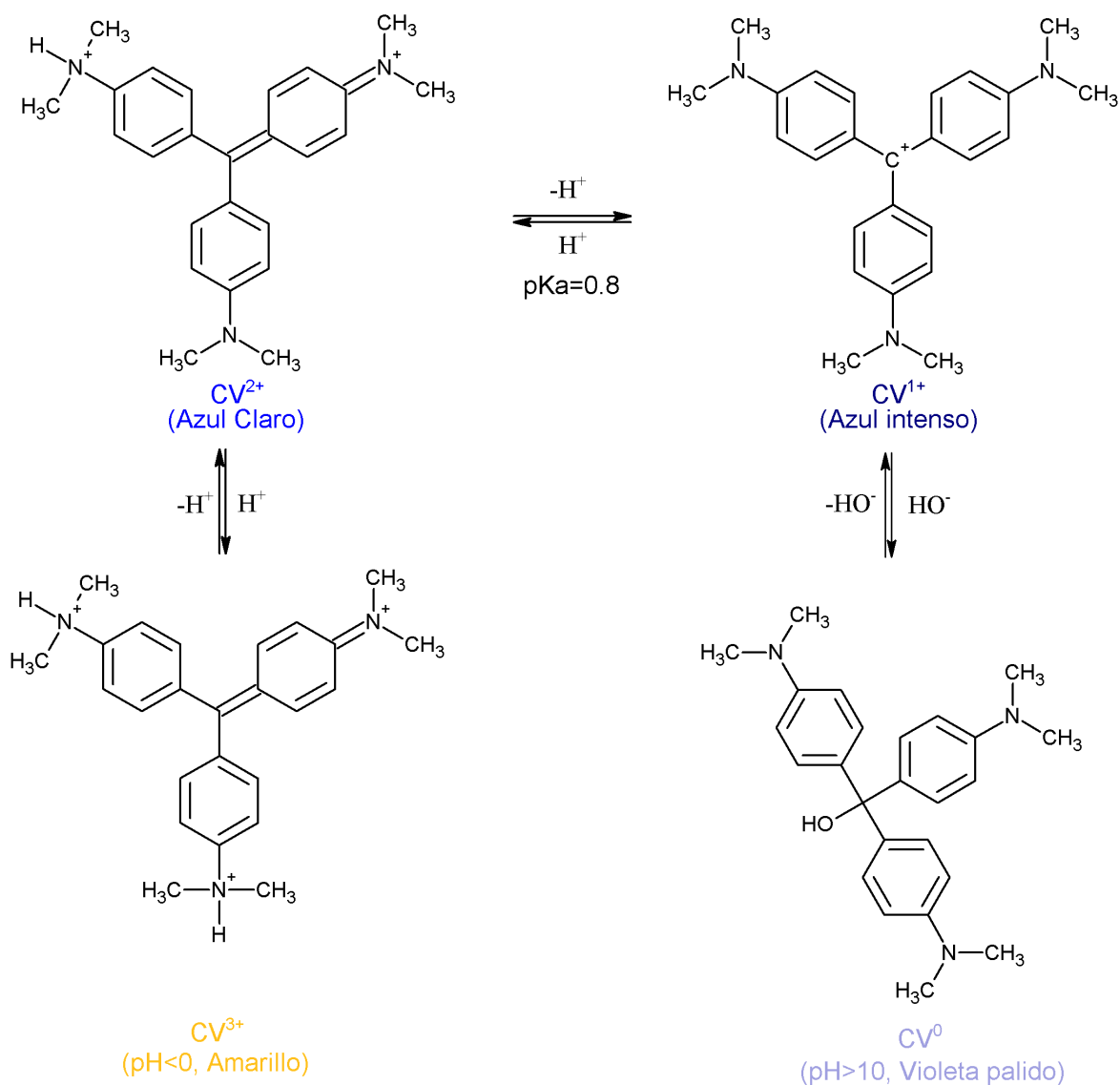
El cristal violeta es un colorante catiónico del tipo trifenilmetano, entre sus usos más comunes en la industria textil como colorante, en la clasificación de las bacterias por el método de Gram y como indicador ácido-base. Sus sinónimos más comunes son: C.I. 44255, violeta de genciana, violeta de metilo 10B, indicador-hexametil-p-Rosanilina Cloruro y violeta básica 3, Ver Fig. 7

Figura 7. Formula estructural del cristal violeta (C.I. 44255)



Su rango de viraje es 0.0 a 1.8, siendo amarillo en su extremo ácido y azul claro en su lado básico³⁵. Las variedades de estructuras del compuesto a diferentes pH se pueden observar a continuación en la Fig. 8, en esta se representa los equilibrios ácido-base que experimenta el colorante.

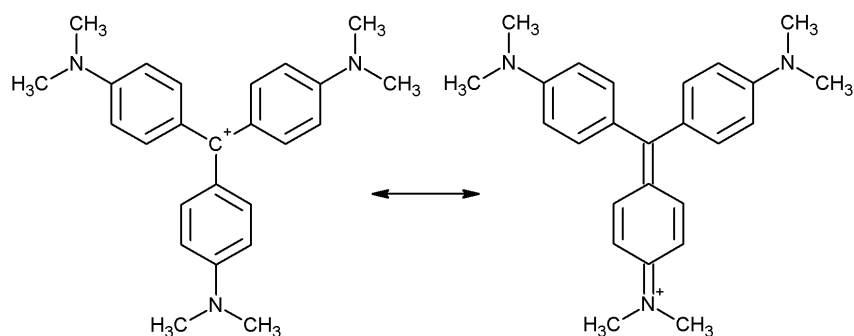
Figura 8. Equilibrios ácido-base del cristal violeta (CV)



En la Figura 8 se puede observar, la carga del compuesto es positiva además de su estabilidad en un amplio rango de pH (3-10), mostrando así su alta basicidad debido a sus estructuras de resonancia, ver figura 9.

En la Figura 9 se observa que la estructura CV¹⁺, posee dos estructuras de resonancia adicionales que estabilizan su carga positiva.

Figura 9. Estructuras de resonancia del CV¹⁺



Conociendo el valor de la constante de acides del cristal violeta ($pK_a=0.8$) para el equilibrio $CV^{1+} \leftrightarrow CV^{2+}$ y el pH, podemos hallar la relación de especies CV^{1+} respecto a CV^{2+} con la ecuación de Henderson-Hasselbach³⁶ (Ver ecuación 3).

$$pH = pKa + \log \frac{CV^{1+}}{CV^{2+}} \quad (3)$$

A partir de la ecuación (3) hallamos el valor de k (ver ecuación (4)), éste último corresponde a la fracción de especies existentes en la solución bajo un pH determinado:

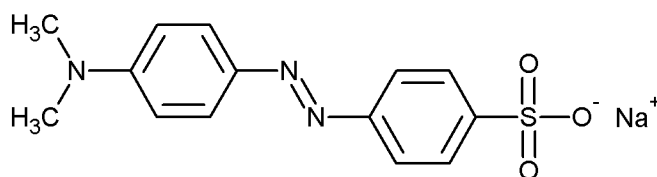
$$k = \frac{CV^{1+}}{CV^{2+}} \quad (4)$$

Realizando las bases de cálculo apropiadas se pueden obtener los porcentajes de especies químicas presentes en solución a dicho pH.

1.7.2. Naranja de Metilo

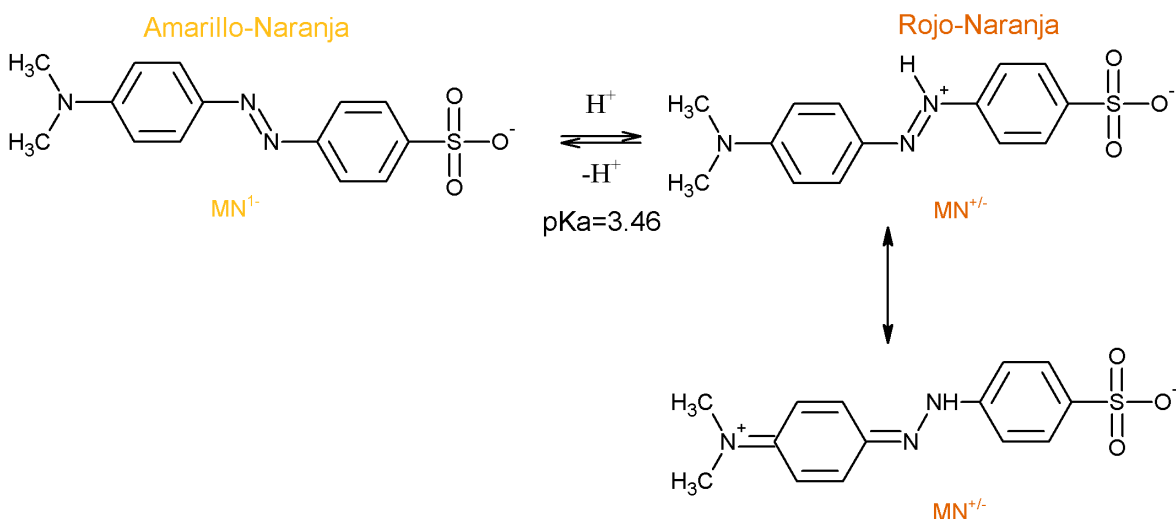
El naranja de metilo (MN) es un azocompuesto de tipo azoico muy conocido como indicador ácido-base (su intervalo de viraje es de naranja-rojizo a $pH=3.1$ y naranja-amarillo a $pH = 4.4$) en la industria textil como colorante, su estructura se indica en la figura 10.

Figura 10. Estructura química del naranja de metilo (MN)



La conjugación del grupo azo (-N=N-) con los dos anillos aromáticos hace que el compuesto absorba radiación visible y presente una coloración intensa. El grupo sulfonato (R-SO₃⁻) presente en la molécula le permite solubilizarse en agua. La protonación en el grupo azo trae como consecuencia cambios de coloración en el compuesto (ver Figura 11).

Figura 11. Equilibrio ácido-base del naranja de metilo (MN)



Dichos cambios de coloración se ven expresados como un corrimiento ericrómico, en el máximo de absorción del MN (a pH menores que el pKa). Lo anterior se debe a la redistribución electrónica en la superficie de la molécula, que se estabiliza con las diferentes estructuras de resonancia, resultando con una mayor exposición de grupos cromóforos³⁷⁻³⁹.

Del mismo modo que se procedió para el cristal violeta (CV) con las ecuaciones 3-4, se puede hallar la proporción de especies químicas de naranja de metilo (MN) presentes en solución a su respectivo pH³⁶.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. EQUIPOS Y REACTIVOS

2.1.1. Equipos

En la tabla se indican los equipos usados para el desarrollo experimental del trabajo.

Tabla 3. Equipos usados

EQUIPO	APLICACIÓN
Titulador Metrohm, con electrodo de vidrio (751 GPD Titrino Ω). En el laboratorio UIS del GIMBA, Sede Guatiaguara.	Ajustar pH de dispersiones y soluciones
Baño de Ultrasonido, BRANSON 1510. En el laboratorio UIS del GIMBA, Sede Guatiaguara.	Homogenizar dispersiones y reducir el tamaño de partícula de los catalizadores
Microfotoreactor bath de 10 ml (Ace Glass 7880-60) con lámpara de inmersión de 5.5 W (UVP Pen-Ray)	Realizar pruebas fotocatalíticas
Baño termostatado de agua recirculante (MGW lauda K20-KS). En el laboratorio UIS del CICAT, Sede Guatiaguara.	Refrigeración del fotoreactor
Zeta Meter 3.0 System con electrodos de platino y molibdeno. En el laboratorio UIS del GIMBA, Sede Guatiaguara.	Medida electroforética del potencial zeta de los catalizadores
Espectrofotómetro UV-VIS (Hewlett Packard 8453). En el laboratorio UIS del CICAT, Sede Guatiaguara.	Determinación de longitud de onda de máxima absorción y concentración de los colorantes
Equipo de adsorción de nitrógeno (Micromeritics ASAP 2020).	Isotermas de adsorción y desorción de Nitrógeno

Difractómetro de rayos x (SIEMENS-D500), usa radiación Cu-K α y un monocromador de grafito. De la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, México.	Adquisición de los difractogramas de rayos-x
Espectrófotometro confocal Raman HR800 UV marca JY. Con laseres de HeNe y Ar, y detector CCD. Faculté des Sciences Fondamentales et Appliquées Département de Chimie, Francia	Adquisición de los espectros Raman
Espectrofotómetro Varian Cary 100 Scan equipado con una esfera de integración (Labsphere DRA-CA-30I), utilizando un estándar Spectralon (Labsphere SRS-99-010) como referencia (99% reflectancia).	Adquisición de los espectros de absorción UV-VIS

2.1.2. Reactivos

En la tabla 4 se indican los reactivos empleados durante el trabajo experimental.

Tabla 4. Reactivos usados

REACTIVO	FORMULA	ESPECIFICACIONES
Dióxido de titanio	TiO ₂	Preparado por Sol-Gel
Dióxido de titanio dopado con lantánidos	TiO ₂ -Ln (Ln: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd)	Preparado por Sol-Gel
Ácido clorhídrico	HCl	Merck, 37%
Hidróxido de sodio	NaOH	Carlo Erba, 98%
Naranja de Metilo	C ₁₄ H ₁₄ N ₃ SO ₃ Na	Merck, 100 %
Cristal Violeta	C ₂₅ H ₃₀ N ₃ Cl	Sigma-Aldrich, $\geq 90\%$
Aire sintético	O ₂ + N ₂	Praxair, 4.7 FID

2.2 CARACTERIZACIÓN CRISTALOGRÁFICA DE LOS FOTOCATALIZADORES

La determinación de las fases presentes en las muestras de TiO₂ y TiO₂-Ln (con Ln= La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu y Gd; dopados al 0.1 y 0.3% en peso) se realizó por difracción de rayos X y espectroscopia Raman⁴⁰, esto con el fin de observar el efecto que produce el dopaje con lantánidos sobre las fases en relación a la muestra de TiO₂ sin dopar y verificar si hay modificaciones considerables sobre la estructura del cristal.

2.2.1 Difracción de Rayos X (DRX)

Los patrones de difracción de rayos X fueron tomados y cedidos por el Dr. Gilberto Torres (Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, México), en un equipo de difracción de rayos X SIEMENS D-500 que posee un ánodo de Cu con radiación $K\alpha$ y un monocromador de grafito. Las muestras fueron analizadas en el rango de 2θ de 20° a 70° con un paso de 0.02° a razón de 1 s/paso. Las fases de las muestras fueron identificadas con las respectivas de las respectivas tarjetas de las JCPDS y de algunas bases de datos online^{41, 42}.

El tamaño de cristal se calculó con la ecuación de Scherrer (5)⁴³, que se muestra a continuación y cuyos parámetros se obtienen de los difractogramas y de las condiciones de medidas usadas en el uso del equipo.

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta} \quad (5)$$

D: Tamaño cristalino [Å]

K: Constante de Scherrer (entre 0.89 y 1.39, en nuestro caso 0.9 considerando cristales con forma esférica)

λ : Longitud de onda de la radiación empleada (Cu $K\alpha$ = 1.540598 Å)

B: Anchura del pico a la altura media (FWHM - Full Width at Half Maximum) [rad]

θ : Ángulo de Bragg correspondiente al pico más intenso [°]

2.2.2 Espectroscopia Raman

Los espectros Raman fueron medidos en un espectrófotometro confocal Raman HR800 UV marca JY equipado con un detector CCD por el Dr. Fernando Martínez Ortega. Los espectros se tomaron a temperatura ambiente usando el láser interno de He-Ne con una longitud de onda de 632.81 nm. Las estructuras cristalinas de los materiales fueron identificadas usando la base de datos para espectros Raman de minerales online^{41, 42}.

2.3 DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES ÓPTICAS

Las propiedades ópticas como: energía de ancho de banda (band-gap, E_g) y absorción de luz visible (VLA, visible light absorption), se calcularon a partir de los espectros UV-VIS de reflectancia difusa (DRS, diffuse reflectance spectroscopy) de las muestras de TiO_2 y TiO_2 -Ln. Los espectros UV-VIS de los sólidos fueron tomados en un espectrofotómetro Varian Cary 100 Scan, el cual posee una esfera integradora para medir reflectancia difusa.

Los datos experimentales fueron tomados en absorbancia (Abs) y porcentaje de reflectancia (%R) en el rango de radiación entre 800-200 nm.

2.3.1 Absorción de luz visible (VLA)

Los espectros de absorbancia en el UV-VIS de cada muestra se usaron para determinar una magnitud proporcional a la cantidad de absorción de luz visible (VLA) que se calcula por la integración numérica de los espectros en el rango entre 400 y 700 nm, como se muestra a continuación en la ecuación 6^{44, 45}.

$$VLA = \int_{400nm}^{700nm} f(\lambda)d\lambda \quad (6)$$

Donde $f(\lambda)$ es el espectro UV-VIS de reflectancia difusa en unidades de absorbancia (u.a) y λ es la longitud de onda en nanómetros (nm)⁴⁶.

2.3.4 Energía de ancho de banda (EG)

Los datos experimentales de los espectros de reflectancia difusa fueron transformados con la función de Kubelka-Munk ($F(R) = (1 - R)^2/2R$, donde R es la reflectancia difusa)^{47, 48}. El Eg fue obtenido por extrapolación de la línea recta a la abcisa de las correspondientes graficas de Tauc ($(F(R) \times E)^{1/2}$ Vs. E)⁴⁶ usando el software Origin 7.0.

2.4 DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES TEXTURALES

Los valores como: área superficial específica, diámetro de poro y potencial zeta, fueron estimadas respectivamente por: isotermas de fisisorción de nitrógeno y medida electroforética del potencial zeta.

2.4.1 Área superficial específica y diámetro de poro

El área superficial específica y el diámetro de poro fueron determinados en un Micromeritics ASAP 2020, por el Dr. Gilberto Torres (Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, México). El área superficial se calculó usando el análisis BET (Brunauer-Emmett-Teller)⁴⁹ empleando la técnica multipunto⁵⁰ y el diámetro promedio de poro se determinó usando el análisis BJH (Barrett-Joyner-Halenda)⁴⁹ con los datos de adsorción y desorción⁵¹.

2.4.2 Potencial Zeta (Z)

La aproximación de la carga superficial eléctrica de los fotocatalizadores se determinó de su respectivo valor de potencial ζ y la gráfica de potencial ζ en función del pH se usó para determinar el efecto del pH sobre la naturaleza de la superficie eléctrica de las muestras. La grafica fue bosquejada en el software Sigma Plot 11.0 (Ver Anexo 2). Los datos de potencial zeta fueron tomados en el Zeta Meter 3.0 System con electrodos de platino y molibdeno. Las muestras fueron tratadas a un potencial de 100 V y se registró como parámetro de control la conductancia específica de la solución en micro Siemens (μS), la lectura de los datos se realizó ajustando el equipo a un cuarto de escala.

2.5 EVALUACIÓN FOTOCATALÍTICA

La actividad fotocatalítica de los sólidos fue evaluada en la fotooxidación del cristal violeta y naranja de metilo para dos pH diferentes. La concentración de catalizador usada fue de 1g/l y los valores del pH de trabajo fueron el pH natural del agua destilada (5.6) y el pH de 3.1, las condiciones de reacción se siguieron de acuerdo con las referencias^{35, 48}. Antes de iniciar la reacción, las dispersiones se equilibraron en un baño de ultrasonido, usando un equipo BRANSON 1510 durante 30 minutos en ausencia de luz. La reacción se llevó a cabo en un microfotoreactor usando un volumen de 10 mL de las dispersiones previamente equilibradas en el baño de ultrasonido, se empleó un sistema de recirculación de agua, un flujo de aire de 2.5 Kg/cm² y una lámpara de mercurio que emite radiación ultravioleta (UVP Pen-Ray). La reacción fue seguida durante 1 hora y la concentración inicial y final fueron determinadas con los respectivos valores de la absorbancia medidos en un espectrofotómetro UV-VIS (Hewlett Packard 8453), usando la respectiva curva de calibración previamente preparada. (Ver ANEXO 3 y 4).

2.5.1 Degradación de cristal violeta (CV)

La concentración inicial de cristal violeta fue de 35 mg/l y las dispersiones con los fotocatalizadores de TiO₂-Ln se prepararon respectivamente: uno con agua destilada (pH 5.6) y el otro con un volumen determinado de HCl (pH 3.1). El cambio de pH de 5.6 a 3.1, modifica la magnitud de la carga eléctrica del cristal violeta pero no cambia su naturaleza eléctrica (Ver figura 8), esto permite estudiar los efectos de la adsorción originados por las fuerzas de atracción y repulsión. Después de adicionar el catalizador a la dispersión, estas son homogenizadas y dejadas en equilibrio para favorecer la adsorción catalizador-colorante por 30 min, sin luz y en el baño ultrasónico (Ver anexo 3). Los resultados obtenidos son expresados en porcentajes de conversión, obtenidos para la pérdida de coloración.

2.5.2 Degradación de naranja de metilo (MN)

Las condiciones de reacción para este colorante fueron similares a las empleadas en el cristal violeta (Ver anexo 4). La diferencia del naranja de metilo con el cristal violeta está asociada a que su naturaleza eléctrica cambia al pasar de pH 5.6 a 3.1. El naranja de metilo a pH “natural” posee carga negativa, mientras que a pH ácido presenta dos especies químicas en solución con naturaleza eléctrica diferente (Ver figura 11). Al evaluar los catalizadores frente a una especie química de carga positiva (Cristal violeta a los dos pH de trabajo), a una especie química negativa (Naranja de metilo a pH = 5.6) y una bipolar (Naranja de metilo a pH = 3.1) se podrá analizar la influencia de la carga eléctrica de la superficie en la actividad de los catalizadores.

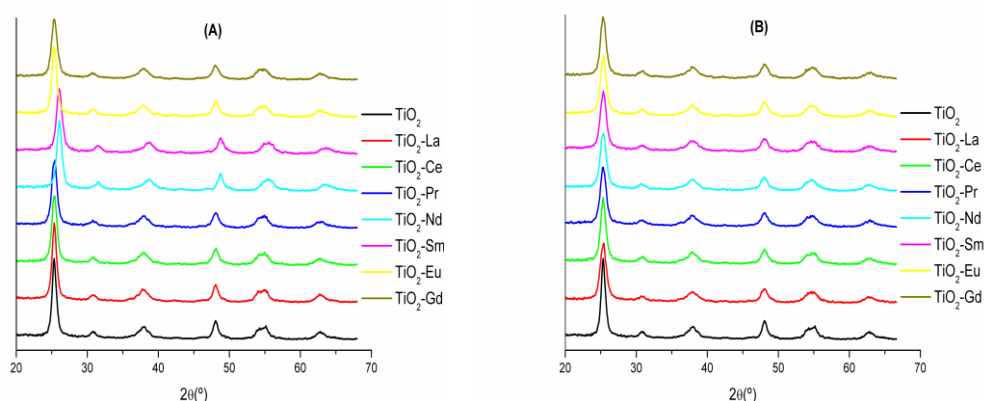
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS FOTOCATALIZADORES

3.1.1. Difracción de rayos X

Los difractogramas de los fotocatalizadores empleados en el presente estudio se muestran en la Figura 12.

Figura 12. Patrones de difracción de rayos X para las muestras de TiO₂-Ln dopadas al 0.1% (A) y 0.3% (B)



En todos los difractogramas de la Figura 12 se observa la presencia mayoritaria (Aprox. 96%) de la fase anatasa ($2\theta = 25.8^\circ$ (100), 48° (35), 37.8° (20), 53.9° (20) y 55° (20))⁵². El pico en $2\theta = 30.8^\circ$ (90) parece indicar la presencia minoritaria de brookita (Aprox. 4%). Sin embargo, esta evidencia no resulta concluyente pues los picos de la brookita en $2\theta = 25.3^\circ$ (100), 25.7° (80), 30.8° (90), 48° (30) y 55° (30) se solapan con los de la anatasa⁵³. No hay evidencia de los picos característicos de la fase rutilo ($2\theta = 27.5$, 41.2 y 36°)⁵⁴, ver Anexos 5-7. Las muestras de TiO₂-Sm y TiO₂-Nd dopadas al 0.1% presentan un corrimiento del pico más intenso, esto es debido probablemente a la ubicación del porta muestra o parámetros correspondientes al montaje de la misma, esto no se observa en las demás difractogramas. La similitud entre los patrones de difracción correspondientes a las muestras dopadas y el TiO₂, sugiere la ausencia de los correspondientes óxidos de lantánidos. El

decrecimiento en la intensidad de los picos por la presencia de lantánidos puede asociarse a la pérdida de cristalinidad en los materiales dopados (Fig. 12A). Este decrecimiento resulta más evidente con el aumento del contenido de dopante (Fig. 12B).

Adicionalmente a la identificación de las fases presentes en los materiales, se estimó el tamaño del cristalito, mediante la ecuación de Sherrer (5)⁴³. Sin embargo vale la pena tener en cuenta que la ecuación de Sherrer usada, plantea ciertos problemas, ya que esta asume que el ensanchamiento de las líneas de difracción se debe únicamente al tamaño del cristal y no contempla las contribuciones en muchos casos minoritarias correspondientes a factores instrumentales y a la existencia de tensiones no homogéneas o microtensiones en la red. Estas microtensiones están generadas por una distribución de las fuerzas de tensión y compresión que dan lugar al ensanchamiento de los picos en el difractograma en torno a la posición original^{63, 64}.

En la Tabla 5 puede observarse de manera general, que el tamaño de cristal disminuye en todos los materiales dopados (disminuye aprox. 13% en promedio en las muestras dopadas al 0.1% y aprox. 18% en promedio en las dopadas al 0.3%) respecto al TiO₂ sin dopar.

Tabla 5. Tamaño promedio de cristal de los fotocatalizadores evaluados

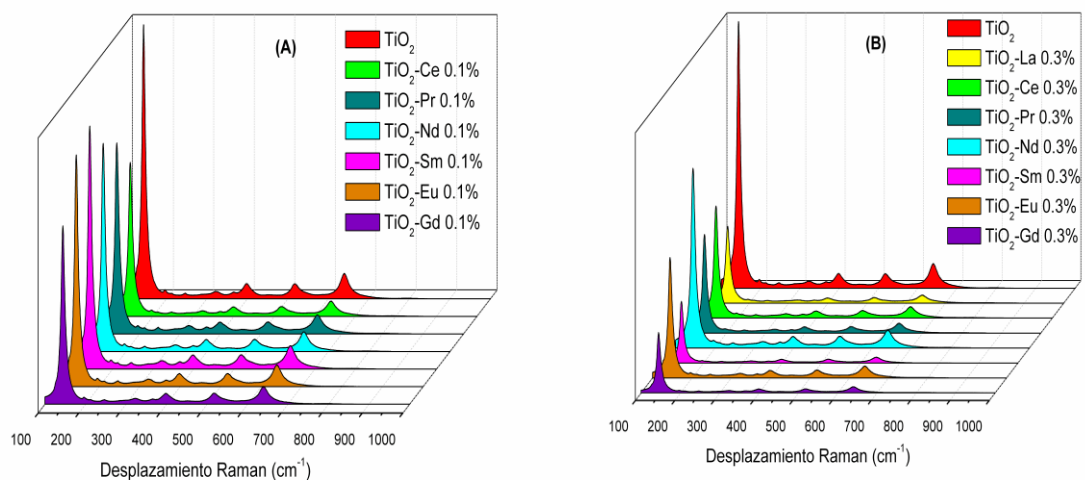
MUESTRA	TAMAÑO DE CRISTAL (nm)	
	0.1%	0.3%
TiO ₂	9.9	
TiO ₂ -Ln	0.1%	0.3%
TiO ₂ -La	8.4	7.2
TiO ₂ -Ce	8.4	9.0
TiO ₂ -Pr	8.4	8.4
TiO ₂ -Nd	8.4	8.4
TiO ₂ -Sm	8.3	7.1
TiO ₂ -Eu	9.9	8.3
TiO ₂ -Gd	8.3	8.3

En forma general se observa que los materiales dopados al 0.1% su tamaño de cristal es homogéneo comparado a los dopados al 0.3% en cuyo caso se observa una dispersión de tamaño. Evidentemente el tamaño de cristal disminuye y esto se debe a que el dopaje le proporciona una impureza al TiO_2 que corta la formación correcta de la red cristalina (Ti-O-Ln)⁵⁵⁻⁵⁷.

3.1.2. Espectroscopia Raman.

Los espectros Raman de los fotocatalizadores de $\text{TiO}_2\text{-Ln}$ dopados al 0.1 y 0.3% se presentan en la Figura 13 incluyendo el espectro del TiO_2 sin dopar como referencia.

Figura 13. Espectros Raman de las muestras de $\text{TiO}_2\text{-Ln}$ dopadas al 0.1% (A) y 0.3% (B)



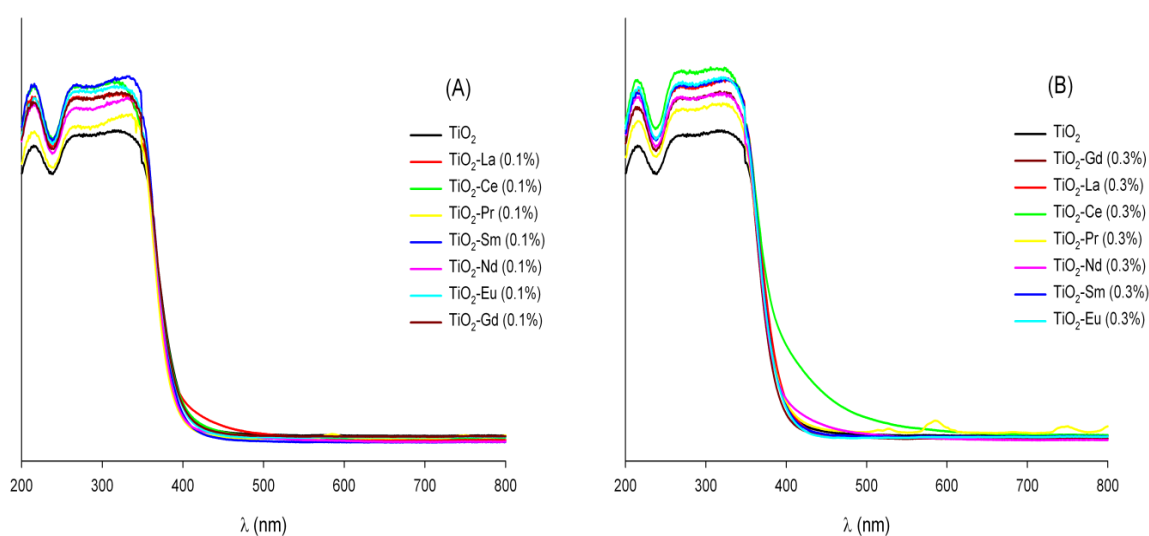
En todos los espectros de la Figura 13 se observa la aparición de picos con el mismo desplazamiento Raman indicando que las redes cristalinas de las muestras presentan las mismas vibraciones y por tanto fases equivalentes. Los picos más intenso 144, 197, 400, 520 y 640 cm^{-1} pertenecen a la fase anatasa, dichas señales corresponden a los modos normales de vibración A_{1g} , E_g , B_{1g} , A_{1g} y E_g respectivamente⁶⁵. Los picos más pequeños 246, 322 y 366 cm^{-1} pertenecen a la fase brookita, con sus modos normales de vibración A_{1g} , B_{1g} y

B_{2g} respectivamente⁶⁶⁻⁶⁷. No hay evidencias de la presencia de la fase rutilo ($224, 612, 797 \text{ cm}^{-1}$)^{41, 42} y los picos más pequeños ($246, 322$ y 366 cm^{-1}) corresponden a la fase brookita. En las muestras dopadas al 0.1% (Fig.13A) se observa una ligera disminución en la intensidad de los picos con respecto al TiO_2 puro; esta diferencia en la intensidad se hace mayor en las muestras dopadas al 0.3% (Fig. 13B) y puede atribuirse a la presencia de impurezas que generan defectos cristalinos en los materiales y debilitan las señales correspondientes a las vibraciones de los enlaces del TiO_2 . En ningún caso se observan señales entre 800 y 1000 cm^{-1} que correspondan a los óxidos de los lantánidos. Se descartan efectos de fluorescencia pues todas las muestras eran blancas, con excepción del $\text{TiO}_2\text{-Ce}$ 0.3% que presentaba una tenue coloración amarilla. Estos resultados confirman y complementan la información obtenida por difracción de rayos X.

3.1.3. Espectroscopia uv-vis de Reflectancia Difusa

En la Figura 14 se observan los espectros UV-VIS de reflectancia difusa de cada uno de los fotocatalizadores basados en TiO_2 .

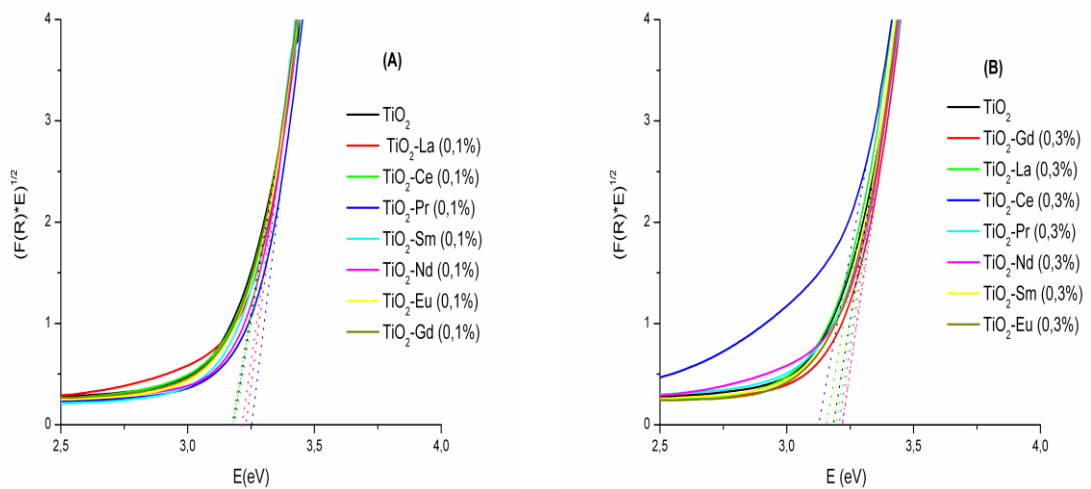
Figura 14. Espectros UV-VIS de reflectancia difusa para las muestras de $\text{TiO}_2\text{-Ln}$ dopados al 0.1% (A) y 0.3% (B)



En la Figura 14 se puede observar que en todos los fotocatalizadores dopados la presencia de lantánidos no afecta significativamente la absorción de radiación, con excepción de las muestras $\text{TiO}_2\text{-Ce}$ 0.3% y $\text{TiO}_2\text{-Pr}$ 0.3%, ver fig. 14B. La primera exhibe una banda de absorción adicional entre 400 y 600 nm característica de una transición ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$, la cual es responsable de la tenue coloración amarilla⁵⁸, mientras que en la segunda se pueden observar unas bandas pequeñas en la región visible (500-600nm) las cuales se deben a las transiciones ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$ ⁹.

En la figura se pueden observar los gráficos de Tauc (Ver sección 2.3.2.) para los $\text{TiO}_2\text{-Ln}$ y el TiO_2 como patrón de referencia.

Figura 15. Gráficos de Tauc para cada fotocatalizador de $\text{TiO}_2\text{-Ln}$ dopados al 0.1% (A) y 0.3% (B)



La cantidad de absorción de luz visible (VLA, Ver sección 2.3.1.) fue calculada por integración numérica de los espectros en el rango entre 400 y 700 nm, como se muestra en la ecuación 7. Las energías de band-gap (E_g) fueron estimadas de las correspondientes graficas de Tauc. Los graficos de Tauc y la estimación de los valores de E_g se muestran en la Fig. 15, y fueron organizados en la Tabla 6.

Tabla 6. Propiedades ópticas de los fotocatalizadores basados en TiO₂-Ln dopados al 0.1% y 0.3%

MUESTRA	PROPIEDADES ÓPTICAS					
	Eg (eV)		$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)		VLA (nm <u>x</u> u.a)	
TiO ₂	3.18		389.89		33.99	
TiO ₂ -Ln	0.1%			0.3%		
	Eg (eV)	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	VLA (nm <u>x</u> u.a)	Eg (eV)	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	VLA (nm <u>x</u> u.a)
TiO ₂ -La	3.23	383.85	33.99	3.15	393.60	31.70
TiO ₂ -Ce	3.18	389.89	32.06	3.13	396.12	53.96
TiO ₂ -Pr	3.25	381.49	29.45	3.19	388.66	38.87
TiO ₂ -Nd	3.22	385.04	27.99	3.22	385.04	33.96
TiO ₂ -Sm	3.18	389.89	25.59	3.18	389.89	32.15
TiO ₂ -Eu	3.18	389.89	31.16	3.20	387.45	30.55
TiO ₂ -Gd	3.17	391.12	32.62	3.22	385.04	29.37

Los datos de la Tabla 6 confirman que el dopaje con lantánidos por el método sol-gel a concentraciones de 0.1 y 0.3% no tiene un efecto significativo en las propiedades ópticas, pues los Eg y VLA obtenidos para los materiales dopados son muy similares a los del TiO₂, con la excepción de TiO₂-Ce que se desvía significativamente del promedio. Adicionalmente, los materiales dopados al 0.1% y 0.3% sus valores de VLA son constantes, esto quiere decir que el dopaje no mejora la capacidad de absorción de luz visible en forma considerable. De lo anterior podemos asegurar que estos parámetros no son una posible causa del aumento o disminución de la actividad de los fotocatalizadores de TiO₂-Ln.

3.1.4. Fisorción de Nitrógeno

Los resultados de la fisorción de nitrógeno se usaron para determinar áreas superficiales específicas y los diámetros de poro mediante los análisis BET y

BJH respectivamente. En las tablas 7 y 8 se presentan los resultados obtenidos del área superficial específica y diámetro de poro para el TiO₂ y el TiO₂-Ln.

Tabla 7. Área superficial específica y diámetro de poro del TiO₂-Ln dopado al 0.1% y 0.3%

	ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA (cm ² /g)		DIAMETRO DE PORO (nm)	
	0.1%	0.3%	0.1%	0.3%
TiO ₂	86		9.4	
TiO ₂ -Ln	0.1%	0.3%	0.1%	0.3%
TiO ₂ -La	90	119.2	9.5	9.5
TiO ₂ -Ce	98	109	9.5	9.5
TiO ₂ -Pr	99	112	7.8	7.8
TiO ₂ -Nd	99	112	7.8	7.7
TiO ₂ -Sm	106	110	7.8	9.5
TiO ₂ -Eu	102	101	9.5	9.4
TiO ₂ -Gd	111	94	7.7	9.4

En la Tabla 7 puede observarse que la presencia de dopantes al 0.1% conduce a un incremento promedio en el área superficial específica cercano al 17% y el caso del contenido de dopantes al 0.3% conduce a un incremento promedio de aproximadamente el 26% (Tabla 7). Dichos incrementos pueden asociarse por la presencia de impurezas dopantes, el cual puede ser correlacionado con la disminución de tamaño de cristal observada en la Tabla 5. Sin embargo, cabe señalar que tales diferencias pueden resultar poco significativas teniendo en cuenta que el error estimado para el método BET está entre 5-10%.

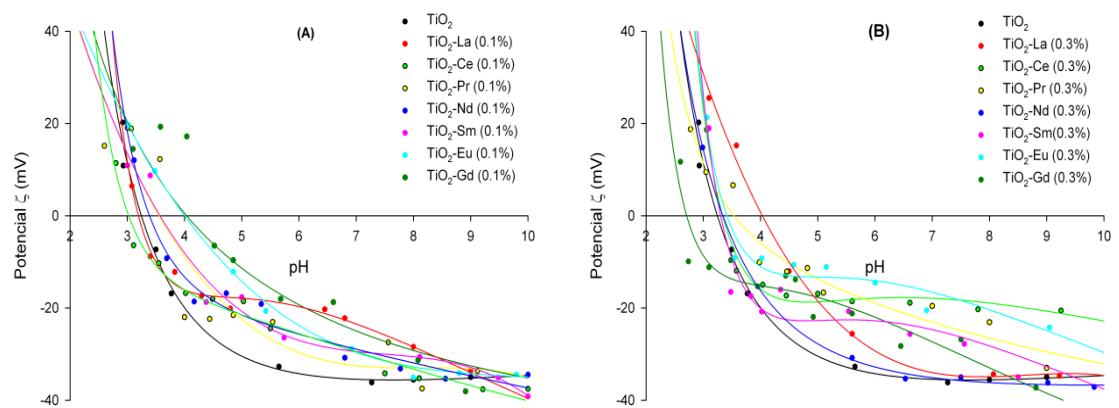
Adicionalmente, se observa que un aumento del área BET en el sólido está acompañado de una disminución del diámetro del poro de cada una de las muestras respecto al TiO₂ sin dopar. Por ejemplo, la presencia de dopantes al 0.1% conduce a una disminución promedio en el diámetro de poro cercana al 5% (Tabla 7) y el aumento del contenido de dopantes al 0.3% conduce a una

disminución promedio en el tamaño de poro de aproximadamente el 9% (Tabla 8). Estos resultados sugieren que los sólidos están formados por aglomerados sin consolidar de partículas esféricas, pues el aumento del área superficial específica con el dopaje (i.e. la disminución en el tamaño partícula) conduce a poros más pequeños entre partículas.

3.1.5. Medida electroforética de potencial ζ

En la Fig. 16 se representa una aproximación de la curva de potencial ζ en función del pH.

Figura 16. Grafica de potencial ζ en función del pH para el TiO_2 -Ln dopado al 0.1% (A) y 0.3% (B)



En la figura 16 se puede observar que el dopaje con lantánidos modifica la superficie eléctrica de los materiales y esto se ve reflejado en los corrimientos significativos del punto isoeléctrico (IEP) o punto donde el potencial ζ se hace cero de las muestras dopadas con respecto al TiO_2 sin dopar. El potencial ζ de los fotocatalizadores a pH 5.6 es negativo. En promedio -22.3 mV para TiO_2 -Ln (0.1%) y -20.9 mV para el TiO_2 -Ln (0.3%), esto quiere decir que todos los materiales bajo éste pH poseen carga superficial negativa (ver sección 1.4.3) y en consecuencia los sustratos de carga positiva se verán favorecidos para ser adsorbidos sobre la superficie de estos. Para el pH=3.1, el potencial ζ es en promedio +9.7 mV para TiO_2 -Ln (0.1%) y +9.4 mV para el TiO_2 -Ln (0.3%). Es claro que los potencial ζ a pH=3.1 son generalmente más pequeños en

magnitud que los obtenidos a un pH=5.6, razón por la cual la repulsión electrostática de los catalizadores a un sustrato de carga positiva no debería ser tan intensa. Vale la pena resaltar que las muestras TiO₂-Ce (0.1%) y TiO₂-Gd (0.3%) a pH=3.1, no alcanzan a adquirir carga positiva esto se debe a que las superficie de estos sólidos son más básicas en comparación de los demás TiO₂-Ln y el TiO₂. Dichos corrimientos de los IEP que se muestran en la Figura 16, ya sea a la derecha o a la izquierda significan que algunas muestras dopadas se hacen más básicas y otras por el contrario debilitan su basicidad, respecto al TiO₂ sin dopar^{16, 59-61}. El potencial ζ no sigue una tendencia clara en las muestras de TiO₂.

En la Tabla 8 se presentan las magnitudes del potencial ζ a los pH de 3.1 y 5.6, adicionalmente se presenta el IEP calculado igualando a cero la función que mejor representa los datos para cada curva expuesta en la Fig. 16.

Tabla 8. Magnitud del potencial ζ a los pH de estudio y IEP de las muestras de TiO₂-Ln dopadas al 0.1% y 0.3%

MUESTRA	POTENCIALES ZETA (ζ) Y PUNTO ISOELÉCTRICO					
	Pζ (mV) a pH = 3.1		Punto isoeléctrico (IEP)		Pζ (mV) a pH = 5.6	
TiO ₂	6.3		3.3		-33.1	
TiO ₂ -Ln	0.1%			0.3%		
	Pζ pH = 3.1	IEP	Pζ pH = 5.6	Pζ pH = 3.1	IEP	Pζ pH = 5.6
TiO ₂ -La	5.2	3.2	-18.7	25.8	4.0	-25.8
TiO ₂ -Ce	-6.4	3.0	-23.9	14.5	3.3	-18.2
TiO ₂ -Pr	10.7	3.6	-27.3	8.7	3.5	-17.0
TiO ₂ -Nd	12.3	3.4	-24.2	9.4	3.4	-31.2
TiO ₂ -Sm	10.8	3.6	-25.0	15.5	3.3	-22.5
TiO ₂ -Eu	17.6	4.0	-20.4	16.4	3.4	-13.6
TiO ₂ -Gd	17.8	4.0	-16.3	-10.4	2.7	-20.9

En la Tabla 8 se puede ver claramente como varía en magnitud esta propiedad física para cada uno de los materiales. Esto nos indica que la modificación del TiO₂ por efecto del dopaje con lantánidos varía las propiedades eléctricas de las muestras y el pH modifica la carga superficial que en principio mejoraran la adsorción de especies químicas con naturaleza eléctrica opuesta.

3.2 EVALUACIÓN FOTOCATALÍTICA

3.2.1 Degradación de cristal violeta.

En la Tabla 9 se muestra la proporción molar de las especies químicas de cristal violeta a pH de 3.1 y 5.6 calculados a partir de la ecuación de Henderson-Hasselbach. Estos valores se obtienen igualando las ecuaciones (3) y (4).

Tabla 9. Proporción molar de especies de cristal violeta en solución a pH de 3.1 y 5.6

Especie	pH	
	3.1	5.6
CV ²⁺	0.5	5x10 ⁻³
CV ¹⁺	99.5	99.995

Como se muestra en la Tabla 9, la especie dominante para los dos pH es el CV¹⁺ que corresponde a la especie con una única carga positiva (Ver Fig.8), especie que predomina en la solución.

En las tablas 10 y 11 se muestran los resultados de la conversión de cristal violeta a los pH de 3.1 y 5.6 para las muestras de TiO₂ y TiO₂-Ln dopadas al 0.1% y 0.3%, calculados a partir del cambio de absorbancia en solución. Adicionalmente se incluyen los valores del potencial ζ a los dos pH respectivos.

Tabla 10. Porcentaje de conversión de cristal violeta (CV) sobre los fotocatalizadores TiO₂-Ln (Ln=0.1 y 0.3%) a pH 3.1 se incluye en cada una el TiO₂ y la fotólisis como referencias

POTENCIAL ZETA (ζ) Y % CONVERSIÓN DE CV A pH = 3.1				
	% Conversión de CV			
FOTÓLISIS	13.5			
MUESTRA	P ζ (mV)		% Conversión de CV	
TiO ₂	6.3		25.8	
TiO ₂ -Ln	0.1%		0.3%	
	P ζ (mV)	% Conversión	P ζ (mV)	% Conversión
TiO ₂ -La	5.2	34.1	25.8	30.3
TiO ₂ -Ce	-6.4	28.5	14.5	19.7
TiO ₂ -Pr	10.7	20.8	8.7	32.3
TiO ₂ -Nd	12.3	22.3	9.4	25.4
TiO ₂ -Sm	10.8	27.5	15.5	24
TiO ₂ -Eu	17.6	26.2	16.4	21.7
TiO ₂ -Gd	17.8	35.2	-10.4	27.6

En la Tabla 9, se puede observar que a pH de 3.1 la especie que predomina es **CV¹⁺** (ver Figura 9). Esto quiere decir que la interacción electrostática de atracción del colorante es beneficiada por especies cargadas negativamente como se puede ver en la Tabla 11.

Tabla 11. Porcentaje de conversión de cristal violeta (CV) sobre los catalizadores TiO₂-Ln (Ln=0.1 y 0.3%) a pH 5.6 se incluye en cada una el TiO₂ y la fotólisis como referencias

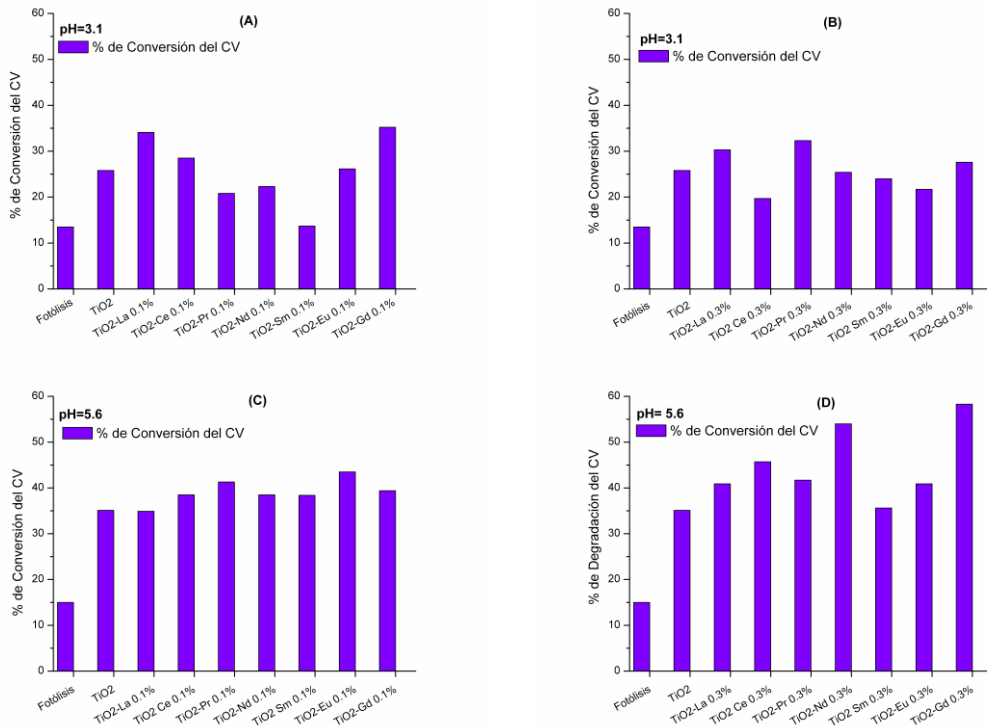
POTENCIAL ZETA (ζ) Y % CONVERSIÓN DE CV A pH = 5.6				
	% Conversión de CV			
FOTÓLISIS	15.0			
MUESTRA	P ζ (mV)		% Conversión de CV	
TiO ₂	-33.1		35.1	
TiO ₂ -Ln	0.1%		0.3%	
	P ζ (mV)	% Conversión	P ζ (mV)	% Conversión
TiO ₂ -La	-18.7	34.9	-25.8	40.9
TiO ₂ -Ce	-23.9	38.5	-18.2	40.1
TiO ₂ -Pr	-27.3	41.3	-17.0	41.7
TiO ₂ -Nd	-24.2	38.5	-31.2	54.0
TiO ₂ -Sm	-25.0	38.4	-22.5	35.6
TiO ₂ -Eu	-20.4	43.5	-13.6	40.9
TiO ₂ -Gd	-16.3	45.0	-20.9	58.3

El cambio de pH de 3.1 a 5.6 produce una variación significativa en el potencial zeta, el cual permite una mayor adsorción del colorante catiónico y en consecuencia se observa que en la mayoría de muestras de TiO₂-Ln, la conversión del cristal violeta (CV) aumenta notablemente con respecto al TiO₂ a pH 5.6 (Ver Tabla 10 y 11). Además, no se evidencia una tendencia clara de aumento o disminución de la actividad al aumentar el contenido de dopante.

Al detallar los valores se observa que las conversiones más altas se obtienen para el fotocatalizador: TiO₂-Gd (0.3%). Sin embargo, los resultados parecen indicar que no existe una correlación lineal entre el valor del potencial zeta y la

Conversión. Por ejemplo, en el caso del sólido $\text{TiO}_2\text{-Pr}$, sus potenciales zeta son diferentes para los materiales pero su conversión fue la misma.

Figura 17. Conversión de CV en presencia del $\text{TiO}_2\text{-Ln}$ dopado al 0.1% (A y C) y al 0.3% (B y D), a pH 3.1(A y B) y 5.6 (C y D), durante una hora de irradiación y aireación continua.



En la Figura 17 se puede observar los porcentajes de conversión de cristal violeta (CV) a los dos pH de estudio, las mejores conversiones se dan a pH de 5.6, debido a la presencia de carga negativa sobre la superficie de los fotocatalizadores que beneficia la adsorción del colorante catiónico causadas por interacciones electrostáticas. Aunque los fenómenos electrocinéticos están relacionados en este caso inversamente con la actividad (i.e. al aumentar el potencial disminuye la actividad) no es el único parámetro que está beneficiando el aumento de la actividad. Se podría tener en cuenta que la naturaleza química del dopante, más explícitamente los orbitales 4f de los lantánidos, le podrían estar dando una mayor capacidad de acomplejarse con otras sustancias^{9, 55} (En especial para las muestras dopadas al 0.3% en peso),

esto se ve reflejado en la dispersión de los datos para las muestras con potenciales zeta muy similares pero con porcentajes de conversión distintos.

Además, lo anterior también podría explicar porque la muestra dopada con Gd al 0.3% sin tener el potencial zeta más alto entre las muestras es la que mayor conversión de CV realiza. El ion Gd^{3+} posee una configuración semillena $4f^7$ en su capa de valencia que le transfiere cierta estabilidad y mayor facilidad de acomplejamiento del lantánido frente a compuestos orgánicos^{8, 18, 57}.

3.2.2 Degradación de naranja de metilo.

Del mismo modo como se procedió para el cristal violeta con las ecuaciones (3-4), se puede hallar la proporción molar de especies químicas de naranja de metilo presentes en solución a su respectivo pH (3.1 y 5.6), en este caso los valores de k para la ecuación 3 son de 0.44 y 138.04 respectivamente. Las proporciones de las especies químicas presentes a los dos pH están consignados en la Tabla 12

Tabla 12. Proporción molar de especies presentes en solución de naranja de metilo a pH de 3.1 y 5.6.

Especie	pH	
	3.1	5.6
MN^{1-}	30.6	99.28
$MN^{+/-}$	69.4	0.72

Como lo muestra la Tabla 12, a pH 3.1 se presenta un 30% de la especie naranja de metilo con carga negativa y predomina con un 70% la especie en su forma bipolar, bajo estas condiciones la atracción electrostática entre las especies de naranja de metilo con las muestras beneficia la conversión (Ver Tabla 13). Para el colorante a pH de 5.6 predomina la especie negativa a un

porcentaje mayor al 99% (Ver Fig. 11), bajo estas condiciones la repulsión electrostática entre la molécula de colorante y la superficie de los fotocatalizadores puede ser tan fuerte que difícilmente se podrá llevar a cabo la adsorción y posterior conversión (Ver Tabla 14).

En las tablas 13 y 14 se encuentran los potenciales ζ de los catalizadores de $\text{TiO}_2\text{-Ln}$ 0.1 y 0.3%, junto a los porcentajes de conversión del naranja de metilo (MN) a los pH 3.1 y 5.6.

Tabla 13. Porcentaje de conversión de naranja de metilo (MN) sobre los fotocatalizadores $\text{TiO}_2\text{-Ln}$ (Ln=0.1 y 0.3%) a pH 3.1, se incluye en cada una el TiO_2 y la fotólisis como referencias.

MUESTRA	POTENCIAL ZETA (ζ) Y % CONVERSIÓN DE MN A pH = 3.1			
	% Conversión de MN			
FOTÓLISIS	11.7			
	P ζ (mV)		% Conversión de MN	
TiO_2	6.3		31.5	
$\text{TiO}_2\text{-Ln}$	0.1%		0.3%	
	P ζ (mV)	% Conversión	P ζ (mV)	% Conversión
$\text{TiO}_2\text{-La}$	5.2	29.5	25.8	40.2
$\text{TiO}_2\text{-Ce}$	-6.4	35.9	14.5	50.2
$\text{TiO}_2\text{-Pr}$	10.7	51.9	8.7	38.2
$\text{TiO}_2\text{-Nd}$	12.3	57.1	9.4	30.3
$\text{TiO}_2\text{-Sm}$	10.8	46.7	15.5	52.0
$\text{TiO}_2\text{-Eu}$	17.6	45.9	16.4	42.5
$\text{TiO}_2\text{-Gd}$	17.8	39.2	-10.4	43.4

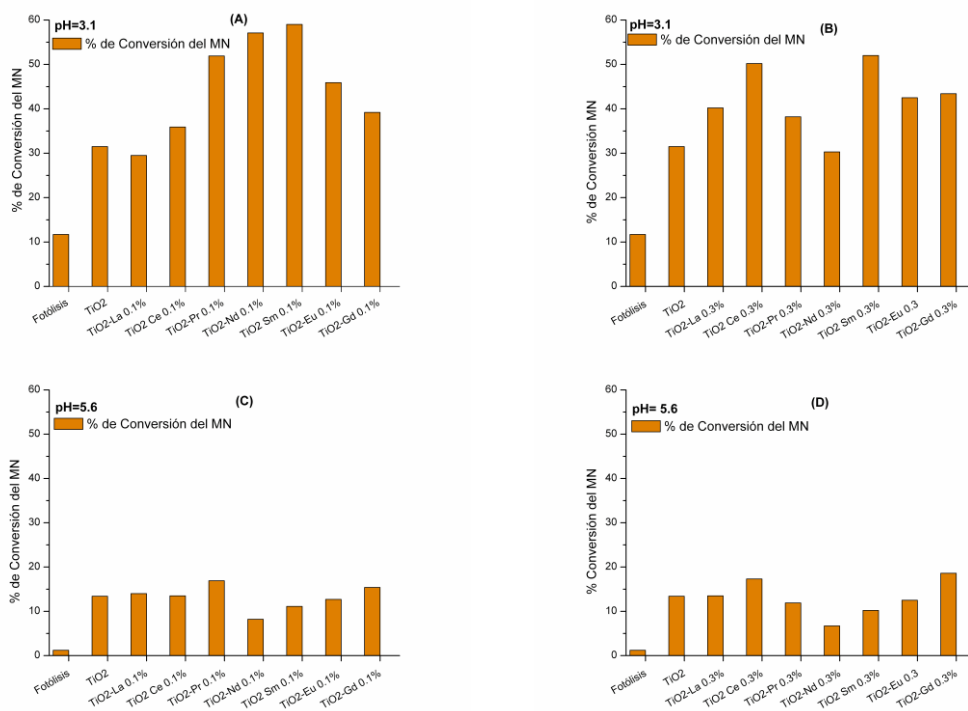
Tablas 14. Porcentaje de conversión de naranja de metilo (MN) sobre los catalizadores TiO₂-Ln (Ln=0.1 y 0.3%) a, pH 5.6 Se incluye en cada una el TiO₂ y la fotólisis como referencias.

MUESTRA	POTENCIAL ZETA (ζ) Y % CONVERSIÓN DE MN A pH = 5.6			
	% Conversión de MN			
FOTÓLISIS	1.2			
	P ζ (mV)		% Conversión	
TiO ₂	-33.1		13.4	
TiO ₂ -Ln	0.1%		0.3%	
	P ζ (mV)	% Conversión	P ζ (mV)	% Conversión
TiO ₂ -La	-18.7	14	-25.8	13.5
TiO ₂ -Ce	-23.9	13.5	-18.2	17.3
TiO ₂ -Pr	-27.3	8.2	-17.0	11.9
TiO ₂ -Nd	-24.2	11.1	-31.2	6.7
TiO ₂ -Sm	-25.0	12.	-22.5	15.2
TiO ₂ -Eu	-20.4	15.4	-13.6	12.4
TiO ₂ -Gd	-16.3	17.6	-20.9	8.5

Para la mayoría de los fotocatalizadores de TiO₂-Ln el porcentaje de conversión del MN es superior al TiO₂ a pH 3.1. Como se muestra en la Tabla 13, las mejores condiciones de degradación para el naranja de metilo están dadas a pH de 3.1, esto debido a que las especies químicas del MN presentes en solución poseen en su superficie carga eléctrica negativa/positiva que benefician la adsorción en la superficie de los fotocatalizadores que en su mayoría se encuentran cargados positivamente a este pH, aunque la especie predominante de MN es la bipolar (70%) también existe la especie negativa de MN (30%) (Ver Tabla 12), esto quiere decir que las muestras pueden verse beneficiadas o perjudicadas dependiendo de la interacción electrostática que produzcan con este colorante como se puede apreciar en la Tabla 13 y 14.

Debido a que el naranja de metilo posee una carga semejante a la de los fotocatalizadores a los dos pH, la relación entre el potencial zeta y el porcentaje de conversión es de tipo directo (i.e. aumenta la actividad a medida que el potencial aumenta). No se observa una clara relación entre dicho parámetro y la cantidad de dopante, para algunas muestras un aumento en la cantidad de dopante beneficia la actividad y en otros casos la afecta, este no es un parámetro relevante en la actividad de las muestras para este colorante. Lo anterior se puede observar en la Figura 18.

Figura 18. Conversión del naranja de metilo (MN) en presencia del TiO_2 -Ln dopado al 0.1% (A y C) y al 0.3% (B y D), a pH 3.1(A y B) y 5.6 (C y D), durante una hora de irradiación y aireación continua.

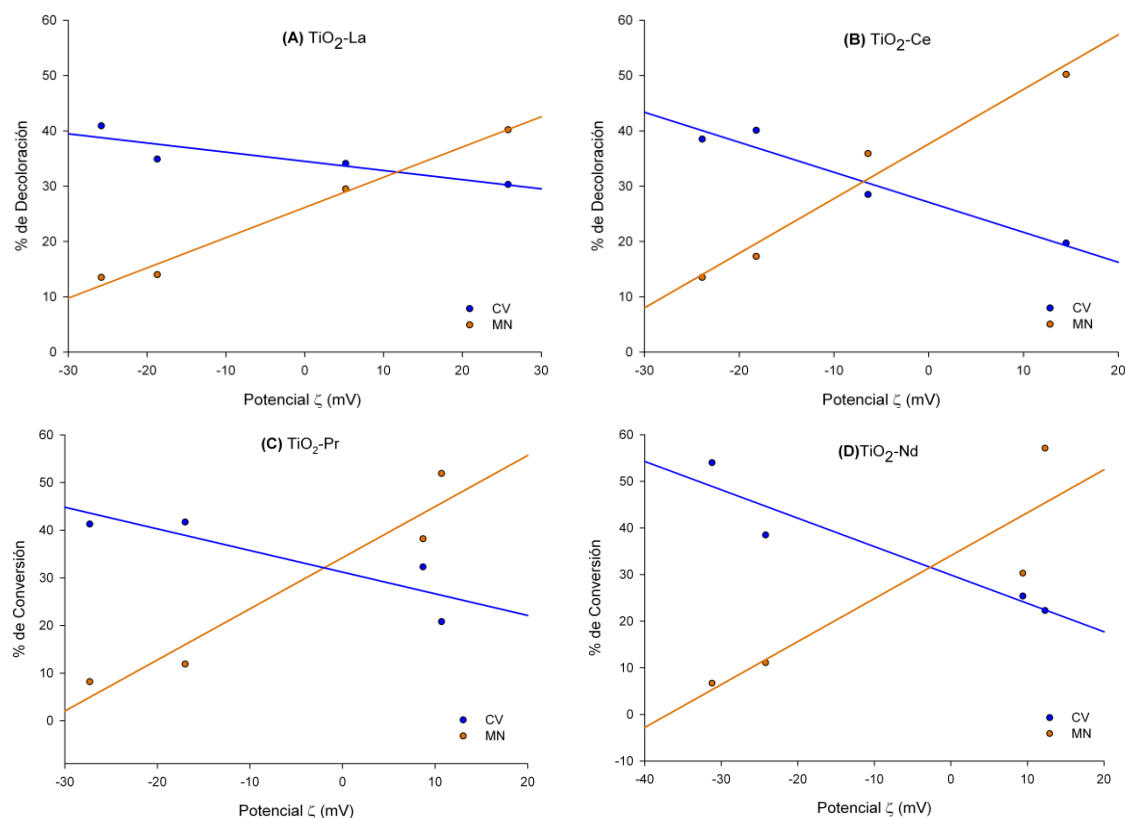


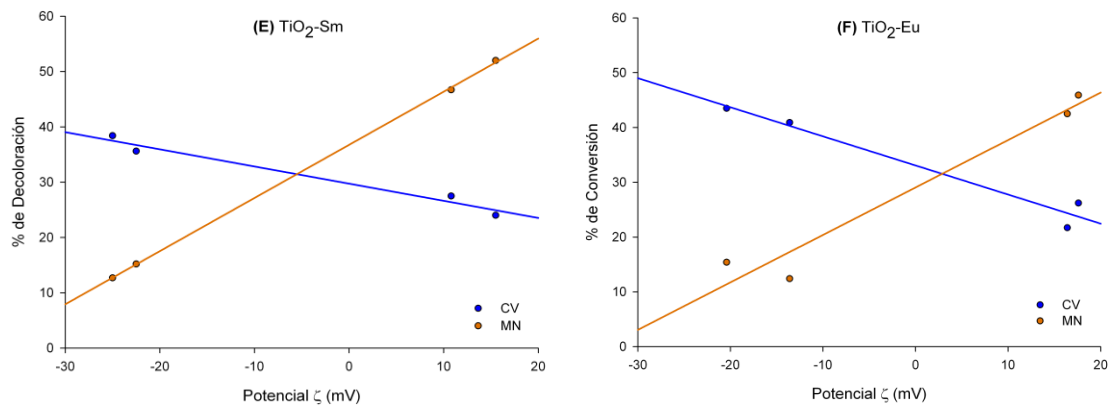
En la Figura 18 se observa claramente que el pH es una variable importante para la actividad de todos los fotocatalizadores, pues éste parámetro se encuentra ligado directamente al potencial ζ , cuando este valor es de sentido opuesto a la carga del colorante, aumenta drásticamente la conversión sin mostrar una tendencia clara entre las diferentes muestras dopadas con lantánidos. Lo anterior se debe a que los parámetros electrocinéticos no son los

únicos que están interviniendo en el aumento de la actividad fotocatalítica, también está la capacidad de acomplejamiento asociada al material por efecto del dopaje con lantánidos y atribuido a los orbitales 4f que parece contribuir de forma diferente para cada elemento.

Con el fin de observar la relación entre los fenómenos electrocinéticos y la actividad fotocatalítica, se graficó el porcentaje de conversión de cada colorante en función del potencial zeta. Los gráficos que se verán a continuación se construyeron para cada muestra de $\text{TiO}_2\text{-Ln}$ (Ver Figura 19). De esta forma los aportes a la actividad fotocatalítica respecto a las interacciones de los orbitales f puede ser muy similar y las mayores diferencias van a estar dadas por las diferencias entre los potenciales zeta.

Figura 19. Porcentajes de conversión Vs potencial ζ para las muestras de $\text{TiO}_2\text{-Ln}$



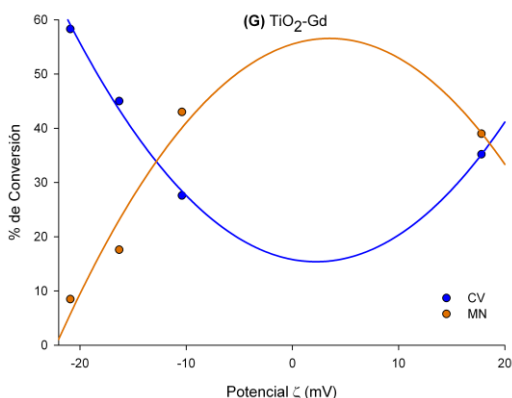


En las gráficas entre el % de conversión y el potencial zeta, puede verse la relación inversa para la conversión de CV (Pendiente negativa de la recta de tendencia) y la relación directa para la conversión de MN (Pendiente positiva), esto debido a las fuerzas electrostáticas entre las especies presentes en la suspensión.

Las variaciones en el potencial zeta son más influyentes para la conversión del naranja de metilo que para la conversión de cristal violeta, esto puede verificarse con la magnitud de las pendientes de las rectas en cada uno de los colorantes. Lo anterior puede explicarse en base a que los fenómenos de repulsión dadas las condiciones, son más intensos para el naranja de metilo que para el cristal violeta debido a la magnitud de potencial zeta de los fotocatalizadores que presentan en dichas condiciones.

Para el caso del TiO₂-Gd se observa un comportamiento diferente a potenciales positivos como se puede observar en la Figura 20.

Figura 20. Porcentajes de conversión en función del potencial ζ para el $\text{TiO}_2\text{-Gd}$



En la Figura 20 se puede observar un comportamiento peculiar a potenciales ζ positivos ($\text{pH}=3.1$ y $P\zeta=+17.8\text{mV}$) de los $\text{TiO}_2\text{-Gd}$ en la conversión de los dos colorantes, más específicamente el catalizador con dopaje al 0.1%. El porcentaje de conversión para los dos colorantes es muy similar a pesar que la carga de cada uno de ellos es diferente entre sí (ver las tablas 9 y 12), muy probablemente esto se deba a que además de las atracciones electrostáticas otro factor tomaría mayor importancia en el desarrollo de la conversión. Dicho factor podría ser el acomplejamiento de los colorantes en la superficie del catalizador por los orbitales f semillenos del Gd^{8, 18, 57}, pero este trabajo está lejos de demostrar la existencia de dichos complejos o postular otra posible explicación.

4. CONCLUSIONES

Las propiedades ópticas de los materiales de $\text{TiO}_2\text{-Ln}$ no se ven afectadas significativamente, probablemente se debe a los bajos contenidos de dopaje (0.1% y 0.3% en peso) o podría estar asociado al gran tamaño de los cationes Ln^{+3} en comparación al Ti^{+4} (Radio de Ln^{+3} un 33% mayor que el Ti^{+4}) que dificulta la sustitución isomórfica de los lantánidos al interior de la red cristalina del TiO_2 .

La Conversión del cristal violeta se vio beneficiada en todas las muestras de $\text{TiO}_2\text{-Ln}$ a pH de 5.6. La naturaleza eléctrica opuesta de las dos especies químicas a este pH, beneficia la adsorción del CV en la superficie de los fotocatalizadores.

La conversión de naranja de metilo estuvo beneficiada a pH de 3.1 para todas las muestras de $\text{TiO}_2\text{-Ln}$. Debido a que el colorante presenta una especie de naturaleza bipolar (70% proporción molar) y otra de naturaleza negativa (30% proporción molar) a este pH (Ver Tabla 13), es una especie química muy propensa a adsorberse en materiales de diferente carga superficial, favoreciéndose los fotocatalizadores con potencial zeta positivo.

El dopaje con lantánidos 0.1 y 0.3% en peso no afecta las propiedades ópticas y no afecta significativamente las propiedades texturales de los materiales. La modificación con lantánidos varia las propiedades eléctricas de las muestras que son las responsables del aumento o disminución de la conversión de los colorantes cristal violeta y naranja de metilo.

5. RECOMENDACIONES

- Caracterizar la superficie por técnicas de microscopia que permitan dar información si la localización de los lantánidos es predominante superficial, formando agregados o ellos logran penetrar la red cristalina del TiO₂.
- Evaluar la actividad foto catalítica en otro tipo de moléculas, de modo que se pueda caracterizar cuantitativamente la degradación de moléculas, y verificar que en el caso de los colorantes usados, no solo se presentó la decoloración, la cual es fácil de seguir por espectroscopia, sino la degradación del mismo, según las recomendaciones indicadas en la literatura⁶².
- Evaluar muestras con contenidos diferentes de dopante, para verificar si los lantánidos realmente modifican las propiedades ópticas del TiO₂.

BIBLIOGRAFÍA

1. DOMÉNECH, Xavier; JARDIM, Wilson F. y LITTER, Marta I., Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. En: M. A. Blesa y B. Sánchez (Eds.), Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea, 2 ed. Red CYTED VIII-G/Editorial CIEMAT, Madrid, 2004. p. 85.
2. AUGUGLIARO, V.; GARCIA, López E.; LODDO V.; MARCI, G.; PALMISANO, L.; SCHIAVELLO, M. Photocatalytic oxidation of cyanide in aqueous TiO₂ suspensions irradiated by sunlight in mild and strong oxidant conditions. En: *Catal. Today*. **1999**, *54*, 245-253.
3. J. Blanco, S. Malato y C. Estrada. Purificación de aguas por fotocátalisis heterogénea. En: M. A. Blesa y B. Sánchez (Eds.), Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea, 2 ed. Red CYTED VIII-G/Editorial CIEMAT. Madrid, 2004, p. 57-59.
4. BARAKAT, M. A.; CHEN, Y. T. and HUANG, C. P. Removal of toxic cyanide and Cu(II) Ions from water by illuminated TiO₂ catalyst. En: *Appl. Catal. B: Environ.*, 2004, *53*, 13-20.
5. BRAVO, J.J., GIRALDO, S.A., CENTENO, A. y PÁEZ Mozo, E. Catalizadores para purificación de aguas industriales que contengan compuestos resistentes a la biodegradación. Centro de Investigaciones en Catálisis. Universidad Industrial de Santander, 2004. (Degradación por fotocátalisis)
6. J. Blanco. Aplicación de la energía solar ultravioleta al tratamiento de la contaminación por compuestos no biodegradables. Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas. Almería, Colectivo de Plataforma Solar, 2005.
7. WONYONG, Choi; A. Termin and MICHAEL, R. Hoffmann. The Role of Metal Ion Dopants in Quantum-Sized TiO₂: Correlation between Photoreactivity and

- Charge Carrier Recombination Dynamics. En: *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 13669-13679.
8. AN-WU, Xu; YUAN, Gao and HAN-QIN Liu. The Preparation, Characterization, and their Photocatalytic Activities of Rare-Earth-Doped TiO₂ Nanoparticles. En: *J. Catal.* **2002**, *207*, 151-157.
 9. C.-H. Liang, F.-B. Li; C.S. Liu, J.-L. The enhancement of adsorption and photocatalytic activity of rare earth ions doped TiO₂ for the degradation of Orange I. En: *Dyes Pigm.* **2008**, *76*, 477-484.
 10. JEAN-MARIE, Herrmann. Destrucción de contaminantes orgánicos por Fotocatálisis Heterogénea. En: *Tecnologías solares para la desinfección y descontaminación del agua. Solar Safe Water*, p.153-173.
 11. M. Anpo. Utilization of TiO₂ photocatalysts in green chemistry. En: *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72*, 1265-1270.
 12. ZHAOXIA, Ji; MARIAM, N. Ismail; DENNIS, M. Callahan Jr., JULIUSZ, Warzywoda and ALBERT, Sacco Jr. Transition metal ion substitution in titanosilicate ETS-10 for enhanced UV light photodegradation of methylene blue. En: *Top. Catal.* **2008**, *47*: 122-130.
 13. YANQIN, Wang; HUMIN, Cheng; LI, Zhang; YANZHONG, Hao; JIMING, Ma; BIN, Xu; WEIHUA, Li. The preparation, characterization, photoelectrochemical and photocatalytic properties of lanthanide metal-ion-doped TiO₂ nanoparticles. En: *J. Mol. Cat. A Chem.* **2000**, *151*, 205-216.
 14. HINDA, Lachheb; ERIC, Puzenat; AMMAR, Houas; MOHAMED, Ksibi; ELIMAME, Elaloui; CHANTAL, Guillard y JEAN-MARIE Herrmann. Photo Catalytic Degradation of Various Types of Dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl red, Congo Red, Methylene Blue) in Water by UV-irradiated Titania. En: *Appl. Catal. B.* **2002**, *39*, 75-90.
 15. QI, Xiao; ZHICHUN, Si; ZHIMING, Yu; GUANZHOU, Qiu. Sol-gel auto-combustion synthesis of samarium-doped TiO₂ nanoparticles and their

- photocatalytic activity under visible light irradiation En: *Mater. Sci. Eng., B*, **2007**, 137, 189–194.
16. K. M. Parida and NRUPARAJ, Sahu. Visible light induced photocatalytic activity of rare earth titania nanocomposites. En: *Chem. J. Mol. Catal. A: Chem.* **2008**, 287, 151–158.
 17. JINGJING, X., YANHUI, A., DEGANG, Fu; CHUNWEI, Yuan. Study on photocatalytic performance and degradation kinetics of X-3B with lanthanide-modified titanium dioxide under solar and UV illumination. En: *J. Hazard. Mater.* **2009**, 164, 762–768.
 18. ZEINHOM, M. EL-BAHYB; ADEL, A. Ismaila and REDA, M. Mohameda. Enhancement of titania by doping rare earth for photodegradation of organic dye (Direct Blue). En: *J. Hazard. Mater.* **2009**, 166, 138-143.
 19. R. Sáez Puche; C. Cáscales; P. Porcher y P. Maestro. Tierras raras: Materiales avanzados. En: *An. R. Soc. Esp. Quím. 2^{da} Época*, **2000**, Oct-Dic, 11-26.
 20. JIMÉNEZ, Molero y M. Consuelo. Catálisis. En: *Química física para ingenieros químicos*. 2006, p. 225-232.
 21. E. Droguett Sergio. El catalizador. En: *Elementos de catálisis heterogénea. Serie de química, Monografía No. 26, Santiago (Chile)*. 1983, p. 35-40.
 22. AGUILAR, Ríos G. Gabriel y SALMONES, Blásquez José. Catálisis heterogénea. En: *Fundamentos de catálisis. Primera Ed./Editorial Alfaomega. México*. 2003, p. 72-87.
 23. JIMÉNEZ, Molero y M. Consuelo. Cinética Química. En: *Química física para ingenieros químicos*. 2006, p. 154-157, 161-163.
 24. E. Droguett Sergio. Cinética de reacciones heterogéneas. En: *Elementos de catálisis heterogénea. Serie de química, Monografía No. 26, Santiago (Chile)*. 1983, p. 43-63.

25. R. Candal; J. Rodríguez y M. Blesa. Materiales para fotocatalisis y electrofotocatalisis, En: M. A. Blesa y B. Sánchez (Eds.), Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea, 2 ed. Red CYTED VIII-G/Editorial CIEMAT. Madrid. 2004, p. 79-101.
26. Y. H. Zhang and A. Reller. Nanocrystalline iron-doped mesoporous titania and its phase transition. En: *J. Mater.Chem.* 11, 2001, 2537.
27. LÓPEZ, Susana y RINCÓN, Marina. Formación de nanoláminas y nanofilamentos de Cu-TiO₂ a partir de nanoestructuras obtenidas por síntesis sol-gel en membranas AAO [en línea] http://www.iis.org/CDs2010/CD2010CSC/CIIT_2010/PapersPdf/NA785RW.pdf [citado en la fecha 10 de Febrero 2011].
28. JEAN-LOUIS Salager. Teorías relativas a la estabilidad de coloides lió fóbicos [En línea] <http://www.firp.ula.ve/archivos/cuadernos/S614A.pdf> [citado en la fecha 16 Febrero 2011].
29. DUNCAN, J. Shaw. Introducción a la química de superficies y coloides. Primera edición, Editorial Alhambra, S.A. 1970, p. 135-145.
30. N. Levine Ira. Sólidos y líquidos. En: FISCOQUÍMICA. 5 ed. Editorial McGraw-Hill. España. 2004, p. 1153-1155.
31. F. Albert Cotton and WILKINSON, Geoffrey. Química inorgánica avanzada. Ed. Limusa-Willey, S.A México. Cap 31, 1087-1096.
32. DOUGLAS A. Skoog. Principios de análisis instrumental. 5^{ta} Edición, McGraw- Hill/Interamericana de España, S.A. 2001, p. 359-361.
33. JAMES, E. Huheey. Química inorgánica. Principios de estructura y reactividad. Oxford university, press México, 4^{ta} Edición. 1997, p. 118-123.
34. M. Romero; J. Blanco; B. Sánchez; A. Vidal; S. Malato; A. I. Cardona; E. García. Solar photocatalytic degradation of water and air pollutants: challenges and perspectives. En: *Solar Energy*, **1999**, 66(2), 169-182.

35. NATALIA, Cousuelo; FERNANDO, S. Garcia Einschlag; R. J. Candal; MATIAS Jobbagy. Tungsten-Doped TiO₂ vs Pure TiO₂ Photocatalysts: Effects on Photobleaching Kinetics and Mechanism. En: *J. Phys. Chem. C.* **2008**, 112, 1094-1100.
36. CHANG, Raymond and COLLEGE Williams. Equilibrios ácido-base y equilibrios de solubilidad. En: Química general. 7^{ma} Edición. Ed. McGraw-Hill, México. 2002, p. 655-660.
37. AUGUGLIARO, V.; GARCIA, López E.; LODDO, V.; MARCI, G.; PALMISANO L.; BAIOCCHI, C.; BLANCO Prevot A.; MALATO, S.; PAZZI, M. Azo-dyes photocatalytic degradation in aqueous suspension of TiO₂ under solar irradiation. En: *Chemosp.* **2002**, 49, 1223-1230.
38. BROWN, G.T. and DARWENT, J.R. Methyl oranje as a probe for photooxidation reactions of colloidal TiO₂. En: *J. Phys. Chem.* **1984**, 88, 4955-4959.
39. YONG, Jiang; PING, Zhang; ZUWU, Liu; FU, Xu. Mater. The preparation of porous nano-TiO₂ with high activity and the discussion of the cooperation photocatalysis mechanism. En: *Chem. Phys.* **2006**, 99, 498-504.
40. NAKAMOTO Kazuo. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. 4^{ta} Edición, JHON ILEY&SONS, 1986, p. 72-82.
41. P. P. Lottici; Laboratory of photoinduced effects, vibrational and x-spectroscopies (Dipartimentodi fisica, università degli studi di Parma, Italia); Mineral Raman data-base.
42. The university of Arizona; Departament of Geosciences mineral and crystallography. RRUFF Project data base: an integrated database of Raman Spectra, X-ray difracction and chemistry data for mineral. <http://rruffinfo/>.
43. DENNIS, Cullity Bernard. Elements of X-ray Difraccion. Editorial Addison-Wesley. 1956, p. 514.

44. W. E. Vargas and G. A. Niklasson. Applicability conditions of the Kubelka-Munk theory. En: *Appl. Opt.* **1997**, 36, 5580-5586.
45. A.V. Vorontsov; A.A. Altyinnikov; E.N. Savinov and E.N. Kurkin. Correlation of TiO₂ photocatalytic activity and diffuse reflectance spectra. En: *J. Photochem. Photobiol., A.* **2001**, 144, 193–196.
46. J. A. Pedraza-Avella; R. López; F. Martínez-Ortega; E.A. Páez-Mozo; R. Gómez. Effect of chromium doping on visible light absorption of nanosized titania Sol-Gel. En: *J. Nano Res.* **2009**, 5, 95-104.
47. A. Ibrahim and S. K. J. Al-Ani, Czech. Models of optical absorption in amorphous semiconductors at the absorption edge. En: *J. Phys.*, **1994**, 44, 785-797.
48. K. Madhusudan Reddy; Sunkara, V. Manorama; A. Ramachandra Reddy. Bandgap studies on anatase titanium dioxide nanoparticles. En: *Mater. Chem. Phys.* **2002**, 78, 239–245.
49. AGUILAR, Ríos G. Gabriel y SALMONES, Blásquez José. Catálisis heterogénea. En: *Fundamentos de catálisis*. Primera Ed./Editorial Alfaomega. México. 2003, p. 46-60.
50. BRANUER, S.; EMMET, P.H. and TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. En: *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60, 309-319.
51. BARRET, E.P.; JOYNER, L.G. and HALENDA, P.P. The determination of pore volumen and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. En: *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73(1), 373-380.
52. JCPDS Card No. 21-1272, TiO₂ Anatase.
53. JCPDS Card No. 15-0875, TiO₂ Brookite.
54. JCPDS Card No. 21-1276, TiO₂ Rutile.
55. YUHONG, Zhang; HUAXING, Zhang; YONGXI, Xu and YANGANG, Wang. Significant effect of lanthanide doping on the texture and properties of

- nanocrystalline mesoporous TiO₂. En: *J. Solid State Chem.* **2004**, 177, 3490-3498.
56. THUY-DUONG, Nguyen-Phan; MYOUNG, Bock Song; EUI, Jung Kim and EUN Woo Shin. The role of rare earth metals in lanthanide-incorporated titania. En: *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, 119, 290-298.
57. M. Uzunova-Bujnova; R. Todorovska; D. Dimitrov and D. Todorovsky. Lanthanide-doped titanium dioxide layers as photocatalysts. En: *App. Surf. Sci.* **2008**, 254, 7296-7302.
58. V. M. Orera; R. I. Marino and F. Peña. $\text{Ce}^{3+} \leftrightarrow \text{Ce}^{4+}$ conversion in ceria-doped zirconia single crystals induced by oxido-reduction treatments. En: *Solid State Ionics.* **1994**, 72 (2), 224-231.
59. SAI, Wei Lam; KEN Chiang; TUTI M.; ROSE, Amal and GARY, K. Electrophoresis- A new approach for the determination of organic matters adsorption on irradiated TiO₂. En: *J. Photochem. Photobiol., A.* **2007**, 187, 127-132.
60. SONG, Mianxin; BIAN, Liang; ZHOU, Tian Liang and ZHAO, Xiaoyong. Surface ζ potential and photocatalytic activity of rare earths doped TiO₂. En: *J. Rare Earths.* **2008**, 26, 693-699.
61. JUN, Lin and JIMMY, C. Yu. An investigation on photocatalytic activities of mixed TiO₂-rare earth oxides for the oxidation of acetone in air. En: *J. Photochem. Photobiol., A.* **1998**, 116, 63-67.
62. Jean-Marie Herrmann. Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions. En: *Appl. Catal. B: Environ.* **2010**, 99 461–468.
63. M. Styliadi; D. I. Kondarides and X. E. Verykios. Photocatalytic degradation of Remazol Red F3B using ZnO catalyst. En: *Appl. Catal. B: Environ.* **2003**, 40, 271-286.

64. M. S. Dieckmann and K. A. Gray. A Comparison of the Degradation of 4-Nitrophenol via Direct and Sensitized Photocatalysis in TiO₂ Slurries. En: *Water Res.* **1996**, 30, 1169-1183.
65. STEPHANIE J. Rigby; ALA H. R. Al-Obaidi; SOO-KEUN Lee; DANIEL Mc Stay and PETER K. J. Robertson. The application of Raman and anti-Stokes Raman Spectroscopy for in situ monitoring of structural changes in laser irradiated titanium dioxide materials. En: *Appl. Surf. Sci.* **2006**, 252, 7948-7952.
66. G. A. Tompsett; G. A. Bowmaker; R. P. Cooney; J. B. Motson; K. A. Rodgers and J. M. Seakins. The Raman spectrum of brookite, TiO₂ (Pbca, Z = 8). En: *J. Raman Spectroscopy.* **1995**, 26, 57-62.
67. Y. Djaoved; R. Bruning; D. Bersani; P. D. Lottici and S. Badilesev. Sol-gel nanocrystalline brookite-rich titania films. En: *Mater. Lett.* **2004**, 58, 2618-2622.

ANEXOS

ANEXO 1

SÍNTESIS DEL TiO₂ SOL-GEL DOPADO AL 0,1 Y 0,3% EN PESO CON La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd

1. OBJETIVO

Sintetizar nuevos materiales de TiO₂ dopados con lantánidos (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd) al 0.1% y 0.3% en peso, por el método Sol-Gel.

2. MATERIALES Y EQUIPOS

- Balanza analítica de 6 cifras
- Vidrio de reloj
- Espátula de punta fina
- Frasco lavador
- Soporte Universal
- Pinzas y termómetro
- Pera
- Pipetas aforadas de 1, 2, 5, y 10 ml
- Balón de 3 bocas
- Embudo de decantación
- Refrigerante de espiral
- Manta de calentamiento
- Mufla
- Rotavapor

3. REACTIVOS

- Butóxido de Titanio, (CH₃CH₂CH₂CH₂O)₄Ti (Aldrich, 97% pureza)
- Agua destilada
- Butanol, CH₃CH₂CH₂CH₂OH
- Hidróxido de Amonio, NH₄OH
- Nitrato de Samário hexahidratado, Sm (NO₃)₃*6H₂O
- Nitrato de Europio hexahidratado, Eu (NO₃)₃*6H₂O
- Nitrato de Gadolinio hexahidratado, Gd (NO₃)₃*6H₂O
- Nitrato de Lantano hexahidratado, La (NO₃)₃*6H₂O
- Nitrato de Praseodimio hexahidratado, Pr (NO₃)₃*6H₂O

- Nitrato de Cerio hexahidratado, Ce (NO₃)₄*6H₂O
- Nitrato de Neodimio hexahidratado, Nd (NO₃)₃*6H₂O

4. PROCEDIMIENTO

4.1. Preparación de TiO₂.

La síntesis del TiO₂ se realizó por el método Sol-Gel, usando n-butóxido de titanio como el precursor. Una mezcla de butanol-agua se agitó y se mantuvo en reflujo a 70°C. El n-butóxido de titanio se añadió gota a gota durante 3 horas a esta solución hasta que se formó un gel, luego NH₄OH se añadió a la mezcla hasta alcanzar un pH de 7. Esta mezcla se agitó con reflujo a 70°C durante 24 h. Después de este tiempo, el gel se secó en un rotavapor a 70°C al vacío. Posteriormente, el polvo se secó en un horno a 120°C durante 12 h. Las muestras se calcina a 500°C durante 4 horas a una velocidad de calentamiento de 2°C/min.

4.1.2. Preparación del TiO₂-Ln

La síntesis se realizó por el método sol-gel en medio ácido de las sales solubles en agua producida por la hidrólisis de Ti(n-butox)₄ que se adicionaron estequiométricamente para obtener materiales dopados al 0.1 y 0.3% en peso. Se introdujo en un balón de 3 bocas una mezcla de NH₄OH, el n-butóxido de titanio se añadió gota a gota durante 3 horas a esta solución hasta que se formó un gel, luego NH₄OH se añadió a la mezcla hasta alcanzar un pH de 7. Esta mezcla se agitó con reflujo a 70°C durante 24 h. Después de este tiempo, el gel se secó en un rotavapor a 70°C al vacío. Posteriormente, el polvo se secó en un horno a 120°C durante 12h y

finalmente las muestras se calcinaron a 500°C durante 4 horas con una velocidad de calentamiento de 2°C/min.



Figura. Montaje de reacción para la síntesis de TiO₂-Ln

La figura muestra el montaje usado para la síntesis de los materiales de titanio dopados con lantánidos por el método Sol-Gel. Todos los materiales de TiO₂-Ln (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd. Dopados al 0.1 y 0.3% en peso) fueron preparados en México por el Dr. Gilberto Torres Torres y el Dr. Julio Andrés Pedraza Avella.

REFERENCIAS

1. D. de la Cruz, G. Torres, M.M. Segovia, R. Gómez, J.A. Moreno, XX Simposio Iberoamericano de Catálisis, Gramado (Brasil), 2006.
2. D. de la Cruz, J. C. Arevalo, G. Torres, R. G. Bautista Margulis, C. Ornelas, A. Aguilar-Elguézabal. Catal. Today 2011,166, 152-158

ANEXO 2

DETERMINACIÓN DE LAS CURVAS DE POTENCIAL ZETA (ζ) EN FUNCIÓN DEL pH PARA LAS MUESTRAS DE $\text{TiO}_2\text{-Ln}$

1. OBJETIVO

Determinar las curvas de potencial zeta en función del pH de cada una de las muestras de $\text{TiO}_2\text{-Ln}$, esto con el fin de conocer una aproximación a la carga superficial de los fotocatalizadores.

2. MATERIALES Y EQUIPOS

- Balones aforados clase A de 500, 250, 100, 50 y 25 ml
- Balanza analítica de 6 cifras
- Vidrio de reloj
- Espátula de punta fina
- Frasco lavador
- Pera
- Pipetas aforadas de 1, 2, 5, y 10 ml
- Micropipetas de 100-1000 μL
- Titulador Metrohm, con electrodo de vidrio (751 GPD Titrino)
- Baño de Ultrasonido, BRANSON 1510
- Zetameter System 3.0.

3. REACTIVOS

- Muestras de $\text{TiO}_2\text{-Ln}$ 0.1 y 0.3% en peso con Ln = La, Ce, Sm, Nd, Eu, Pr, Gd.
- Acido clorhídrico fumante, HCl (Merck, 37%)
- Agua destilada
- Lentejas de hidróxido de sodio, NaOH (Carlo Erba, 98%)

4. PROCEDIMIENTO

4.1 Preparación de reactivos

4.1.1 Dispersión patrón de $\text{TiO}_2\text{-Ln}$.

Pesar en un vidrio de reloj 10 mg de una muestra y aforarlas en un balón de 1 L. Después de aforar se sonifica la dispersión durante 30 minutos. Usar este mismo procedimiento para preparar el patrón de cada una de las

muestras de $\text{TiO}_2\text{-Ln}$ solo en el momento que se va a usar.

4.1.2 Solución patrón de HCl [0,01M].

Tomar un volumen de 0.42 ml de HCl concentrado con una micropipeta y pasar a un balón aforado de 500 ml, aforar con agua destilada.

4.1.3 Solución patrón de NaOH [0,01M].

Pesar una cantidad aproximada de 0.2 gramos de NaOH en un vidrio reloj y pasar rápidamente a un balón aforado de 500 ml, aforar con agua destilada.

4.2 DETERMINACIÓN DE LAS CURVAS DE POTENCIAL ZETA EN FUNCIÓN DEL pH PARA CADA UNA DE LAS MUESTRAS DE $\text{TiO}_2\text{-Ln}$

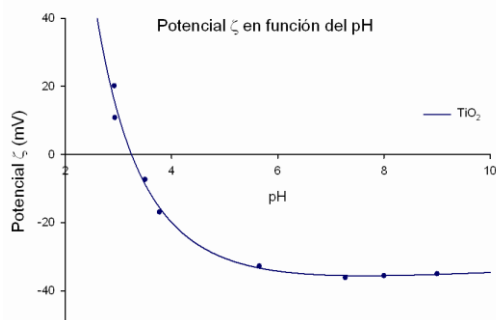
4.2.1 Dispersiones de las muestras de $\text{TiO}_2\text{-Ln}$ con concentración de 5 ppm a diferentes pH.

Tomar volúmenes de 50 ml de la dispersión patrón de $\text{TiO}_2\text{-Ln}$ y transvasar a balones aforados de 100 ml, adicionar HCl o NaOH para obtener dispersiones con pHs aproximados de: 2.5, 3, 3.5, 4, 4.5, 5, pH natural (aforar con agua destilada), 7, 7.5, 8, 9 y 10. Sonificar cada una de durante 15 minutos, medir el potencial zeta de las muestras en el Zetameter System 3.0 registrar el valor de la conductancia específica como un valor de control para las dispersiones. Registrar 50 datos del potencial zeta por cada una de las dispersiones de la muestra preparada a los anteriores pH. Repetir este procedimiento en todas las muestras.

pH	Promedio PZ (mV)	Conductancia Esp.(C.E, μ S)
2.92	20.21	507.0
2.93	10.87	482.0
3.50	-7.31	130.7
3.77	-16.87	71.1
5.65	-32.71	3.9
7.27	-36.15	11.0
8.0	-35.56	13.2
9.0	-35.0	10.6

Tabla: Valores de Potencial ζ (PZ) en función del pH para el TiO₂ sin dopar

Los valores a graficar para cada muestra corresponden a los puntos en coordenadas cartesianas (pH, Promedio del PZ a cada pH) y el bosquejo de la curva que mejor representa los datos obtenidos se realiza por el software Sigma Plot 8.0.



Gráfica: Potencial ζ Vs pH del TiO₂ sin dopar

4.3 APROXIMACIÓN DEL PUNTO DE CARGA CERO DE CADA UNA DE LAS MUESTRAS DE TiO₂-Ln

La aproximación del punto de carga cero se hace usando el modelo matemático que representa la función que mejor se ajusta a los datos obtenidos para cada muestra. Esta función está dada por el programa Sigma Plot, y el punto de carga cero corresponde al valor de la función donde el potencial zeta se hace cero. En otras palabras el punto de corte con la abscisa de cada una de las curvas corresponde a la aproximación de los puntos de carga cero de las muestras (PZC, pH).

Para el caso del TiO₂ al pH 3.3 se encuentra el punto de carga cero (PZC) correspondiente a la coordenada (0, 3.3) en el gráfico.

REFERENCIAS

1. DUNCAN J. SHAW. Introducción a la química de superficies y coloides. Primera edición, Editorial Alhambra, S.A; (1970) 141-150.
2. SAI WEI LAM, KEN CHIANG, TUTI M., ROSE AMAL, GARY K. J. Photochem. Photobiol. A Chem. 187 (2007) 127-132.
3. SONG MIANXIN, BIAN LIANG, ZHOU TIANLIANG, ZHAO XIAOYONG. J. Rare Earths 26 (2008) 693-699.
4. ROBERT J. HUNTER. Zeta Potencial in Colloid Science "Principles and Applications". Academia Press, (1981) 59-121.

ANEXO 3

CURVAS DE CALIBRACIÓN Y DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE CRISTAL VIOLETA (CV) A pH NATURAL Y pH ACIDO EN SOLUCIONES ACUOSAS

1. OBJETIVO

Determinar unas curvas de calibración a los pH de trabajo, que me permita conocer la concentración del cristal violeta después de someterse a reacciones fotocatalíticas usando la ley de Lambert-Beer.

2. MATERIALES Y EQUIPOS

- Espectrofotómetro UV-VIS (Hewlett Packard 8453)
- Balones aforados clase A de 500, 250, 100, 50 y 25 ml
- Balanza analítica de 6 cifras
- Vidrio de reloj
- Espátula de punta fina
- Frasco lavador
- Pera
- Pipetas aforadas de 1, 2, 5, y 10 ml
- Micropipetas de 100-1000 μL
- Titulador Metrohm, con electrodo de vidrio (751 GPD Titrino)

3. REACTIVOS

- Cristal Violeta anhidro, $\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{Cl}$ (Sigma-Aldrich, $\geq 90\%$)
- Acido clorhídrico fumante, HCl (Merck, 37%)
- Agua destilada
- Muestras de TiO_2 -Ln 0.1 y 0.3% en peso

4. PROCEDIMIENTO

4.1 Preparación de reactivos

4.1.1 Solución patrón de cristal violeta 350 mg/L a pH natural. Pesar 175 mg de cristal violeta en un vidrio de reloj. Transvasar a un balón de 500 ml y aforar con agua destilada.

4.1.2 Solución patrón de HCl de concentración [0.01M]. Tomar un volumen de 0.42 ml de HCl concentrado con una micropipeta y

pasar a un balón aforado de 500 ml, aforar con agua destilada.

4.2 Determinación de la longitud de onda de máxima absorción

4.2.1 Muestra a pH natural. Pasar una muestra diluida en agua destilada (3.5 ppm) de la solución patrón del cristal violeta por el espectrofotómetro UV-VIS en todo el rango de frecuencias con el fin de determinar la longitud de onda de máxima absorción del cristal violeta a pH natural. El espectrofotómetro UV-VIS (Hewlett Packard 8453) dentro de sus funciones permite interpolar fácilmente el valor de la longitud de onda máxima.

$$\begin{aligned}\text{pH}_{(\text{Natural})} &= 5.60 \\ \lambda_{\text{máx}} &= 589 \text{ nm}\end{aligned}$$

4.2.1 Patrón a pH ácido. Preparar una solución de 3.5 ppm de la solución patrón de cristal violeta en un balón aforado de 50 ml, adicionar 5 ml de la solución patrón de HCl y aforar con agua destilada. Pasar la solución por el espectrofotómetro UV-VIS para determinar el máximo de absorción a este pH.

$$\begin{aligned}\text{pH}_{(\text{Natural})} &= 3.10 \\ \lambda_{\text{máx}} &= 591 \text{ nm}\end{aligned}$$

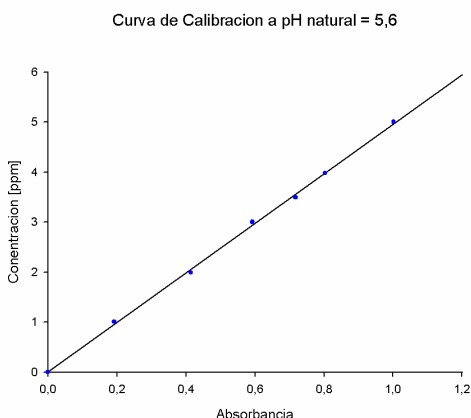
4.3 Curvas de calibración.

4.3.1 Curva a pH natural. Preparar diluciones de la solución patrón de cristal violeta de 1, 2, 3, 3.5, 4, 5 ppm en agua destilada, usando como blanco únicamente agua destilada. Ajustar la longitud de onda del espectrofotómetro UV-VIS a 589 nm y registrar el valor de las absorbancias de cada una de las soluciones en la opción curva de calibración que posee el equipo.

Construir la curva de calibración Concentración vs Absorbancia, verificando el cumplimiento de la ley de Lambert-Beer.

Concentración de Diluciones	Absorbancia
0	0
1.01	0.193
1.99	0.415
3.00	0.592
3.49	0.718
3.98	0.802
5.00	1.001

Tabla: Concentración CV vs Absorbancia



Gráfica: Concentración de CV como función de la Absorbancia

$\text{pH}_{(\text{Natural})} = 5.60$
 $\lambda_{\text{máx}} = 589 \text{ nm}$

$$[\text{Conc}] = (4.954 \cdot \text{Abs}) + 4.903^{-3}$$

$$R^2 = 0.9990$$

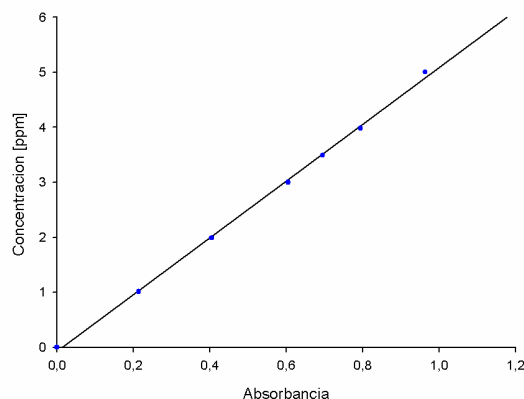
4.3.2 Curva a pH ácido. Preparar diluciones de la solución patrón de cristal violeta de 1, 2, 3, 3.5, 4, 5 ppm en balones aforados de 50 ml, adicionar 5 ml de la solución patrón de ácido HCl y aforar con agua destilada cada una de las soluciones; el blanco será una solución de 5 ml de la solución patrón de HCl aforados a 50 ml con agua destilada. Ajustar la longitud de onda del espectrofotómetro UV-VIS a 591 nm y registrar el valor de

las absorbancias de cada una de las soluciones en la opción curva de calibración que posee el equipo.

Concentración de Diluciones	Absorbancia
0	0
1.01	0.213
1.99	0.405
3.00	0.605
3.49	0.695
3.98	0.794
5.00	0.963

Tabla: Concentración CV en función de la Absorbancia

Curva de calibración a pH = 3,1



Gráfica: Concentración CV en función Absorbancia

$\text{pH}_{(\text{Natural})} = 3.10$
 $\lambda_{\text{máx}} = 591 \text{ nm}$

$$[\text{Conc}] = (5.1537 \cdot \text{Abs}) - 6.718^{-2}$$

$$R^2 = 0.9988$$

4.4 Determinación de la concentración cristal violeta a los dos pH de reacción. La concentración se determina interpolando el valor de la absorbancia de una muestra desconocida en la curva de calibración al pH correspondiente.

REFERENCIAS

1. SKOOG, D. A; HOLLER, F. J; NIEMAN, T. A. Principios de análisis instrumental. 5 ed. McGraw-Hill, Madrid, 2001. P. 146-149, 322-329.

ANEXO 4

CURVAS DE CALIBRACIÓN Y DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE NARANJADO DE METILO (MN) A pH NATURAL Y pH ÁCIDO EN SOLUCIONES ACUOSAS

1. OBJETIVO

Determinar unas curvas de calibración a los pH de trabajo, que me permita conocer la concentración del naranja metilo después de someterse a las reacciones fotocatalíticas usando la ley de Lambert-Beer.

2. MATERIALES Y EQUIPOS

- Espectrofotómetro UV-VIS (Hewlett Packard 8453)
- Balones aforados clase A de 500, 250, 100, 50 y 25 ml
- Balanza analítica de 6 cifras
- Vidrio de reloj
- Espátula de punta fina
- Frasco lavador
- Pera
- Pipetas aforadas de 1, 2, 5, y 10 ml
- Micropipetas de 100-1000 μ L
- Titulador Metrohm, con electrodo de vidrio (751 GPD Titrino)

3. REACTIVOS

- Naranja Metilo, $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$ (Merck, 100 %)
- Acido clorhídrico fumante, HCl (Merck, 37%)
- Agua destilada
- Muestras de TiO_2 -Ln 0.1 y 0.3% en peso

4. PROCEDIMIENTO

4.1 Preparación de reactivos

4.1.1 Solución patrón de naranja metilo 350 mg/L a pH natural. Pesar 175 mg de naranja de metilo en un vidrio de reloj. Transvasar a un balón de 500 ml y aforar con agua destilada.

4.1.2 Solución patrón de HCl de concentración [0.01M]. Tomar un

volumen de 0.42 ml de HCl concentrado con una micropipeta y pasar a un balón aforado de 500 ml, aforar con agua destilada.

4.2 Determinación de la longitud de onda de máxima absorción

4.2.1 Muestra a pH natural. Pasar una muestra diluida en agua destilada (3.5 ppm) de la solución patrón de naranja de metilo por el espectrofotómetro UV-VIS en todo el rango de frecuencias con el fin de determinar la longitud de onda de máxima absorción del cristal violeta a pH natural. El espectrofotómetro UV-VIS (Hewlett Packard 8453) dentro de sus funciones permite interpolar fácilmente el valor de la longitud de onda máxima.

$$\begin{aligned} \text{pH}_{(\text{Natural})} &= 5.60 \\ \lambda_{\text{máx}} &= 463 \text{ nm} \end{aligned}$$

4.2.1 Patrón a pH ácido. Preparar una solución de 3.5 ppm de la solución patrón de naranja de metilo en un balón aforado de 50 ml, adicionar 5 ml de la solución patrón de HCl y aforar con agua destilada. Pasar la solución por el espectrofotómetro UV-VIS para determinar el máximo de absorción a este pH.

$$\begin{aligned} \text{pH}_{(\text{Natural})} &= 3.10 \\ \lambda_{\text{máx}} &= 504 \text{ nm} \end{aligned}$$

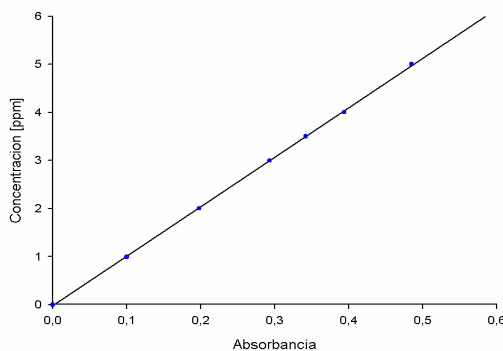
4.3.1 Curva a pH natural. Preparar diluciones de la solución patrón de naranja de metilo de 1, 2, 3, 3.5, 4, 5 ppm en agua destilada, usando como blanco únicamente agua destilada. Ajustar la longitud de onda del espectrofotómetro UV-VIS a 463 nm y registrar el valor de las absorbancias

de cada una de las soluciones en la opción curva de calibración que posee el equipo.

Construir la curva de calibración Concentración vs Absorbancia, verificando el cumplimiento de la ley de Lambert-Beer.

Concentración de Diluciones	Absorbancia
0.00	0
0.99	0.100
2.00	0.198
3.00	0.293
3.50	0.342
4.00	0.394
5.00	0.485

Tabla: Concentración MN Vs Absorbancia



Gráfica: Concentración MN Vs Absorbancia

$\text{pH}_{(\text{Natural})} = 5.60$
 $\lambda_{\text{máx}} = 463 \text{ nm}$

$$[\text{Conc}] = (10.29 \cdot \text{Abs}) - 0.02241$$

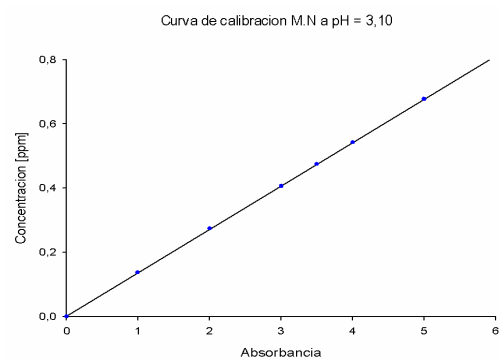
$$R^2 = 0.9998$$

4.3.2 Curva a pH ácido. Preparar diluciones de la solución patrón de naranja de metilo de 1, 2, 3, 3.5, 4, 5 ppm en balones aforados de 50 ml, adicionar 5 ml de la solución patrón de ácido HCl y aforar con agua destilada cada una de las soluciones; el blanco será una solución de 5 ml de la solución patrón de HCl aforados a 50 ml con agua destilada. Ajustar la longitud de onda del espectrofotómetro UV-VIS a 591 nm y registrar el valor de

las absorbancias de cada una de las soluciones en la opción curva de calibración que posee el equipo.

Concentración de Diluciones	Absorbancia
0	0
0.99	0.137
2.00	0.274
3.00	0.406
3.50	0.475
4.00	0.542
5.00	0.677

Tabla: Concentración MN Vs Absorbancia



Gráfica: Concentración MN Vs Absorbancia
 $\text{pH}_{(\text{Natural})} = 3.10$
 $\lambda_{\text{máx}} = 504 \text{ nm}$

$$[\text{Conc}] = (7.399 \cdot \text{Abs}) - 0.01214$$

$$R^2 = 0.9998$$

4.4 Determinación de la concentración de naranja de metilo a los dos pH.

La concentración se determina extrapolando el valor de la absorbancia de una muestra desconocida en la curva de calibración al pH correspondiente.

REFERENCIAS

1. SKOOG, D. A; HOLLER, F. J; NIEMAN, T. A. Principios de análisis instrumental. 5 ed. McGraw-Hill, Madrid, 2001. P. 146-149, 322-329.

ANEXO 5
JCPDS CARD No 21-1272, OXIDO DE TITANIO
ANATASA

21-1272		Wavelength= 1.54056 *											
TiO ₂		2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l		
Titanium Oxide		25.281	100	1	0	1	118.434	4	2	1	9		
		36.946	10	1	0	3	120.099	2	2	2	8		
		37.80	20	0	0	4	121.720	<2	4	1	3		
Anatase, syn		38.575	10	1	1	2	122.331	2	4	0	4		
Rad:	λ:	Filter:	d-sp:										
				48.049	35	2	0	0	131.029	2	1	2	0
Cut off:	Int.:		I/I _{cor} : 3.3	53.890	20	1	0	5	135.991	<2	3	2	7
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25. 7. 82 (1969)		55.060	20	2	1	1	137.384	4	4	1	5		
		62.119	4	2	1	3	143.879	2	3	0	9		
		62.688	14	2	0	4	150.028	4	4	2	4		
		68.760	6	1	1	6	152.622	2	0	0	12		
		70.309	6	2	2	0							
Sys.: Tetragonal		S.G.: I ₄ /amd (141)	74.029	<2	1	0	7						
a: 3.7852	b:	c: 9.5139	A:	C: 2.5134	75.029	10	2	1	5				
α:	β:	γ:	Z: 4	mp:	76.017	4	3	0	1				
Ref: Ibid.		80.725	<2	0	0	8							
		82.136	2	3	0	3							
		82.659	6	2	2	4							
		83.147	4	3	1	2							
Dx: 3.893		Dm:	SS/FOM: F ₃₀ = 74(.0116 . 35)	93.217	2	2	1	7					
		94.178	4	3	0	5							
Color: Colorless		95.139	4	3	2	1							
Pattern taken at 25 C. Sample obtained from National Lead Co., South Amboy, NJ, USA. Anatase and another polymorph, brookite (orthorhombic), are converted to rutile (tetragonal) by heating above 700 C. Pattern reviewed by Holzer, J., McCarthy, G., North Dakota State Univ, Fargo, ND, USA, ICDD Grant-in-Aid (1990). Agrees well with experimental and calculated patterns. 02 Ti type, PSC: t112. Validated by calculated pattern. Mwt: 79.90. Volume[CD]: 136.31.		98.315	2	1	0	9							
		99.801	2	2	0	8							
		101.218	2	3	2	3							
		107.444	4	3	1	6							
		108.959	4	4	0	0							
		112.836	<2	3	0	7							
		113.857	2	3	2	5							
		114.904	2	4	1	1							

ANEXO 6
JCPDS CARD No 15-0875, ÓXIDO DE TITANIO
BROOKITA

15-0875		Wavelength= 1.5405 *									
TiO2		2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l
Titanium Oxide		25.338	100	1	2	0	63.411	10	3	1	2
		25.688	80	1	1	1	63.639	12	2	5	1
		30.806	90	1	2	1	64.100	12	2	0	3
Brookite		32.789	4	2	0	0	64.598	6	1	5	2
Rad.: CuK α 1	λ : 1.5405	Filter: Ni	Beta	d-sp: Diff.			64.998	10	2	1	3
Cut off:	Int.: Diffract.	I/lor:					65.871	10	1	6	1
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, (1964)							68.763	6	4	0	0
		36.249	25	0	1	2	70.426	8	3	3	2
		37.294	18	2	0	1	71.485	4	4	0	1
		37.931	6	1	3	1	71.926	2	2	3	3
		38.368	4	2	2	0	73.643	2	0	0	4
		38.573	4	2	1	1	76.943	10	0	2	4
		39.203	6	0	4	0	79.018	2	4	3	1
		39.964	8	1	1	2	79.277	2	1	2	4
Sys.: Orthorhombic	S.G.: Pcab (61)	40.150	18	0	2	2					
a: 5.4558	b: 9.1819	c: 5.1429	A: 0.5942	C: 0.5601							
α :	β :	γ :	Z: 8	mp:							
Ref: Ibid		46.069	16	0	3	2					
		48.009	30	2	3	1					
		49.169	18	1	3	2					
		49.690	4	2	1	2					
		52.009	4	2	4	0					
		54.201	20	3	2	0					
Dx: 4.120	Dm:	55.230	30	2	4	1					
	SS/FOM: F ₃₀ = 65(.0103, 45)	55.707	6	1	5	1					
Color: Black		57.172	14	1	1	3					
Pattern was taken at 25 C. Sample from Magnet Cove, AR, USA.		57.681	2	2	3	2					
Spec. anal.: 0.1 to 1.0% Si; 0.01 to 0.1% each of Al, Fe and V;		59.987	8	1	2	3					
and 0.001 to 0.01% Mg. PSC: oP24. Deleted by Berry Parcel of		62.061	10	0	5	2					
February 25, 1964 for 16-617. Plus 9 additional reflections to		63.060	4	1	6	0					
98. Mwt. 79.90. Volume[CD]: 257.63.											

© 1997 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 1.30

ANEXO 7
JCPDS CARD No 21-1276, ÓXIDO DE TITANIO
RUTILO

21-1276		Wavelength= 1.54056			
TiO ₂	2 θ	Int	h	k	l
Titanium Oxide	27.446	100	1	1	0
	36.085	50	1	0	1
	39.187	8	2	0	0
Rutile, syn	41.225	25	1	1	1
Red.: CuK α λ : 1.54056 Filter: Mono d-sp	44.050	10	2	1	0
Cut off: Int.: Diffract. 1/ICor: 3.40	54.322	60	2	1	1
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 7, 83 (1969)	56.640	20	2	2	0
	62.740	10	0	0	2
	64.038	10	3	1	0
	65.478	2	2	2	1
	69.008	20	3	0	1
Sys: Tetragonal S.G: P4 ₂ /mnm (136)	69.788	12	1	1	2
a: 4.5933 b: c: 2.9592 A: C: 0.6442	72.408	2	3	1	1
α : β : γ : Z: 2 mp.	74.409	1	[3	2	0]
Ref: Ibid.	76.508	4	2	0	2
	79.819	2	2	1	2
	82.333	6	3	2	1
	84.258	4	4	0	0
Dx: 4.250 Dm: 4.230 SS/FOM: F ₃₀ = 107(.0088 , 32)	87.461	2	4	1	0
	89.555	8	2	2	2
ω : 2.9467 $\eta\omega\beta$: 2.6505 $\epsilon\gamma$: Sign: + 2V:	90.705	4	3	3	0
Ref: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., I, 575	95.272	6	4	1	1
	96.014	6	3	1	2
	97.173	4	4	2	0
	98.511	<1	[3	3	1]
Color: White	105.095	2	4	2	1
Pattern taken at 25 C. Sample obtained from National Lead Co., South Amboy, NJ, USA. No impurity over 0.001%. Two other polymorphs, anatase (tetragonal) and brookite (orthorhombic), converted to rutile on heating above 700 C. Optical data on specimen from Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., I 555.	106.015	2	1	0	3
Opaque mineral optical data on specimen from Sweden:	109.402	2	1	1	3
R _{3R} =20.3, Disp. Std., VHN100=1132-1187, Ref.: IMA Commission on Ore Microscopy QDF. Pattern reviewed by Syvinski, W., McCarthy, G., North Dakota State Univ, Fargo, ND, USA, ICDD Grant-in-Aid (1990). Agrees well with experimental and calculated patterns. Additional weak reflections [indicated by brackets] were observed. Naturally occurring material may be reddish brown. Q2 Ti type. Rutile group, rutile subgroup.	116.222	4	4	0	2
Also called: titania Tungsten used as an internal stand.	117.522	4	5	1	0
PSC: IP6. Validated by calculated pattern. Mwt: 79.90.	120.054	8	2	1	3
Volume[CD] 62.43.	122.783	8	4	3	1
	123.655	8	3	3	2
	131.841	6	4	2	2
	136.542	8	3	0	3
	140.044	12	5	2	1
	143.107	2	4	4	0
	155.856	2	5	3	0

