

Análisis del Efecto del Porcentaje de Dopaje de Neodimio y Praseodimio (Nd, Pr) en Nanomateriales de Dióxido de Titanio (TiO<sub>2</sub>) sobre su Actividad Fotocatalítica para la Degradación de Colorantes Orgánicos en Solución Acuosa

Julian Ricardo González Jerez, María Alejandra Ramírez Ordoñez

Trabajo de Grado para Optar el título de Ingeniero Químico

Directora

Luz Marina Ballesteros Rueda

Doctora en Electroquímica, Ciencia y Tecnología

Codirector

Donaldo Fabio Mercado Castro

Doctor en Ciencias Químicas

Universidad Industrial de Santander  
Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas  
Escuela de Ingeniería Química  
Bucaramanga

2020

### **Dedicatoria**

Esta tesis está dedicada a mi familia, y primordialmente a mi madre Ana Ofelia Gonzalez Jerez quien siempre inculcó en mi un ejemplo de perseverancia, fortaleza, paciencia y esfuerzo, quien me educó y encaminó siempre al saber y quien con mucho sacrificio logro sacarme exitosamente adelante ; a mis hermanos Fabian Andrés, Erica, Heidy Gissela, Jenny Alexandra, Juliana María y Laura Geraldine, por el apoyo incondicional que siempre recibí de parte de ellos, por el conocimiento que siempre me transmitieron y por la fuerza para continuar en este proceso de obtener uno de los  
anhelos más deseados.

A mi novia, a mis amigos y compañeros que fui conociendo a través de esta etapa universitaria y  
la hicieron más amena e inolvidable.

A las personas que me han apoyado de una u otra manera en este arduo trabajo, que me motivaron a jamás rendirme y han hecho que se realice con éxito y a tiempo y en especial a aquellos que me dieron esta oportunidad y abrieron las puertas e igual manera compartieron sus conocimientos  
conmigo.

Y en memoria de las personas que iniciaron conmigo este recorrido, me dieron su apoyo y que  
tristemente hoy ya no están.

Gracias a todos.

**Julian Ricardo Gonzalez Jerez.**

A Dios por regalarme la fortaleza y sabiduría para culminar de la mejor manera esta etapa de mi vida.

A mis padres Luis Enrique Ramírez Archila y Mónica Listbell Ordoñez Ardila por su incondicional amor y apoyo, por sus palabras de aliento, su gran esfuerzo y sacrificio. Con esto me enseñaron lo que significa luchar por los sueños hasta que sean realidad.

A mi hermana Karen Daniela Ramírez Ordoñez por ser mi compañera de vida, por alegrar mis días, incluso en los momentos que más lo necesite.

A mi familia, tíos, tías, primos, primas, abuelas y abuelos, en especial a mi abuela María Lucila por su amor infinito brindando durante esta etapa y toda mi vida hasta el día de hoy.

A mis tías Carmen Ramírez y Rosa Ramírez por su cariño, motivación y apoyo en este arduo caminar que fueron de gran importancia para alcanzar hoy esta maravillosa meta.

A Luis Fabian Monroy Pedraza por su compañía, apoyo y amor brindado en los buenos y malos momentos durante este proceso, por sus enseñanzas y conocimiento compartido.

A mis amigos y compañeros quienes hicieron parte de esta hermosa etapa de mi vida, agregando un granito de arena representado en alegrías, recuerdos inolvidables y compañerismo.

**María Alejandra Ramírez Ordoñez**

### **Agradecimientos**

Le agradecemos a Dios porque día a día nos envuelve con todo su amor y misericordia, porque nos ha dado la sabiduría, paciencia y pasión para llevar a cabo todos nuestros estudios, por colocar siempre las oportunidades y personas adecuadas en cada instante de nuestro trasegar; a nuestros directores de proyecto de grado, la profesora **Luz Marina Ballesteros Rueda** y el **Dr. Donaldo Fabio Mercado Castro** por asesorarnos, guiarnos, corregirnos y enseñarnos acerca del arte de la investigación de manera incondicional; por inspirarnos a seguir trabajando con esfuerzo, dedicación y constancia en lo que nos apasiona.

Al centro de investigaciones en catálisis (**CICAT**) y a todos sus integrantes por acogernos como parte de ellos y por apoyarnos con sus conocimientos y consejos.

A la Universidad Industrial de Santander (**UIS**) y a toda su planta que de alguna manera influyen en la formación de profesionales integrales para el país.

A nuestras familias por su apoyo incondicional, su amor y acompañamiento durante todos estos años que de alguna manera han servido para unirnos más.

A nuestros amigos en especial a las personas con las cuales empezamos esta maravillosa travesía, gracias porque todo ha valido la pena y al final nos queda que lo más importante es tener claro el objetivo porque lo demás vendrá por añadidura.

**Tabla de Contenido**

Introducción .....	14
1. Objetivos .....	21
1.1 Objetivo general .....	21
1.2 Objetivos específicos.....	21
2. Metodología .....	21
2.1 Técnicas de caracterización.....	22
2.1.1 Análisis de la espectroscopia infrarroja FTIR (ATR).....	22
2.1.2 Determinación de la movilidad electroforética .....	22
2.2 Capacidad de adsorción de dióxido de titanio dopado con praseodimio y neodimio con cada uno de los colorantes .....	23
2.2.1 Curva de Calibración de los colorantes orgánicos.. .....	23
2.2.2 Isotermas de adsorción. ....	25
2.2.3 Análisis de la espectroscopia infrarroja FTIR (ATR) después de la adsorción.. .....	26
2.3 Actividad Fotocatalítica .....	26
2.3.1 Fotodegradación.. .....	27
2.3.2 Análisis de la espectroscopia infrarroja FTIR (ATR) después de la fotodegradación.....	27
3. Análisis De Resultados .....	27
3.1 Evaluación de la capacidad de adsorción de dos colorantes orgánicos sobre los diferentes nanomateriales de TiO <sub>2</sub> dopados con Nd y Pr.....	27
3.2 Determinación del efecto del porcentaje de dopante y el efecto del pH en la actividad fotocatalítica del TiO <sub>2</sub> dopado con Nd y Pr en la degradación de los colorantes orgánicos .....	36
4. Conclusiones .....	42
Referencias Bibliográficas .....	43
Apéndices .....	48

## Lista de Tablas

Tabla 1 Concentraciones de color y cantidad de agua generada por algunas industrias.....	14
Tabla 2 Procesos de Oxidación Avanzada más empleados . .....	16
Tabla 3 Potencial de carga cero para TiO <sub>2</sub> -Pr y TiO <sub>2</sub> -Nd .....	30
Tabla 4 Parámetros del modelo de isothermas de Langmuir para la adsorción de MO en TiO <sub>2</sub> -Pr (1) y en TiO <sub>2</sub> -Nd (2) .....	33
Tabla 5 Parámetros del modelo de isothermas de Langmuir para la adsorción de CV en TiO <sub>2</sub> -Pr (3) y en TiO <sub>2</sub> -Nd (4).....	35
Tabla 6 Parámetros del modelo de isothermas de Langmuir para la adsorción de MO en TiO <sub>2</sub> -Pr (1) y en TiO <sub>2</sub> -Nd (2) variando el pH. ....	37
Tabla 7 Parámetros del modelo de isothermas de Langmuir para la adsorción de CV en TiO <sub>2</sub> -Pr (1) y en TiO <sub>2</sub> -Nd (2) variando el pH. ....	38

### Lista de Figuras

Figura 1. Mecanismo de formación del par electrón-hueco en la superficie de un semiconductor (TiO <sub>2</sub> ) bajo irradiación UV: Adaptado de (Posada Parra & Pulido Cano, 2011).....	17
Figura 2 Esquema metodológico del proyecto de investigación .....	24
Figura 3 (A) Espectro FT-IR TiO <sub>2</sub> -Pr antes de la adsorción. (B) Espectro FT-IR TiO <sub>2</sub> -Nd antes de la adsorción.....	28
Figura 4 (A). Espectro FT-IR de Naranja de Metilo (B). Espectro FT-IR de Cristal violeta ....	29
Figura 5 Curvas de calibración. (A) Naranja de metilo. (B) Cristal violeta.....	31
Figura 6 Curvas de calibración a pH 0.5. (A) Naranja de metilo. (B) Cristal violeta.....	31
Figura 7 Isotermas de adsorción de MO ajustadas al modelo de Langmuir a pH 5.5 y temperatura de 30°C. (A) MO/TiO <sub>2</sub> - Pr. (B) MO/TiO <sub>2</sub> -Nd .....	32
Figura 8 Isotermas de adsorción de CV ajustadas al modelo de Langmuir a pH 5.5 y temperatura de 30°C. (A) CV/TiO <sub>2</sub> - Pr. (B) CV/TiO <sub>2</sub> -Nd .....	34
Figura 9 Fotodegradación de MO con TiO <sub>2</sub> -Pr a temperatura de 30°C. (A) pH 5.5. (B) pH 0.5	39
Figura 10 Fotodegradación de MO con TiO <sub>2</sub> -Nd a temperatura de 30°C. (A) pH 5.5. (B) pH 0.5 .....	39
Figura 11 Fotodegradación de CV con TiO <sub>2</sub> -Pr a temperatura de 30°C. (A) pH 5.5. (B) pH 0.5 .....	40
Figura 12 Fotodegradación de CV con TiO <sub>2</sub> -Nd a temperatura de 30°C. (A) pH 5.5. (B) pH 0.5 .....	40

## Lista de Apéndices

Apéndice A. Ficha técnica del Naranja de Metilo.....	48
Apéndice B . Ficha técnica del Cristal Violeta.....	49
Apéndice C Factores que afectan en un proceso de adsorción.....	50
Apéndice D Capacidad máxima de adsorción y afinidad por los sitios activos de MO con TiO <sub>2</sub> -Pr .....	57
Apéndice E Capacidad máxima de adsorción y afinidad por los sitios activos de MO con TiO <sub>2</sub> - Nd .....	58
Apéndice F Capacidad máxima de adsorción y afinidad por los sitios activos de CV con TiO <sub>2</sub> -Pr .....	59
Apéndice G Capacidad máxima de adsorción y afinidad por los sitios activos de CV con TiO <sub>2</sub> -Nd .....	60
Apéndice H Estructura y espectros para M.O a pH cuasi neutral de 5.5 y pH ácido 0.5 .....	61
Apéndice I Estructura y espectros para CV a pH cuasi neutral de 5.5 y pH ácido 0.5 .....	62
Apéndice J Movilidad electroforética para solidos de TiO <sub>2</sub> dopados con Pr y Nd.....	63
Apéndice K Parámetros termodinámicos de remoción .....	64
Apéndice L Ruta de la síntesis de los nanomateriales TiO <sub>2</sub> con (Pr y Nd) .....	68
Apéndice M Análisis de los espectros FTIR después de la adsorción y degradación .....	70

## Resumen

**Título:** Análisis del Efecto del Porcentaje de Dopaje de Neodimio y Praseodimio (Nd, Pr) en Nanomateriales de Dióxido de Titanio ( $\text{TiO}_2$ ) Sobre su Actividad Fotocatalítica Para la Degradación de Colorantes Orgánicos en Solución Acuosa \*

**Autores:** Julian Ricardo Gonzalez Jerez, María Alejandra Ramírez Ordoñez<sup>†</sup>

**Palabras Clave:** Adsorción, Fotodegradación, Colorante, MO, CV Neodimio, Praseodimio,  $\text{TiO}_2$ , pH, Aguas Residuales.

## Descripción

Con el fin estudiar el efecto del porcentaje de dopante de Neodimio y Praseodimio en algunos nanomateriales de dióxido de titanio sobre la capacidad de remoción de dos colorantes orgánicos en solución acuosa, comúnmente usados en la industria y laboratorios químicos, para ello fueron seleccionados los colorantes Naranja de metilo (MO) compuesto químico azoderivado de naturaleza aniónica; por otra parte el Cristal Violeta (CV) compuesto orgánico, sintético y alcalino, uno de los colorantes más utilizados, este es de naturaleza catiónica y es mucho más tóxico que el colorante aniónico.

Para la remoción de los colorantes se implementó la fotocatalisis heterogénea, proceso de oxidación avanzada caracterizado por ser una fotorreacción que actúa mediante la presencia de un catalizador heterogéneo el cual se encuentra en diferente fase respecto al contaminante el cual es activado mediante una fuente de fotones en la región UV/Vis lo que acelera la reacción mediante la aparición de pares electrón-hueco ( $e^-$  y  $h^+$ ). El catalizador usado fue el  $\text{TiO}_2$  dopado con diferentes porcentajes de Neodimio o praseodimio (0.5,1,2,3,5 y 10%) previamente sintetizado y caracterizado, evaluando su capacidad de adsorción y su capacidad fotocatalítica mediante dos fases y según los resultados encontrados se concluye que el material que presenta mayor capacidad de adsorción es el  $\text{TiO}_2$  dopado con Neodimio además, el pH que mejor favorece el proceso de degradación según la investigación es 0.5 con respecto a las pruebas a pH de 5.5.

---

\* Trabajo de grado

<sup>†</sup> Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Centro de investigaciones en catálisis. Directora: Luz Marina Ballesteros Rueda, Doctora en Electroquímica, ciencia y tecnología, Codirector: Donaldo Fabio Mercado Castro, Doctor en Ciencias Químicas.

### Abstract

**Title:** Analysis of the Effect of the Doping Percentage of Neodymium and Praseodymium (Nd, Pr) in Nanomaterials of Titanium Dioxide (TiO<sub>2</sub>) on their Photocatalytic Activity for the Degradation of Organic Dyes in Aqueous Solution\*

**Authors:** Julian Ricardo Gonzalez Jerez, Maria Alejandra Ramirez Ordonez<sup>†</sup>

**Key Words:** Adsorption, Photodegradation, Colorant, MO, CV Neodymium, Praseodymium, TiO<sub>2</sub>, pH, Wastewater

### Description:

In order to study the effect of the percentage of Neodymium and Praseodymium dopant in some titanium dioxide nanomaterials on the removal capacity of two organic dyes in aqueous solution, commonly used in industry and chemical laboratories, for this purpose the Orange dyes were selected methyl (MO) azo-derived chemical compound of anionic nature; on the other hand, the Violet Crystal (CV) organic, synthetic and alkaline compound, one of the most used dyes, this is cationic in nature and is much more toxic than anionic dye.

For the removal of the dyes, heterogeneous photocatalysis was implemented, an advanced oxidation process characterized by being a photoreaction that acts through the presence of a heterogeneous catalyst which is in a different phase with respect to the contaminant, which is activated by a photon source in the UV / Vis region which accelerates the reaction by the appearance of electron-hole pairs (e<sup>-</sup> and h<sup>+</sup>). The catalyst used was TiO<sub>2</sub> doped with different percentages of Neodymium or praseodymium (0.5,1,2,3,5 and 10%) previously synthesized and characterized, evaluating its adsorption capacity and its photocatalytic capacity through two phases and according to the results found It is concluded that the material that presents the highest adsorption capacity is TiO<sub>2</sub> doped with Neodymium. Furthermore, the pH that best favors the degradation process according to research is 0.5 with respect to tests at pH 5.5.

---

\* Undergraduate Project

<sup>†</sup> Physical and Chemical Engineering's Faculty. School of Chemical Engineering. Catalysis Research Center. Director: Luz Marina Ballesteros Rueda, Doctor in Electrochemistry, science and technology. Co-director: Donaldo Fabio Mercado Castro, Doctor in Chemical Sciences.

## Introducción

La industria es una de las actividades económicas más relevantes hoy día en todo el mundo, es la encargada de transformar los productos extraídos de la naturaleza en material elaborado; en este proceso se combinan distintos factores de producción (materias primas, energía, tecnología, etc.), los cuales como consecuencia producen residuos que, según el programa mundial de evaluación de recursos hídricos, en los países en vía de desarrollo como Colombia, más del 70% se descargan en fuentes hídricas sin recibir tratamiento alguno (Ryder, 2017), principalmente las industrias textil curtido y papeleras como se muestra en la **Tabla 1**, que basándose en una escala normalizada para la evaluación del color del agua se puede detectar tanto el contenido de materia orgánica como tonos típicos de los efluentes urbanos de color amarillo.

Tabla 1.

*Concentraciones de color y cantidad de agua generada por algunas industrias*

<b>Industria</b>	<b>Cantidad de agua generada (m<sup>3</sup>/ton)</b>	<b>Concentración de color (unidades Hazen)</b>
<b>Azucarera</b>	0.4 m <sup>3</sup> /Ton caña triturada	150-200
<b>Cervecería</b>	0.25 m <sup>3</sup> /Ton cerveza producida	200-300
<b>Destilería</b>	12 m <sup>3</sup> /Ton de alcohol producido	200-300
<b>Curtido</b>	28 m <sup>3</sup> /Ton de piel	400-500
<b>Pulpa y papel</b>	175 m <sup>3</sup> /Ton de papel	100-600
<b>Textil</b>	120 m <sup>3</sup> /Ton de fibra	1100-1300

Nota: Información tomada de Avances En Impacto, Tecnología y Toxicología Ambiental (Martínez et al., 2011)

Entre los diversos componentes presentes en las aguas residuales, se encuentran los colorantes, sustancias químicas capaces de absorber determinadas longitudes de onda (380 a 750 nm) que corresponden al espectro electromagnético en la región ultravioleta- visible. Estos son usados para

dar color y teñir productos de la industria alimentaria, cosmética y textil; se han usado desde los tiempos más remotos, empleándose para ello diversos componentes procedentes de vegetales, animales y minerales. (Martínez et al., 2011) Según la clasificación química los colorantes pueden ser (Posada Parra & Pulido Cano, 2011) Colorantes nitrados y nitrosos, colorantes de aril y triarilmetano, colorantes de xantenos, colorantes oxacinas y dioxacinas, colorantes al azufre, colorantes a la tina, colorantes del grupo del índigo, colorantes de antraquinona, colorantes azoicos. Los colorantes en la industria textil pueden considerarse como la fuente más perentoria de contaminación seguida por los surfactantes. Se estima que en esta industria se desechan sin previo tratamiento en aguas residuales y se consideran como contaminantes persistentes que no pueden removerse con los métodos convencionales de tratamiento de aguas (Kuhad et al., 2004).

Se ha estudiado el tratamiento de efluentes contaminados con métodos químicos como la reducción y oxidación (Brown & Darwen, 1984; Slokar & Majcen Le Marechal, 1998), adsorción (Syafalni et al., 2012), membranas selectivas (Suárez-Parra et al., 2003), procesos electroquímicos (Suárez-Parra et al., 2003) y métodos biológicos (Kalyuzhnyi & Sklyar, 2000; Yoo et al., 2000) enfocados a la disminución de la contaminación de dichos colorantes. Sin embargo, muchas de estas técnicas pueden ser costosas, difíciles de operar y poco selectivas.

Los procesos de oxidación avanzada (AOP, por sus siglas en inglés) han despertado gran interés en el tratamiento de efluentes que poseen contaminantes orgánicos e inorgánicos. Los AOP se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes (Ramírez-Franco & Zea-Ramírez, 1983), estos procesos involucran la generación de especies transitorias poderosas, en específico el radical hidroxilo ( $\bullet\text{OH}$ ). Dichos radicales son capaces de oxidar moléculas orgánicas desde un grado parcial hasta incluso total.

Los AOP más comúnmente desarrollados o en fase de investigación son los siguientes: (Posada Parra & Pulido Cano, 2011)

Tabla 2.

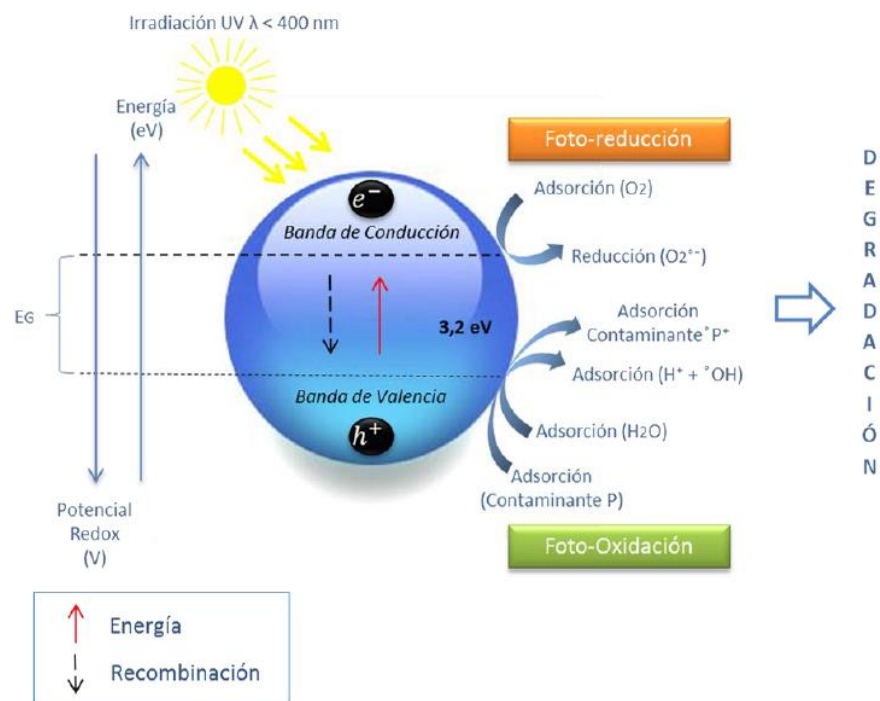
*Procesos de Oxidación Avanzada más empleados*

Técnica	Clasificación
Fotoquímica	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UUV)</li> <li>- UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></li> <li>- UV/O<sub>3</sub></li> <li>- Foto-Fenton</li> <li>- Ferrioxalato y otros complejos de Fe<sup>+3</sup></li> <li>- UV/Peryodato</li> <li>- Fotocatálisis heterogénea</li> </ul>
No Fotoquímica	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Ozonización en medio alcalino (O<sub>3</sub>/OH<sup>-</sup>)</li> <li>- Procesos Fenton (Fe<sup>+2</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) y relacionados</li> <li>- Oxidación electroquímica</li> <li>- Radiólisis <math>\gamma</math> y tratamiento con haces de electrones</li> <li>- Descarga electrohidráulica-Ultrasonido</li> <li>- Oxidación en agua subterránea y supercrítica</li> </ul>

Nota: Información tomada de la tesis de pregrado (Posada Parra & Pulido Cano, 2011)

En la fotoquímica se estudia las interacciones entre la materia (a nivel atómico y molecular) y la luz, y los cambios que induce a raíz de esta interacción. La fotoquímica se encuentra en la intersección de la química y la física, es decir, al considerar procesos fotoquímicos es necesario tener en cuenta fenómenos físicos que no necesariamente implican cambios químicos, como, por ejemplo, la absorción y emisión de luz, ahora una molécula en su estado fundamental (no excitada) puede absorber un quantum de energía lumínica, esto produce una transición electrónica y la molécula pasa a un estado de mayor energía o estado excitado. La fotocatalisis es la aceleración de estas reacciones mediante la presencia de un catalizador el cual es activado por la absorción de una fuente fotones en la región UV/vis lo que acelera la reacción mediante la aparición de pares

electrón-hueco ( $e^-$  y  $h^+$ ) (Posada Parra & Pulido Cano, 2011). Una banda de valencia completa (o casi completa), es característica de los aislantes y de los semiconductores, siendo generalmente estos últimos óxidos ( $TiO_2$ ,  $ZnO$ ,  $Fe_2O_3$ ) o calcogenuros ( $ZnS$ ,  $CdS$ ). Los Semiconductores se caracterizan por tener una estructura electrónica que comprende una banda de conducción de mayor energía (BC) sin electrones y una banda de valencia de menor energía (BV) ocupada por electrones; la diferencia de energía entre estas dos bandas es llamada banda de energía prohibida  $E_{bg}$  (bandgap) (Litter, 1999). Cuando un fotón con una energía igual o mayor a la  $E_{bg}$  del semiconductor es absorbido por éste, un electrón ( $e^-$ ) es promovido de la banda de valencia a la banda de conducción, generando un hueco ( $h^+$ ) en la banda de valencia, esto provoca el ya mencionado par ( $e^-$  y  $h^+$ ) (Jiménez Tototzintle, 2015) como se puede observar en la **Figura 1** (Posada Parra & Pulido Cano, 2011).



*Figura 1.* Mecanismo de formación del par electrón-hueco en la superficie de un semiconductor ( $TiO_2$ ) bajo irradiación UV: Adaptado de (Posada Parra & Pulido Cano, 2011)

Las reacciones fotocatalíticas pueden ser tanto homogéneas como heterogénea, donde la fotocatalisis homogénea es aquella en la cual el catalizador o catalizadores están en la misma fase que los reactivos, respecto a los AOP los fotocatalizadores homogéneos más comúnmente usados incluyen, ozono y foto-Fenton ( $\text{Fe}^{+2} / \text{H}_2\text{O}_2$ ) siendo Foto-Fenton uno de sus métodos más utilizados, en el cual se produce al catalizar el peróxido de hidrogeno con hierro, dando como resultado la formación del hidróxido ( $\bullet\text{OH}$ ) como se muestran en las ecuaciones 1,2 y 3(Kusvuran et al., 2004).



La fotocatalisis heterogénea es un proceso no selectivo que puede emplearse para tratar mezclas complejas de contaminantes (Blanco et al., 1994), con un gran y significativo impacto medioambiental, dada la posibilidad de la utilización de la radiación solar como fuente primaria de energía constituyendo un claro ejemplo de tecnología sostenible (Kettani, 1977)(Blanco Gálvez & Malato Rodríguez, 1996). Se fundamenta en la absorción directa o indirecta de energía radiante (visible o UV) por un fotocatalizador heterogéneo (diferente fase respecto al contaminante) que normalmente es semiconductor. En diferentes investigaciones se ha abordado la actividad fotocatalítica para la degradación de una amplia gama de contaminantes orgánicos, empleando como semiconductor al Dióxido de Titanio nanométrico ( $\text{TiO}_2$ ), el cual es un compuesto económico, no tóxico y estable a nivel químico y biológico (Maji et al., 2011), funcionando en un rango amplio de pH y es capaz de producir transiciones electrónicas por absorción de luz en el

ultravioleta cercano (UV-A) ( $\lambda < 380$  nm)(Posada Parra & Pulido Cano, 2011). El  $\text{TiO}_2$  puede encontrarse en 3 formas cristalinas: la fase Brookita, menos común y las fases Anatasa y Rutilo más comunes, la estructura cristalina de la fase rutilo es la más estable termodinámicamente, pero la fase que presenta la mayor actividad fotocatalítica es la anatasa, dado su mayor superficie activa, situación que le permite una mejor adsorción de sustancias y favorece el proceso catalítico, siendo esta fase la más efectiva en el tratamiento de efluentes contaminados.

La fotoeficiencia de  $\text{TiO}_2$  se ve afectada por su banda de energía prohibida ( $E_{bg}=3.2$  eV) por ello con la introducción de dopantes ayudara a reducir el ancho de banda de energía, y esto conlleva a una disminución en los costos derivados por el uso de lámparas de radiación UV Para superar estas desventajas, el  $\text{TiO}_2$  se dopa con elementos para aumentar su banda prohibida e incrementando su sensibilidad espectral hacia la luz visible, lo que permite la utilización de la radiación visible además de la ultravioleta [18]. Recientemente los materiales híbridos de  $\text{TiO}_2$  dopados con Tierras Raras o por sus siglas en ingles “R.E” principalmente Neodimio (Nd) y Praseodimio (Pr)(Kralchevska et al., 2012), han tenido resultados promisorios en la fotodegradación de contaminantes, modificando y alterando la estructura cristalina del material, mejorando aparentemente la eficiencia del proceso, ayudando a aprovechar la mayoría del espectro de radiación electromagnética ofrecida por la luz solar(Wang et al., 2012). La modificación con metales de tierras raras, tiene un efecto positivo sobre la actividad fotocatalítica bajo luz visible (Parnicka et al., 2017; Pei et al., 2015; Reszczyńska et al., 2016; Zheng & Wang, 2014). Esta relación beneficia la actividad fotocatalítica por la modificación del  $\text{TiO}_2$  con RE, se ha atribuido a los orbitales f iones de RE que pueden formar complejos con diversas bases de Lewis ( Ácidos, alcoholes, aldehídos, aminos y tioles) (Sathishkumar et al., 2014; Shi et al., 2012). Por lo tanto, la

inclusión de iones de RE en una matriz de  $\text{TiO}_2$  podría proporcionar medios para concentrar los sustratos en la superficie del semiconductor.

En esta investigación, se estudiaron el efecto del porcentaje de dopaje de neodimio y praseodimio sobre el  $\text{TiO}_2$  y su actividad fotocatalítica para la degradación de dos colorantes orgánicos en solución acuosa los cuales fueron **Naranja de metilo (MO)** (**Apéndice A**) compuesto químico azoderivado con características de ácido débil y naturaleza aniónica; en la actualidad se registran muchas aplicaciones desde preparaciones farmacéuticas, como colorante de teñido al 5% (Ramírez Llamas et al., 2015) y como indicador ácido-base. Se ha demostrado que esta sustancia no es biodegradable cuando está presente en aguas y es por esta razón que la fotocátalisis heterogénea se propone como alternativa para su eliminación de efluentes acuosos (Restrepo et al., 2007) y **Cristal Violeta (CV)** (**Apéndice B**) compuesto orgánico, sintético y alcalino de triamino-trifenilmetano, uno de los colorantes más utilizados en la industria, este es de naturaleza catiónica y es mucho más tóxico que el colorante aniónico, ya que puede interactuar fácilmente con las superficies de la membrana con carga negativa y puede entrar a las células y concentrarse en el citoplasma causando mortalidad, genotoxicidad y mutagenicidad dada a su uso constante en la industria textil y química (Riaño Hincapié 2018). Con ello podemos determinar ¿Cuál es el porcentaje de dopante de  $\text{TiO}_2$  dopado con (Pr y Nd) que mejor favorece a adsorción y la degradación de Naranja de metilo y Cristal violeta a diferentes pH?

## 1. Objetivos

### 1.1 Objetivo general

Estudiar el efecto del porcentaje de dopante de Neodimio y Praseodimio en nanomateriales de dióxido de titanio sobre su capacidad de remoción de colorantes orgánicos en solución acuosa.

### 1.2 Objetivos específicos

- Evaluar la capacidad de adsorción de dos colorantes orgánicos sobre los diferentes nanomateriales de  $\text{TiO}_2$  dopados con Nd y Pr.
- Determinar el efecto del porcentaje de dopante y el pH en la actividad fotocatalítica del  $\text{TiO}_2$  dopado con Nd y Pr en la degradación de los colorantes orgánicos.

## 2. Metodología

Reactivos. Naranja de Metilo ( $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}$ ) pureza del 99%, Cristal Violeta ( $\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{ClN}_3$ ) con una pureza del 99%, Nitrato de sodio ( $\text{NaNO}_3$ ) de 99,5% de pureza, hidróxido de sodio ( $\text{NaOH}$ ) con una pureza de 99%, Ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) al 65% de la casa comercial PanReac, agua Tipo I Millie-Q (desionizada) y agua Destilada.

La síntesis y caracterización del  $\text{TiO}_2$  fue realizada previamente en el trabajo de pregrado “*Síntesis de materiales de  $\text{TiO}_2$  dopado con tierras raras por el método sol-gel coloidal para aplicaciones fotoluminiscentes*” por los estudiantes: Karent Juliett Duarte Ramírez y Carlos Hernando Roa Duarte, en el cual se empleó como ruta de síntesis el método sol-gel coloidal (**Ver Apéndice L**). El desarrollo metodológico se dividió en tres fases como se observa en la **Figura 2**.

## **2.1 Técnicas de caracterización**

**2.1.1 Análisis de la espectroscopia infrarroja FTIR (ATR).** Se realizaron mediciones de cada uno de los materiales sólidos, (0.5%,1%, 2%, 3%, 5%, 10%) de TiO<sub>2</sub>-Pr y TiO<sub>2</sub>-Nd y de cada colorante (Naranja de metilo y Cristal violeta). Los espectros infrarrojos se realizaron con un Espectrofotómetro de Infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR), marca Shimadzu modelo IRTracer-100 con sistemas de Reflectancia Total Atenuada (ATR) celda de diamante y selenuro de cinc, para esto se utilizó una resolución de 2 cm<sup>-1</sup> cada 180 escaneos para cada espectro y el rango del análisis se realizó desde 1000 hasta 4000 cm<sup>-1</sup>. Con el fin de analizar la estructura molecular de cada uno de los materiales para luego hacer una comparación con los espectros tomados después de la adsorción y la degradación.

**2.1.2 Determinación de la movilidad electroforética.** Para cada material, se preparó una suspensión de 50 mL de NaNO<sub>3</sub> 0,01 M y posteriormente se adicionaron 0,02 g del sólido, la cual se agitó durante 40 min en una plancha de agitación marca VELP SCIENTIFICA a 450 rpm. La prueba se llevó acabo en el equipo LiteSizer 500 acoplado con un titulador automático Metrohm 867 manejado por el software Kalliope, ubicado en el laboratorio CICAT, las condiciones y parámetros utilizados para llevar a cabo esta prueba fueron: temperatura de 25°C; rango de pH de 5-2 con un paso de 0,5 y rango de pH de 6-10 con un paso de 0,5; tiempo de estabilización de 1 min; aproximación Smoluchowski; se utilizó Tipo I Millie-Q como solvente; velocidad media de agitación; el equipo usó soluciones de HNO<sub>3</sub> y NaOH al 001 M para modificar el pH.

## **2.2 Capacidad de adsorción de dióxido de titanio dopado con praseodimio y neodimio con cada uno de los colorantes**

**2.2.1 Curva de Calibración de los colorantes orgánicos.** La curva de calibración se realizó con el fin de determinar la ecuación que vincula la absorbancia con la concentración del colorante en la solución según lo expuesto por la ley de Lambert-Beer, estableciendo la relación directa entre la absorbancia (directamente proporcional a las propiedades intrínsecas del analito) y la concentración. Teniendo en cuenta esto, se hizo un ajuste lineal gráficamente y con la regresión obtenida se cuantificó los valores reales de la concentración. Para construir esta curva se preparó una solución concentrada de Naranja de Metilo y Cristal Violeta de 100 ppm a un pH de 6.53, depositando en una celda de cuarzo de 3,5 mL y un paso de luz de 10mm, se introdujo un volumen inicial de 2mL de agua destilada y luego un volumen constante de 200  $\mu$ L hasta que la concentración dejara de aumentar proporcionalmente y habría desviación de la linealidad. Luego se analizaron en el Espectrofotómetro UV-Vis. Dado que los colorantes presentaron, cambios espectrales con el pH, las curvas de calibración a pH 0.5 fueron realizadas también.

Las pruebas que se describen a continuación se realizaron con el objetivo de determinar la capacidad máxima de adsorción que tiene cada uno de los sólidos de dióxido de titanio dopados de (Pr y Nd) y con el fin de determinar a las condiciones establecidas los parámetros termodinámicos del proceso de adsorción.

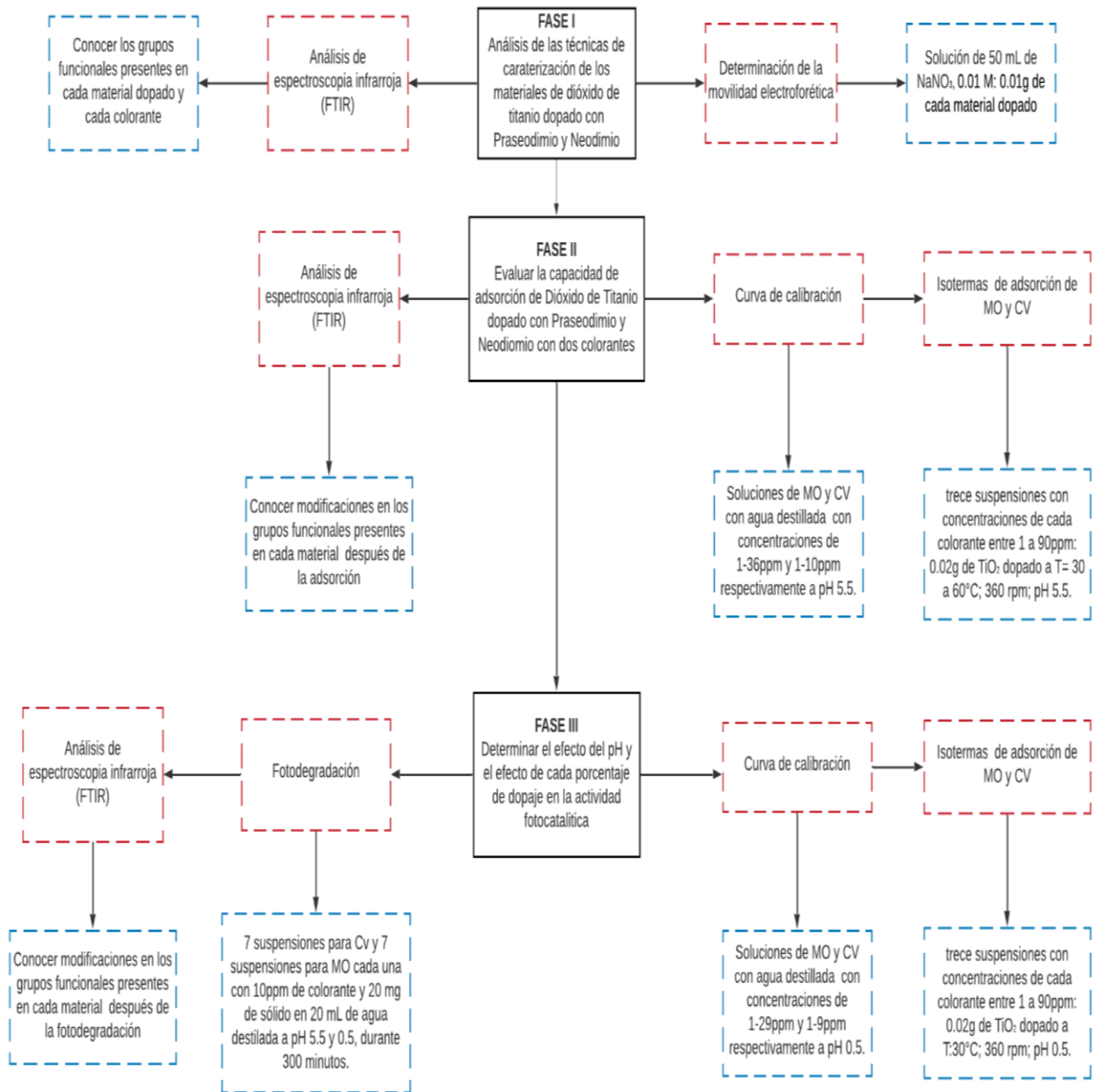


Figura 2 Esquema metodológico del proyecto de investigación

**2.2.2 Isotermas de adsorción.** Se prepararon siete suspensiones de 20ppm de catalizador por cada porcentaje de dopante (sin dopar, 0.5%,1%, 2%, 3%, 5%, 10%) de TiO<sub>2</sub>-Pr y TiO<sub>2</sub>-Nd con diferentes concentraciones de colorante ya mencionadas anteriormente y cada suspensión a pH 5.5 y pH 0.5, teniendo en cuenta el rango de concentraciones que este dentro de la curva de calibración, el cual fue seleccionado basándonos en la regresión lineal obtenida respectivamente, para un total de 20ml de suspensión en cada muestra. Las suspensiones se sometieron a diferentes temperaturas (30°C, 37.5°C, 45°C, 52.5°C y 60°C) en la incubadora marca Heidolph Unimax 1010 Shaker equipado con un incubador Heidolph Inkubator 1000 graduado a cada una de las temperaturas mencionadas anteriormente, ubicada en el área de Fotocatálisis del laboratorio CICAT, con el propósito de mantener la agitación a 169 rpm. Se dejaron agitando toda la noche en total oscuridad con el fin de garantizar que ocurriera la adsorción a las mismas condiciones. Después de 12 horas aproximadamente, se filtró cada muestra con filtros hidrofóbicos con diámetro de poro 0.25 µm provistos por Labfil, luego se analizaron las soluciones en el espectrofotómetro UV-Vis para determinar la concentración de colorante remanente. Este proceso fue realizado para cada colorante de manera individual. El ajuste de los datos experimentales se realizó por el modelo matemático de isotermas de adsorción de Langmuir del cual se extraen dos constantes que definen el equilibrio del proceso de adsorción, estas son: la capacidad máxima de adsorción (q<sub>max</sub>) que define el número de sitios activos del adsorbente y la constante de Langmuir que indica la afinidad mutua entre el adsorbato y los sitios activos del adsorbente (ver Apéndice C).

Cada una de las muestras de MO/TiO<sub>2</sub>-Pr, MO/TiO<sub>2</sub>-Nd, CVTiO<sub>2</sub>-Pr y CVTiO<sub>2</sub>-Nd contienen 11 concentraciones diferentes (1,3,10,15,20,30,40,45,60,75,90 ppm) de cada uno de los colorantes (MO y CV) por cada porcentaje de dopaje, fueron analizadas en el Espectrofotómetro UV-Vis 8453-Aglient, ubicado en el laboratorio CICAT, en un rango de longitud de onda entre 200 a 900

nm; se realizaron las mediciones experimentales para cada colorante: una longitud de 469 nm para Naranja de metilo y una longitud de onda de 600 nm para Cristal Violeta en el espectro UV-Vis. Todos los datos experimentales se graficaron con ayuda del software SigmaPlot.

**2.2.3 Análisis de la espectroscopia infrarroja FTIR (ATR) después de la adsorción.** Para llevar a cabo este análisis, se guardó cada una de las soluciones después de la adsorción de los colorantes en tubos eppendorf de 2.5 mL cada muestra con el fin de recuperar los sólidos suspendidos y/o precipitados mediante centrifugación realizada con Prism™ Microcentrifuge a 6000 rpm durante 10 minutos y un posterior secado a 60°C durante 24 horas para luego realizarse el análisis FTIR (ATR) a condiciones de resolución de 2 cm<sup>-1</sup> cada 180 scans para cada uno de los sólidos.

### **2.3 Actividad Fotocatalítica**

Se realizó la actividad fotocatalítica variando el pH por encima y por debajo del punto de carga cero (PZC), utilizando HNO<sub>3</sub> como agente acidificante a una temperatura de 30°C en una cámara SUNTEST (cámara de simulación solar), con una lámpara de xenón enfriada por aire de potencia de 1500 W, Un rango de irradiación de 250-765 W/m<sup>2</sup>, de cual se utilizó un valor de 300 W/m<sup>2</sup>, con un espectro de longitud de onda entre 300-800 nm, a una temperatura de 30°C, marca Heraeus /modelo suntest CPS +

**2.3.1 Fotodegradación.** Se prepararon 13 suspensiones con 1000 ppm de cada material de TiO<sub>2</sub> dopado, utilizando como solvente agua destilada, teniendo en cuenta la capacidad máxima de adsorción obtenida anteriormente, después se le adicionaron 10 ppm de cada colorante (MO y CV) diluido de igual manera con agua destilada a cada suspensión a los dos pH según el PCZ. El proceso de adsorción mencionado se realizó durante 9 horas en total oscuridad y en agitación, posterior a esto se sometieron las suspensiones a la fotodegradación por un periodo de 4 a 5 horas realizando mediciones cada 15 minutos para las primeras 4 tomas, y después se realizaron cada 50 minutos en el Suntest.

### **2.3.2 Análisis de la espectroscopia infrarroja FTIR (ATR) después de la fotodegradación**

Este análisis se llevó a cabo para cada una de las soluciones después de la fotodegradación de los colorantes, se depositaron en tubos eppendorf cada muestra con el fin de recuperar los sólidos precipitados mediante centrifugación realizada con Prism™ Microcentrifuge a 6000 rpm durante 10 minutos y un posterior secado a 60°C durante 24 horas para luego realizarse el análisis FTIR (ATR) a condiciones de resolución de 2 cm<sup>-1</sup> cada 180 scans para cada uno de los sólidos.

## **3. Análisis De Resultados**

### **3.1 Evaluación de la capacidad de adsorción de dos colorantes orgánicos sobre los diferentes nanomateriales de TiO<sub>2</sub> dopados con Nd y Pr**

Para asesorarnos de los grupos funcionales presentes en las moléculas de cada uno de los nanomateriales, se decidió hacer un análisis por medio de la espectroscopia infrarroja FTIR (ATR) como se presenta a continuación: En la **Figura 3.** se puede observar en los nanomateriales solidos de TiO<sub>2</sub>-Pr, TiO<sub>2</sub>-Nd y TiO<sub>2</sub> la presencia de bandas características en los picos 3481 y 1656 cm<sup>-1</sup> en todos estos FTIR estos espectros se deben a la vibración de estiramiento del grupo OH y H<sub>2</sub>O

respectivamente. La banda ancha que aparece en el rango  $400\text{--}600\text{ cm}^{-1}$  es atribuida a las vibraciones de los enlaces Ti-O-Ti típicos del  $\text{TiO}_2$ . Además, las bandas en  $2929$  y  $1334\text{ cm}^{-1}$  pertenecen a las vibraciones C-H atribuibles a residuos orgánicos, que permanecieron en  $\text{TiO}_2$  incluso después de la calcinación.(Amlouk et al., 2008) . Mediante esta técnica no se detectan band bandas que indiquen la presencia de Pr o Nd en las muestras, esto se debe a la poca sensibilidad que tiene la técnica por lo metales de Pr y Nd.

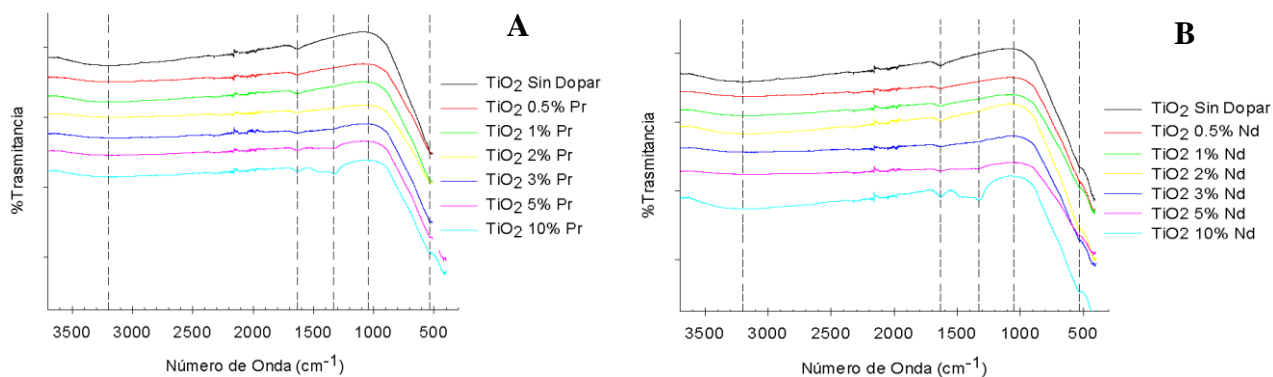


Figura 3 (A) Espectro FT-IR  $\text{TiO}_2$ -Pr antes de la adsorción. (B) Espectro FT-IR  $\text{TiO}_2$ -Nd antes de la adsorción

En la **Figura 4-A**, el espectro FT-IR para M.O muestra picos característicos de absorción del enlace -OH en  $3461\text{ cm}^{-1}$ , un pico  $2903\text{ cm}^{-1}$  para las vibraciones de estiramiento asimétricas de  $\text{CH}_3$ ; los picos a  $1163$  y  $1114\text{ cm}^{-1}$  para el enlace -C-N y vibraciones de estiramiento para -N=N- a  $1602\text{ cm}^{-1}$  y confirman la naturaleza Azo del colorante ,picos en las bandas  $1516$ ,  $1421\text{ cm}^{-1}$  para los enlaces C=C-H (Rojo Callejas, 2000) ,  $1004\text{ cm}^{-1}$  y  $850\text{ cm}^{-1}$  para vibraciones de anillo; y un pico a  $817\text{ cm}^{-1}$  para el anillo de 1,4 (para) benceno disustituido, los picos en el estiramiento  $694$ ,  $616$  y  $567\text{ cm}^{-1}$  para las vibraciones de estiramiento -C-S- y el pico a  $1359\text{ cm}^{-1}$  para las vibraciones de estiramiento S-O confirman la naturaleza sulfónica del tinte (Kalyani et al., 2009).

En la **Figura 4-B** se presentan el espectro FT-IR de C.V con los cuales podemos comprobar su naturaleza orgánica (**Ver Apéndice B**) los picos en la región de la huella digital  $1500\text{--}500\text{ cm}^{-1}$

corresponden a los anillos de benceno para-sustituídos, el pico en  $3375\text{ cm}^{-1}$  indica la presencia de OH, lo que se debe a la humedad presente en el ambiente o en el colorante, un pico a  $2916\text{ cm}^{-1}$  para el estiramiento C–H del grupo  $\text{CH}_3$  asimétrico, en la región entre  $2300$  y  $2400\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a un estiramiento simétrico y asimétrico de la sal de amina terciaria (PS et al., 2013), la zona de  $1680\text{ cm}^{-1}$  a  $1571\text{ cm}^{-1}$  puede atribuirse a las bandas correspondiente al estiramiento C=C, el espectro también muestra un pico a  $1150\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a las vibraciones de estiramiento C–N y, el estrechamiento C–N de la amina terciaria en  $1345$  y  $1293\text{ cm}^{-1}$  y los picos  $934$ ,  $829$  y  $789\text{ cm}^{-1}$  para las vibraciones C–H representan la presencia de grupos metileno.

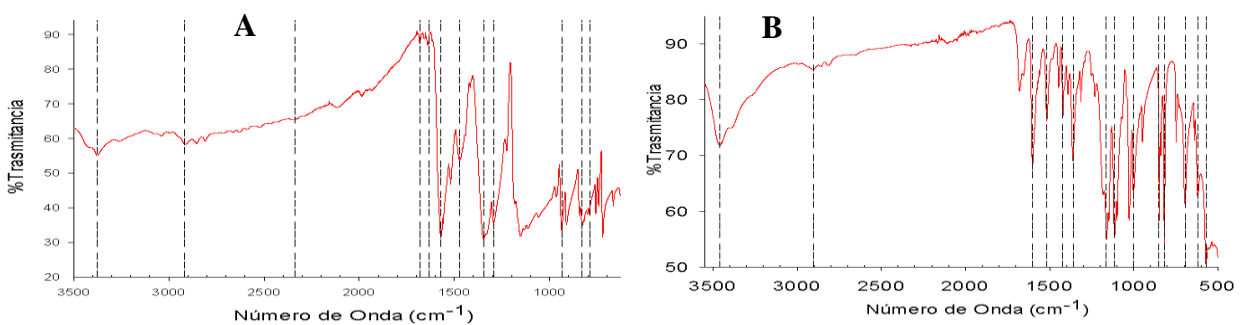


Figura 4 (A). Espectro FT-IR de Naranja de Metilo (B). Espectro FT-IR de Cristal violeta

Ahora bien para entrar en detalle de las cargas superficiales de cada uno de los materiales, se optó por analizar el punto de carga cero, PCZ, que se define como el valor del pH en el cual la carga neta total superficial de las partículas adsorbente es neutra, es decir, el número de sitios positivos y negativos es igual, esto quiere decir que están en equilibrio y por tanto, la interacción de las partículas es mayor tendiendo a aglomerarse debido a la disminución de las fuerzas electrostáticas. (Franks & Meagher, 2003) indica el valor del pH en la que las cargas positivas y negativas están en equilibrio. Una propiedad del material que afecta el potencial zeta de la suspensión es el pH, (Ramírez, 2013) (Molina et al., 2012), el PCZ de los catalizadores estudiados

fue determinado mediante medidas de la movilidad electroforética. De los resultados obtenidos se puede concluir que, para los TiO<sub>2</sub> dopados, el pH<sub>PCZ</sub> en cada caso es diferente, donde el dopaje con Pr y Nd influye, dado que a medida que cambia el porcentaje de dopaje, aumenta su punto de carga cero como se puede observar en la **Tabla 3**, tanto para Pr como para Nd situándose en valores de 3.86 hasta 5.25 para Pr y 3.34 hasta 4.08 para Nd. Con estos valores de PCZ se logró determinar el rango de pH para realizar las pruebas de adsorción y degradación, los cuales fueron  $0.5 \pm 0.1$  pH asegurando que todos los sólidos estuviesen por debajo del PCZ, con una carga neta positiva y  $5.6 \pm 0.3$  de igual manera para asegurar que estuvieran por encima del PCZ con una carga neta negativa. Con ello poder concluir la influencia de la carga de los catalizadores en la fotodegradación y adsorción de las soluciones de los colorantes Naranja de metilo y Cristal violeta (aniónico y catiónico).

Tabla 3.

*Potencial de carga cero para TiO<sub>2</sub>-Pr y TiO<sub>2</sub>-Nd*

<b>Material</b>	<b>PCZ</b>
<b>TiO<sub>2</sub> (Blanco)</b>	2.23 ± 0.36
<b>0,5% Pr</b>	4,13 ± 0.27
<b>1% Pr</b>	3.77 ± 0.03
<b>2% Pr</b>	4.40 ± 0.02
<b>3% Pr</b>	3.52 ± 0.09
<b>5% Pr</b>	4.38 ± 0.63
<b>10% Pr</b>	5.25 ± 0.01
<b>0,5% Nd</b>	3.38 ± 0.04
<b>1% Nd</b>	3.14 ± 0.76
<b>2% Nd</b>	3.95 ± 0.08
<b>3% Nd</b>	2.5 ± 0.26
<b>5% Nd</b>	2.65 ± 0.85
<b>10% Nd</b>	4.08 ± 0.01

Para saber las concentraciones reales en ppm de cada uno de los colorantes se hizo la construcción de la curva de calibración. Los valores que se obtuvieron para MO el mejor ajuste a una ecuación lineal se encuentran en el rango de concentración de 1-36 ppm, y los valores que se obtuvieron para CV el mejor ajuste se encuentra en el rango de concentración de 1-10ppm. La ecuación y el  $R^2$  se muestran en la **Figura 5**. Se realizaron curvas de calibración a pH 0.5 para cada colorante, los cuales presentaron cambio de especie a pH ácido como se ende, cambio su concentración como se presenta en la **Figura 6**. Para MO un rango de concentración de 1-29 ppm y para CV un rango de concentración de 1-9ppm.

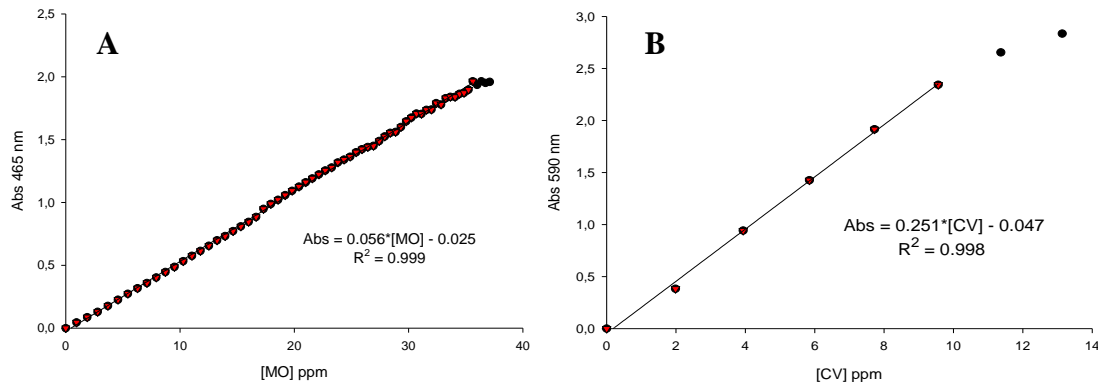


Figura 5 Curvas de calibración. (A) Naranja de metilo. (B) Cristal violeta

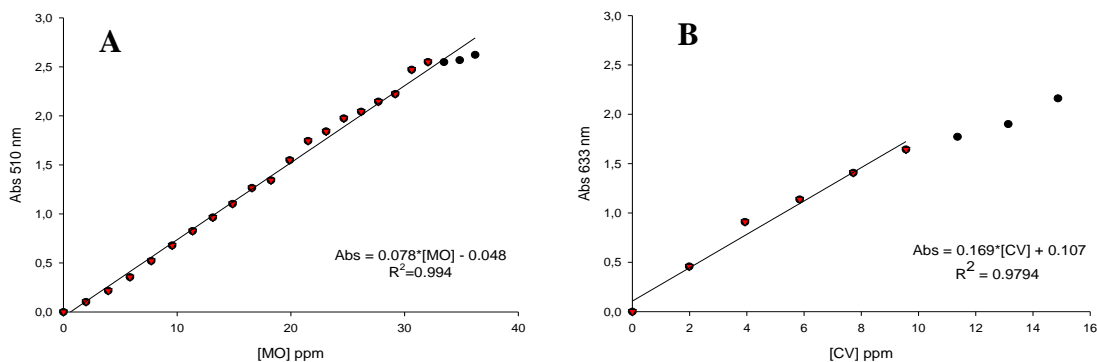
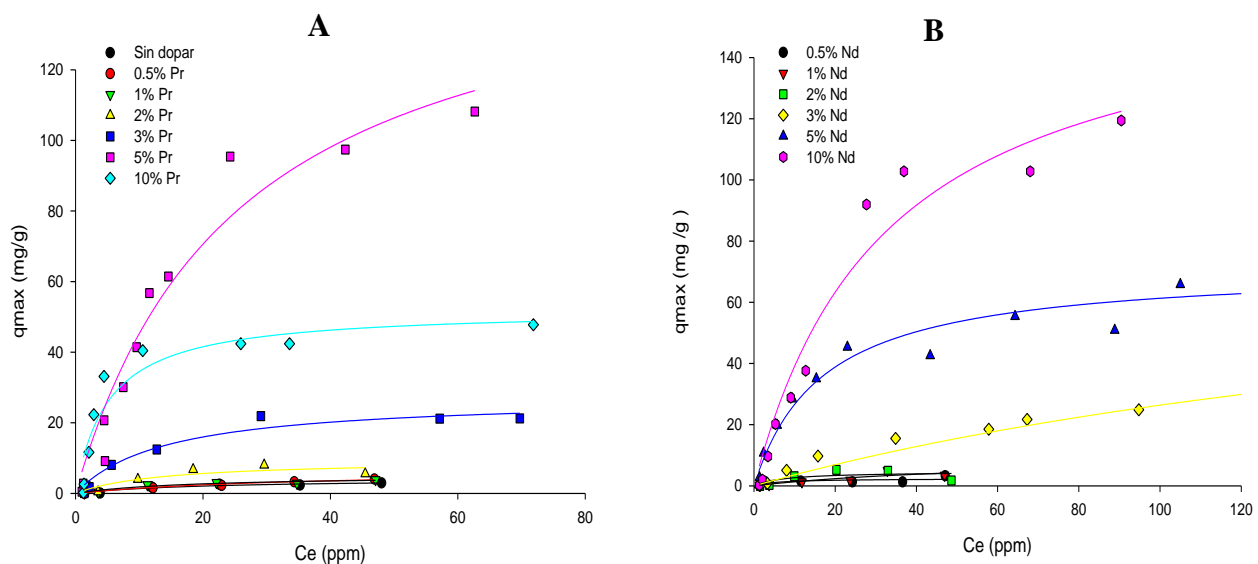


Figura 6 Curvas de calibración a pH 0.5. (A) Naranja de metilo. (B) Cristal violeta

Para llevar a cabo la evaluación de la capacidad de adsorción fue necesario realizar las isotermas de adsorción para cada uno de los colorantes con cada uno de los nanomateriales.

**Isotermas de adsorción de MO con TiO<sub>2</sub>-Pr y con TiO<sub>2</sub>-Nd.** A continuación se muestran la comparación entre las isotermas de adsorción de MO con TiO<sub>2</sub>-Pr y MO con TiO<sub>2</sub>-Nd en la **Figura 7 A y B** que se ajustaron al modelo de equilibrio de Langmuir, este modelo de equilibrio presenta coeficientes de determinación ( $R^2 > 0,80$ ), lo que nos indica que para algunos sólidos, los más bajos este modelo no los representa del todo bien, teniendo en cuenta que este modelo supone, la atracción entre las moléculas y que la superficie del adsorbente es homogénea, ya que se basa, fundamentalmente en que la adsorción ocurre en sitios activos idénticos de la superficie de este, con energías uniformes de adsorción y por otro, al tener una vez el colorante ocupando un lugar, no puede ocurrir otra adsorción en este mismo sitio ver **Apéndice C**. Como se exponen en la **Tabla 4**, al igual que los parámetros del modelo.



*Figura 7* Isotermas de adsorción de MO ajustadas al modelo de Langmuir a pH 5.5 y temperatura de 30°C. (A) MO/TiO<sub>2</sub>-Pr. (B) MO/TiO<sub>2</sub>-Nd

Al comparar las isotermas de adsorción del colorante MO con los materiales (TiO<sub>2</sub>-Pr y TiO<sub>2</sub>-Nd), se puede inferir que las isotermas con TiO<sub>2</sub>-Pr evidencia un incremento notable en la cantidad de adsorbato adsorbido ( $q_{max}$ ), señalando como el más adsorbente el de 5% Pr. En este caso por

ser MO aniónico y el sólido al estar en un medio a pH 5.5 sobre pasa el PCZ, indicando que, al aumentar la carga, hay un aumento en la cantidad de colorante por gramo de adsorbente (ver **Apéndice J**).

En cambio, para las isotermas con TiO<sub>2</sub> -Nd se obtiene que el más adsorbente es el de 10% Nd, es decir, que presentan mayor capacidad de adsorción con los materiales que están más altamente dopados, ocurriendo de igual forma lo expuesto anteriormente con el sólido de 5% Pr. Lo que infiere que el porcentaje de dopaje no presenta modificaciones en la interacción entre sólido y el colorante, sin embargo, cada sólido muestra una capacidad de adsorción diferente.

Tabla 4.

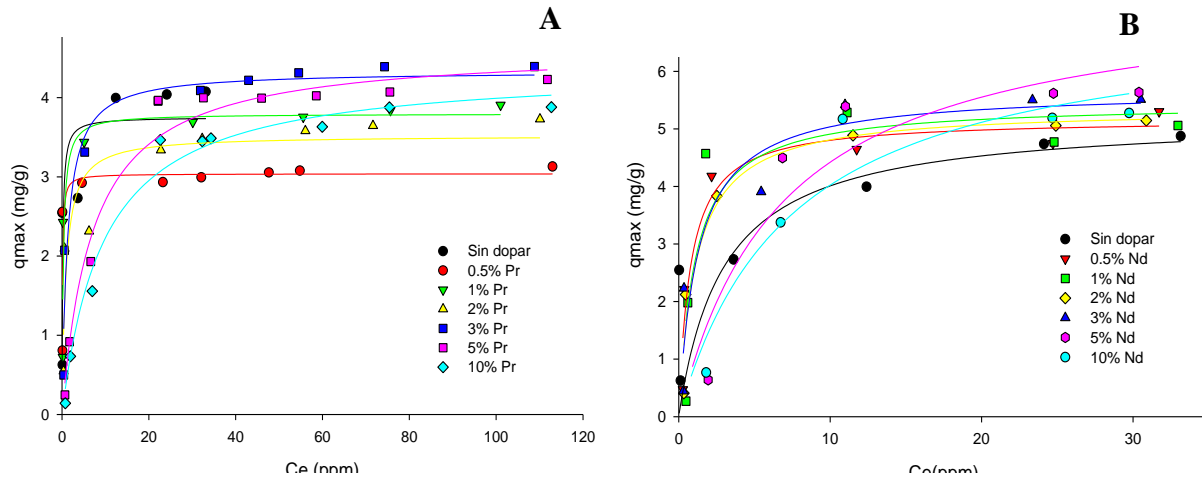
*Parámetros del modelo de isotermas de Langmuir para la adsorción de MO en TiO<sub>2</sub>-Pr (1) y en TiO<sub>2</sub>-Nd (2)*

Dióxido de Titanio dopado	1) Parámetros del modelo de isotermas de Langmuir para la adsorción de MO en TiO <sub>2</sub> /Pr			Dióxido de Titanio dopado	2) Parámetros del modelo de isotermas de Langmuir para la adsorción de MO en TiO <sub>2</sub> /Nd		
	q <sub>max</sub> (mgg <sup>-1</sup> )	K <sub>L</sub> (Lmg <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>		q <sub>max</sub> (mgg <sup>-1</sup> )	K <sub>L</sub> (Lmg <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
<b>Sin dopar</b>	4.24±1.26	0.05±0.03	0,913	<b>Sin dopar</b>	4.24±1.26	0.05±0.03	0.913
<b>0,5% Pr</b>	6.83±5.31	0.03±0.04	0,849	<b>0,5% Nd</b>	2.37±0.92	0.17±0.26	0,840
<b>1% Pr</b>	5.08±1.23	0.06±0.03	0,924	<b>1% Nd</b>	9.92±13.06	0.02±0.03	0,869
<b>2% Pr</b>	9.48±3.38	0.07±0.07	0,814	<b>2% Nd</b>	4.65±2.22	0.13±0.22	0,915
<b>3% Pr</b>	14.26±4.63	0.21±0.28	0,977	<b>3% Nd</b>	88.15±57.20	0.01±0.01	0,834
<b>5% Pr</b>	160.46±20.67	0.04±0.01	0,952	<b>5% Nd</b>	71.68±5.03	0.04±0.01	0,949
<b>10% Pr</b>	52.16±5.61	0.19±0.07	0,885	<b>10% Nd</b>	166.55±21.78	0.03±0.00	0,958

De los seis materiales de TiO<sub>2</sub>-Pr el que más adsorbe es el de 5%Pr con un q<sub>max</sub> de 160.46±20.67 mg/g y siendo este el que menor afinidad presenta, Además se puede evidenciar que el aumento de la capacidad de adsorción no es directamente proporcional al porcentaje (%) de dopaje, (ver **Apéndice D**), lo que ocurre de igual manera para el TiO<sub>2</sub>-Nd. A diferencia de los seis materiales de TiO<sub>2</sub>-Nd, el que más adsorbe es el de 10%Nd con q<sub>max</sub> de 166.55±21.78 mg/g,

sin embargo, el que menor afinidad presenta es el de 3% Nd con  $K_L$  de  $0.01 \pm 0.01$  (ver **Apéndice E**).

**Isotermas de adsorción de CV con  $TiO_2$ -Pr y con  $TiO_2$ -Nd.** Las isotermas de adsorción de CV con  $TiO_2$ -Pr y CV con  $TiO_2$ -Nd se muestran en la **Figura 8 A y B** que se ajustaron al modelo de equilibrio de Langmuir, este modelo de equilibrio presenta coeficientes de determinación ( $R^2 > 0,82$ ), lo que nos indica una buena aproximación en el ajuste del modelo matemático, siendo relevante los datos obtenidos que se exponen en la **Tabla 5**, al igual que los parámetros del modelo.



**Figura 8** Isotermas de adsorción de CV ajustadas al modelo de Langmuir a pH 5.5 y temperatura de 30°C. (A) CV/ $TiO_2$ -Pr. (B) CV/ $TiO_2$ -Nd

Ahora al comparar las isotermas de adsorción del colorante CV con los materiales ( $TiO_2$ -Pr y  $TiO_2$ -Nd), se puede inferir que las isotermas de  $TiO_2$ -Pr evidencia una variación pequeña en el mismo rango para cada sólido, mostrando un promedio de  $q_{max}$  igual a  $3.92 \pm 0.51$  mg/g y para  $TiO_2$ -Nd se expone un incremento poco notable en un mismo rango para cada sólido, con un promedio de  $q_{max}$  igual a  $6.02 \pm 0.88$  mg/g en la cantidad de adsorbato adsorbido, ahora señalando para  $TiO_2$ -Pr el sólido con mayor afinidad con CV es el de 0.5%Pr, es decir, el de menor porcentaje de dopaje, caso contrario como ocurre con MO siendo para este el 10% Nd quien presenta una mayor

afinidad, en cambio para la isoterma con  $\text{TiO}_2 - \text{Nd}$ , se obtiene que el de 0.5% Nd muestra mayor afinidad con CV, reflejando que de los dos sólidos el que está dopado con Praseodimio presenta una mayor fuerza de atracción con los sitios activos del colorante. En este caso por ser CV catiónico presenta mayor atracción respecto a MO, sobre la superficie del material de 0.5% Pr teniendo este un potencial zeta de hasta -5 mV a pH de 5.5 aproximadamente, sucediendo lo mismo con el material de 0.5%Nd que tiene un potencial zeta de hasta -10 mV, lo cual supone un mecanismo de interacción de tipo electrostático, por el contrario a lo que ocurrió con el MO, en este proceso se obtuvo que si está influyendo el porcentaje de dopaje en la forma como se atrae el CV con los sólidos dopados. Se demostró que los valores de  $K_L$  son mayores para CV en cada uno de los sólidos con respecto a los valores obtenidos para MO, esto se debe a la naturaleza de la carga del colorante, teniendo en cuenta que todos los sólidos a pH de 5.5 se encuentran cargados negativamente.

Tabla 5.

*Parámetros del modelo de isoterma de Langmuir para la adsorción de CV en  $\text{TiO}_2 - \text{Pr}$  (3) y en  $\text{TiO}_2 - \text{Nd}$  (4)*

Dióxido de Titanio dopado	3) Parámetros del modelo de isoterma de Langmuir para la adsorción de CV en $\text{TiO}_2/\text{Pr}$			Dióxido de Titanio dopado	4) Parámetros del modelo de isoterma de Langmuir para la adsorción de CV en $\text{TiO}_2/\text{Nd}$		
	$q_{\max}$ ( $\text{mgg}^{-1}$ )	$K_L$ ( $\text{Lmg}^{-1}$ )	$R^2$		$q_{\max}$ ( $\text{mgg}^{-1}$ )	$K_L$ ( $\text{Lmg}^{-1}$ )	$R^2$
<b>Sin dopar</b>	3.75±0.62	6.31±7.29	0.822	<b>Sin dopar</b>	3.75±0.62	6.31±7.29	0.822
<b>0,5% Pr</b>	3.04±0.20	11.56±5.61	0.965	<b>0,5% Nd</b>	5.17±0.34	1.30±0.50	0.919
<b>1% Pr</b>	3.80±0.22	3.35±1.28	0.860	<b>1% Nd</b>	5.45±0.66	0.91±0.50	0.823
<b>2% Pr</b>	3.52±0.22	1.11±0.50	0.836	<b>2% Nd</b>	5.36±0.36	0.88±0.29	0.943
<b>3% Pr</b>	4.33±0.15	8.12±0.22	0.939	<b>3% Nd</b>	5.67±0.51	0.79±0.44	0.901
<b>5% Pr</b>	4.62±0.17	0.14±0.03	0.978	<b>5% Nd</b>	7.46±1.51	0.14±0.09	0.899
<b>10% Pr</b>	4.37±0.18	0.11±0.02	0.981	<b>10% Nd</b>	7.02±1.27	0.13±0.07	0.925

Se decidió realizar las isoterma a diferentes temperaturas con el fin de evaluar los parámetros termodinámicos de la adsorción de cada uno de los colorantes, es decir, la energía libre de Gibbs

( $\Delta G^0$ ), la variación de la entalpía ( $\Delta H^0$ ) y la variación de la entropía ( $\Delta S^0$ ), además saber que porcentajes de dopaje de  $\text{TiO}_2$  presentan espontaneidad en el proceso de adsorción, mayor o menor desorden molecular y si estos liberan o necesitan de calor para que se dé dicho proceso. Para esto se utilizó la ecuación de Van't Hoff que describe la relación del cambio en la constante de equilibrio de un proceso con el cambio en la temperatura **ver Apéndice C**.

Del análisis de estos resultados se puede mencionar que la energía libre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) es negativa para todo el rango de temperatura estudiado -en cada uno de los adsorbentes-, para cada colorante, es decir, los iones de MO y de CV pueden interactuar con los sitios activos del adsorbente sin necesidad del suministro de energía externa para que ocurra la interacción. (**Ver Apéndice K**)

### **3.2 Determinación del efecto del porcentaje de dopante y el efecto del pH en la actividad fotocatalítica del $\text{TiO}_2$ dopado con Nd y Pr en la degradación de los colorantes orgánicos**

Primero analizamos la capacidad de adsorción variando el pH entre 0.5 y 5.5, seleccionados de acuerdo con que se estuviera por encima del PZC del  $\text{TiO}_2$  sin dopar, con el fin de obtener la máxima cantidad de gramos de colorante adsorbido para partir de ahí y hacer el análisis de la degradación. Siendo el pH un factor determinante en la adsorción del colorante MO en solución acuosa, debido a que el pH afecta la estructura del colorante (**ver Apéndice I**), se estudió el efecto del pH en la adsorción del MO realizado para cada uno de los sólidos dopados, en los cuales se obtuvieron los resultados de la adsorción del MO como se muestran en la **Tabla 6-1**, e indicando para los sólidos dopados con praseodimio que a pH cuasi neutro (5.5), se adsorbe mayor colorante; mientras que, a pH ácido, la adsorción disminuye. Y en la **Tabla 6-2** se muestran los sólidos dopados con Neodimio, ocurriendo todo lo contrario, a pH ácido (0.5), la superficie del adsorbente se carga positivamente, debido a la alta concentración de iones  $\text{H}^+$  en el medio; por tal motivo hay

mayor atracción electrostática entre la carga positiva en la superficie del sólido 5%Nd y la carga negativa del anión del colorante MO, es decir, hay mayor capacidad de adsorción a pH ácido (0.5) debido al incremento de carga superficial positiva de MO por lo que podría producirse una atracción electrostática con los aniones del colorante.

Tabla 6.

*Parámetros del modelo de isotermas de Langmuir para la adsorción de MO en TiO<sub>2</sub>-Pr (1) y en TiO<sub>2</sub>-Nd (2) variando el pH*

Dioxido de Titanio dopado	1) Parametros del modelo de isotermas de Langmuir para la adsorción de MO en TiO <sub>2</sub> /Pr				Dioxido de Titanio dopado	2) Parametros del modelo de isotermas de Langmuir para la adsorción de MO en TiO <sub>2</sub> /Nd			
	pH	q <sub>max</sub> (mgg <sup>-1</sup> )	K <sub>L</sub> (Lmg <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>		pH	q <sub>max</sub> (mgg <sup>-1</sup> )	K <sub>L</sub> (Lmg <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
Sin dopar	5.5	4.24±1.26	0.05±0.03	0.913	0,5% Nd	5.5	2.37±0.92	0.17±0.26	0.944
	0.5	13.87±0.26	5.12±0.36	0.998		0.5	15.08±0.66	2.63±0.62	0.989
0.5% Pr	5.5	6.83±5.31	0.03±0.04	0.949	1% Nd	5.5	9.92±13.06	0.02±0.03	0.869
	0.5	18.55±1.82	6.19±2.27	0.956		0.5	12.29±1.4	2.29±1.30	0.907
1% Pr	5.5	5.08±1.23	0.06±0.03	0.924	2% Nd	5.5	4.65±2.22	0.13±0.22	0.915
	0.5	21.31±3.56	4.43±2.07	0.927		0.5	9.66±0.47	4.21±1.34	0.969
2% Pr	5.5	9.48±3.38	0.07±0.07	0.814	3% Nd	5.5	88.15±57.20	0.01±0.01	0.834
	0.5	19.96±3.06	3.48±1.59	0.932		0.5	30.57±2.89	1.66±0.55	0.954
3% Pr	5.5	14.26±4.63	0.21±0.28	0.947	5% Nd	5.5	71.68±5.03	0.04±0.01	0.949
	0.5	40.63±8.82	1.10±0.53	0.919		0.5	30.78±3.11	1.54±0.55	0.938
5% Pr	5.5	160.46±20.67	0.04±0.01	0.952	10% Nd	5.5	166.55±21.78	0.03±0	0.958
	0.5	40.63±5.61	0.19±0.07	0.885		0.5	32.46±4.13	1.46±0.59	0.927
10% Pr	5.5	52.16±5.61	0.19±0.07	0.885					
	0.5	64.51±39.46	0.41±0.38	0.870					

Ahora bien, en cuanto a la afinidad entre las partículas de MO con cada uno de los sólidos, al ser el K<sub>L</sub> mayor en cada uno a pH 0.5, indica que en este medio se presenta una fuerza de interacción mayor entre el colorante y cada porcentaje de dopaje de TiO<sub>2</sub>, tanto para Praseodimio como para Neodimio.

La adsorción de CV en solución acuosa debido a que el pH afecta la estructura del colorante. Este parámetro afecta la carga del colorante y el grado de ionización de este con lo cual ocasiona una disminución del color en la solución. El estudio del efecto del pH en la adsorción del Cristal violeta se realizó sobre los cada uno de los sólidos dopados tanto con Praseodimio como Neodimio, en el rango de pH de 0.5 y 5.5. Los resultados obtenidos de la adsorción del CV se muestran en la

**Tabla 7-1**, e indican que a pH ácido (0.5), se adsorbe mayor cantidad de CV. También, se observa en la **Tabla 7-2** que el de 10% Pr y 10% Nd continúa siendo el material con mayor capacidad de adsorción.

Tabla 7.

*Parámetros del modelo de isotermas de Langmuir para la adsorción de CV en TiO<sub>2</sub>-Pr (1) y en TiO<sub>2</sub>-Nd (2) variando el pH*

Dioxido de Titanio dopado	1) Parametros del modelo de isotermas de Langmuir para la adsorción de CV en TiO <sub>2</sub> /Pr				Dioxido de Titanio dopado	2) Parametros del modelo de isotermas de Langmuir para la adsorción de CV en TiO <sub>2</sub> /Nd			
	pH	q <sub>max</sub> (mgg <sup>-1</sup> )	K <sub>L</sub> (Lmg <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>		pH	q <sub>max</sub> (mgg <sup>-1</sup> )	K <sub>L</sub> (Lmg <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
Sin dopar	5.5	3.75±0.62	6.31±7.29	0.822	0,5% Nd	5.5	5.17±0.34	1.30±0.50	0.919
	0.5	3.86±0.14	135.20±23.90	0.987		0.5	5.49±1.61	8.16±5.95	0.672
0.5% Pr	5.5	3.04±0.20	11.56±5.61	0.965	1% Nd	5.5	5.45±0.66	0.91±0.50	0.823
	0.5	3.63±0.34	182.65±80.03	0.941		0.5	4.78±0.69	9.21±4.08	0.915
1% Pr	5.5	3.80±0.22	3.35±1.28	0.860	2% Nd	5.5	5.36±0.36	0.88±0.29	0.943
	0.5	6.06±0.85	14.10±5.54	0.966		0.5	3.60±0.74	97.92±1.05	0.441
2% Pr	5.5	3.52±0.22	1.11±0.50	0.836	3% Nd	5.5	5.67±0.51	0.79±0.44	0.901
	0.5	6.56±1.59	11.28±6.42	0.949		0.5	18.73±2.91	0.54±0.18	0.967
3% Pr	5.5	4.33±0.15	8.12±0.22	0.939	5% Nd	5.5	7.46±1.51	0.14±0.09	0.899
	0.5	13.81±2.13	21.50±9.08	0.912		0.5	22.64±5.02	0.33±0.13	0.919
5% Pr	5.5	4.62±0.17	0.14±0.03	0.978	10% Nd	5.5	7.02±1.27	0.13±0.07	0.925
	0.5	11.58±0.51	39.83±6.99	0.982		0.5	18.73±2.91	0.54±0.18	0.967
10% Pr	5.5	4.37±0.18	0.11±0.02	0.981					
	0.5	12.91±1.17	26.48±8.43	0.933					

La fotodegradación directa del colorante MO, mediante los ensayos a pH=5.5 y pH=0.5, se obtuvo que a pH ácido la especie predominante presenta carga positiva (**Ver Apéndice H**). En cuanto a los valores de pH=5.5 se presentó una irradiación de hasta 350 min, en la que la concentración de MO en solución cambio a medida que pasaba el tiempo en un intervalo de 15 minutos para las 4 primeras mediciones y después se realizaron cada 50 minutos prácticamente. De esta forma se observó que la radiación absorbida por MO **Figura 9**, provoco procesos fotoquímicos que condujeron a la descomposición del colorante. En cuanto a valores de pH=0.5 el proceso de degradación ocurrió mucho más rápido en tan solo 190 min. La actividad depende fuertemente del pH del medio debido al equilibrio ácido-base que altera la polaridad del naranja de metilo, así como la cantidad adsorbida sobre la superficie del catalizador dopado.

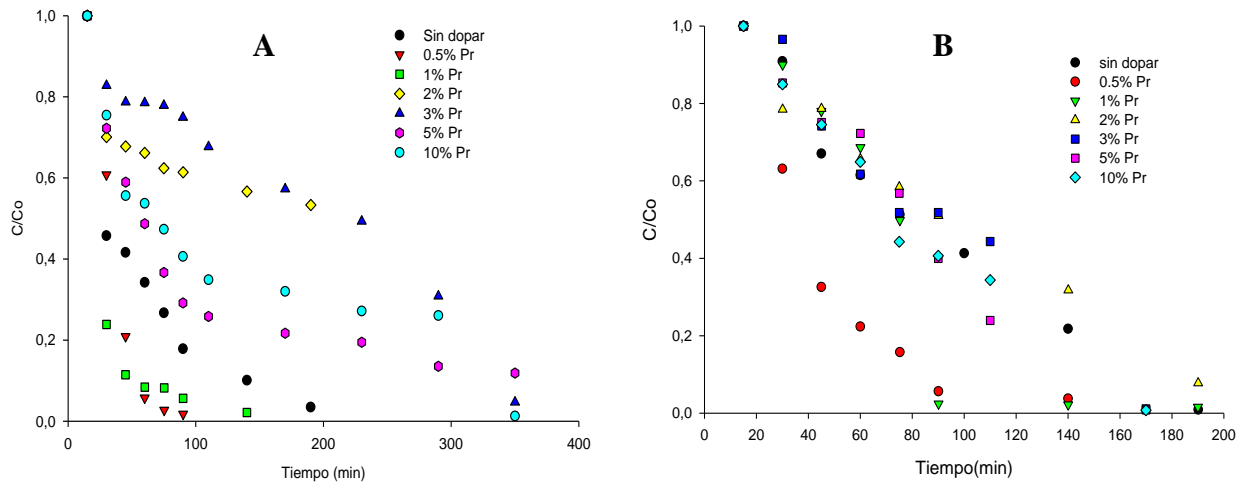


Figura 9 Fotodegradación de MO con TiO<sub>2</sub>-Pr a temperatura de 30°C. (A) pH 5.5. (B) pH 0.5

En el caso de MO con TiO<sub>2</sub>-Nd a pH 5.5 la degradación del colorante es de un 80%, sin embargo, en iguales condiciones, pero a pH 0.5, su remoción es prácticamente total. (Figura 10)

Los resultados evidencian que la remoción de CV en solución acuosa expuestas a luz UV está fuertemente afectada por el pH del medio.

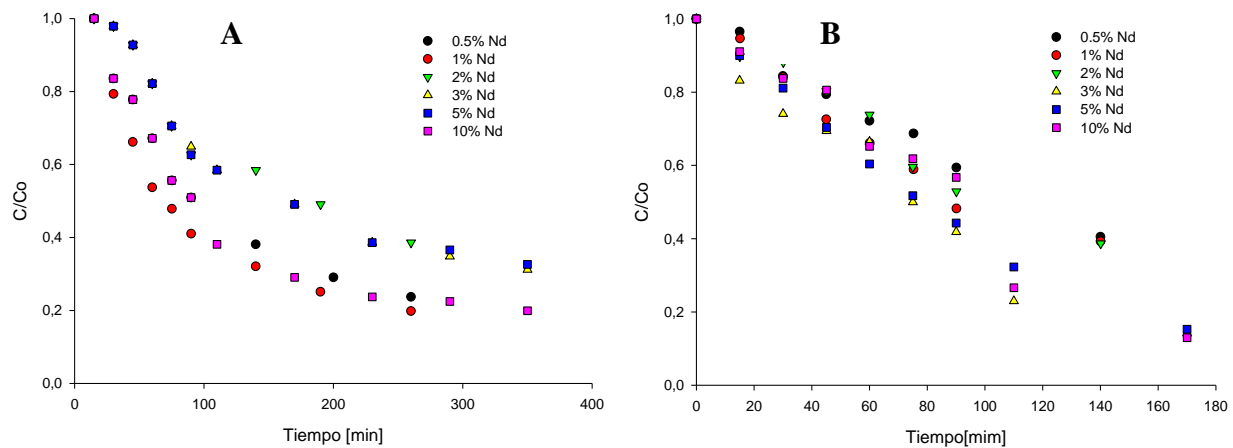


Figura 10 Fotodegradación de MO con TiO<sub>2</sub>-Nd a temperatura de 30°C. (A) pH 5.5. (B) pH 0.5

Esto difiere que, para la degradación de CV a las mismas condiciones de MO, en la que se observan diferencias significativas en las experimentaciones realizadas a valores de pH entre 0.5 y 5.5 (Figura 11), lo que explicaría su adsorción sobre los sitios activos independientemente de la carga de la superficie y su degradación fotocatalítica. Es decir, a pH 5.5 aunque se presenta carga

negativa, el colorante se adsorbe sobre la superficie de los sólidos dopados con praseodimio y la fotocatalisis es efectiva en su degradación.

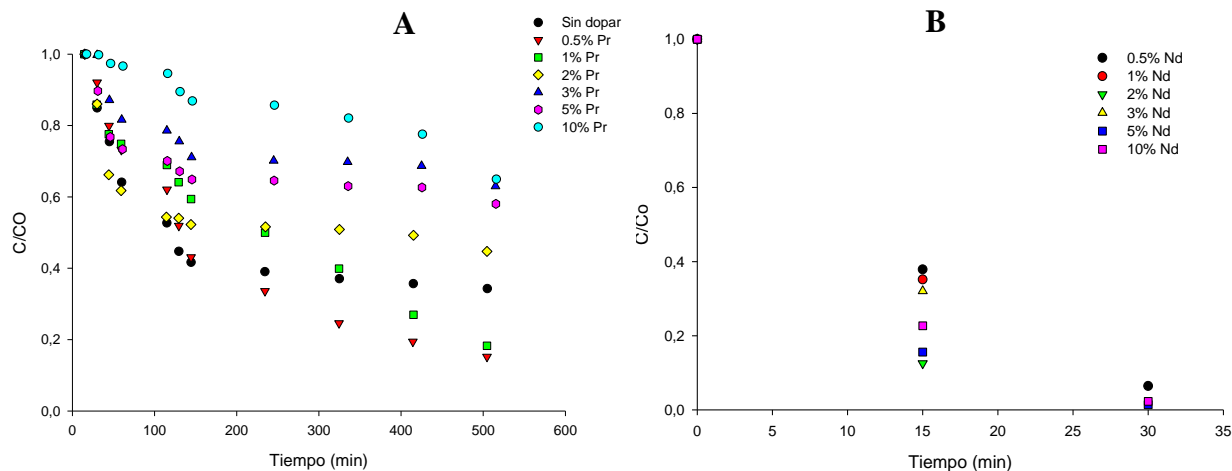


Figura 11 Fotodegradación de CV con TiO<sub>2</sub>-Pr a temperatura de 30°C. (A) pH 5.5. (B) pH 0.5

A diferencia de lo que ocurre con los sólidos dopados con Neodimio, para el CV con carga Positiva a pH 5.5 la degradación del colorante CV es prácticamente del 60% respecto a su concentración inicial, sin embargo, a pH 0.5, su remoción es prácticamente total con ambos catalizadores. (Figura 12)

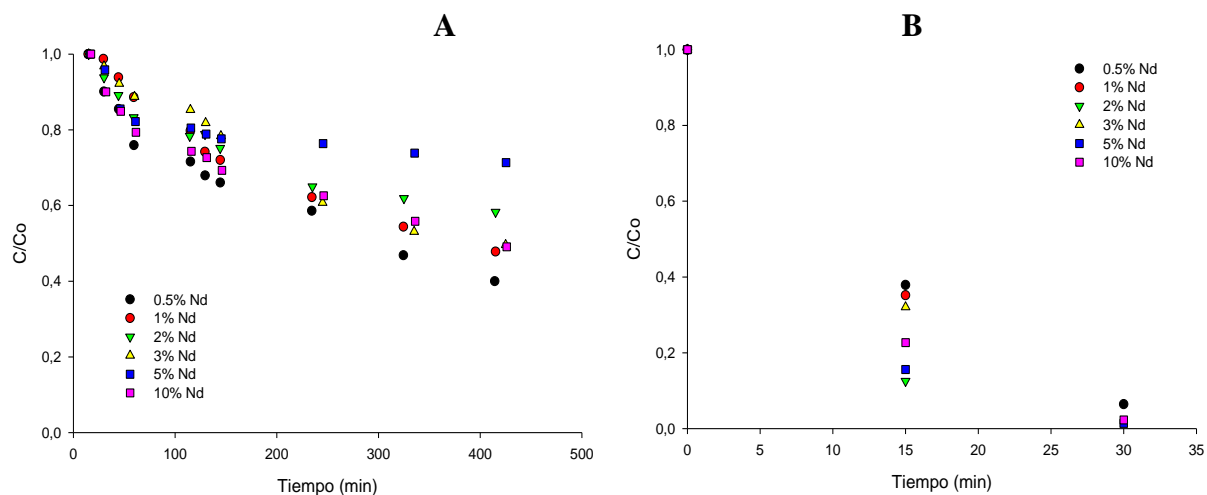


Figura 12 Fotodegradación de CV con TiO<sub>2</sub>-Nd a temperatura de 30°C. (A) pH 5.5. (B) pH 0.5

Finalmente se hizo un análisis por medio de los espectros FT-IR después de la adsorción y degradación para evidenciar lo que ocurrió internamente en la molécula con los grupos funcionales presentes. Se comparo con los resultados inicialmente obtenidos con el fin de identificar cambios en los grupos funcionales y así inferir en que parte de la molécula del TiO<sub>2</sub> dopado, estaba interactuando cada colorante. (**Ver Apéndice M**)

#### 4. Conclusiones

En esta investigación se evaluó la capacidad de adsorción de dos colorantes orgánicos sobre los diferentes nanomateriales de  $\text{TiO}_2$  dopados con Nd y Pr, concluyendo que el material que presenta mayor capacidad de adsorción de Naranja de metilo es el de  $\text{TiO}_2$  dopado con 10% Nd con un  $q_{\text{max}}$  de  $166.55 \pm 21.78$  mg/g y el material que presenta mayor capacidad de adsorción de Cristal violeta es el de  $\text{TiO}_2$  dopado con 5% Nd con un  $q_{\text{max}}$  de  $7.46 \pm 1.51$  mg/g, en otras palabras, el  $\text{TiO}_2$  dopado con Neodimio presenta un efecto positivo en la adsorción de cada colorante, con respecto al  $\text{TiO}_2$  dopado con Praseodimio. También que la adsorción se vio favorecida a un pH ácido, dado que este se encuentra por debajo del PCZ del nanomaterial  $\text{TiO}_2$  sin dopar, permitiendo así que cada sólido dopado tenga mayor interacción con los sitios activos de cada colorante.

Al determinar el pH que más favorece el proceso de degradación, tanto para MO como para CV, se concluye que a un pH ácido de 0.5 estando este por debajo del PCZ del material  $\text{TiO}_2$  sin dopar, las soluciones se degradan con mayor rapidez y facilidad para cada nanomaterial de  $\text{TiO}_2$ , que a su vez exponen una gran afinidad con los sitios activos de cada colorante, en comparación con el pH de 5.5 donde la remoción se dio de manera parcial y mucho más lenta, debido al cambio de la estructura presentado en los colorantes ocasionado por la disminución de pH, los dopantes que tuvieron una mayor influencia en la degradación fueron: el  $\text{TiO}_2$  dopado con 0,5% de Pr y el  $\text{TiO}_2$  dopado con 3% de Nd que degradaron más rápidamente al colorante MO y el  $\text{TiO}_2$  dopado con 0.5% de Pr e igualmente el  $\text{TiO}_2$  dopado con 2% de Nd que degradaron con mayor rapidez y en su totalidad el colorante CV.

### Referencias Bibliográficas

- Amlouk, A., El Mir, L., Kraiem, S., Saadoun, M., Alaya, S., & Pierre, A. C. (2008). Luminescence of TiO<sub>2</sub>:Pr nanoparticles incorporated in silica aerogel. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, 146(1–3), 74–79. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2007.07.056>
- Blanco Gálvez, J., & Malato Rodríguez, S. (1996). *Tecnología de fotocatalisis solar: utilización de la radiación solar para el tratamiento de contaminantes industriales* (1st ed.). Instituto De Estudios Almerienses.
- Brown, G. T., & Darwen, J. R. (1984). Photoreduction of Methyl Orange Sensitized by Colloidal Titanium Dioxide. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 6, 1631–1643. <https://doi.org/10.1039/F19848001631>
- Enrico, D., & Lidiatta, G. (2016). *Encyclopedia of Membranes*. Springer Berlin Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-44324-8>
- Franks, G. V., & Meagher, L. (2003). The isoelectric points of sapphire crystals and alpha-alumina powder. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 214(1–3), 99–110. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(02\)00366-7](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(02)00366-7)
- Harris, D. C. (2006). *Análisis químico cuantitativo , TERCERA EDICION (SEXTA EDICIÓN ORIGINAL )*.
- Higson, S. P. J. (2007). *Química analítica* (McGraw-Hil).
- Blanco, J., Malato, S., Bahnemann, D., Bockelman, D., Weichgrebe, D., Carmona, F. y Martínez F., (1994) Proceedings of 7th Inter. Symp. on Solar Thermal Conc. Tech., *IVTAN Ed. ISBN 5-201-09540-2,.540-550, Moscow, Russia,*.
- Jiménez Tototzintle, M. (2015). *Desarrollo de nuevas estrategias basadas en fotocatalisis solar para la regeneración de aguas de una industria agro-alimentaria*. Universidad de Almería.
- JoVE Science Education Database. (2020). Fundamentos de la química analítica. Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis). *JoVE*.
- Kalyani, D. C., Telke, A. A., Govindwar, S. P., & Jadhav, J. P. (2009). Biodegradation and Detoxification of Reactive Textile Dye by Isolated Pseudomonas sp. SUK1. *Water Environment Research*, 81(3), 298–307. <https://doi.org/10.2175/106143008x357147>

- Kalyuzhnyi, S., & Sklyar, V. (2000). Biomineralisation of azo dyes and their breakdown products in anaerobic-aerobic hybrid and UASB reactors. *Water Science and Technology*, 41(12), 23–30. <https://doi.org/10.2166/wst.2000.0233>
- Kettani, M. A. (1977). *Photochemical Conversion and Storage of solar energy*. 8, 3–8. [https://doi.org/10.1007/978-94-017-0659-9\\_4](https://doi.org/10.1007/978-94-017-0659-9_4)
- Kralchevska, R., Milanova, M., Hristov, D., Pintar, A., & Todorovsky, D. (2012). Synthesis, characterization and photocatalytic activity of neodymium, nitrogen and neodymium-nitrogen doped TiO<sub>2</sub>. *Materials Research Bulletin*, 47(9), 2165–2177. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.06.009>
- Kuhad, R. C., Sood, N., Tripathi, K. K., Singh, A., & Ward, O. P. (2004). Developments in microbial methods for the treatment of dye effluents. *Advances in Applied Microbiology*, 56, 185–213. [https://doi.org/10.1016/S0065-2164\(04\)56006-9](https://doi.org/10.1016/S0065-2164(04)56006-9)
- Kusvuran, E., Gulnaz, O., Irmak, S., Atanur, O. M., Yavuz, H. I., & Erbatur, O. (2004). *Comparison of several advanced oxidation processes for the decolorization of Reactive Red 120 azo dye in aqueous solution*. 109, 85–93. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.03.009>
- Litter, M. I. (1999). Heterogeneous photocatalysis: Transition metal ions in photocatalytic systems. *Applied Catalysis B: Environmental*, 23(2–3), 89–114. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(99\)00069-7](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(99)00069-7)
- Maji, S. K., Dutta, A. K., Srivastava, D. N., Paul, P., Mondal, A., & Adhikary, B. (2011). Effective photocatalytic degradation of organic pollutant by ZnS nanocrystals synthesized via thermal decomposition of single-source precursor. *Polyhedron*, 30(15), 2493–2498. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2011.06.029>
- Martínez, A. C., Abelardo, C., Ramírez, G., Rosas, J. C., & Olivares, C. C. (2011). Decoloración de aguas residuales provenientes de la industria textil. *Avances En Impacto, Tecnología y Toxicología Ambiental*, 115–125.
- MERCK. (2020a). *Anaranjado de metilo (C.I. 13025)*. [https://www.merckmillipore.com/CO/es/product/Methyl-orange-C.I.-13025,MDA\\_CHEM-101322](https://www.merckmillipore.com/CO/es/product/Methyl-orange-C.I.-13025,MDA_CHEM-101322)
- MERCK. (2020b). *Violeta cristal (C.I. 42555)*. [https://www.merckmillipore.com/CO/es/product/Crystal-violet-C.I.-42555,MDA\\_CHEM-](https://www.merckmillipore.com/CO/es/product/Crystal-violet-C.I.-42555,MDA_CHEM-)

115940

- Molina, T., Vicent, M., Sánchez, E., & Moreno, R. (2012). Dispersion and reaction sintering of alumina-titania mixtures. *Materials Research Bulletin*, 47(9), 2469–2474. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.05.016>
- O'Brien, R. W., & White, L. R. (1978). Electrophoretic mobility of a spherical colloidal particle. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*, 74, 1607–1626. <https://doi.org/10.1039/F29787401607>
- Oliveira, L. S., Franca, A. S., Alves, T. M., & Rocha, S. D. F. (2008). Evaluation of untreated coffee husks as potential biosorbents for treatment of dye contaminated waters. *Journal of Hazardous Materials*, 155(3), 507–512. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.11.093>
- Parnicka, P., Mazierski, P., Grzyb, T., Wei, Z., Kowalska, E., Ohtani, B., Lisowski, W., Klimczuk, T., & Nadolna, J. (2017). Preparation and photocatalytic activity of Nd-modified TiO<sub>2</sub> photocatalysts: Insight into the excitation mechanism under visible light. *Journal of Catalysis*, 353, 211–222. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2017.07.017>
- Pei, L. Z., Liu, H. D., Lin, N., & Yu, H. Y. (2015). Hydrothermal synthesis of cerium titanate nanorods and its application in visible light photocatalysis. *Materials Research Bulletin*, 61, 40–46. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.09.094>
- Posada Parra, M. L., & Pulido Cano, J. A. (2011). Evaluación de la degradación de un colorante directo utilizado en la industria textil usando la tecnología de oxidación fotocatalítica heterogénea. *Universidad de La Salle*, 1, 1–5. <https://doi.org/10.1007/s13398-014-0173-7.2>
- Pratt, H. R. C. (1996). *Electrophoretic Mobility of a Spherical Colloidal Particle*. 51(13).
- PS, H., Joseph, L., & A, D. (2013). Photocatalytic degradation of textile dyes by hydrogel supported titanium dioxide nanoparticles. *Journal of Environmental Engineering and Ecological Science*, 2(1), 2. <https://doi.org/10.7243/2050-1323-2-2>
- Ramírez-Franco, J. H., & Zea-Ramírez, H. R. (1983). Decontamination of industrial textile wastewater using photocatalysis [Descontaminación de aguas de desecho de la industria textil usando fotocatalisis]. *DYNA (Colombia)*, 83(197), 68–73. <https://doi.org/10.15446/dyna.v83n197.47446>
- Ramírez, H. (2013). *DEPOSICIÓN ELECTROFORÉTICA DE TiO<sub>2</sub>: DISEÑO DEL EQUIPO Y LA SUSPENSIÓN PARA RECUBRIMIENTOS CERÁMICOS*. UNIVERSIDAD DE LOS

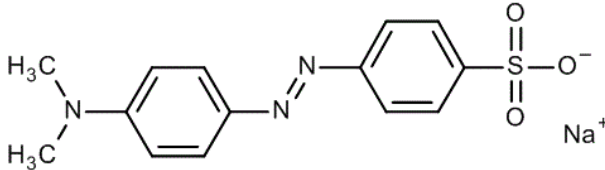
ANDES.

- Ramírez Llamas, L. A., Jacobo Azuara, A., & Martínez Rosales, J. M. (2015). Adsorción del naranja de metilo en solución acuosa sobre hidróxidos dobles laminares. *Acta Universitaria*, 25(3), 25–34. <https://doi.org/10.15174/au.2015.778>
- Ramos, L. R. (2007). Importancia y aplicaciones de la adsorción en fase líquida. *Sólidos Porosos, Preparación, Caracterización y Aplicaciones.*, 1, 160–170. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2007.12.007>
- Restrepo, G., Marín S., J., Rios, L., Monsalve, E., Montoya M., J., & Granda, C. (2007). Degradación de naranja de metilo en un nuevo fotorreactor solar de placa plana con superficie corrugada. *Scientia et Technica*, 2(34), 435–440. <https://doi.org/10.22517/23447214.5667>
- Reszczyńska, J., Grzyb, T., Wei, Z., Klein, M., Kowalska, E., Ohtani, B., & Zaleska-Medynska, A. (2016). Photocatalytic activity and luminescence properties of RE<sub>3</sub>+TiO<sub>2</sub> nanocrystals prepared by sol-gel and hydrothermal methods. *Applied Catalysis B: Environmental*, 181, 825–837. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.09.001>
- Riaño, P., (2018) Degradación del cristal violeta presente en aguas residuales mediante la oxidación catalítica húmeda con peróxido de hidrógeno (CWPO) a partir de óxidos mixtos de Mn-Cu a condiciones moderadas. *Tesis de grado para pregrado. Bogotá. Fundación.*
- Rojo Callejas, F. (2000). Tablas de Espectroscopía Infrarroja. *Facultad de Química - Departamento de Programas Audiovisuales*, 14. [http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/TablasIR\\_15437.pdf%0Ahttp://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/IRTablas\\_33080.pdf](http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/TablasIR_15437.pdf%0Ahttp://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/IRTablas_33080.pdf)
- Ryder, G. (2017). Aguas residuales: El recurso desaprovechado. In *El Abreguense* (Vol. 3). [http://cidta.usal.es/cursos/EDAR/modulos/Edar/unidades/LIBROS/logo/pdf/Aguas\\_Residuales\\_composicion.pdf](http://cidta.usal.es/cursos/EDAR/modulos/Edar/unidades/LIBROS/logo/pdf/Aguas_Residuales_composicion.pdf)
- Sarin, V., Singh, T. S., & Pant, K. K. (2006). Thermodynamic and breakthrough column studies for the selective sorption of chromium from industrial effluent on activated eucalyptus bark. *Bioresource Technology*, 97(16), 1986–1993. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.10.001>
- Sathishkumar, P., Mangalaraja, R. V., Rozas, O., Mansilla, H. D., Gracia-Pinilla, M. A., & Anandan, S. (2014). Low frequency ultrasound (42 kHz) assisted degradation of Acid Blue 113 in the presence of visible light driven rare earth nanoclusters loaded TiO<sub>2</sub>

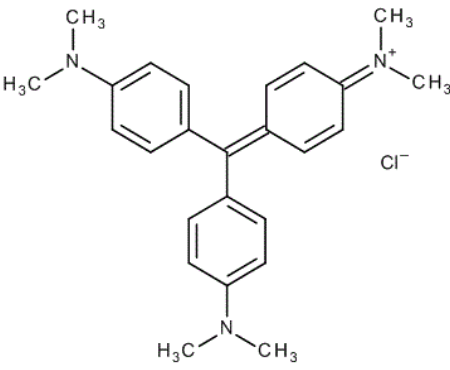
- nanophotocatalysts. *Ultrasonics Sonochemistry*, 21(5), 1675–1681. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2014.03.004>
- Shi, H., Zhang, T., An, T., Li, B., & Wang, X. (2012). Enhancement of photocatalytic activity of nano-scale TiO<sub>2</sub> particles co-doped by rare earth elements and heteropolyacids. *Journal of Colloid and Interface Science*, 380(1), 121–127. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.04.069>
- Slokar, Y. M., & Majcen Le Marechal, A. (1998). Methods of decoloration of textile wastewaters. *Dyes and Pigments*, 37(4), 335–356. [https://doi.org/10.1016/S0143-7208\(97\)00075-2](https://doi.org/10.1016/S0143-7208(97)00075-2)
- Suárez-Parra, R., Hernández-Pérez, I., Rincón, M. E., López-Ayala, S., & Roldán-Ahumada, M. C. (2003). Visible light-induced degradation of blue textile azo dye on TiO<sub>2</sub>/CdO-ZnO coupled nanoporous films. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 76(2), 189–199. [https://doi.org/10.1016/S0927-0248\(02\)00346-X](https://doi.org/10.1016/S0927-0248(02)00346-X)
- Syafalni, S., Abustan, I., Dahlan, I., Wah, C. K., & Umar, G. (2012). Treatment of Dye Wastewater Using Granular Activated Carbon and Zeolite Filter. *Modern Applied Science*, 6(2), 37–51. <https://doi.org/10.5539/mas.v6n2p37>
- Wang, J., Zhao, J., Liu, X., Zhang, S., Wei, D., & Han, L. (2012). Photo-degradation of acid red 18 by using TiO<sub>2</sub>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> nanoparticles under UV light. *Applied Mechanics and Materials*, 189, 52–57. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.189.52>
- Wikipedia. (n.d.). *Escala platino-cobalto*. [https://pt.wikipedia.org/wiki/Escala\\_de\\_platina-cobalto](https://pt.wikipedia.org/wiki/Escala_de_platina-cobalto)
- Xue, Y., Du, C., Wu, Z., & Zhang, L. (2018). Relationship of cellulose and lignin contents in biomass to the structure and RB-19 adsorption behavior of activated carbon. *New Journal of Chemistry*, 42(20), 16493–16502. <https://doi.org/10.1039/c8nj03007c>
- Yoo, E. S., Libra, J., & Wiesmann, U. (2000). Reduction of azo dyes by *Desulfovibrio desulfuricans*. *Water Science and Technology*, 41(12), 15–22. <https://doi.org/10.2166/wst.2000.0231>
- Zheng, Y., & Wang, W. (2014). Electrospun nanofibers of Er<sup>3+</sup>-doped TiO<sub>2</sub> with photocatalytic activity beyond the absorption edge. *Journal of Solid State Chemistry*, 210(1), 206–212. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2013.11.029>

## Apéndices

## Apéndice A. Ficha técnica del Naranja de Metilo (MERCK, 2020a)

Información del producto	
Número de CAS	547-58-0
Número CE	208-925-3
Fórmula Hill	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>3</sub> NaO <sub>3</sub> S
Molar Mass	327.34 g/mol
Código HS	2927 00 00
Imagen fórmula estructural	
Información fisicoquímica	
Punto de fusión	>300 °C
Valor de pH	6.5 (5 g/l, H <sub>2</sub> O, 20 °C)
Densidad aparente	200 - 400 kg/m <sup>3</sup>
Solubilidad	5 g/l

## Apéndice B . Ficha técnica del Cristal Violeta (MERCK, 2020b)

Información del producto	
Número de CAS	548-62-9
Número de índice CE	612-204-00-2
Número CE	208-953-6
Fórmula Hill	C <sub>25</sub> H <sub>30</sub> ClN <sub>3</sub>
Molar Mass	407.99 g/mol
Código HS	3204 13 00
Imagen fórmula estructural	
Información fisicoquímica	
Densidad	1.19 g/cm <sup>3</sup> (20 °C)
Punto de fusión	189 - 194 °C
Valor de pH	2.5 - 3.5 (10 g/l, H <sub>2</sub> O, 20 °C)
Densidad aparente	220 - 400 kg/m <sup>3</sup>
Solubilidad	10 g/l

### **Apéndice C Factores que afectan en un proceso de adsorción**

La adsorción como cualquier proceso de la naturaleza involucra la utilización de una serie de conceptos, supuestos y parámetros que nos permiten entender el fenómeno a mayor profundidad. A continuación, se exponen los factores de mayor relevancia en el presente estudio.

#### **➤ Espectrofotometría ultravioleta visible.**

Ley de Lambert-Beer. Los métodos espectroscópicos de análisis están basados en la medida de la radiación electromagnética que es absorbida o emitida por una sustancia; estos se establecen en función de la región del espectro electromagnético que interviene en la técnica. Así, pueden utilizarse regiones como rayos X, ultravioleta, visible, infrarrojo, microondas, etc.

Por su parte la espectrofotometría ultravioleta visible (UV-Vis) hace parte de los métodos de absorción que se basan en la disminución de la potencia de un haz de radiación electromagnética al interactuar con una sustancia y como su nombre lo indica hace parte del espectro de la región electromagnética de ultravioleta y visible (200-800 nm) (JoVE Science Education Database, 2020). Dado que los primeros métodos espectroscópicos desarrollados corresponden a la región del visible, estos recibieron la denominación de métodos ópticos, la cual se utiliza todavía con frecuencia. A continuación, se ofrece una breve información sobre la ley de Lambert-Beer y la espectrofotometría de absorción en la región visible del espectro.

Si se considera que se dispone de una fuente de radiación que hace llegar a la muestra un haz de radiación, de longitud de onda previamente seleccionada, cuya potencia es  $P_0$ , la muestra de espesor  $b$  absorbe una parte de esa radiación incidente, de forma que la potencia del haz disminuye

después de atravesar la muestra siendo su nueva potencia P. El cociente entre la potencia de la radiación que sale de la muestra y la de la que incidió sobre ella, se define como transmitancia:

$$T = \frac{p}{P_o} \quad (\text{Ec. 1})$$

La transmitancia también puede expresarse en tanto por ciento, multiplicando el cociente anterior por 100. Es más frecuente utilizar el concepto de absorbancia, o densidad óptica, que se define como el logaritmo de la transmitancia cambiado de signo:

$$A = \log \frac{p}{P_o} = -\log(T) \quad (\text{Ec. 2})$$

Al incidir radiación electromagnética visible sobre la materia puede ser totalmente absorbida o reflejada. En el primer caso el objeto aparecerá de color negro y en el segundo de color blanco. Puesto que nosotros percibimos los objetos por medio de la luz reflejada, si hacemos incidir un haz de luz blanca (que contiene todas las longitudes de onda) sobre un objeto, éste absorberá ciertas longitudes de onda y reflejará otras, siendo éstas últimas las responsables del color. Se dice que este color (observado) es complementario del que se percibiría si la luz absorbida se pudiera detectar.

La absorbancia está relacionada con la concentración de la sustancia, C, por la ley de Lambert-Beer, que se resume con la ecuación 3, donde C se expresa en unidades de concentración (mol/L, ppm, etc.), b es la longitud del camino óptico (anchura de la célula que contiene la disolución de la sustancia) y se expresa en cm, y  $\epsilon$  es la absorptividad molar, propiedad característica de cada sustancia correspondiente a la cantidad de radiación que absorbe a una longitud de onda

determinada por unidad de concentración, siendo sus unidades  $\text{Lmol}^{-1} \text{cm}^{-1}$  (téngase en cuenta que la absorbancia no tiene unidades). Para poder aplicar la ley de Lambert-Beer es necesario seleccionar previamente una longitud de onda puesto que tanto  $A$  como  $\epsilon$  varían con ella. Para ello se obtiene previamente el espectro de absorción de la sustancia, que consiste en una representación de los valores de absorbancia frente a la longitud de onda expresada en nanómetros (nm).

$$A = \epsilon b \quad (\text{Ec. 3})$$

Del espectro de absorción puede seleccionarse el valor de longitud de onda para el cual la absorbancia es máxima. Si bien la ley de Lambert-Beer indica que a una representación gráfica de la absorbancia frente a la concentración le correspondería una línea recta, esto sólo tiene lugar para disoluciones diluidas, por ello, no es conveniente utilizar la expresión matemática directamente, sino construir en cada caso la recta de calibrado que confirme que la ecuación de Lambert-Beer se cumple en el intervalo de concentraciones en el que se trabaja. Esta recta se construye midiendo la absorbancia de una serie de disoluciones de concentración perfectamente conocida. (Harris, 2006)(Higson, 2007)

### ➤ Punto de Carga Zero (PCZ)

Cuando entra en contacto un sorbente sólido de cualquier tipo, con una solución acuosa, se genera una carga en la superficie del sorbente como resultado de las interacciones entre los iones presentes en la solución y los grupos funcionales en la superficie, esa carga superficial se denomina potencial  $Z$  y es función del tipo de iones presentes, las características de la superficie, la naturaleza del sólido y el pH de la solución. La distribución de la carga superficial con respecto al pH de la solución es una información importante, ya que ayuda a explicar la sorción de iones y a elucidar

el mecanismo de sorción, para esto es necesario tener en cuenta el punto de carga cero (PCZ), que corresponde al pH en el cual la carga neta de la superficie es cero. Las concentraciones de  $H^+$  y  $OH^-$  retenidos sobre la superficie son iguales en el PCZ y por tanto la carga de la superficie es neutra, de esta manera la carga superficial del material es positiva para valores de pH menores al PCZ, neutra cuando el pH es igual al PCZ y negativa para valores de pH mayores al PCZ. El punto de carga cero de un sorbente es ácido cuando la concentración de sitios ácidos es mayor que la de los sitios básicos. (Ramos, 2007)

### ➤ Movilidad Electroforética

Cuando se aplica un campo eléctrico a través de un medio dado, los solutos cargados o partículas suspendidas en el electrolito son atraídos hacia el electrodo de carga opuesta. Las fuerzas viscosas que actúan sobre el componente tienden a oponerse a este movimiento. Cuando se alcanza el equilibrio entre estas dos fuerzas opuestas, los solutos o partículas se mueven con velocidad constante. La velocidad depende de factores como la intensidad del campo eléctrico o el gradiente de voltaje, la constante dieléctrica del medio, la viscosidad del medio y el potencial  $Z$  de las partículas. La movilidad electroforética,  $\mu$  ( $\mu m \cdot cm / V \cdot s$ ), es la velocidad electroforética observada,  $v$  ( $\mu m / s$ ), dividida por la intensidad del campo eléctrico,  $E$  ( $V / cm$ ); la velocidad electroforética es la distancia de migración dividida por el tiempo, también llamada velocidad de migración. Las movilidades a veces se expresan con un signo negativo, porque la migración de los solutos o partículas generalmente ocurre en la dirección opuesta al campo electroforético (que se toma como referencia). (Enrico & Lidietta, 2016)

$$\mu = \frac{v}{E} \quad (\text{Ec. 4})$$

La movilidad electroforética de los solutos cargados, incluidas las proteínas, se predice utilizando la teoría de Debye-Hückel-Henry (Pratt, 1996). Esta teoría es válida solo para partículas esféricas no conductoras con bajos potenciales zeta, con iones presentes en la doble capa eléctrica que se comportan como cargas puntuales. La teoría de Debye-Hückel-Henry da la movilidad como:

$$\mu = \frac{ze f(\kappa r)}{6\pi\eta r (1 + \kappa r)} \quad (\text{Ec. 5})$$

Donde  $z$  es la carga neta (sin dimensiones),  $e$  la carga elemental (C),  $r$  el radio de la partícula (m),  $\eta$  la viscosidad ( $\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) y  $f(\kappa r)$  es el factor de corrección de Henry, que tiene valores entre 1 y 1.5.

El parámetro Debye-Hückel,  $\kappa$ , está definido por:

$$\kappa^2 = \frac{2e^2 N_A I}{\epsilon k T} \quad (\text{Ec. 6})$$

Donde  $N_A$  es la constante de Avogadro ( $\text{kmol}^{-1}$ ),  $I$  es la fuerza iónica ( $\text{kmol m}^{-3}$ ),  $\epsilon$  es la permitividad ( $\text{J}^{-1} \text{C}^2 \text{m}^{-1}$ ),  $k$  es la constante de Boltzmann ( $\text{J K}^{-1}$ ), y  $T$  es la temperatura. O'Brien y White (O'Brien & White, 1978) obtuvieron una solución más rigurosa a las ecuaciones que describen la movilidad electroforética de una partícula esférica rígida con una densidad de carga uniforme. Las predicciones de este modelo coinciden con las de la teoría de Debye-Hückel-Henry para sistemas con potenciales  $Z$  inferiores a 25 mV. (Enrico & Lidietta, 2016)

### ➤ Modelo de Langmuir

El modelo de Langmuir se desarrolló teóricamente y tiene como base las siguientes suposiciones: La sorción ocurre exclusivamente en sitios específicos localizados sobre la superficie del sorbente, únicamente una molécula del sorbato se sorbe o une sobre cada sitio, no existe interacción entre las moléculas retenidas adyacentes y el calor de sorción es el mismo para todos los sitios(Oliveira et al., 2008). Este modelo se representa matemáticamente como:

$$q_{eq} = \frac{K_L * q_{max} * C_{eq}}{1 + (K_L * C_{eq})} \quad (\text{Ec. 7})$$

Donde  $q_{max}$  es la constante de Langmuir que denota la capacidad máxima de adsorción del biosorbente en [mg/g] y  $K_L$  es la constante de Langmuir que indica la afinidad por los sitios activos por parte del adsorbato y con el calor de adsorción. (L /mg).(Xue et al., 2018)

Linealizando la ecuación 8, pueden obtenerse las constantes específicas de la isoterma despejando el intercepto y la pendiente:

$$\frac{1}{q_{eq}} = \left( \frac{1}{q_{max}} \right) + \left( \frac{1}{K_L * q_{max}} \right) \left( \frac{1}{C_{eq}} \right) \quad (\text{Ec. 8})$$

### ➤ Modelo de Freundlich

El modelo de Freundlich, es otro modelo ampliamente usado en sistema líquido-sólido, supone que la superficie del sorbente es heterogénea y que las posiciones de sorción tienen distintas afinidades, ocupando primero las de mayor afinidad y luego el resto. Este modelo tiene en cuenta las siguientes hipótesis: no hay quimisorción y no hay interacción entre moléculas.(Oliveira et al., 2008) Matemáticamente este modelo se describe así:

$$q_{eq} = K_f C_{eq}^{1/n} \quad (\text{Ec. 9})$$

Donde ( $K_f$ ) es la constante de Freundlich relacionada con la capacidad de adsorción del biosorbente y  $n$  es la constante de Freundlich que indica la intensidad de la adsorción.

De la pendiente y el intercepto de la ecuación 10 linealizada, pueden calcularse el valor de las constantes:

$$\ln q_{eq} = \ln K_f + \left(\frac{1}{n}\right) * \ln C_{eq} \quad (\text{Ec. 10})$$

### ► Parámetros Termodinámicos.

La ecuación de Van't Hoff describe la relación del cambio en la constante de equilibrio de un proceso con el cambio en la temperatura; es por esto que se ha utilizado para estudiar las funciones de estado termodinámicos, como la energía libre de Gibbs ( $\Delta G^0$ ), la variación de la entalpía ( $\Delta H^0$ ) y la variación de la entropía ( $\Delta S^0$ ), son los más importantes para evaluar la viabilidad y la naturaleza del proceso de adsorción (Sarin et al., 2006). Los valores de  $\Delta G^0$ ,  $\Delta H^0$  y  $\Delta S^0$  pueden ser calculados mediante las siguientes ecuaciones:

$$\ln(K_L) = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (\text{Ec. 11})$$

$$\Delta G^0 = -RT * \ln(K_L) \quad (\text{Ec. 12})$$

Donde  $K_L$  es la constante de Langmuir expresada en unidades de Litros /moles (L/mol) (Xue et al., 2018).

### Apéndice D Capacidad máxima de adsorción y afinidad por los sitios activos de MO con TiO<sub>2</sub>-Pr

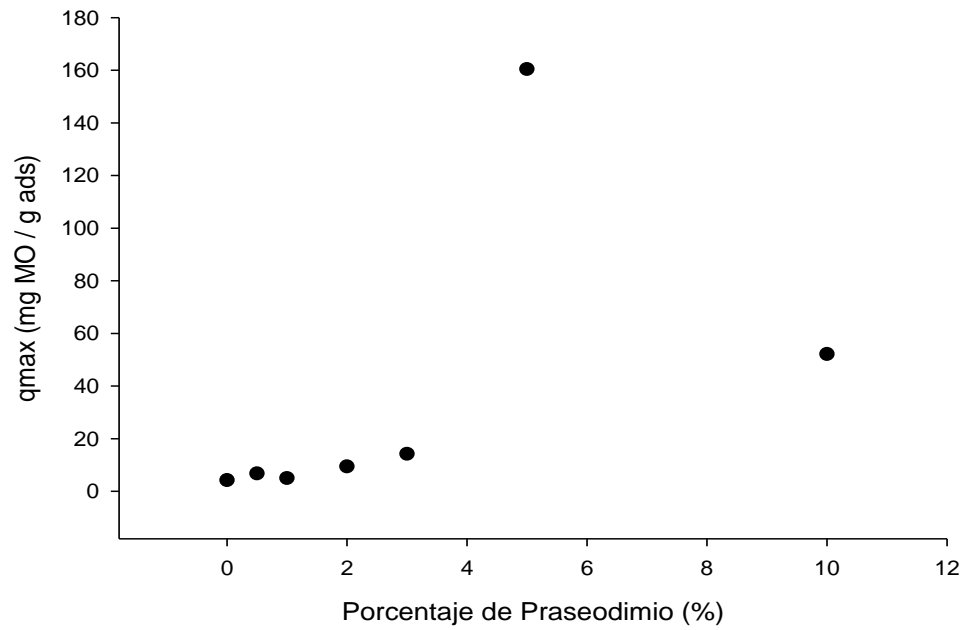


Figura 1-D Capacidad máxima de adsorción de MO en cada uno de los sólidos dopados de TiO<sub>2</sub>-Pr

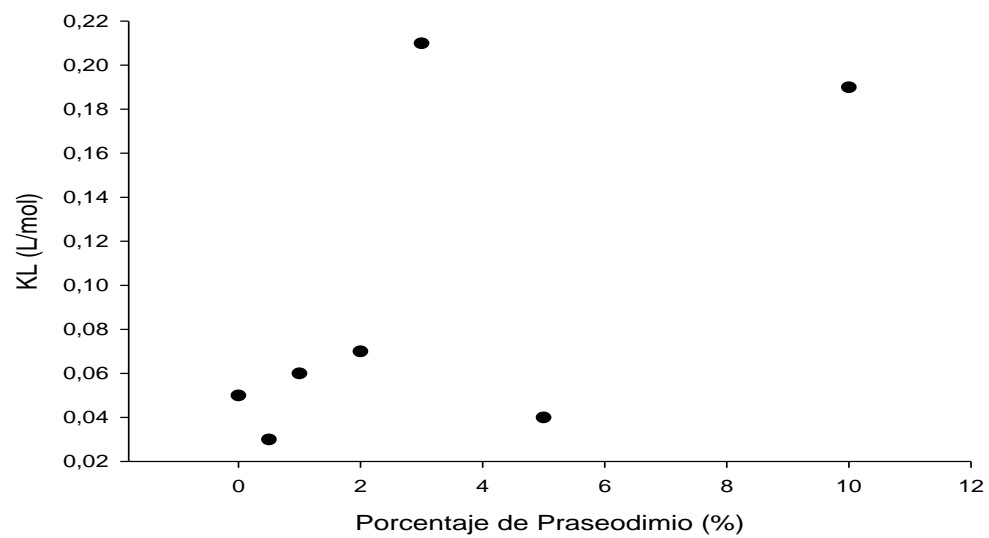


Figura 2-D Afinidad entre los sitios activos de MO con cada uno de los sólidos dopados de TiO<sub>2</sub>-Pr

### Apéndice E Capacidad máxima de adsorción y afinidad por los sitios activos de MO con TiO<sub>2</sub>-Nd

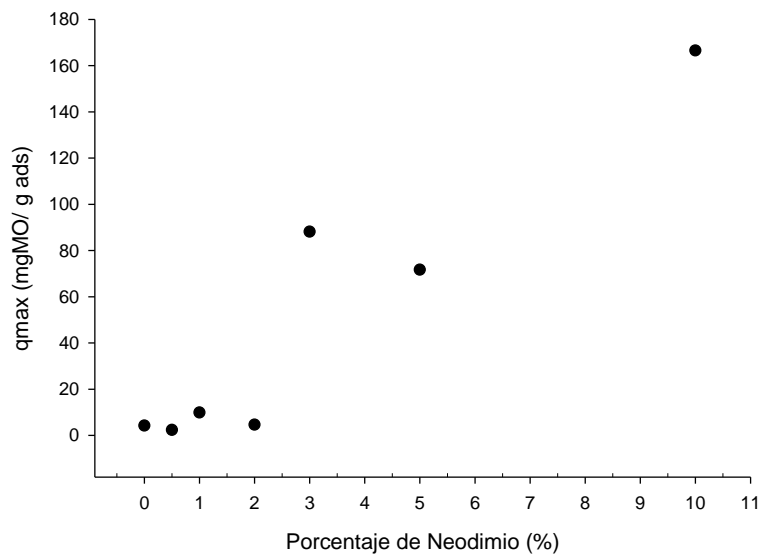


Figura 1-E Capacidad máxima de adsorción de MO en cada uno de los sólidos dopados de TiO<sub>2</sub>-Nd

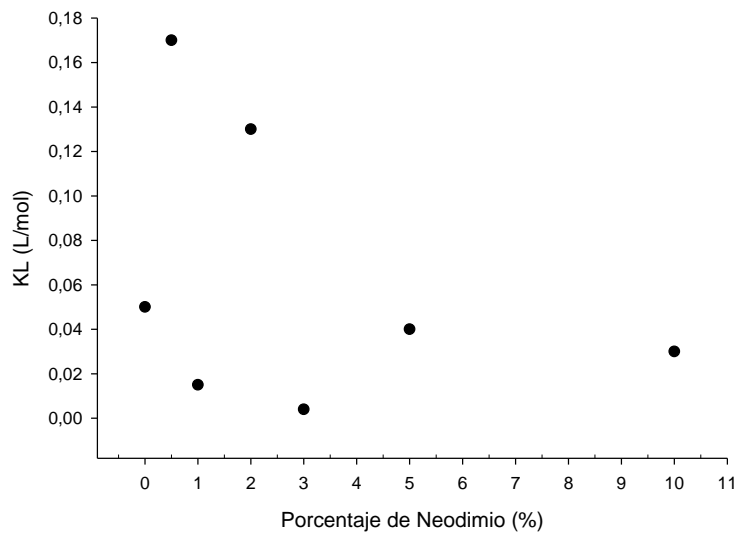


Figura 2-E Afinidad entre los sitios activos de CV con cada uno de los sólidos dopados de TiO<sub>2</sub>-Nd

### Apéndice F Capacidad máxima de adsorción y afinidad por los sitios activos de CV con TiO<sub>2</sub>-Pr

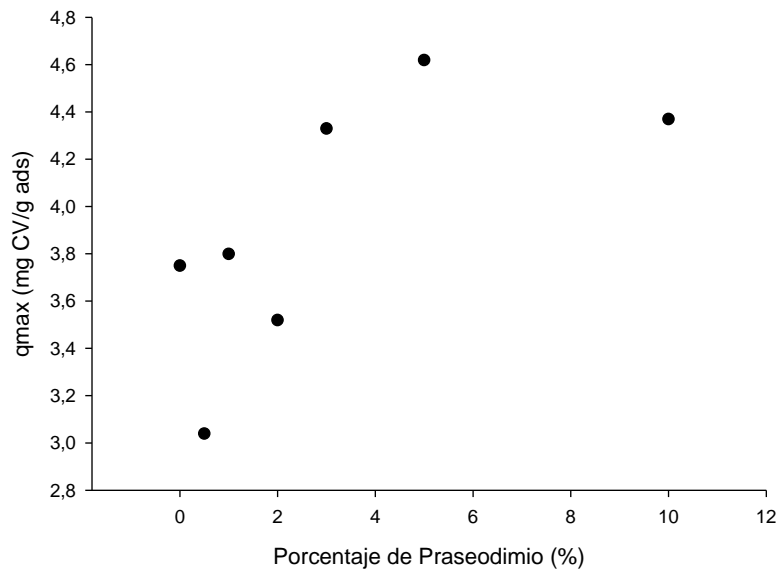


Figura 1-F Capacidad máxima de adsorción de CV en cada uno de los sólidos dopados de TiO<sub>2</sub>-Pr

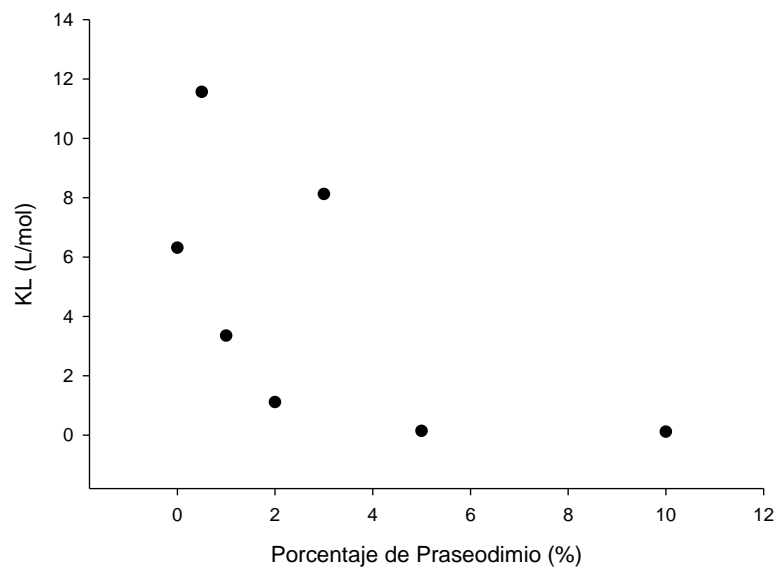


Figura 2-F Afinidad entre los sitios activos de CV con cada uno de los sólidos dopados de TiO<sub>2</sub>-Pr

### Apéndice G Capacidad máxima de adsorción y afinidad por los sitios activos de CV con TiO<sub>2</sub>-Nd

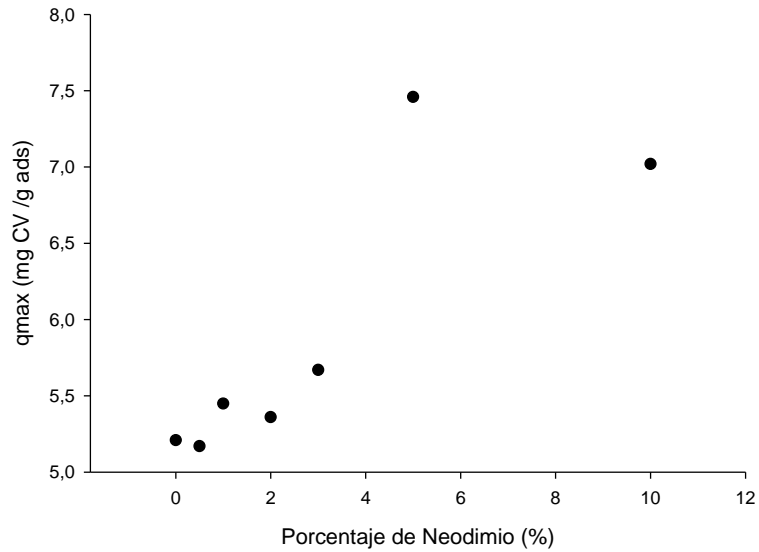


Figura 2-G. Capacidad máxima de adsorción de CV en cada uno de los sólidos dopados de TiO<sub>2</sub>-Nd

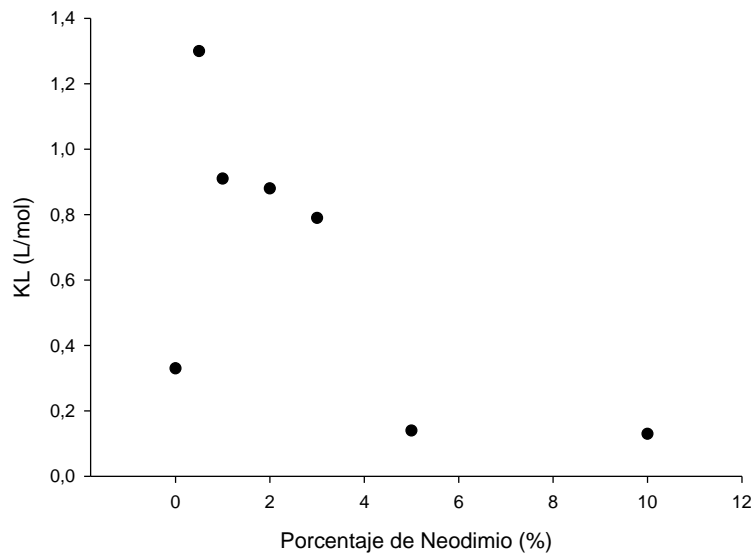


Figura 2-G. Afinidad entre los sitios activos de CV con cada uno de los sólidos dopados de TiO<sub>2</sub>-Nd

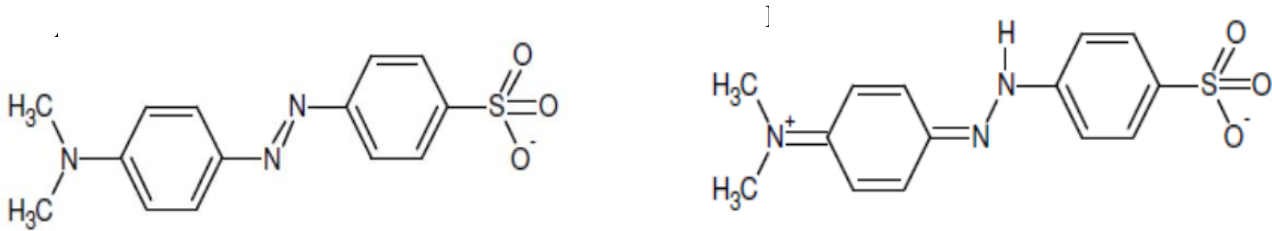
**Apéndice H Estructura y espectros para M.O a pH cuasi neutral de 5.5 y pH ácido 0.5**

Figura 1-H. Estructura del naranja de metilo. pH básico A) pH ácido B)

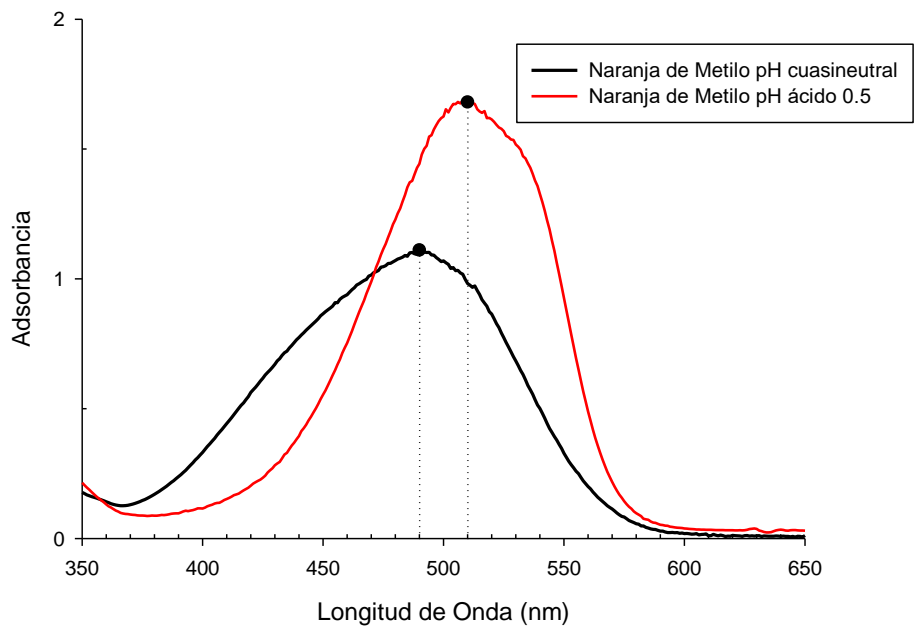
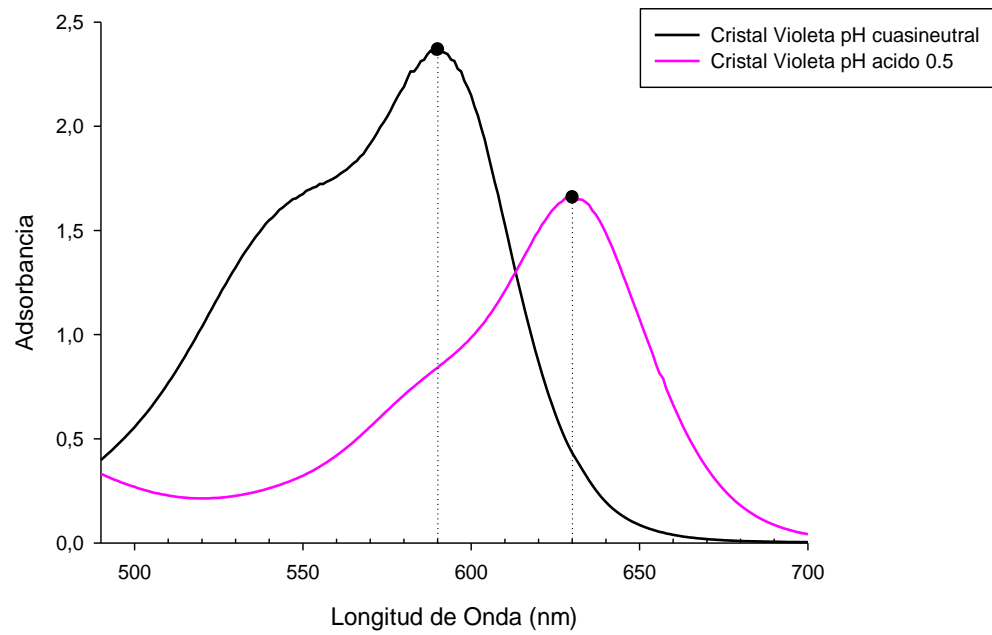


Figura 2-H. Espectro de absorción del Naranja de Metilo concentración de 20ppm a pH cuasi neutral y 0.5

**Apéndice I Estructura y espectros para CV a pH cuasi neutral de 5.5 y pH ácido 0.5**

*Figura 1-1.* Espectro de absorción del Cristal Violeta concentración de 9.5 ppm a pH cuasi neutral y 0.5

**Apéndice J Movilidad electroforética para solidos de TiO2 dopados con Pr y Nd**

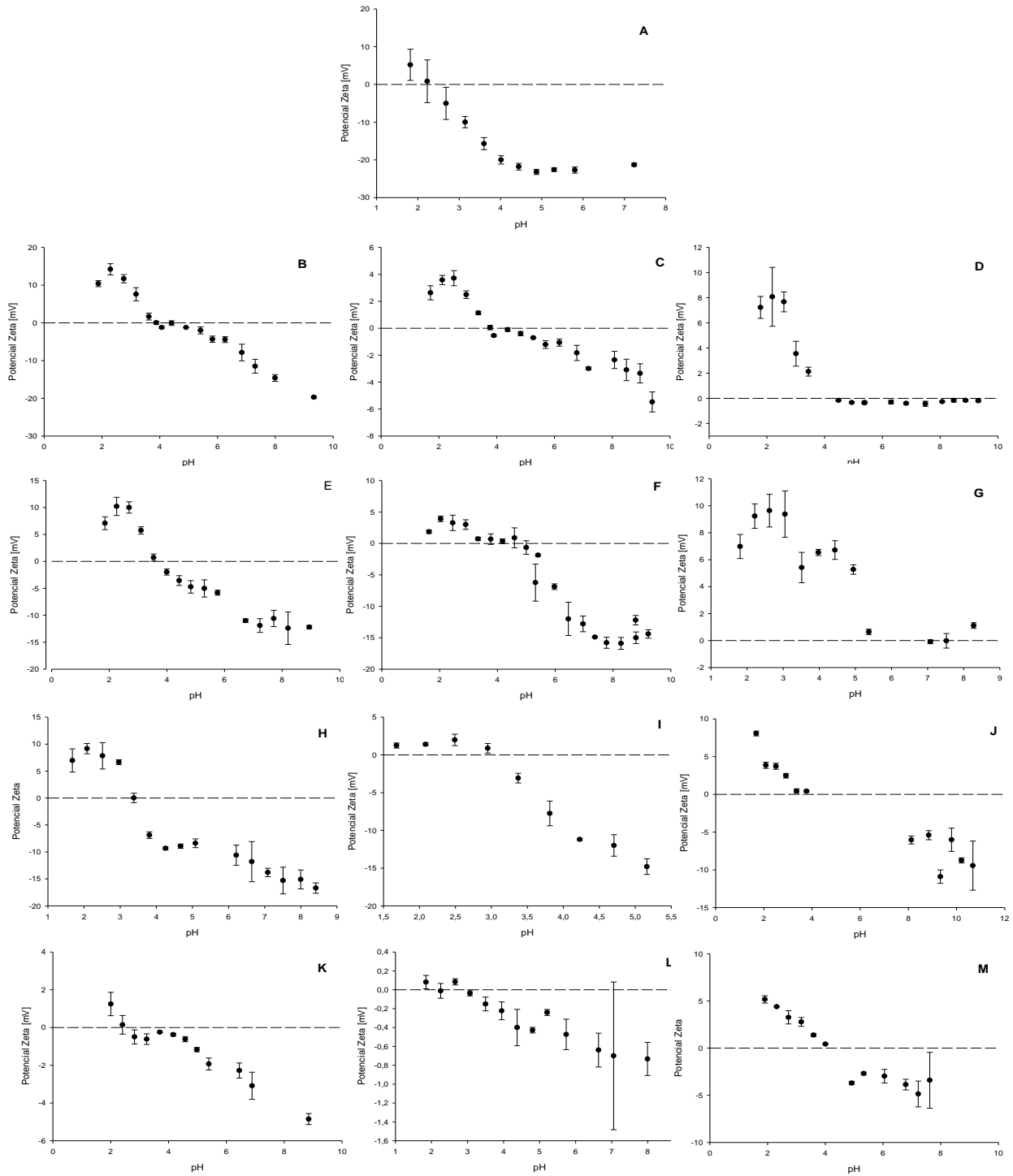


Figura 1-J. Movilidad electroforética del TiO<sub>2</sub> en función del pH de la suspensión A) Movilidad electroforética del TiO<sub>2</sub>: Pr en función del pH de la suspensión 0,5 % B) 1% C) 2% D) 3% E) 5% F) 10% G) Movilidad electroforética del TiO<sub>2</sub>-Nd en función del pH de la suspensión 0.5 % H) 1% I) 2% J) 3% K) 5% L) 10% M)

### Apéndice K Parámetros termodinámicos de remoción

Tabla K-1

*Parámetros termodinámicos de remoción de MO en TiO<sub>2</sub>-Pr*

Dioxido de Titanio dopado	Parámetros termodinámicos de remoción de MO en los sólidos de TiO <sub>2</sub> /Pr					
	T (°C)	K <sub>L</sub> (Lmol <sup>-1</sup> )	ΔG° (KJmol <sup>-1</sup> )	ΔH° (KJmol <sup>-1</sup> )	ΔS° (Jmol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
<b>Sin dopar</b>	30	15613.64	-24.34	-12.10	341.78	0.9322
	37.5	6513.87	-22.68			
	45	20425.39	-26.25			
	60	5008.15	-23.60			
<b>0.5% Pr</b>	30	8949.20	-22.93	12.62	115.39	0.9640
	45	14206.12	-25.29			
	52.5	24353.35	-27.35			
	60	11587.48	-25.92			
<b>1% Pr</b>	30	18451.59	-24.76	3.45	92.95	0.7994
	37.5	18451.59	-25.37			
	45	19967.13	-26.19			
	52.5	19967.13	-26.81			
<b>2% Pr</b>	37.5	20425.39	-25.63	-69.57	-141.91	0.9687
	45	8936.11	-24.06			
	52.5	5924.67	-23.52			
<b>3% Pr</b>	30	67986.44	-28.04	-66.62	-128.03	0.9794
	45	4386.22	-22.18			
	60	6350.20	-24.25			
<b>5% Pr</b>	37.5	25499.01	-26.21	-113.95	-282.59	0.9988
	45	8706.98	-24.00			
	52.5	3076.90	-21.75			
	60	1319.14	-19.90			
<b>10% Pr</b>	37.5	29328.77	-26.57	-11.38	48.96	0.9311
	45	28183.11	-27.10			
	52.5	23567.76	-27.26			
	60	22356.64	-27.74			

Los parámetros obtenidos del análisis termodinámico del proceso de adsorción de MO para los materiales dopados con Praseodimio a diferentes temperaturas. En cuanto al valor positivo de la variación de la entalpía ( $\Delta H^\circ$ ) es un indicador de que el proceso de adsorción es endotérmico para los sólidos 0.5% Pr y 1% Pr y es exotérmico para los sólidos sin dopar, 2% Pr, 3% Pr, 5% Pr y 10%Pr, es decir, que los sólidos de 0.5%Pr y 1% Pr absorben la energía liberada por los sólidos con más alto porcentaje de dopaje e incluyendo el TiO<sub>2</sub> sin dopar. Se obtuvo un valor positivo de la variación de la entropía ( $\Delta S^\circ$ ) reflejando una fuerte afinidad del colorante MO por los sitios activos de los adsorbentes para los tres primeros sólidos (TiO<sub>2</sub> sin dopar, 0.5%Pr y 1%Pr), pero

ocurre lo contrario para los sólidos dopados con mayor porcentaje de Praseodimio, lo que infiere que a mayor porcentaje de dopaje, menor la afinidad de MO con los sitios activos del  $\text{TiO}_2$  dopado, así como un aumento en la aleatoriedad del colorante MO en la interface sólido-solución durante la adsorción.

Tabla K-2

*Parámetros termodinámicos de remoción de MO en  $\text{TiO}_2$ -Nd*

Dioxido de Titanio dopado	Parámetros termodinámicos de remoción de MO en los sólidos de $\text{TiO}_2$ /Nd					
	T (°C)	$K_L$ (Lmol <sup>-1</sup> )	$\Delta G^\circ$ (KJmol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^\circ$ (KJmol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ (Jmol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
<b>0.5% Nd</b>	30	55318,77	-27,52	-48,98	-70,91	0,995
	52,5	13256,87	-25,70			
	60	9980,29	-25,51			
<b>1% Nd</b>	30	5076,89	-21,51	44,18	212,75	1,000
	52,5	16255,21	-26,25			
	60	23764,16	-27,91			
<b>2% Nd</b>	30	43534,89	-26,92	-37,28	-34,92	0,937
	45	16130,82	-25,63			
	60	11600,58	-25,92			
<b>3% Nd</b>	30	7433,66	-22,47	37,13	197,71	0,997
	45	15891,87	-25,59			
	60	27953,98	-28,36			
<b>5% Nd</b>	37,5	23345,18	-25,98	62,09	284,67	0,922
	45	34958,84	-27,67			
	60	168444,02	-33,33			
<b>10% Nd</b>	30	10049,03	-23,23	53,04	251,58	1,000
	37,5	16932,78	-25,15			
	45	27099,65	-27,00			

Respecto al análisis de los parámetros termodinámicos de adsorción de MO con  $\text{TiO}_2$ -Nd se presenta un comportamiento diferente en cada uno los sólidos estudiados como se muestra en este proceso, el valor positivo de la variación de la entalpía ( $\Delta H^\circ$ ) presente para lo solidos dopados con 1%Nd, 3%Nd, 5%Nd y 10%Nd un indicador de que el proceso de adsorción es endotérmico y para los sólidos dopados con 0.5% Nd, 2%Nd, el proceso de adsorción es exotérmico. Por último, el valor positivo de la variación de la entropía ( $\Delta S^\circ$ ) refleja una fuerte afinidad de MO por los sitios

activos de los adsorbentes dopados con 1%Nd, 3%Nd, 5%Nd y 10%Nd, es decir aumento aleatorio de MO en la interface, y para los sólidos dopados con 0.5% Nd, 2%Nd la variación de la entropía es negativa es decir que presentan mayor orden molecular de MO en la interface sólido-solución durante la adsorción.

Tabla K-3  
*Parámetros termodinámicos de remoción de CV en TiO<sub>2</sub>-Pr*

Dioxido de Titanio dopado	Parámetros termodinámicos de remoción de CV en los sólidos de TiO <sub>2</sub> /Pr					
	T (°C)	K <sub>L</sub> (Lmol <sup>-1</sup> )	ΔG° (KJmol <sup>-1</sup> )	ΔH° (KJmol <sup>-1</sup> )	ΔS° (Jmol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
<b>Sin dopar</b>	30	135041.38	-29.77	-77.08	-133.52	1.000
	37.5	645016.38	-34.55			
	52.5	308759.26	-34.22			
<b>0.5% Pr</b>	30	4716248.80	-38.73	-86.78	-161.04	0.962
	45	647872.24	-35.40			
	52.5	483048.32	-35.43			
<b>1% Pr</b>	30	1368364.92	-35.61	-27.32	25.77	0.982
	45	919586.92	-36.32			
	60	1396515.54	-39.19			
<b>2% Pr</b>	37.5	598506.66	-34.36	-89.86	-179.83	0.967
	52.5	167842.97	-32.57			
	60	52099.05	-30.08			
<b>3% Pr</b>	30	331402.15	-32.04	-71.19	-130.94	1.000
	37.5	230590.30	-31.89			
	60	26180.08	-28.18			
<b>5% Pr</b>	30	57158.00	-27.61	-61.85	-114.98	0.999
	45	16951.57	-25.76			
	60	17078.04	-26.99			
<b>10% Pr</b>	30	42348.32	-26.85	-163.36	-450.53	0.987
	37.5	14466.97	-24.74			
	52.5	525.89	-16.96			

Para el proceso del colorante CV con TiO<sub>2</sub>-Pr, se resumen los parámetros obtenidos del análisis termodinámico de la adsorción de CV para cada uno de los materiales dopados a diferentes temperaturas. Dando un valor negativo de la variación de la entalpía (ΔH°) indicando de que el proceso de adsorción es exotérmico para todos los sólidos dopados, es decir, se liberó energía (calor) en el proceso. Para la variación de la entropía (ΔS°) dio un valor negativo el cual refleja

una fuerte afinidad del CV por los sitios activos de los adsorbentes dopados con Pr, excepto el de 1% Pr que su variación es positiva indicando que en ese rango de temperatura hay aumento en la aleatoriedad del CV en la interface sólido-solución durante la adsorción.

Tabla K-4

*Parámetros termodinámicos de remoción de CV en TiO<sub>2</sub>-Nd*

Dioxido de Titanio dopado	Parámetros termodinámicos de remoción de CV en los sólidos de TiO <sub>2</sub> /Nd					
	T (°C)	K <sub>L</sub> (Lmol <sup>-1</sup> )	ΔG° (KJmol <sup>-1</sup> )	ΔH° (KJmol <sup>-1</sup> )	ΔS° (Jmol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
<b>0.5% Nd</b>	30	55318.77	-27.52	-48.98	-70.91	0.995
	52.5	13256.87	-25.70			
	60	9980.29	-25.51			
<b>1% Nd</b>	30	5076.89	-21.51	44.18	212.75	1.000
	52.5	16255.21	-26.25			
	60	23764.16	-27.91			
<b>2% Nd</b>	30	43534.89	-26.92	-37.28	-34.92	0.937
	45	16130.82	-25.63			
	60	11600.58	-25.92			
<b>3% Nd</b>	30	7433.66	-22.47	37.13	197.71	0.997
	45	15891.87	-25.59			
	60	27953.98	-28.36			
<b>5% Nd</b>	37.5	23345.18	-25.98	62.09	284.67	0.922
	45	34958.84	-27.67			
	60	168444.02	-33.33			
<b>10% Nd</b>	30	10049.03	-23.23	53.04	251.58	1.000
	37.5	16932.78	-25.15			
	45	27099.65	-27.00			

Ahora bien, analizando los resultados obtenidos para CV con TiO<sub>2</sub>-Nd los parámetros obtenidos del análisis termodinámico del proceso de adsorción de CV para cada uno de los materiales dopados a diferentes temperaturas, los sólidos dopados con 0.5% Nd y 2% Nd presenta espontaneidad a bajas temperaturas cuando hay variaciones de entropía muy pequeñas, lo mismo que ocurre con MO. En cambio, para los sólidos 1% Nd, 3%Nd, 5%Nd y 10% Nd presentan espontaneidad a altas temperaturas cuando hay variación de entropía muy grandes, de igual manera como ocurre con MO.

**Apéndice L Ruta de la síntesis de los nanomateriales TiO<sub>2</sub> con (Pr y Nd)**

Fase 1, síntesis de soles nanoparticulados sin dopar y dopados cuyos pasos durante la síntesis fueron:

1. Inicialmente se preparó una disolución ácida con agua Milli-Q ultrapura y HNO<sub>3</sub> (65%), 200 mL y 3.2 mL respectivamente (según cálculos previamente realizados, Apéndice C) en un Erlenmeyer esmerilado.
2. El Erlenmeyer se introdujo en un baño de glicerina a 35°C y se mantuvo bajo agitación constante (velocidad de 700 rpm).
3. En el caso de los soles dopados, se adiciona nitrato de neodimio hidratado (99,99%) o nitrato de praseodimio hexahidratado (99,99%) en las cantidades correspondientes dependiendo de la concentración que se requiere (0,5; 1; 2; 3 y 5% mol).
4. Una vez alcanzada la temperatura de 35°C y teniendo la completa disolución del precursor de neodimio o praseodimio en la disolución, finalmente, se adicionó bajo agitación constante (700 rpm) el isopropóxido de titanio (IV) (97%), 68 ml.
5. Después de adicionar el isopropóxido de titanio (IV) e inspeccionar que la agitación ocurra de manera adecuada, se tapó el Erlenmeyer hasta que se completó la etapa de peptización, obteniéndose soles traslúcidos y estables.

6. Se ponen a secar los soles obtenidos por nueve días a temperatura de 22°C y presión 92,3 kPa, luego se colocan en una estufa a 80°C por un tiempo determinado para la obtención de los xerogeles<sup>1</sup>.
7. Los xerogeles obtenidos después de este primer tratamiento térmico, se exponen a un segundo tratamiento siendo calcinados en un horno MESTRA modelo HP 250 20 programas, a temperaturas comprendidas entre 400 y 900 °C con un tiempo de residencia de 10 minutos y con una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 5°C/min.

---

<sup>1</sup> Xerogel: son productos obtenidos por la evaporación del solvente y agua hacia la atmósfera, mientras el líquido es evaporado, la estructura del gel puede conservar su forma original, pero a menudo se agrieta debido a la contracción extrema que se experimenta al secarse [16].

### **Apéndice M Análisis de los espectros FTIR después de la adsorción y degradación**

En la **Figura M-1.** se observan los espectros FT-IR de la adsorción en color verde del colorante Naranja de Metilo para 10% Nd y 10%-Pr a pH de 5.5 y pH 0.5; en a) ,b), c) y d) se pueden observar picos en  $1605\text{ cm}^{-1}$  y  $1631\text{ cm}^{-1}$  que son vibraciones para posibles estiramientos del enlace  $\text{-N=N-}$  con un desplazamiento de  $25\text{ cm}^{-1}$  en relación al MO lo que indicaría que posiblemente en estas bandas haya alguna interacción entre el nanomaterial de  $\text{TiO}_2$  y el colorante, en  $1518\text{ cm}^{-1}$  y  $1401\text{ cm}^{-1}$  desplazado  $20\text{ cm}^{-1}$  con relación al colorante para los enlaces  $\text{C=C-H}$  indicarían de igual forma una posible interacción del  $\text{TiO}_2$  con el colorante en la adsorción.

En cuanto a la degradación en color azul como se observa tanto para a), b), c) y d) que los picos presentes son relativamente los mismos de la adsorción algunos de ellos con un pequeño traslado entre  $10$  y  $20\text{ cm}^{-1}$ , esto indicaría cambios en cuanto al entorno químico de los enlaces; aparecen picos en  $3200$  y  $3300\text{ cm}^{-1}$  donde se presenta una concavidad posiblemente atribuida al grupo OH, de igual manera en  $1149\text{ cm}^{-1}$  y  $1210\text{ cm}^{-1}$  correspondientes al enlace  $\text{-C-N}$  los cuales presentan un mayor porcentaje de transmitancia por tanto tienen una mayor concavidad que los picos presentes en la adsorción del mismo colorante.

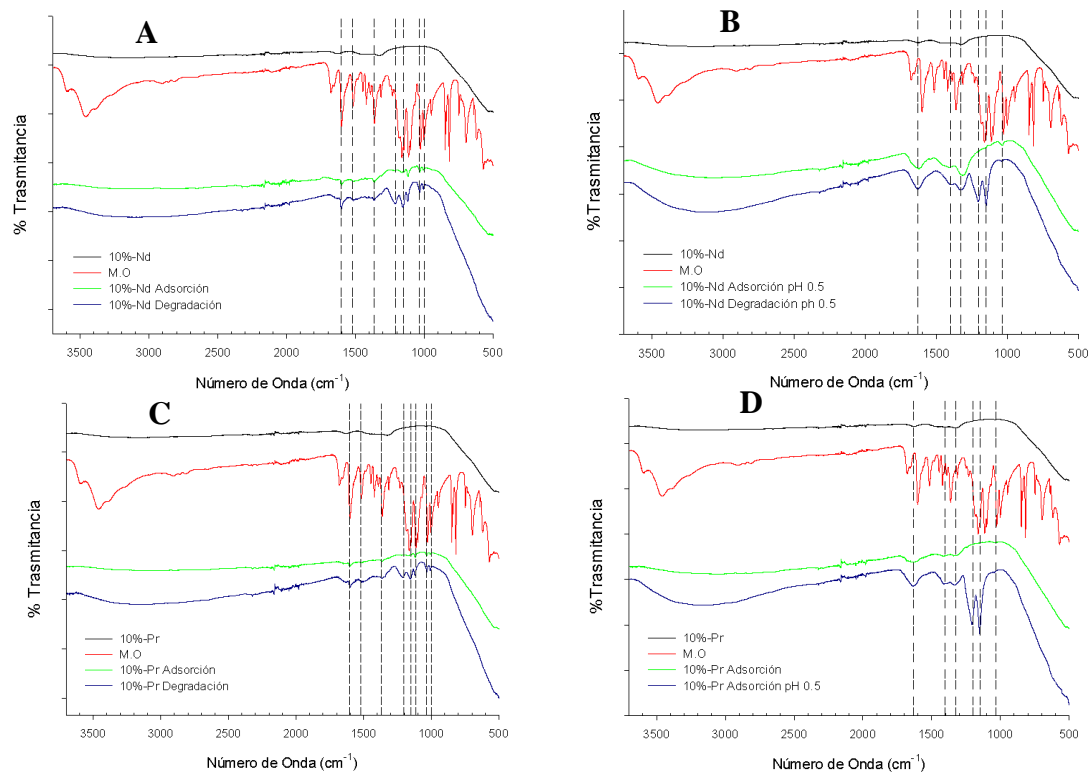


Figura M-1 a) Espectro FT-IR Adsorción/Degradación de M.O con TiO<sub>2</sub> dopado 10% Nd b) Espectro FT-IR Adsorción/Degradación de M.O con TiO<sub>2</sub> dopado 10% Nd pH 0.5 c) Espectro FT-IR Adsorción/Degradación de M.O con TiO<sub>2</sub> dopado 10% Pr d) Espectro FT-IR Adsorción/Degrada

En la **Figura M-2**, se observan los espectros FT-IR de la adsorción del colorante Cristal Violeta en a), b), c) y d) presentes a pH 5.5 y pH de 0.5 que, los cambios más notables se dan en la huella dactilar ( $1500\text{ cm}^{-1} - 500\text{ cm}^{-1}$ ) desapareciendo picos característicos del C.V, los picos  $1631\text{ cm}^{-1}$  correspondientes al estiramiento  $\text{-C=C-}$  se hacen notables aunque con menor intensidad presentando un desplazamiento aprox de  $60\text{ cm}^{-1}$  respecto al colorante sin tratar, dos picos con menor intensidad  $1490\text{ cm}^{-1}$  y  $1367\text{ cm}^{-1}$  que indican vibraciones de estrechamiento C-N del grupo amino (amina alifática) con un desplazamiento de  $10\text{ cm}^{-1}$ , un desplazamiento en  $1345\text{ cm}^{-1}$  de  $20\text{ cm}^{-1}$  que comprobarían una posible reacción química.

En la degradación para CV los picos presentes en a), b), c) y d) siguen permaneciendo en la misma posición que en la degradación con alguna diferencia en el porcentaje de transmitancia, aparecen nuevos picos en el rango de banda de  $1200\text{ cm}^{-1}$  a  $1035\text{ cm}^{-1}$  igualmente atribuidos a vibraciones

de estiramiento C–N de la amina alifática con mayor intensidad en pH 0.5 degradación y un desplazamiento en  $1345\text{ cm}^{-1}$  de  $118\text{ cm}^{-1}$  que comprobarían una posible reacción química.

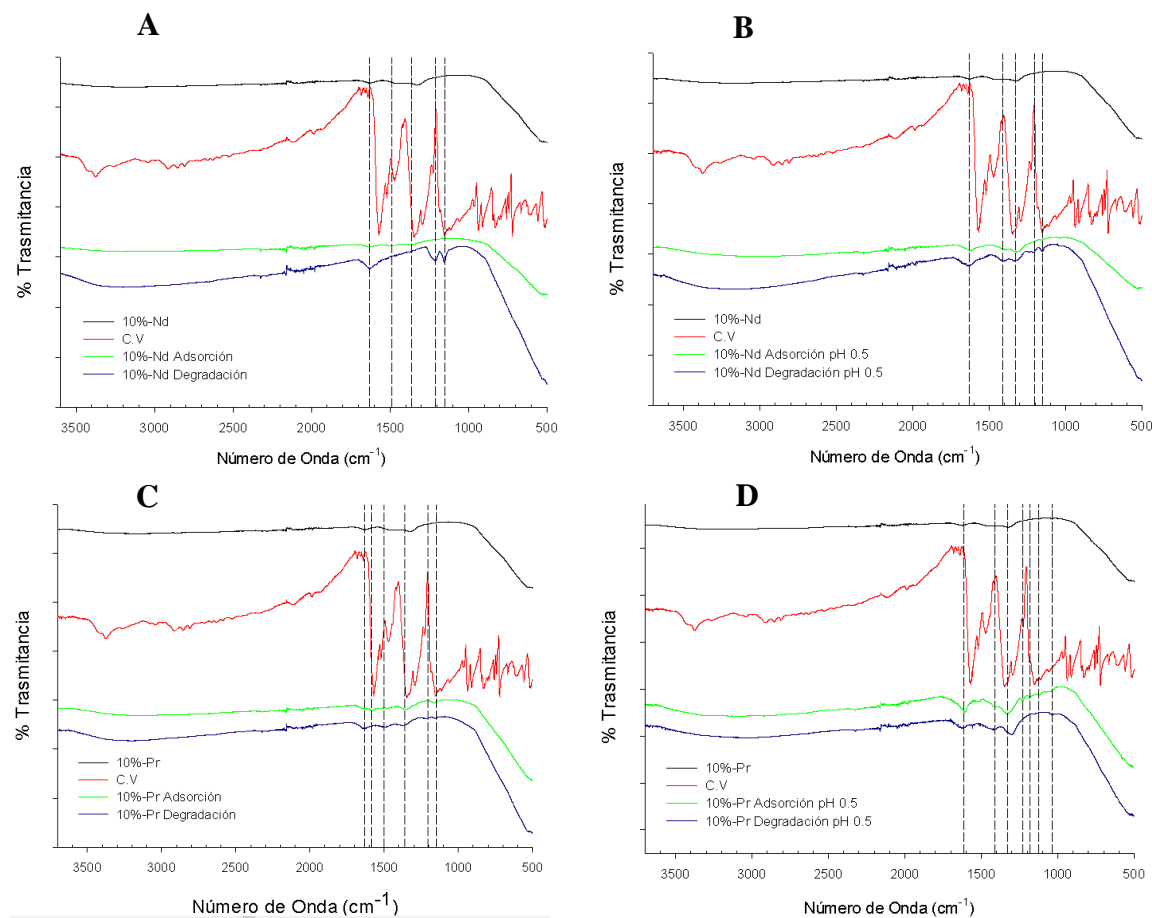


Figura M-2 A) Espectro FT-IR Adsorción/Degradación de C.V con TiO<sub>2</sub> dopado 10% Nd B) Espectro FT-IR Adsorción/Degradación de C.V con TiO<sub>2</sub> dopado 10% Nd pH 0.5 C) Espectro FT-IR Adsorción/Degradación de C.V con TiO<sub>2</sub> dopado 10% Pr D) Espectro FT-IR Adsorción/Degradación