

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL**



**TESIS**

**INFLUENCIA DE LAS PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS DE PELÍCULAS  
DELGADAS DE  $\text{TiO}_2$  DEPOSITADAS POR LA TÉCNICA DE “SPUTTERING”  
EN LA REDUCCIÓN FOTOCATALÍTICA DE METALES PESADOS**

**PRESENTA**

**FERNANDA ARANTXA HERNÁNDEZ RODRÍGUEZ**

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE:**

**MAESTRÍA EN CIENCIAS  
CON ORIENTACIÓN EN INGENIERÍA AMBIENTAL**

**AGOSTO 2023**



FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL

2023 / 07 / 05

DR. GERARDO FAJARDO SAN MIGUEL  
SUBDIRECTOR DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN  
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL  
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
PRESENTE.-

Estimado Dr. Fajardo San Miguel,

Por medio de la presente, hago de su conocimiento que he finalizado la revisión del documento de **TESIS**, cuyo título es **“Influencia de las propiedades fisicoquímicas de películas delgadas de TiO2 depositadas por la técnica de sputtering en la reducción fotocatalítica de metales pesados”**, que presenta la **BIOL. FERNANDA ARANTXA HERNÁNDEZ RODRÍGUEZ**, como requisito parcial para obtener el grado de **MAESTRA EN CIENCIAS**, del programa **MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN INGENIERÍA AMBIENTAL**.

Por lo anterior, me permito informar a Usted que el documento **CUENTA** con la calidad y nivel **CIENTÍFICO**, adecuados para su defensa, por lo que dictaminó que este trabajo sea **APROBADO**. Asimismo, anexo a este documento el formato de evaluación correspondiente, donde hago saber mis comentarios y observaciones al respecto.

Sin otro particular por el momento, me despido y quedo a sus órdenes para cualquier duda o aclaración que considere pertinente.

Atentamente,

Maria Rocio Alfaro Cruz

Evaluador



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
Av. Pedro de Alba S/N Ciudad Universitaria, San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México, C.P. 66455  
81 8329 4000 ext. 4060 • www.fic.uanl.mx



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



FACULTAD DE CIENCIAS BIOLÓGICAS  
Laboratorio de Ictiología

San Nicolás de los Garza a 10 de julio de 2023

**DR. GERARDO FAJARDO SAN MIGUEL**  
SUBDIRECTOR DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN  
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL  
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
**PRESENTE.-**

Estimado Dr. Fajardo San Miguel,

Por medio de la presente, hago de su conocimiento que he finalizado la revisión del documento de **TESIS**, cuyo título es **“Influencia de las propiedades fisicoquímicas de películas delgadas de  $TiO_2$  depositadas por la técnica de sputtering en la reducción fotocatalítica de metales pesados”**, que presenta la **BIOL. FERNANDA ARANTXA HERNÁNDEZ RODRÍGUEZ**, como requisito parcial para obtener el grado de **MAESTRA EN CIENCIAS**, del programa **MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN INGENIERÍA AMBIENTAL**.

Por lo anterior, me permito informar a Usted que el documento **CUENTA** con la calidad y nivel **CIENTÍFICO**, adecuados para su defensa, por lo que dictamino que este trabajo sea **APROBADO**.

Asimismo, anexo a este documento el formato de evaluación correspondiente, donde hago saber mis comentarios y observaciones al respecto.

Sin otro particular por el momento, me despido y quedo a sus órdenes para cualquier duda o aclaración que considere pertinente.

Sin más por el momento, agradezco de antemano su atención y quedo atento a cualquier duda o aclaración.

**ATENTAMENTE**

**Dr. Erick Cristóbal Oñate González**  
Responsable de la Colección Ictiológica  
y Laboratorio de Ictiología  
Facultad de Ciencias Biológicas  
Universidad Autónoma de Nuevo León



Ave. Pedro de Alba y Manuel L. Barragán s/n, Ciudad Universitaria, C.P. 66455  
San Nicolás de los Garza, León, México.  
Teléfono 01(81) 8329 4000, ext. 3663  
Teléfono Celular: (044)646 207 5590  
erick.onategn@uanl.edu.mx



2023/07/21

DR. GERARDO FAJARDO SAN MIGUEL  
SUBDIRECTOR DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN  
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL  
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
PRESENTE.-

Estimado Dr. Fajardo San Miguel,

Por medio de la presente, hago de su conocimiento que he finalizado la revisión del documento de TESIS, cuyo título es **“Influencia de las propiedades fisicoquímicas de películas delgadas de  $TiO_2$  depositadas por la técnica de sputtering en la reducción fotocatalítica de metales pesados”**, que presenta la BIOL. FERNANDA ARANTXA HERNÁNDEZ RODRÍGUEZ, como requisito parcial para obtener el grado de MAESTRA EN CIENCIAS, del programa MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN INGENIERÍA AMBIENTAL.

Por lo anterior, me permito informar a Usted que el documento CUENTA con la calidad y nivel CIENTÍFICO, adecuados para su defensa, por lo que dictaminó que este trabajo sea APROBADO.

Asimismo, anexo a este documento el formato de evaluación correspondiente, donde hago saber mis comentarios y observaciones al respecto.

Sin otro particular por el momento, me despido y quedo a sus órdenes para cualquier duda o aclaración que considere pertinente.

Atentamente,

Dr. Luis Hernández Adame  
IxM-Conacyt-CIBNOR

Av. Instituto Politécnico Nacional No. 195, Playa Palo de Santa Rita Sur, CP. 23096, La Paz, B.C.S., México.  
Tel: (52) 612 123 8484 www.cibnor.gob.mx



## TÍTULO DE LA TESIS

**INFLUENCIA DE LAS PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE  
PELÍCULAS DELADAD DE  $\text{TiO}_2$  DEPOSITADAS POR LA TECNICA  
DE “*SPUTTERING*” EN LA REDUCCIÓN FOTOCATALÍTICA DE  
METALES PESADOS**

## APROBACIÓN DE LA TESIS

---

MARÍA ROCÍO ALFARO CRUZ

---

ERICK CRÍSTOBAL OÑTE GONZÁLEZ

---

LUIS HERNÁNDEZ ADAME

---

**DR. GERARDO FAJARDO SAN MIGUEL**

SUBDIRECTOR DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL  
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

**Comprobante de corrección de escritos**

ESTUDIANTE  PROFESOR

NOMBRE: FERNANDA ARANXA HERNÁNDEZ RODRÍGUEZ

TIPO DE DOCUMENTO: ARTÍCULO  TESIS  PI  OTRO

TÍTULO DEL DOCUMENTO A REVISAR:  
INFLUENCIA DE LAS PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS DE PELÍCULAS DELGADAS DE TiO2 DEPOSITADAS POR LA TÉCNICA DE SPUTTERING EN LA REDUCCIÓN FOTOCATALÍTICA DE METALES PESADOS

RECOMENDACIONES ADICIONALES:  
REALIZAR LAS CORRECCIONES QUE APAREZCAN EN LA TESIS IMPRESA

\*Este documento certifica la corrección DEFINITIVA del trabajo arriba identificado, en los aspectos: ortográfico, metodológico y estilístico.

Nombre y firma de quien corrigió:

Arq. Ramón Longoria Ramírez  
Asesor Profesional de Apoyo

Dr. Gerardo Fajardo San Miguel  
Subdirector de Estudios de Posgrado e Investigación  
Ciudad Universitaria, 05 de julio de 2023



SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN



Av. Universidad S/N Cd. Universitaria  
San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México, C.P.P. 66455  
Tels. (81) 14424400 ext. 4448 | 83294000 ext. 7216, 7234  
correo electrónico: [spl.fic@uanl.mx](mailto:spl.fic@uanl.mx)

*Dedicado a mis padres:  
Marco Antonio Hernández Ruiz y  
Laura Elena Rodríguez Serrato.*

## **Agradecimientos**

Quiero agradecer a todas las personas que fueron parte de este proyecto y me ayudaron a superar cada una de las etapas que se fueron presentando a medida que avanzaba.

A la Facultad de Ingeniería Civil, de la Universidad Autónoma de Nuevo León, por permitirme ser parte del programa de tesis de la Maestría en Ciencias con orientación en Ingeniería Ambiental.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONAHCYT), por el financiamiento otorgado a través de la beca con No. 1150215.

Al Departamento de Ecomateriales y Energía, del Instituto de Ingeniería Civil, por las facilidades y el apoyo para llevar a cabo el desarrollo experimental de este trabajo de investigación. Así como a los Asistentes de Investigación del mismo departamento.

A la Dra. María Rocío Alfaro Cruz por dirigir mi proyecto de tesis y acompañarme en este proceso.

Al Dr. Erick Oñate quien fungió como mi codirector de tesis.

Al Dr. Luis Hernandez Adame, por permitirme trabajar con el dentro de las instalaciones del CIBNORT.

Al personal administrativo de posgrado del Instituto de Ingeniería Civil por las atenciones prestadas.

A mi familia y amigos quienes han estado conmigo en cada una de las etapas de este proyecto.



# Índice de Contenido

Resumen .....	14
CAPÍTULO I .....	15
1. Introducción.....	16
1.1 Metales Pesados .....	17
1.1.1 Mercurio (Hg).....	18
1.1.2 Plomo (Pb).....	19
1.1.3 Cromo (Cr).....	19
1.1.4 Cobalto (Co).....	20
1.1.5 Hierro (Fe) .....	20
1.2 Procesos convencionales de descontaminación de metales pesados en el agua.....	23
1.3 Fotocatálisis.....	24
1.3 Semiconductor fotocatalítico .....	25
1.4 Dióxido de Titanio (TiO <sub>2</sub> ) .....	25
1.5 Fotocatalizadores de películas delgadas .....	30
1.6 Método de pulverización catódica ( <i>Sputtering</i> ).....	31
2. Justificación del tema.....	36
3. Hipótesis .....	37
4. Objetivo .....	37
CAPÍTULO II.....	38
1. Método.....	39
1.1 Depósito de películas delgadas de TiO <sub>2</sub> por DC <i>Sputtering</i> .....	39
1.2 Caracterización de películas delgadas de TiO <sub>2</sub> .....	40
1.2.1 Difracción de rayos-X .....	41
1.2.2 Análisis Raman.....	41
1.2.3 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).....	41
1.2.4 Espectroscopía de UV-vis .....	42
1.2.5 Espectroscopía de fotoluminiscencia .....	42
1.2.6 Elipsometría.....	42
1.2.7 Caracterización fotoelectroquímica.....	43
CAPÍTULO III .....	45
1. Resultados .....	46

<b>1.1 Caracterización .....</b>	<b>46</b>
<b>1.1.1 Difracción de rayos-X (DRX) por haz rasante .....</b>	<b>46</b>
<b>1.1.2 Análisis Raman.....</b>	<b>51</b>
<b>1.2 Propiedades ópticas.....</b>	<b>55</b>
<b>1.3 Propiedades y características electroquímicas. ....</b>	<b>59</b>
<b>1.3.1 Prueba de potencial de circuito abierto (OCP).....</b>	<b>59</b>
<b>2. Pruebas de reducción fotocatalítica de metales pesados: influencia de la estructura.....</b>	<b>61</b>
<b>3. Discusión de resultados.....</b>	<b>66</b>
<b>3.1 Resultados: Película TiO<sub>2</sub>-M1 usada en la solución de Cromo.....</b>	<b>67</b>
<b>3.2 Resultados: Película TiO<sub>2</sub>-M4 usada en la solución de Cobalto.....</b>	<b>71</b>
<b>3.3 Resultados: Película TiO<sub>2</sub>-M2 usada en la solución de Hierro.....</b>	<b>75</b>
<b>CAPÍTULO IV .....</b>	<b>78</b>
<b>Conclusiones .....</b>	<b>79</b>
<b>1. Propiedades estructurales.....</b>	<b>79</b>
<b>2. Propiedades ópticas.....</b>	<b>80</b>
<b>3. Pruebas fotocatalíticas Cr .....</b>	<b>80</b>
<b>4. Pruebas fotocatalíticas Co .....</b>	<b>80</b>
<b>5. Pruebas fotocatalíticas Fe.....</b>	<b>81</b>
<b>Anexos .....</b>	<b>82</b>
<b>Anexo 1-curvas de calibración .....</b>	<b>82</b>
<b>Anexo 2.1- Resultados de pruebas fotocatalíticas de Hg .....</b>	<b>83</b>
<b>Anexo 2.2- Resultados de pruebas fotocatalíticas de Pb.....</b>	<b>86</b>
<b>Referencias.....</b>	<b>89</b>

## Índice de Figuras

<b>Figura 1.</b> Tabla periódica de los elementos- señalando los metales pesados de este estudio.....	18
<b>Figura 2.</b> Esquema general-mecanismo fotocatalítico .....	25
<b>Figura 3.</b> Fases cristalinas del TiO <sub>2</sub> .....	28
<b>Figura 4.</b> Esquema general de Método de Pulverización Catódica .....	33
<b>Figura 5.</b> Resumen de metodología experimental .....	44
<b>Figura 6.</b> DXR de películas de TiO <sub>2</sub> depositadas por Sputtering.....	47
<b>Figura 7.</b> Análisis de Raman en películas de TiO <sub>2</sub> depositadas por Sputtering .....	52
<b>Figura 8.</b> AFM películas TiO <sub>2</sub> .....	54
<b>Figura 9.</b> a) Transmitancia, b) Gráfico Tauc.....	56
<b>Figura 10.</b> Espectro PL de películas delgadas TiO <sub>2</sub> .....	56
<b>Figura 11.</b> Ángulos elipsométricos de películas de TiO <sub>2</sub> .....	58
<b>Figura 12.</b> OCPD y Tiempo de vida del electrón.....	60
<b>Figura 13.</b> Pruebas fotocatalítica-cromo usando películas delgadas de TiO <sub>2</sub> .....	62
<b>Figura 14.</b> Pruebas fotocatalíticas- Fe usando películas de TiO <sub>2</sub> .....	63
<b>Figura 15.</b> Pruebas fotocatalíticas- Co usando películas de TiO <sub>2</sub> .....	63
<b>Figura 16.</b> Uso de películas delgadas de TiO <sub>2</sub> - <i>Pruebas fotocatalítica-cromo a) M1 y b) M2, Pruebas fotocatalíticas-cobalto c) M3 y d) M4 Pruebas fotocatalítica-Hierro e) M1 y f) M2</i> .....	65
<b>Figura 17.</b> Degradación de Cr (2ppm) .....	67
<b>Figura 18.</b> Propiedades ópticas película TiO <sub>2</sub> -M1 .....	68
<b>Figura 19.</b> AFM TiO <sub>2</sub> -M1 antes y después del set experimental 3 .....	69
<b>Figura 20.</b> Procesos en la interfaz Cr-solución bajo irradiación .....	70
<b>Figura 21.</b> Degradación de Co (2ppm) TiO <sub>2</sub> -M4 .....	71
<b>Figura 22.</b> Propiedades ópticas de la película TiO <sub>2</sub> -M4.....	72
<b>Figura 23.</b> AFM TiO <sub>2</sub> -M4 antes y después del set experimental 3 .....	73
<b>Figura 24.</b> Procesos en la interfaz Co-solución bajo irradiación.....	74
<b>Figura 25.</b> Degradación Fe (2ppm) TiO <sub>2</sub> -M3.....	75
<b>Figura 26.</b> Propiedades ópticas TiO <sub>2</sub> -M3.....	76
<b>Figura 27.</b> AFM TiO <sub>2</sub> -M3 antes y después del set experimental 3 .....	77
<b>Figura 28.</b> Procesos en la interfaz Fe-solución bajo irradiación .....	77
<b>Figura 29.</b> Pruebas fotocatalítica-Mercurio usando películas delgadas de TiO <sub>2</sub> .....	83
<b>Figura 30.</b> Uso de películas delgadas de TiO <sub>2</sub> - Pruebas fotocatalítica-Mercurio M1 y M2.....	84

<b>Figura 31.</b> Degradación Hg (20ppm) TiO <sub>2</sub> -M2.....	85
<b>Figura 32.</b> Pruebas fotocatalítica-Plomo usando películas delgadas de TiO <sub>2</sub> .....	86
<b>Figura 33.</b> Uso de películas delgadas de TiO <sub>2</sub> fotocatalíticas-Pb M2 y M3.....	87
<b>Figura 34.</b> Degradación Pb (20ppm) TiO <sub>2</sub> -M3 .....	88

## Índice de Tablas

<b>Tabla 1.-</b> Metales contaminantes en los sistemas hidrológicos .....	21
<b>Tabla 2.-</b> Procesos convencionales de descontaminación de aguas .....	23
<b>Tabla 3.-</b> TiO <sub>2</sub> evaluado en actividad fotocatalítica .....	26
<b>Tabla 4.-</b> Obtención de fases de TiO <sub>2</sub> utilizando métodos químicos de depósito .....	29
<b>Tabla 5.-</b> Obtención de película delgada de TiO <sub>2</sub> utilizando el método de Sputtering .....	32
<b>Tabla 6.-</b> Condiciones de trabajo que pueden ser aplicadas en el depósito de Sputtering .....	34
<b>Tabla 7.-</b> Condiciones de trabajo utilizadas en los depósitos para cada película de TiO <sub>2</sub> -sputtering .....	40
<b>Tabla 8.-</b> Porcentaje de fases en cada difractograma obtenidos mediante análisis de Rietveld. ....	48
<b>Tabla 9.-</b> Cambios en los parámetros de red de las películas de TiO <sub>2</sub> .....	50

## Resumen

El estado de Nuevo León ha sufrido fuertes problemas de contaminación, los cuales se asocian a las actividades antropogénicas que se encuentran ligadas al desarrollo industrial y urbano dentro del área metropolitana del estado. Según la propia Conagua, el 70 por ciento de los recursos de agua dulce del estado están afectados por la contaminación y el 31 por ciento se describe como extremadamente contaminado. Las descargas constantes son las principales fuentes de polución. Uno de los mayores problemas que podemos encontrar es la presencia de metales pesados los cuales suelen ser altamente peligrosos para la salud de los seres vivos y tienen el potencial de crear desequilibrios dentro de las cadenas tróficas de los ecosistemas por su capacidad de bioacumulación. Estos elementos se encuentran naturalmente en pequeñas cantidades en la corteza terrestre; sin embargo, en la época actual algunas de las actividades antropogénicas, tales como la minería, la metalurgia y otros procesos industriales, han hecho que las concentraciones ambientales vayan en aumento, provocando altos riesgos de exposición. Afortunadamente, existe una alternativa que puede ayudar de forma limpia y sustentable en la remoción de contaminantes la cual es conocida como fotocátalisis heterogénea. El cual es un proceso, que utiliza materiales semiconductores como fotocatalizadores. Una de las aplicaciones de este proceso es la remoción de contaminantes en agua a partir de un catalizador. De todos los semiconductores, el  $\text{TiO}_2$  es el fotocatalizador más prometedor para degradar contaminantes en agua, ya que ha demostrado una alta actividad fotocatalítica. Estructuralmente, podemos encontrar al  $\text{TiO}_2$  en tres diferentes fases cristalinas: anatasa, rutilo y brookita. En donde la fase anatasa y rutilo han sido eficientes para la degradación de colorantes, mientras que la fase brookita, ha sido utilizada para la fotoreducción de  $\text{CO}_2$ . La obtención de películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  ha sido reportada por diferentes métodos, sin embargo, los métodos físicos de depósito como Sputtering, nos permiten modificar las propiedades estructurales mediante la modificación de las condiciones de depósito como la presión de trabajo, ya que esta condición define la energía con la que las partículas chocan con el sustrato. En este trabajo se presenta el depósito de películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  por el método de Sputtering variando la presión de trabajo. Se obtuvieron diferentes fases de  $\text{TiO}_2$  (anatasa, rutilo y brookita) dependiendo de la presión de trabajo utilizada. La contribución de estas fases cambia las propiedades fisicoquímicas del  $\text{TiO}_2$ , las cuales influyen en la reducción fotocatalítica de metales pesados presentes en el agua.

# **CAPÍTULO I**

## 1. Introducción

En la actualidad, en el estado de Nuevo León, los métodos de conservación para preservar las cuencas hídricas han incrementado su importancia, debido a que las 14 cuencas hidrológicas cuentan con una extensión total de 3.7 veces el territorio del estado y abastecen las necesidades de la población, por lo que se requiere la presencia del recurso hídrico[1]. Desafortunadamente, uno de los problemas ambientales más comunes en las cuencas hídricas es la contaminación en los cuerpos de agua (dulceacuícolas); ya que, de acuerdo con la Comisión Nacional del Agua (CONAGUA), el 70% de los recursos de agua dulce en el estado de Nuevo León son afectados por la contaminación, donde el 31% de esos recursos hídricos están clasificados como extremadamente contaminados[2-4]. En general, las descargas constantes y “permitidas”, provenientes principalmente de los efluentes industriales son la fuente más común de polución en el país y en estados industriales, como es Nuevo León [5]. En lo que respecta al estado de Nuevo León, las principales fuentes de emisiones contaminantes al recurso hídrico se dan por las descargas y el mal manejo de los desechos dentro de la industria, donde se identifica que poco más de 13 mil millones de metros cúbicos de aguas residuales (las cuales rebasan los límites máximos permisibles) se vierten cada año y se integran en los cuerpos de agua dulce [6]. Por ejemplo, la industria agroquímica y metalúrgica con sus procesos de operaciones de lavado, enjuague y tratamientos superficiales en el metalizado de materiales [7], son aquellas a las cuales se les atribuyen actividades antropogénicas que generan mayores descargas contaminantes dentro del estado [8]. Por otro lado, datos de la Procuraduría Federal de Protección al Ambiente (PROFEPA) han señalado alrededor de 2 mil 507 percances ambientales, los cuales han intoxicado los ríos desde 2010 hasta la fecha [9-11], donde se destacan diversos contaminantes como materia orgánica y sustancias químicas diversificadas en las cuales se pueden encontrar grandes cantidades de distintos metales pesados. A partir del año 2012 la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT) ha reportado que la presencia de metales pesados ha aumentado en un 48% con respecto al presente año [12-14]. El principal problema de este tipo de contaminantes (metales pesados), es que muchas especies metálicas son conocidas por sus efectos nocivos sobre la salud, y forman parte del grupo de contaminantes a los que la Agencia de Protección Ambiental de los EE. UU. (US EPA) considera como prioritarios [15], ya que, metales como el Cromo, el Mercurio, el



Cobalto, el Plomo etc., usualmente pueden encontrarse adsorbidos en el suelo como sedimentos, partículas en suspensión, o disueltos como sales, integrándose en los sistemas acuosos naturales, tales como ríos, lagos, océanos y aguas subterráneas [16].

Sin embargo la falta de regulación y monitoreo, además de normatividades laxas en cuanto a los límites permisibles de estos metales pesados, han desencadenado en que los cuerpos de agua se conviertan en peligrosos afluentes tóxicos [17,18]. Esto provoca graves problemas de contaminación ambiental debido a la capacidad que poseen los metales pesados para acumularse en la vida acuática, ya que tienen una tendencia a elevar sus concentraciones e ir escalando en la cadena trófica [19]. Por este motivo, este problema es considerado como de alto impacto para la población del estado de Nuevo León, el cual, al ser un estado predominado por la industria, existe una mayor probabilidad de que en cuencas hídricas puedan ser encontradas altas cantidades de metales pesados (0.01 ml/l-niveles máximos permisibles) de acuerdo con la NOM-117 de la SEMARNAT. En donde, el estado de Nuevo León, cada vez presenta un envenenamiento exponencial por metales pesados [20], que desde el año 2017 ha provocado que el 35% de los efluentes se encuentre en deterioro crítico. según los registros de CONAGUA/Pronatura [21]. Además de que la distribución del agua no es uniforme, se han registrado graves problemas de escasez, por lo que el enfrentarse a la mala calidad del agua y poca disponibilidad, tiene consecuencias graves, tanto en la salud de los ecosistemas como en la salud pública [22].

## **1.1 Metales Pesados**

Los metales pesados (*figura 1*) son elementos químicos con alto peso molecular y una gran densidad [23], los cuales, en grandes cantidades, suelen ser altamente peligrosos para la salud de los seres vivos y tienen el potencial de crear desequilibrios dentro de las cadenas tróficas de los ecosistemas, por su capacidad de bioacumulación [24]. Los metales pesados se encuentran naturalmente en pequeñas cantidades en la corteza terrestre; sin embargo, en la época actual algunas de las actividades antropogénicas, tales como la minería, la metalurgia y otros procesos industriales, han provocado que las concentraciones ambientales vayan en aumento, provocando altos riesgos de exposición, tanto en la salud pública como en la salud ambiental [25]. Estos elementos presentan una gran estabilidad química ante procesos de biodegradación, por lo que no desaparecen del medio ambiente, sino que son transferidos a

otros lugares y pueden cambiar de estado de oxidación o combinarse con otras sustancias, dando lugar a las formas más tóxicas del metal, que los seres vivos son incapaces de metabolizar [26–28].

La imagen muestra una tabla periódica de los elementos. Los metales pesados de este estudio, que son el plomo (Pb), bismuto (Bi), polonio (Po) y astato (At), están sombreados en gris. También se sombrea el radón (Rn) como un gas noble. La tabla incluye los números atómicos, símbolos químicos y nombres de los elementos. Se ven también las series de Lantánidos y Actínidos.

*Figura 1. Tabla periódica de los elementos- señalando los metales pesados de este estudio.*

### 1.1.1 Mercurio (Hg)

El Mercurio (Hg), es uno de los metales pesados que no es esencial para la vida; sin embargo, se encuentra presente en la naturaleza debido a distintos fenómenos geológicos que participan en su liberación al ambiente, como el vulcanismo, la desgasificación de la corteza terrestre y la erosión del suelo [29]. Los variados usos que se le puede dar a este elemento lo vuelven candidato viable para ser ampliamente utilizado en varios tipos de industrias durante los últimos años, lo que trae como consecuencia que los niveles con los que se ha encontrado en la naturaleza han incrementado considerablemente, lo que, aunado a la metilación, ha permitido que el mercurio, en su forma más tóxica, el metilmercurio (MeHg), pueda llegar a integrarse en un organismo a través de traspaso celular a través de las membranas biológicas, y finalmente, incorporando al Hg dentro de la red trófica acuática [30]. Es por esta razón que el Hg es uno de los elementos tóxicos con mayor posibilidad de ser encontrado en el agua; sin embargo, su presencia depende de las condiciones naturales del ambiente, la proveniencia del metal o las modificaciones antropogénicas que presenta el área [31].

### **1.1.2 Plomo (Pb)**

Dentro del grupo de los metales pesados, el Plomo (Pb) es un elemento que presenta una coloración azul, que tiene propiedades como, bajo punto de fusión ( $327.5\text{ C}^\circ$ ) que dan alta flexibilidad y ayudan a que este elemento pueda fundirse con facilidad. Sin embargo, los compuestos de plomo suelen ser altamente peligrosos para la salud pública y ambiental, ya que llevan consigo la posibilidad de envenenar la sangre, así como el incremento de presión sanguínea o taquicardias [32]. Además, el Pb al igual que otros metales pesados entra en los sistemas acuáticos por medio de escurrimientos y derrames provenientes de actividades antropogénicas, ya sea en forma de quelatos o en forma de complejos orgánicos suele ser soluble en ambientes acuáticos [22]. El Pb está presente tanto en las aguas saladas como en aguas continentales con un estado de oxidación  $2^+$ , y en esta fase es incoloro, inodoro e insípido lo que lo hace difícil de detectar por métodos tradicionales. No obstante, aun en concentraciones pequeñas puede afectar a los organismos y a los sistemas morfológicos (sistema a nervioso, renal, endocrino y esquelético), dependiendo de las concentraciones a las que son expuestos (relación edad-dosis) [33].

### **1.1.3 Cromo (Cr)**

El Cromo (Cr) es un elemento catalogado entre los metales pesados que puede encontrarse de manera natural en pequeñas cantidades, en rocas, animales, plantas y suelos, en donde prolifera en combinación con otros elementos para la formación de distintos compuestos como lo es el Cromo III, el cual es necesario para distintos procesos biológicos que se desarrollan dentro del cuerpo animal [34]. Sin embargo, se sabe que otros tipos de compuestos que nacen a través del Cromo elemental, se distinguen por ser altamente tóxicos, ya que el Cr presenta dificultad para ser degradado del medio ambiente, principalmente de medios acuosos [35]. Este metal es ampliamente usado en procesos de manufactura y se puede encontrar en numerosos productos de consumo humano y es por esta razón que actualmente se encuentran grandes cantidades de desechos en los que destaca la presencia de este elemento y, al no pertenecer a la atmósfera, se deposita en el suelo y el agua, donde cambia su estado de oxidación, dependiendo de las condiciones a las que sea expuesto, derivando distintos problemas de salud pública debido a que el Cr en altas concentraciones y al estar en contacto con el medio por periodos de tiempo prolongado, puede tener efectos cancerígenos [36].

### **1.1.4 Cobalto (Co)**

El Cobalto (Co) es un elemento que se encuentra distribuido ampliamente en el medio ambiente, por lo que el ser humano puede ser expuesto a este metal en pequeñas cantidades [37]. Por lo regular el Co siempre se encuentra ligado a otro elemento, pero cuando éste no se une a otro elemento, se sedimenta, lo que provoca que no se pueda eliminar por completo, creando acumulaciones que son absorbidas por plantas y animales, integrándose en la cadena trófica por bioacumulación [38]. Las altas concentraciones de Co generan problemas de salud que van desde problemas gastrointestinales, esterilidad y hasta la muerte por envenenamiento [39].

### **1.1.5 Hierro (Fe)**

El Hierro (Fe) es un elemento metálico químico de color blancuzco; este elemento es sumamente abundante en la corteza terrestre y, en estado puro, éste suele ser muy reactivo y se corroe rápidamente en presencia del Oxígeno [40]. En arroyos y ríos, el Fe se encuentra disuelto en forma de herrumbre y precipita en el fondo del flujo de agua. Es importante mencionar que el Hierro suele encontrarse comúnmente en aguas subterráneas, ya que el Oxígeno disuelto es típicamente bajo en este tipo de ecosistema. Por este motivo es que también es posible encontrar al Hierro en el agua potable, puesto que puede filtrarse por medio de las redes subterráneas y reaccionar o acumularse con los compuestos disueltos en tuberías de metal [41].

En la *tabla 1* se describen los estados de oxidación más contaminantes de cada elemento y sus consecuencias.

**Tabla 1.-Metales contaminantes en los sistemas hidrológicos**

Metal	Consecuencias	Estados de oxidación	
Mercurio (Hg)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• La exposición al Mercurio genera alteraciones en las funciones de distintos sistemas biológicos.</li> <li>• Es altamente tóxico y tiene la capacidad de biomagnificarse dentro de una red trófica.</li> <li>• La exposición de este elemento en agua puede generar envenenamiento y problemas directamente en el sistema nervioso.</li> </ul>	<p>Hg metálico (estable)</p> <p>Hg inorgánico</p> <p>Metilmercurio (estado más tóxico)</p>	[26,30]
Plomo (Pb)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• La Presencia de Pb en el agua potable a través de la corrosión de las tuberías.</li> <li>• El Plomo no cumple ninguna función esencial en el cuerpo humano, por lo que su presencia en la comida, el aire o el agua afecta al cerebro, al hígado, a los riñones etc.</li> <li>• Tiene la capacidad de bioacumularse en el medio.</li> </ul>	<p>Plomo elemental (estable)</p> <p>Plomo (II) (estado más tóxico)</p>	[42]
Cromo (Cr)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• El Cromo en las diferentes aguas residuales causa un alto impacto ambiental y social.</li> <li>• Es un metal que presenta una demanda en diversas industrias, como, por ejemplo, de acero, de electrónica etc.</li> <li>• Es difícil de eliminar de las aguas residuales industriales.</li> <li>• Es un agente oxidante fuerte que se difunde rápidamente a través del suelo y ambientes acuáticos.</li> </ul>	<p>Cromo elemental</p> <p>Cr (III) (no tóxico)</p> <p>Cr (VI) (tóxico)</p>	[34,35]

	<ul style="list-style-type: none"> <li>• No forma compuestos insolubles en soluciones acuosas, por lo que la separación por precipitación no es factible.</li> </ul>		
Cobalto (Co)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Muy alta concentración de Cobalto puede dañar la salud humana. Cuando se respiran elevadas concentraciones de Cobalto a través del aire, se experimentan efectos en los pulmones, como asma y neumonía.</li> </ul>	<p>Cobalto elemental (estable)</p> <p>Cobalto (II) (tóxico)</p>	[37]
Hierro (Fe)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• En altas cantidades puede producir problemas de salud, como anemia, deficiencia en el transporte de Oxígeno en la sangre etc.</li> <li>• Puede acumularse en las tuberías, creando grandes cantidades de sedimento en tuberías trayendo consigo problemas domésticos.</li> <li>• Puede ser reactivo en presencia de otras sustancias como el Manganeseo</li> </ul>	Hierro elemental (Fe)	[41]

## 1.2 Procesos convencionales de descontaminación de metales pesados en el agua.

En la actualidad, para combatir la contaminación de metales en sistemas hídricos se han implementado diferentes procesos, como tratamientos físicos, químicos y biológicos. Sin embargo, muchos de estos procesos son costosos o ineficaces en la eliminación de los metales pesados (tratamientos secundarios), debido a la presencia de ciertos componentes como polifenoles, los cuales pueden interactuar con los distintos compuestos fomentando la generación de los estados oxidativos del compuesto. Lo cual, en algunos casos, puede ser perjudicial, ya que los metales por lo general tienden a presentarse en su forma más tóxica en estados oxidados más altos [43]. Por otro lado, estos tratamientos son muy sensibles a los parámetros de operación, tales como pH (variante que también puede influir de diferente manera, dependiendo el componente al que se exponga), temperatura y presencia de tóxicos residuales que influyen en las condiciones de operación [44,45].

En la *tabla 2* se muestran ejemplos de los procesos convencionales no fotoquímicos y fotoquímicos utilizados para descontaminación de aguas.

**Tabla 2.-** *Procesos convencionales de descontaminación de aguas*

Procesos de descontaminación de aguas	
Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ozonización en medio alcalino</li> <li>• Ozonización en peróxido de Hidrógeno               <ul style="list-style-type: none"> <li>• Procesos de Fenton</li> </ul> </li> <li>• Oxidación electroquímica</li> <li>• Plasma no térmico</li> <li>• Descarga electrohidráulica</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Oxidación en agua supercrítica               <ul style="list-style-type: none"> <li>• Procesos fotoquímicos</li> </ul> </li> <li>• Fotólisis de agua en ultravioleta</li> <li>• UV/ peróxido de Hidrógeno               <ul style="list-style-type: none"> <li>• Foto-Fenton</li> </ul> </li> <li>• Fotocatálisis heterogénea</li> </ul>

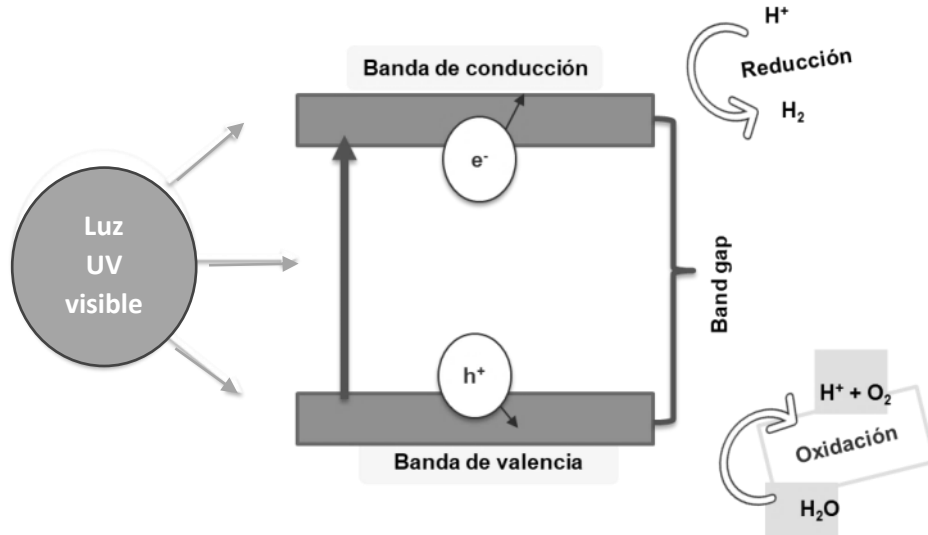
En este sentido, los procesos avanzados de oxidación (POAs) son una alternativa limpia para eliminar los contaminantes residuales. Para eliminar los contaminantes, los POAs realizan

cambios profundos dentro de la estructura química del contaminante, mediante un proceso fisicoquímico [46]. El cual, se basa en generar y aplicar radicales hidroxilos, los cuales son generados por alguna forma de energía (incluida la luz solar) y llegan a tener un gran poder oxidante, lo que ayuda a degradar la materia orgánica. Además, para incrementar la eficiencia de estos procesos se puede recurrir al uso de reductores químicos que transforman contaminantes tóxicos poco susceptibles a la oxidación, como iones metálicos o compuestos halogenados [47].

### **1.3 Fotocatálisis**

Dentro de los procesos de descontaminación, la fotocatálisis heterogénea puede ayudar de forma limpia y sustentable en la remoción de distintos tipos de contaminantes, orgánicos e inorgánicos, incluyendo a los metales pesados [48]. La fotocatálisis utiliza materiales semiconductores como fotocatalizadores, los cuales, al ser irradiados con una longitud de onda mayor o igual a la de su “band gap” (brecha de bandas energéticas), pueden generar pares electrón-hueco, que ayudan a las reacciones de oxidación y reducción [49]. Cuando los semiconductores son irradiados, se pueden promover electrones desde la banda de valencia (BV) hacia la banda de conducción (BC), generando en esta última un exceso de electrones (zona reductora), mientras que en la BV se genera deficiencias de los electrones o "huecos positivos" (zona oxidante). Una vez que se ha generado el estado excitado en el fotocatalizador, los electrones de la BC pueden ser transferidos a una sustancia aceptora de electrones (en los estados oxidados) provocando su reducción [50–52] (*figura 2*).





*Figura 2. Esquema general-mecanismo fotocatalítico*

### 1.3 Semiconductor fotocatalítico

Como se mencionó, para llevar a cabo el proceso fotocatalítico se utilizan materiales semiconductores, los cuales tienen la capacidad de generar pares hueco-electrón, que permiten las reacciones de reducciones y oxidaciones (redox) en la superficie [53]. Los semiconductores cuentan con band-gap, el cual tiene una energía de separación  $\sim 1.5$  eV y 4 eV [54], lo que los hace atractivos para trabajar en la mayor parte del espectro electromagnético ya que debido a su amplio intervalo en el band-gap, estos pueden ser activados por la irradiación de luz visible y luz UV [48].

La eficiencia fotocatalítica de los materiales semiconductores depende de su capacidad para la absorción de especies reactivas (orgánicas e inorgánicas) en la superficie del semiconductor, así como de sus características cristalográficas/morfológicas y de la capacidad de este para absorber la luz [53,55].

### 1.4 Dióxido de Titanio ( $\text{TiO}_2$ )

Dentro de los semiconductores más utilizados para procesos fotocatalíticos, se puede encontrar al dióxido de Titanio ( $\text{TiO}_2$ ), el cual tiene buena estabilidad en diferentes temperaturas y en ciertos valores de pH (6.2-6.9) [48]. Por esto se puede llegar a aplicar en la degradación de contaminantes orgánicos y la reducción de metales pesados. Se ha

reportado que el TiO<sub>2</sub> tiene la capacidad de reducir iones metálicos tóxicos, facilitando su extracción del medio acuoso [49,54,56].

El TiO<sub>2</sub> es un fotocatalizador activo sólo bajo irradiación UV, ya que debido a su “band gap” solo puede absorber longitudes de onda menores a los 400 nm (región ultravioleta-UV) del espectro electromagnético. Esto es una desventaja, debido a que la radiación UV presente en el espectro solar es del 3 al 5% [57]. Por este motivo, se han dedicado muchos esfuerzos para obtener fotocatalizadores basados en TiO<sub>2</sub> que sean capaces de absorber longitudes de onda dentro de la región visible del espectro electromagnético (400 a 700 nm) para que así, éstos puedan ser utilizados en procesos fotocatalíticos de descontaminación en medios exteriores [58].

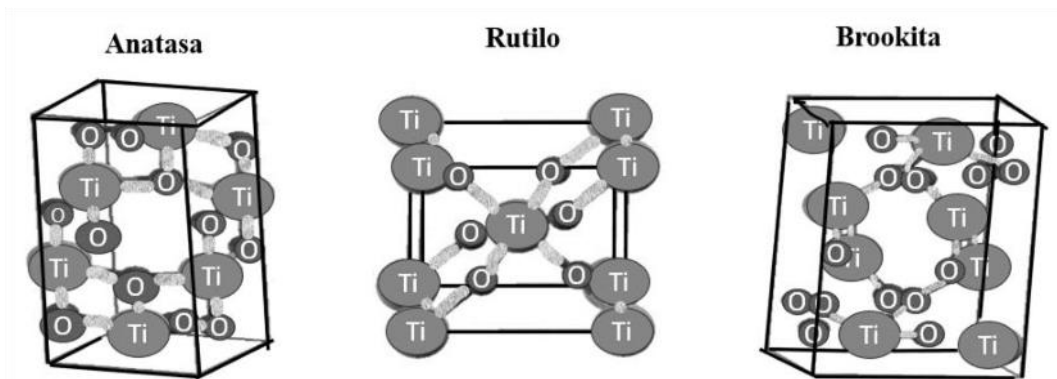
En la *tabla 2* se pueden ver algunos ejemplos de la eficiencia fotocatalítica del TiO<sub>2</sub> en diferentes aplicaciones de descontaminación ambiental.

**Tabla 3.- TiO<sub>2</sub> evaluado en actividad fotocatalítica**

<b>Autor año</b>	<b>Aplicación</b>	<b>Observaciones</b>	<b>Ref</b>
Escobar-Alarcon, Solis-Casados 2021	Degradación de moléculas orgánicas (verde malaquita) en solución acuosa	* La degradación en el reactor solar bajo condiciones de pH 3, 6 mg/L del colorante y 0,6 g/L de N-TiO <sub>2</sub> y una radiación promedio de 537,67 W/m <sup>2</sup> presentó un porcentaje de 96,658 % de degradación en 60 minutos.	[57]
Yalavart hi et al. 2019	Degradación de colorante AZO Orange II	* En la degradación fotocatalítica, el pH afecta el avance del proceso debido a las propiedades de las cargas superficiales del TiO <sub>2</sub> .	[59]
Fernández et al. 2015	Tratamiento de agua residual de microbiología (moléculas orgánicas)	* La contribución de fases afecta directamente el potencial fotocatalítico de la película delgada.	[50]
Aguirre-Cedillo, 2019	Eliminación de Cr <sup>6+</sup> en efluentes de tenería.	* La remoción fotocatalítica de los metales depende del potencial de reducción para cada uno de los metales.	[60]

		* Si trata de un compuesto orgánico, la velocidad de reducción será mayor, pero depende totalmente de la calidad del agua a tratar.	
Gargori-García, 2017	Reducción fotocatalítica del ion $Hg^{2+}$ s	* A pH elevado (7 y 10) se alcanzaba una adsorción cercana al 50% todo esto debido a la especiación del mercurio.	[61]
Ortiz-Páez, 2021.	Remoción de metales pesados por PAO's	* Dependiendo de estas variables como pH y temperatura es la efectividad de la remoción de metales pesados de las aguas industriales. * A pH ácidos ( $3 \leq pH \leq 5$ ) es más eficiente la remoción de metales pesados. * Es importante la intensidad de la radiación, ya que acelera la degradación * Se identificó que el catalizador más útil en procesos de oxidación avanzada es el $TiO_2$ ,	[62]
Duarte-Torres, 2020.	Remoción fotocatalítica de $Hg(II)$	* La adsorción de $Hg(II)$ sobre dióxido de titanio, muestra una gran dependencia del pH del medio,	[63]
Melgar-Fiz, 2018	Eliminación de $Hg$ en solución acuosa por fotocatalisis	* La eliminación de $Hg(II)$ en la etapa de reacción fotocatalítica, depende de la temperatura del reactor ( $C^\circ > 70\%$ actividad).	[64]

Por otro lado, otra de las características que hacen atractivo el uso del  $TiO_2$  es que presenta 3 tipos de estructura cristalina, las cuales pueden obtenerse modificando las variables (físicas y químicas) en los métodos de síntesis [57].



**Figura 3.** Fases cristalinas del TiO<sub>2</sub>.

La fase cristalina más común del TiO<sub>2</sub> es la fase anatasa, la cual tiene una estructura cristalina tetragonal y un “band-gap” de 3.2 eV [65]. En los procesos fotocatalíticos, que incluyen al TiO<sub>2</sub> en fase anatasa, se ha reportado que, al reducir la recombinación de pares electrón-hueco favorecen un mayor grado de hidroxilación superficial que aumenta la cantidad de radicales hidroxilos e incrementa la degradación de más moléculas orgánicas. Por otro lado, la fase rutilo del TiO<sub>2</sub> tiene una estructura tetragonal y un “band-gap” de 3.0 eV. Al tener un valor menor en su “band-gap” le permite absorber radiación electromagnética ligeramente más cerca de la región visible, (413 nm) a diferencia de la fase anatasa (387 nm) [66,67]. Sin embargo, ya que su banda de conducción está más cerca del potencial de oxidación-reducción del Hidrógeno, tiene un menor potencial de reducción que disminuye su eficiencia fotocatalítica [68]. La fase brookita es la fase menos estudiada del TiO<sub>2</sub> en lo que aplicaciones fotocatalíticas se refiere, pues es difícil obtenerla sin la presencia de las fases anatasa y rutilo [69]. La brookita tiene una estructura cristalina ortorrómbica y un valor de “band-gap” de 3.4 eV. La fase cristalina brookita ha sido detectada como aquella que presenta menos características térmicas y fotoactivas, aunque en años recientes se ha mostrado en distintos trabajos que es un buen candidato como fotocatalizador, ya que cuenta con buenas propiedades fotoactivas, específicamente en reacciones de fotooxidación, ya que se genera una mejor separación de los pares electrón-hueco, dificultando la recombinación de los mismos. Por otra parte, como fotocatalizador se ha demostrado que la fase brookita puede llegar a ser superior que las otras dos fases, ya que al obtenerla por algunos métodos de síntesis (hidrotermal) ha llegado a presentar actividad similar a la que se encuentra en la fase cristalina anatasa. Otro tema se puede destacar de la brookita es que, gracias a su grado de

crystalinity, has affinity for carrying out processes such as the degradation of certain components, helping to the reduction of concentrations and selective oxidation for different types of alcohols. These characteristics make the brookite phase attractive for being used in photocatalytic processes, as well as the mixture of crystalline phases of  $\text{TiO}_2$  [54,66,70,71]

In *tabla 3* some examples of the synthesis of powders and films of  $\text{TiO}_2$  with the contribution of the different crystalline phases of this material. In which the presence of each one of the phases is directly linked with the variables applied in the synthesis process.

**Tabla 4.- Obtención de fases de  $\text{TiO}_2$  utilizando métodos químicos de depósito**

Artículo	Técnica	Producto	Porcentaje de Fases
Synthesis, characterization and dielectric properties of rutile $\text{TiO}_2$ nanoflowers [72]	Hidrotermal	Polvos	93% rutilo, 7% anatasa
The synergistic effect of anatase and brookite for photocatalytic generation of hydrogen and diclofenac degradation [73]	Hidrotermal	Polvos	71% brookita, 29% anatasa
Influence of anatase-brookite composition on photocatalytic degradation of diethyl phthalate [74]	SILAR	Película delgada	69% anatase, 31% brookita
Influence of LA/Ti molar ratio on the complex synthesis of anatase/brookite nanoparticles and their hydrogen production [75]	Hidrotermal	Polvos	46% brookita, 65% anatasa
Highly active brookite $\text{TiO}_2$ -assisted photocatalytic degradation of dyes	Hidrotermal	Polvos	75% Brookita,

under the simulated solar–UVA radiation [68]			13% anatasa, 12% rutilo
Influence of carbon source on the anatase and brookite mixed phase of the C-doped TiO <sub>2</sub> nanoparticles and their photocatalytic activity [76]	Hidrotermal	Polvos	56.1% anatasa 43.9% brookita
Controllable fabrication of photocatalytic TiO <sub>2</sub> brookite thin film by 3D-printing approach for dyes decomposition [70]	Hidrotermal	Película delgada	87% brookita, 13% rutilo
Investigation of the impact of annealing on the structural, optical and morphological evolution of mixture-phase ALD-TiO <sub>2</sub> films containing brookite [77]	Depósito de capas atómicas	Película delgada	81% rutilo, 19% brookita, 8% anatasa

## 1.5 Fotocatalizadores de películas delgadas

Como ya se mencionó, para llevar a cabo un proceso fotocatalítico se necesita el uso de un semiconductor, ya sea en polvo o en película delgada. Estas últimas presentan ciertas ventajas sobre los polvos, ya que, al finalizar el proceso fotocatalítico, los polvos presentan inconvenientes para separar aquellos catalizadores inactivos, lo que es un impedimento para que los fotocatalizadores puedan aplicarse en procesos de flujo continuo, ya que, presentan una tendencia de aglomerar partículas en un solo sitio [78]. Mientras que, los semiconductores en películas delgadas tienen la ventaja de que el material está adherido a un sustrato, resolviendo los problemas de recuperación y aglomeración del fotocatalizador, permitiendo que el proceso de remoción de metales pesados pueda llevarse a mayor escala a través del diseño de reactores fotocatalíticos [52].

Por otro lado, una película delgada es en sí un arreglo nanoestructurado bidimensional que se encuentra en la escala de nanómetros. Las películas delgadas pueden tener diferentes propiedades, ópticas de transmisión, absorción, mecánicas como la dureza, resistencia y

rugosidad, así como propiedades eléctricas [78,79]. Es de gran importancia mencionar que las propiedades que presentan los materiales que se sintetizan en forma de película delgada suelen ser muy diferentes de aquellos materiales sintetizados en forma de bulto, señalando que algunas de las propiedades resultan ser mejores en película delgada. Una película delgada se determina por el espesor logrado sobre un sustrato; sin embargo, no se cuenta con un valor preciso que permita completar tal definición. Además, se puede agregar que normalmente se ha reportado que las películas delgadas se clasifican como aquellos recubrimientos que cuentan con un espesor menor a un rango entre 500-100 nm, dependiendo del autor [80,81].

### **1.6 Método de pulverización catódica (*Sputtering*)**

El depósito de películas delgadas ha sido reportado por diferentes métodos físicos y químicos en donde las condiciones de depósito pueden modificarse para obtener diferentes propiedades fisicoquímicas en el material. Sin embargo, si se quieren modificar las propiedades estructurales utilizando métodos químicos de depósito, se debería tener un control adecuado de las concentraciones, el pH, la temperatura, etc. ya que los métodos químicos necesitan un mayor control en las condiciones de síntesis. Por otro lado los métodos físicos de depósito de películas delgadas, permiten modificar de manera controlada las propiedades estructurales de los materiales mediante la modificación de las condiciones iniciales de depósito [82,83].

Dentro de los métodos físicos de depósito más confiables, la técnica de pulverización catódica (*Sputtering*) ofrece la obtención de materiales de alta pureza, ya que los métodos físicos de depósito necesitan sistemas de alto vacío que permiten una menor contaminación en el material. Se ha reportado que esta técnica de síntesis es especialmente funcional cuando se requiere replicar el depósito de un material película delgada. En la *tabla 4* se muestran algunos ejemplos que han utilizado esta técnica para el depósito de películas delgadas de TiO<sub>2</sub>

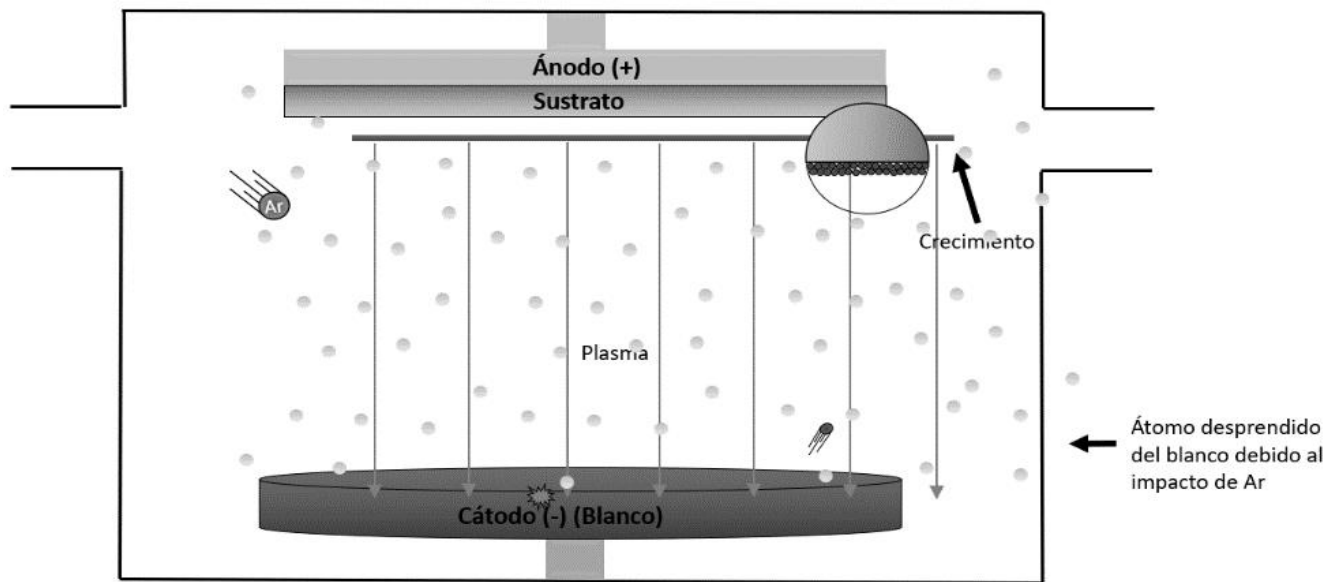
**Tabla 5.- Obtención de película delgada de TiO<sub>2</sub> utilizando el método de Sputtering**

<b>Artículo</b>	<b>Técnica</b>	<b>Sustrato</b>	<b>Fases</b>	<b>Ref.</b>
Selective brookite polymorph formation related to the amorphous precursor state in TiO <sub>2</sub> thin films	Sputtering	a-SiO <sub>2</sub>	Brookita, anatasa	[84]
Structure and corrosion properties of thin TiO <sub>2</sub> films obtained by magnetron sputtering	Sputtering	Silicio	Brookita	[85]
Variation of structural and optical properties of TiO <sub>2</sub> films prepared by DC magnetron sputtering method with annealing temperature	Sputtering	Silicon tipo-p y cuarzo	Anatasa y rutilo	[86]
Studying The Effect of The Type of Substrate on The Structural, Morphology and Optical Properties of TiO <sub>2</sub> Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering	Sputtering (RF)	ITO/Vidrio	Anatasa y rutilo	[87]
Study of Structural, Optical and Semiconducting Properties of TiO <sub>2</sub> Thin Film deposited by RF Magnetron Sputtering	Sputtering (RF)	Silicio	Anatasa y rutilo	[88]
TiO <sub>2</sub> coating fabrication using gas injection magnetron sputtering technique by independently controlling the gas and power pulses	Sputtering (MS)	Silicio	Anatasa, rutilo	[89]
Influence of O <sub>2</sub> flow rate on the characteristics of TiO <sub>2</sub> thin films deposited by RF reactive sputtering	Sputtering (RF)	Silicio	Anatasa y rutilo	[90]

El depósito de películas delgadas por la técnica de pulverización catódica consiste en el desprendimiento de las especies de un material a través del choque de los iones de un gas



inerte sobre la superficie del mismo. Para que este proceso se lleve a cabo es necesario introducir en una cámara de alto vacío los átomos de un gas inerte (por lo general el Argón) que al ser ionizado permite el desprendimiento del material (*figura 4*). Donde las especies del material son depositadas posteriormente sobre un sustrato, dando lugar al crecimiento de la película delgada [83].



*Figura 4. Esquema general de Método de Pulverización Catódica.*

Adicionado a esto, el recorrido que realizan las partículas puede ser tan grande que las partículas no chocan entre sí, lo que da como resultado que estas partículas lleguen al sustrato con grandes energías [82]. Es importante mencionar que, dependiendo del material a depositar es necesario el uso de diferentes fuentes de corriente como lo son [89]:

- DC (corriente directa): La más simple, usada para blancos de conductores como metales, es fácil de controlar y presenta un consumo bajo de energía.
- RF (corriente de radiofrecuencia): Este tipo de fuente alterna la dirección del campo eléctrico a determinadas frecuencias para evitar la formación de cargas en el blanco.

- DC Pulsada (corriente directa pulsada): En ésta el target es bombardeado con intensos picos de voltaje para limpiar la cara del blanco y prevenir la creación de carga dieléctrica.

Una de las ventajas del crecimiento de películas delgadas mediante la técnica de Sputtering, es la buena adherencia que se da entre el sustrato y la película, debido a la alta energía cinética con la que llegan los átomos o moléculas al sustrato. También las películas delgadas tienen la misma composición química que el target con una alta reproducibilidad [85]. El método de *Sputtering*, además, ofrece distintas ventajas sobre otros métodos físicos de depósito y que permiten ser utilizado en procesos de mayores escalas. Además de que, en lo particular, el método de Sputtering o pulverización catódica nos permite modificar las condiciones de depósito, para de esta manera modificar las propiedades estructurales del material [83,91] (tabla 5).

**Tabla 6.- Condiciones de trabajo que pueden ser aplicadas en el depósito de Sputtering**

<b>Condiciones de trabajo.</b>		
<b>Presión de trabajo</b>	Baja presión: las partículas no colisionan de manera significativa	A presiones altas: colisiones con mayor impacto, por lo que pueden elevar la temperatura dando cambio estructural
<b>Gases</b>	En el proceso se utiliza argón ya que ayuda a la pulverización, y al ser un gas inerte no reacciona con el target	Gases reactivos como el O <sub>2</sub> , los cuales pueden formar compuestos sin deficiencia de oxígeno
<b>Tipo de target</b>	Targets metálicos se depositan por fuentes DC	Targets cerámicos son depositados por una fuente FR
<b>Potencia</b>	Definen la tasa de crecimiento de la película.	La potencia utilizada depende del tipo de target

Una de las condiciones de trabajo que puede modificarse y que ha sido que ha sido reportada más a menudo es la presión de trabajo, la cual influye en el trayecto y en la energía con la que las partículas del material chocan con el sustrato dentro de la cámara. Cuando los depósitos se realizan a bajas presiones de trabajo, las partículas dentro de la cámara viajan hasta el sustrato con una mayor energía [92], por lo que durante su trayecto hay un menor número de colisiones entre las partículas del material con las partículas del gas, permitiendo que la energía con la que las partículas chocan con la superficie del sustrato sea mayor, dando como resultado la presencia de planos preferenciales en la estructura cristalina del material [91]. Por otro lado, cuando los depósitos se realizan a altas presiones de trabajo, la posibilidad de que las partículas choquen entre ellas y entre las partículas del gas es mayor, por lo que, al tener un mayor número de colisiones en el trayecto, la energía con la que las partículas llegan al sustrato disminuye [93]. Es por este proceso que, las modificaciones en las condiciones de depósito permitirán la obtención de las diferentes fases del  $\text{TiO}_2$  y, por consecuente, un cambio en la estructura cristalina, lo que da por consiguiente características distintas en el material [91,94].

## 2. Justificación del tema

Como se ha mencionado, el estado de Nuevo León se está enfrentando un fuerte problema de contaminación dentro de los cuerpos hídricos, debido a los residuos derivados de distintos procesos y el mal manejo que se tiene de los mismos dentro del rubro industrial. Además, de acuerdo con las estadísticas establecidas por la SEMARNAT, cerca del 50% de estos residuos no cumplen los requisitos técnicos establecidos por la NOM-083SEMARNAT, y terminan llegando a los cuerpos de agua dulceacuícola por distintos medios, como pueden ser filtraciones, lixiviados, o vertimiento directo. Al ser un estado industrial, los principales compuestos que generan preocupación debido a su naturaleza tóxica son los metales pesados, pues en el estado han sido encontrados metales como el Cr, Co, Fe, Pb, Hg, en donde, desde el punto de vista ambiental presentan comportamiento potencialmente peligroso para el medio donde se encuentren y las formas de vida que se pongan en contacto con grandes cantidades. Con respecto a los límites máximos permitidos de acuerdo con la Norma Oficial Mexicana, se puede recalcar que éstos provienen en un 25% de industrias agrícolas, 45% de procesos como metalurgia y el porcentaje restante de lixiviados sin identificar.

Es por este motivo que debido a la presencia de contaminantes en el agua como son los metales pesados, el presente trabajo científico se encaminó en buscar y evaluar la eficiencia de materiales semiconductores para ser utilizados en la técnica de fotocatalisis, la cual es una técnica limpia que hace uso de una energía radiativa sobre un catalizador semiconductor. El  $\text{TiO}_2$ , es un material que se ha utilizado ampliamente en diversas técnicas, gracias a que presenta características particulares como: diferentes fases cristalinas, cuya contribución de las misma lo vuelve compatible con diversas sustancias y puede ser modificada a través de técnicas físicas de síntesis. Además, es un material de bajo costo, no invasivo, lo que lo posiciona como una alternativa limpia que ayude a mitigar los problemas de contaminación en el agua.

### 3. Hipótesis

Los cambios estructurales y ópticos en las películas delgadas de TiO<sub>2</sub> depositadas por la técnica de *Sputtering* influenciarán la eficiencia fotocatalítica del material, al ser utilizadas como fotocatalizadores para la descontaminación de metales pesados presentes en el agua.

### 4. Objetivo

Objetivo general:

- Depositar películas delgadas de TiO<sub>2</sub> por la técnica de *Sputtering*, variando las condiciones de depósito, específicamente la presión de trabajo, para obtener diferentes propiedades estructurales, las cuales podrían influir en la eficiencia fotocatalítica de las películas delgadas en la reducción y remoción de metales pesados presentes en el agua.

Objetivos específicos

- Obtener películas delgadas de TiO<sub>2</sub> variando la presión de trabajo durante el depósito por medio de *Sputtering*.
- Caracterización estructural de las películas delgadas de TiO<sub>2</sub> mediante el uso de difracción de rayos-X.
- Caracterización óptica de las películas delgadas de TiO<sub>2</sub> mediante el uso de Espectroscopía UV-VIS, AFM, fotoluminiscencia y elipsometría.
- Caracterización fotoelectroquímica de las películas delgadas de TiO<sub>2</sub>.
- Pruebas de laboratorio de reducción y remoción fotocatalítica de metales pesados presentes en agua utilizando los fotocatalizadores de película delgada de TiO<sub>2</sub>.
- Desarrollar un método para la síntesis de nanopartículas de Au, las cuales servirán en la identificación colorimétrica de metales pesados en agua.
- Determinar la eficiencia fotocatalítica de las películas delgadas mediante el estudio de las propiedades ópticas y estructurales y su influencia en el proceso.

# **CAPÍTULO II**

## 1. Metodología

En el siguiente capítulo se describe el método experimental llevado a cabo para el depósito de las películas delgada de TiO<sub>2</sub>. Consiguiente a esto, se describen las técnicas a las cuales se sometieron las películas para su caracterización, con el propósito de estudiar las características físicas de cada una de ellas.

### 1.1 Depósito de películas delgadas de TiO<sub>2</sub> por DC *Sputtering*

Las películas de TiO<sub>2</sub> fueron depositadas a partir de un blanco metálico de Ti (pureza del 99.995%), utilizando una fuente de corriente directa (DC). La cámara de *Sputtering* (INTERCOVAMEX- Sistema Physical Vapor Deposition H2, Serie TE), fue evacuada hasta una presión de vacío de  $9.6 \times 10^{-6}$  Torr, utilizando una bomba turbo molecular. La presión de vacío dentro de la cámara ayudó a que el depósito se realizara en condiciones ideales, favoreciendo el crecimiento de los cristales con mayor pureza. Una vez que se alcanzó la presión de vacío, la cámara se llenó con Argón, el cual, al ser un gas inerte, no reacciona con la superficie del blanco, evitando la formación de otras especies durante el proceso. Para iniciar el depósito, el gas se ioniza y son los iones de Argón los que chocan con la superficie del blanco y permiten que los átomos del material se depositen sobre la superficie del sustrato. Las presiones de trabajo utilizadas durante los depósitos son aquellas representadas en la *tabla 7*, las cuales fueron modificadas con la finalidad de cambiar las propiedades estructurales del material. Las películas de TiO<sub>2</sub> se depositaron durante un tiempo de 60 minutos, y al finalizar el depósito, fueron tratadas térmicamente a una temperatura de 400°C durante 60 minutos, para obtener el TiO<sub>2</sub>.

A lo largo del documento se referirá a las películas depositadas por el método de *Sputtering* con el nombre de TiO<sub>2</sub>-M1, TiO<sub>2</sub>-M2, TiO<sub>2</sub>-M3 y TiO<sub>2</sub>-M4, donde el número corresponde a las diferentes presiones de trabajo con las que se llevó a cabo el depósito en las películas.

**Tabla 7.- Condiciones de trabajo utilizadas en los depósitos para cada película de TiO<sub>2</sub>-sputtering**

Nombre de Muestra		Presión de trabajo (Torr)	Presión de trabajo (Pa)	Tiempo de depósito (min)	Potencia (W)	
M1		TiO <sub>2</sub> -M1	$3.6 \times 10^{-3}$	0.47	60	60
M2		TiO <sub>2</sub> -M2	$9.6 \times 10^{-3}$	1.27	60	60
M3		TiO <sub>2</sub> -M3	$1.6 \times 10^{-2}$	2.13	60	60
M4		TiO <sub>2</sub> -M4	$2.6 \times 10^{-2}$	3.47	60	60

## 1.2 Caracterización de películas delgadas de TiO<sub>2</sub>

Es importante mencionar que todas las películas obtenidas mediante el método de *Sputtering* se caracterizaron mediante las diferentes técnicas tales como: difracción de rayos-x por haz rasante, Microscopía de Fuerza Atómica (AFM), Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis), elipsometría y fotoluminiscencia. Esto con el propósito de conocer las propiedades estructurales, morfológicas y ópticas de cada una de las películas de TiO<sub>2</sub> depositadas por medio de la técnica de *Sputtering*. El fundamento de cada una de las técnicas se describe a continuación.



### **1.2.1 Difracción de rayos-X**

La difracción de rayos-X es la técnica que permite determinar la estructura cristalina de cada material. Para la medición de películas delgadas, se debe utilizar la técnica de geometría de ángulo rasante, donde el ángulo del haz incide con la superficie de la muestra, enviando la señal al detector. El ángulo de incidencia (el cual es un ángulo fijo típicamente de  $1-5^\circ$ ) ayuda a que la trayectoria que recorren los rayos-X vayan en incremento, de manera que la información estructural de los difractogramas proviene de las películas analizadas y no del sustrato donde estas están depositadas. En el caso de la técnica de difracción de rayos-X de haz rasante la configuración es distinta y las reflexiones que tienen distintos ángulos  $\Theta_{hkl}$ , los cuales son producidos por los planos de red que pueden o no ser paralelos a la superficie de la película analizada. De este modo se sabe que, al graficar la intensidad en función de  $2\Theta$  se va a encontrar que las posiciones de las reflexiones de Bragg se asemejan a aquellas posiciones angulares que se pueden encontrar en un patrón cuya medición es simétrica [95].

### **1.2.2 Análisis Raman**

La espectroscopia o análisis de Raman, es aquella técnica que se basa en la dispersión inelástica de una luz monocromática; es decir, dispersa la luz cuando la frecuencia de los fotones presenta un cambio al interactuar con una muestra. Estos fotones son absorbidos por el material y después son reemitidos. La frecuencia de los fotones que se han remitido se va desplazando en diferentes direcciones, que van de direcciones altas a direcciones bajas, que se comparan con la frecuencia inicial, lo que da como resultado el conocido efecto Raman, el cual proporciona información sobre las transmisiones vibracionales y de baja frecuencia de las moléculas [96].

### **1.2.3 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)**

La técnica de Microscopía de fuerza atómica es una técnica que ayuda a analizar la superficie del material, tomando en cuenta la interacción de la superficie con una punta móvil. Durante este análisis, la punta se ilumina mediante un láser y la información se obtiene al detectar cambios en la reflexión del láser, los cuales se originan por el movimiento vertical de la punta que va desplazándose a través de diferentes morfologías [97].

Tomando en cuenta que las dimensiones de la punta se encuentran en un nivel nanométrico, el AFM puede producir imágenes más finas, en comparación con otras técnicas de

microscopía. Así mismo, genera información acerca de la rugosidad, dato con el que se puede analizar cuantitativamente la estructura y el área superficial de la muestra [98].

#### **1.2.4 Espectroscopía de UV-vis**

La técnica de espectroscopia de UV-vis es ampliamente utilizada para conocer las propiedades ópticas de los materiales semiconductores, así como el ancho de su banda ( $E_g$ ). Esta técnica se basa en inducir un haz de luz hacia la muestra. El haz de luz comienza a barrerse en una longitud de onda ( $\lambda$ ) del espectro electromagnético que va desde la región ultravioleta (190-400 nm), hasta la región visible (400-750 nm) y muy cercano al infrarrojo (750-1100 nm). Con esta medición es posible conocer el porcentaje de transmitancia (%), y la absorbancia del material [99].

#### **1.2.5 Espectroscopía de fotoluminiscencia**

La fotoluminiscencia (PL) tiene gran importancia en la caracterización de materiales, debido a que es una herramienta que cuenta con alta sensibilidad. Esta técnica se basa en investigar los procesos de recombinación radiativa, debido a los excitones, defectos y niveles de impurezas que pueden existir en el material [100,101].

Las películas delgadas de  $TiO_2$  depositadas por medio de *Sputtering* fueron caracterizadas por medio de un espectrofotómetro de fluorescencia Agilent Cary Eclipse, con una energía de excitación de 325 nm para el análisis de cada película.

#### **1.2.6 Elipsometría**

La elipsometría es una técnica no destructiva de análisis muy conocida, la cual es comúnmente usada para la caracterización de estructuras multicapas como películas delgadas. Ésta se implementa para obtener características dentro de las propiedades ópticas del material como pueden ser el índice de refracción y el espesor de la película depositada. Cabe mencionar que esta técnica es la más precisa para medir el espesor de la película y las constantes ópticas de una película delgada. El intervalo en el cual la elipsometría puede medir el espesor se encuentra entre 1-1000 nm [96] La medición elipsométrica consiste en un haz de luz polarizada dirigido a la superficie de un material, donde el estado de polarización de la luz reflejada se determina utilizando un segundo polarizador. El ángulo de la luz con respecto a la muestra normal (el ángulo de incidencia) y la longitud de onda se controlan para

maximizar la precisión. Estos ángulos están relacionados con los coeficientes complejos de reflexión de Fresnel  $r_s$  y  $r_p$ , donde  $s$  y  $p$  son los vectores de luz perpendicular y paralelo al plano de incidencia, respectivamente. La relación de estos coeficientes se mide por elipsometría de la siguiente manera [102].

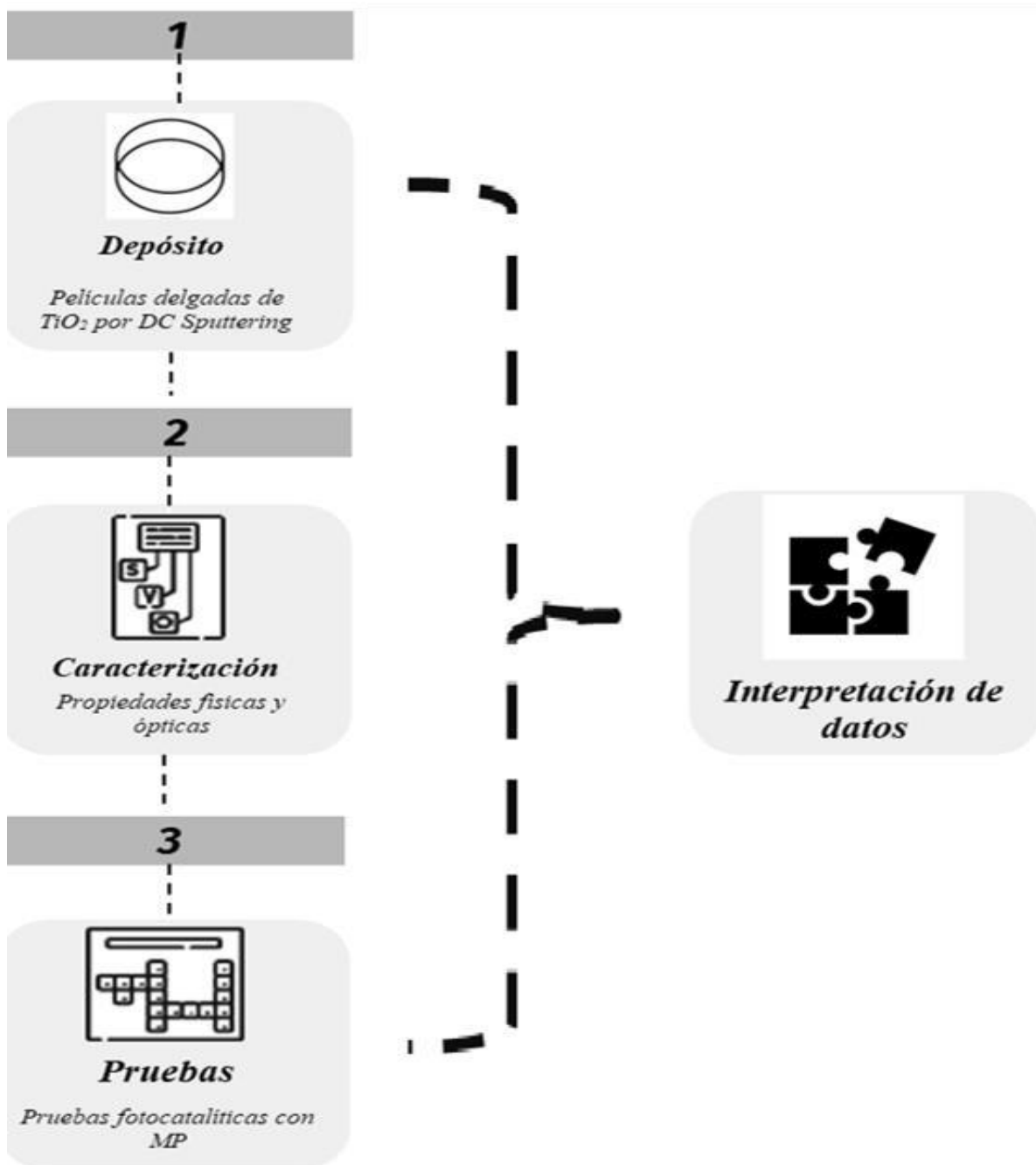
$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = (\tan\Psi)e^{j\Delta}$$

donde  $\rho$  es un número complejo,  $\psi$  y  $\Delta$  son la amplitud y el factor de fase. Estos factores son los ángulos elipsométricos, que cambian según las propiedades ópticas de las películas [96].

### 1.2.7 Caracterización fotoelectroquímica

Para conocer las propiedades electroquímicas de cada una de las películas de  $\text{TiO}_2$  depositadas mediante la técnica de Sputtering, se llevaron a cabo distintas mediciones utilizando una celda electroquímica con tres electrodos. En esta celda se contó con un electrodo de platino, también se utilizó un electrodo de referencia de  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  en una solución de 3M de  $\text{KCl}$  y un electrodo de trabajo el cual está formado las películas de  $\text{TiO}_2$  que fueron depositadas para este estudio. Dentro de la celda se agregó como electrolito una solución de  $\text{NaOH}$  de 0.1 M. Para este estudio el equipo utilizado fue un potenciostato-galvanostato AUTOLAB PGSTAT302N utilizando como fuente de irradiación una lámpara UV comercial de 90 Watts Tecno lite/HEL-BLB, donde se establecieron algunas condiciones experimentales para llevar a cabo las pruebas electroquímicas: OCP, la Cronoamperometría e Impedancia electroquímica (Nyquist y Mott-Schottky). Es importante mencionar que para realizar las curvas de Mott-Schottky se corrió la prueba dentro del intervalo capacitivo del  $\text{TiO}_2$ , el cual fue determinado con el grafico de Voltamperometría.

A continuación, se presenta la *figura 5* en donde se ilustra la metodología utilizada para este trabajo científico.



*Figura 5. Resumen de metodología experimental.*

# **CAPÍTULO III**

# 1. Resultados

## 1.1 Caracterización

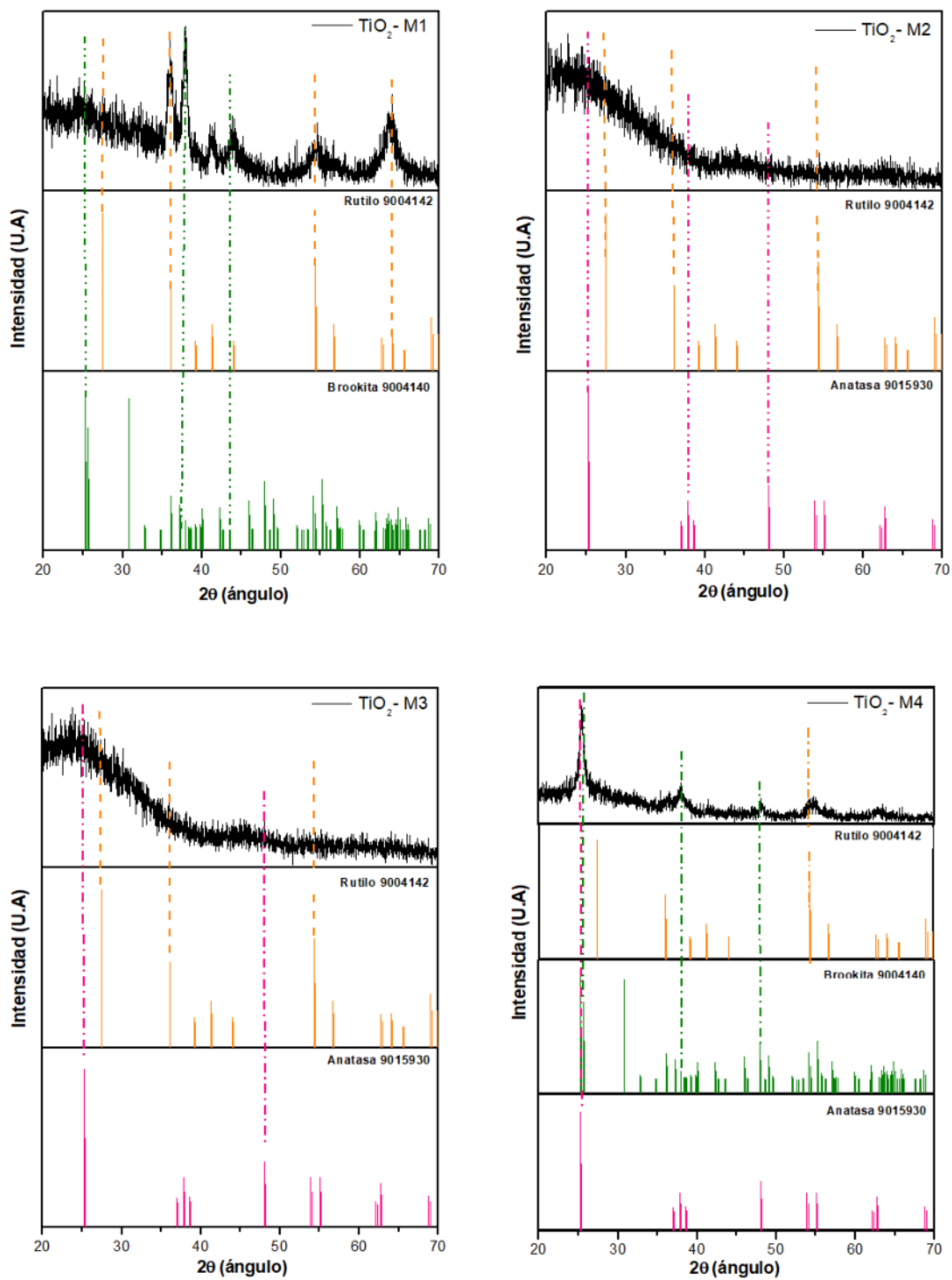
Dentro de este capítulo se presentan y discuten aquellos resultados obtenidos de la caracterización realizada a las películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  depositadas por medio de la técnica de depósito de *Sputtering*, las cuales corresponden a las técnicas experimentales descritas previamente en el capítulo II.

### 1.1.1 Difracción de rayos-X (DRX) por haz rasante

En la *figura 6* se presentan los difractogramas de rayos x de las películas de  $\text{TiO}_2$  depositadas por el método de *Sputtering*. Donde observamos que todas las películas son de naturaleza amorfa, debido a que la temperatura de tratamiento térmico está limitada a  $400^\circ\text{C}$ , que es la temperatura máxima a la que se puede tratar este tipo de sustrato (vidrio). Cabe resaltar que la estructura amorfa del  $\text{TiO}_2$  es común y ya ha sido reportada para las películas que son depositadas por el método de *Sputtering* [87,103,104].

Particularmente, la película  $\text{TiO}_2$ -M1 depositada a baja presión (0.47 Pa) presenta dos picos de mayor intensidad en  $36^\circ$  y  $38^\circ$  en  $2\theta$ , los cuales coinciden con la fase rutilo y la fase brookita del  $\text{TiO}_2$ , reportadas en las tarjetas de difracción JDCSP 969004142 y 969004140, respectivamente. Así mismo, los picos principales de ambas fases se deberían encontrar entre  $25^\circ$  y  $30^\circ$  en  $2\theta$ , pero la baja de cristalinidad de la película  $\text{TiO}_2$ -M1 no permite identificar las posiciones de estos picos. En el caso de las películas  $\text{TiO}_2$ -M2 y  $\text{TiO}_2$ -M3, podemos observar que, en ambos casos, es difícil diferenciar a simple vista las señales de las fases cristalinas principales en cada muestra, ya que, se encuentran en la región entre  $25^\circ$  y  $30^\circ$  en  $2\theta$ , que es la zona amorfa de ambas películas. En el caso de la película  $\text{TiO}_2$ -M4 depositada a una mayor presión de trabajo (3.46 Pa), se puede observar que la cristalinidad de la película mejora, en comparación con las películas anteriores, pues se pueden observar diferentes picos, donde el pico más intenso coincide con los picos principales de la fase anatasa (JDCSP 969015930) y brookita (JDCSP96 9004140). Además, se encontró que los picos localizados en  $36.1^\circ$  y  $54.22^\circ$  coinciden con la tarjeta de difracción de la fase rutilo (JDCSP 969004142).


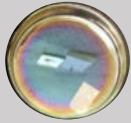


Por lo que, un aumento en la presión de trabajo contribuye a la presencia de las tres fases cristalinas del  $\text{TiO}_2$ .



*Figura 6. DXR de películas de  $\text{TiO}_2$  depositadas por Sputtering.*

Para confirmar la presencia de las diferentes fases cristalinas que conforman las películas de  $\text{TiO}_2$  se realizó un análisis Rietveld, utilizando el software Maud (Material Analysis Using Diffraction) para los refinamientos. En la *tabla 7* se presenta el porcentaje de fases obtenido en cada refinamiento, en donde, para la película  $\text{TiO}_2$  – M1, depositada con la menor presión de trabajo, los resultados confirman la presencia de las fases, Rutilo tetragonal y la fase Brookita ortorrómbica en un 14% y 86% respectivamente. Conforme se aumenta la presión de trabajo en el depósito, las películas  $\text{TiO}_2$  – M2 y  $\text{TiO}_2$  – M3 (ambas amorfas) hay una contribución de la fase anatasa tetragonal acompañada de la fase rutilo tetragonal en cada una de las películas, donde para la  $\text{TiO}_2$ - M2 hay un 92% de anatasa y un 8%, de rutilo, mientras que la película  $\text{TiO}_2$ - M3 está conformada por un 79% de anatasa y un 21% de rutilo. Por último, la película  $\text{TiO}_2$  – M4 depositada con la mayor presión de trabajo, cuenta con la contribución de las fases anatasa (41%), rutilo (3%), y de la fase brookita (56%) del  $\text{TiO}_2$ .

**Tabla 8.-** Porcentaje de fases en cada difractograma obtenidos mediante análisis de Rietveld.

Nombre de Muestra	Fases %	$R_{wp}/R_{exp} \sim 1$
$\text{TiO}_2$ -M1 	Rutilo 14 % Brookita 86 %	1.0
$\text{TiO}_2$ -M2 	Anatasa 92 % Rutilo 8 %	1.31
$\text{TiO}_2$ -M3 	Anatasa 79 % Rutilo 21 %	1.0
$\text{TiO}_2$ -M4 	Anatasa 41 % Rutilo 3 % Brookita 56 %	1.7



Por otro lado, los parámetros de red de cada película también fueron calculados mediante el método de Rietveld y se muestran en la *tabla 8*. En donde los cambios más significativos para cada una de las películas se observan en:

#### TiO<sub>2</sub>-M1

- Para la fase Brookita, el parámetro  $c$  disminuye de 5.17 Å a 4.85 Å.

#### TiO<sub>2</sub>-M2

- Para la fase Anatasa, el parámetro  $a$  incrementa de 3.78 Å a 4.23 Å.
- Para la fase Rutilo, el parámetro  $a$  incrementa de 4.61 Å a 5.52 Å.
- Para la fase Rutilo, el parámetro  $b$  disminuye de 2.97 Å a 2.28 Å.

#### TiO<sub>2</sub>-M3


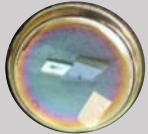


- Para la fase Anatasa, el parámetro  $a$  incrementa de 3.78 Å a 4.53 Å.
- Para la fase Anatasa, el parámetro  $b$  disminuye de 9.51 Å a 5.66 Å.
- Para la fase Rutilo, el parámetro  $b$  disminuye de 2.97 Å a 1.0 Å.

#### TiO<sub>2</sub>-M4

- Para la fase Brookita, el parámetro  $a$  incrementa de 4.22 Å a 9.73 Å
- Para la fase Brookita, el parámetro  $b$  disminuye de 3.47 Å a 5.0 Å.
- Para la fase Brookita, el parámetro  $c$  incrementa de 5.17 Å a 5.54 Å.

Con estos resultados confirmamos que al variar las presiones de trabajo en cada uno de los depósitos se pueden modificar las fases cristalinas y los parámetros de red de cada una de las películas.

**Tabla 9.- Cambios en los parámetros de red de las películas de TiO<sub>2</sub>.**

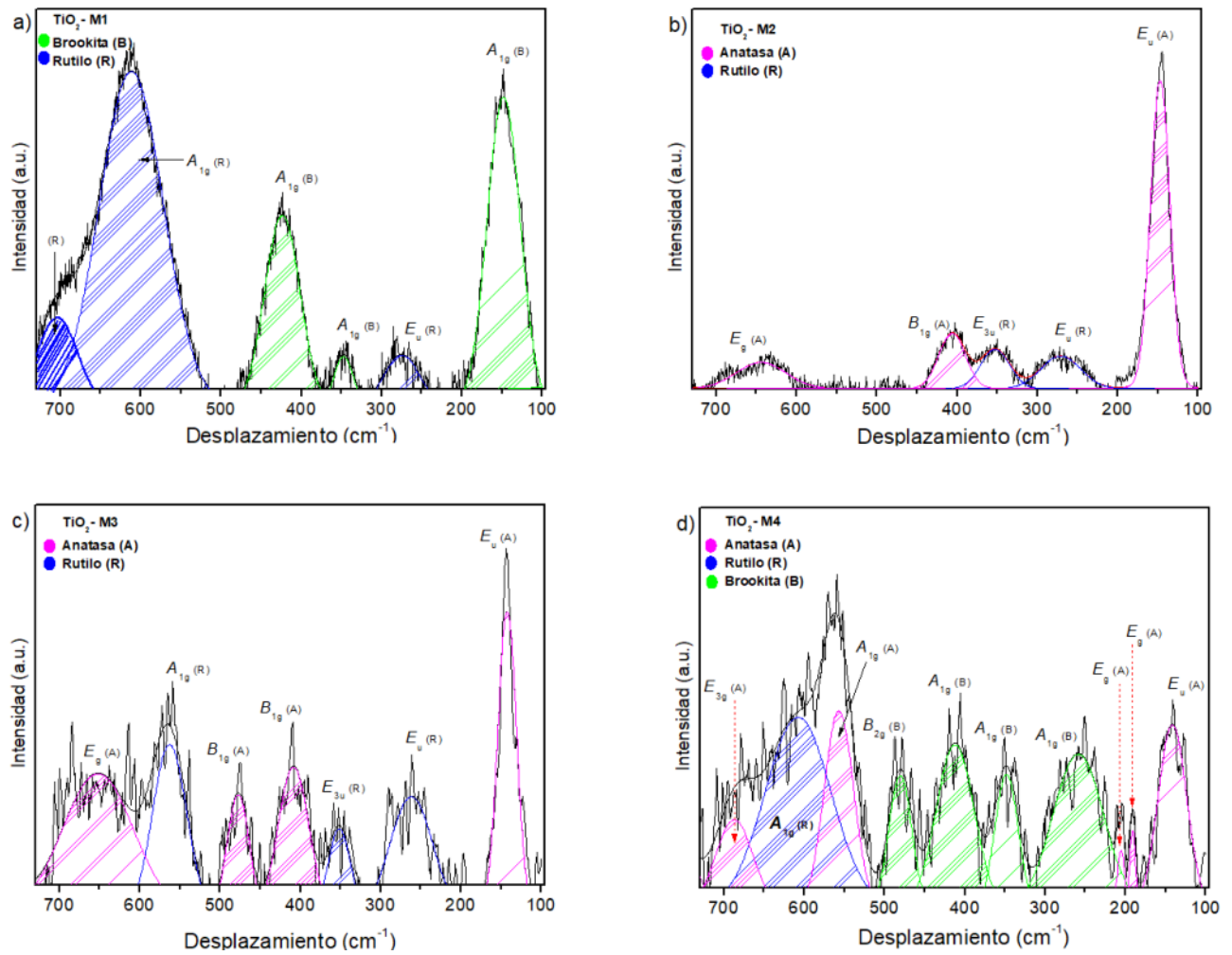
Nombre de Muestra	Tarjeta	Experimental
TiO <sub>2</sub> -M1 	Rutilo JDCSP 96 900 4142 $a = 4.61 \text{ \AA} / b = 2.97 \text{ \AA}$	$a = 4.22 \text{ \AA} / b = 3.19 \text{ \AA}$
	Brookita JDCSP 96 900 4140 $a = 4.22 \text{ \AA}$ $b = 5.47 \text{ \AA}$ $c = 5.17 \text{ \AA}$	$a = 8.77 \text{ \AA}$ $b = 4.97 \text{ \AA}$ $c = 4.85 \text{ \AA}$
TiO <sub>2</sub> -M2 	Anatasa JDCSP 96 901 5930 $a = 3.78 \text{ \AA} / b = 9.51 \text{ \AA}$	$a = 4.23 \text{ \AA} / b = 5.33 \text{ \AA}$
	Rutilo JDCSP 96 900 4142 $a = 4.61 \text{ \AA} / b = 2.97 \text{ \AA}$	$a = 5.52 \text{ \AA} / b = 2.28 \text{ \AA}$
TiO <sub>2</sub> -M3 	Anatasa JDCSP 96 901 5930 $a = 3.78 \text{ \AA} / b = 9.51 \text{ \AA}$	$a = 4.53 \text{ \AA} / b = 5.66 \text{ \AA}$
	Rutilo JDCSP 96 900 4142 $a = 4.61 \text{ \AA} / b = 2.97 \text{ \AA}$	$a = 4.02 \text{ \AA} / b = 1.00 \text{ \AA}$
TiO <sub>2</sub> -M4 	Anatasa JDCSP 96 901 5930 $a = 3.78 \text{ \AA} / b = 9.51 \text{ \AA}$	$a = 3.78 \text{ \AA} / b = 9.50 \text{ \AA}$
	Rutilo JDCSP 96 900 4142 $a = 4.61 \text{ \AA} / b = 2.97 \text{ \AA}$	$a = 4.60 \text{ \AA} / b = 2.93 \text{ \AA}$
	Brookita JDCSP 96 900 4140 $a = 4.22 \text{ \AA}$ $b = 5.47 \text{ \AA}$ $c = 5.17 \text{ \AA}$	$a = 9.73 \text{ \AA}$ $b = 5.00 \text{ \AA}$ $c = 5.54 \text{ \AA}$

### 1.1.2 Análisis Raman

Se realizaron mediciones de espectroscopia Raman a cada una de las muestras, con la finalidad de comprobar la presencia de las fases cristalinas del  $\text{TiO}_2$ . En la *figura 7* se observa que para cada una de las películas de  $\text{TiO}_2$  los modos vibracionales son diferentes, debido a la presencia de las diferentes fases cristalinas en cada una de las películas.

En el espectro Raman se observan los principales modos vibracionales correspondientes a la fase anatasa ( $E_g$ ,  $A_{1g}$ ,  $B_{1g}$ ,  $E_u$ ,  $E_{3g}$ ), rutilo ( $A_{1g}$ ,  $E_u$ ,  $E_{3u}$ ), y brookita ( $A_{1g}$ ,  $E_u$ ,  $E_{3u}$ ). Para la fase anatasa, está reportado que los modos de vibración principales ( $E_g$ ,  $A_{1g}$ ,  $B_{1g}$ ) corresponden a la vibración de los átomos de  $\text{O}_2$  en el  $\text{TiO}_2$  [72,105,106]. Mientras que los modos vibracionales  $A_{1g}$  y  $E_{3u}$  en la fase rutilo están relacionados con el desplazamiento del Oxígeno y de los modos polares en el IR-activo, respectivamente [72,107]. Del mismo modo, se ha reportado que los modos vibracionales en la fase Brookita tienen los modos típicos de vibración  $A_{1g}$  y  $B_{2g}$ , los cuales permiten la identificación de esta fase [108].

Respecto a los modos de vibración presentes en las películas de  $\text{TiO}_2$  depositadas por método de *Sputtering*, se observó que las películas  $\text{TiO}_2$ -M2 y  $\text{TiO}_2$ - M3 tienen la contribución de la fase anatasa, en donde, el área de los modos de vibración de la fase rutilo es menor, principalmente en la película  $\text{TiO}_2$ -M2. Esto concuerda con el porcentaje de fases calculado en el análisis de Rietveld, en el cual la película  $\text{TiO}_2$ -M2 presenta 8% de rutilo, mientras que la película  $\text{TiO}_2$ -M3 tiene un 21% de esta fase. Respecto a las películas  $\text{TiO}_2$ -M1 y  $\text{TiO}_2$ -M4 ambas cuentan con la contribución de las fases brookita y rutilo, donde la película  $\text{TiO}_2$ -M1 tiene un mayor porcentaje de la fase brookita (86%), en comparación con la película  $\text{TiO}_2$ -M4 (56%). Mientras que la contribución de la fase rutilo es menor para ambas películas (*tabla 6*). Sin embargo, la película  $\text{TiO}_2$ -M4 también presenta los modos vibracionales de la fase anatasa lo cual coincide con lo calculado en el análisis Rietveld de esta fase en el  $\text{TiO}_2$  [86].

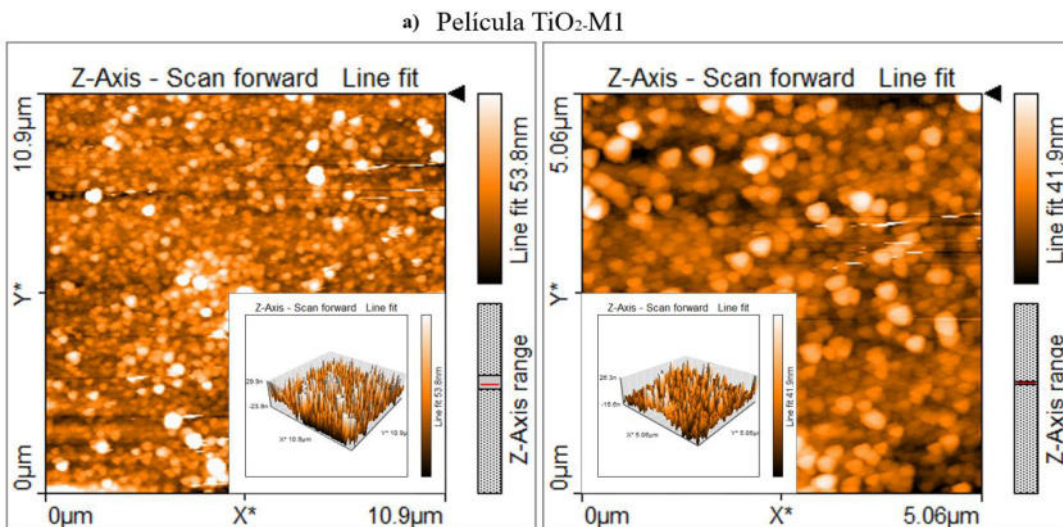


**Figura 7.** Análisis de Raman en películas de  $\text{TiO}_2$  depositadas por Sputtering

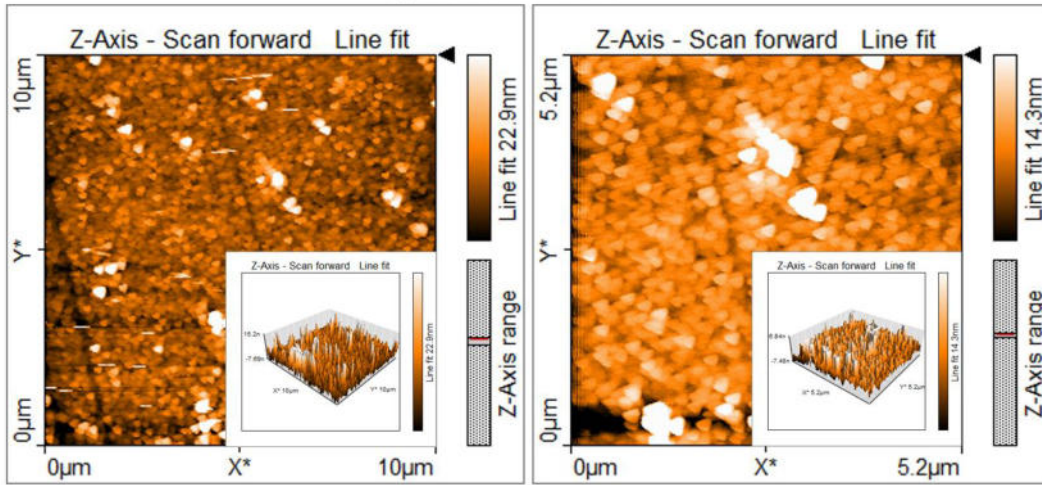
### 1.1.3 Morfología-AFM

La *Figura 8*, muestra la morfología de las películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  analizadas por AFM. Cada una de estas muestras fue estudiada por microscopia de fuerza atómica, en modo contacto en dos zonas distintas en un intervalo de 10 y 5  $\mu\text{m}$ .

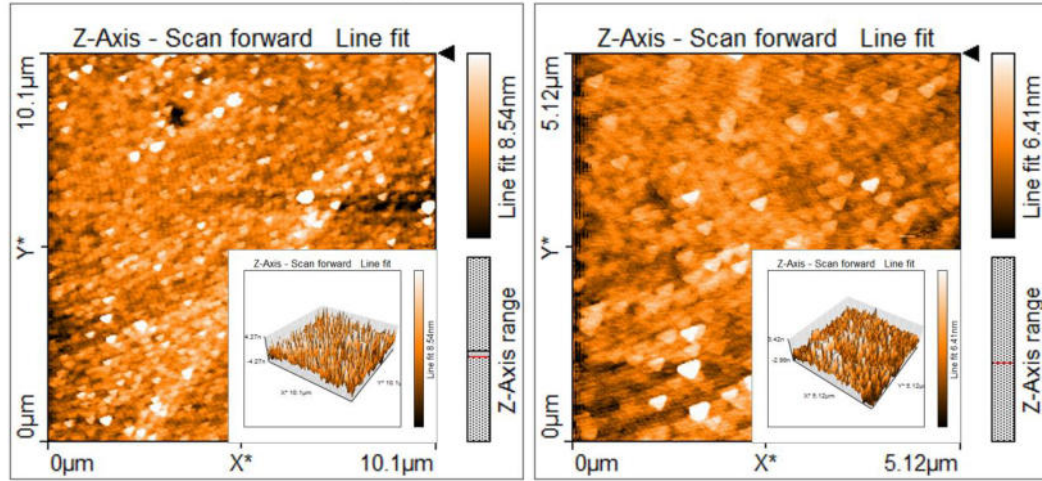
Para la película  $\text{TiO}_2$ -M1 (*figura 8-a*), quien presentó las tres fases (anastasa, rutilo y brookita), se observa que las partículas en la superficie crecen de forma piramidal. En el caso de la superficie de las películas  $\text{TiO}_2$ -M2 y  $\text{TiO}_2$ -M3 (*figura 8-a y b*), quienes presentaron una menor cristalinidad, presentan una superficie homogénea totalmente recubierta por partículas de forma no definida. Para las películas  $\text{TiO}_2$ -M3 y  $\text{TiO}_2$ -M4 (*figura 8-c y d*), se puede observar que, conforme la presión de trabajo aumenta, la altura de las partículas en la superficie de la película disminuye, de tal manera que, para las muestras depositadas a presiones mayores de trabajo, las partículas se encuentran más aglomeradas en la superficie y presentan un menor tamaño. En general, estas pequeñas partículas presentan una forma muy particular parecida a pequeñas escamas, las cuales ya han sido reportados por otros autores [109,110].



b) Película TiO<sub>2</sub>-M2



c) Película TiO<sub>2</sub>-M3



d) Película TiO<sub>2</sub>-M4

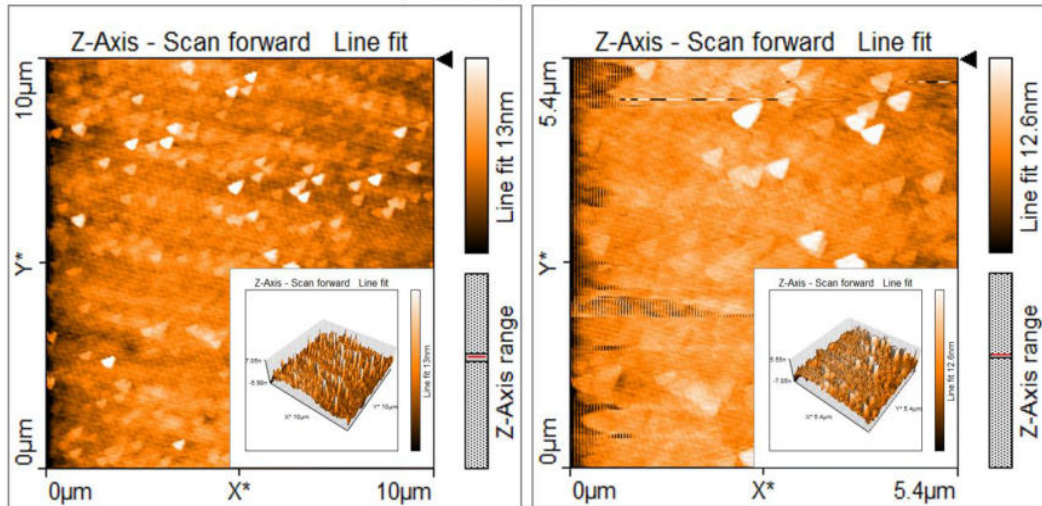
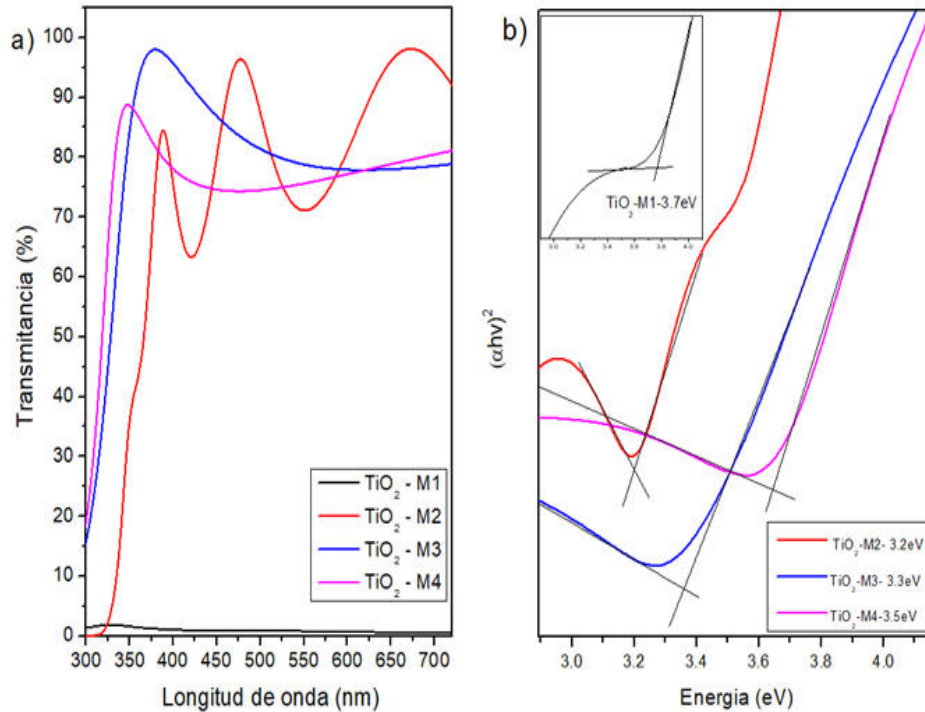


Figura 8. AFM películas TiO<sub>2</sub>

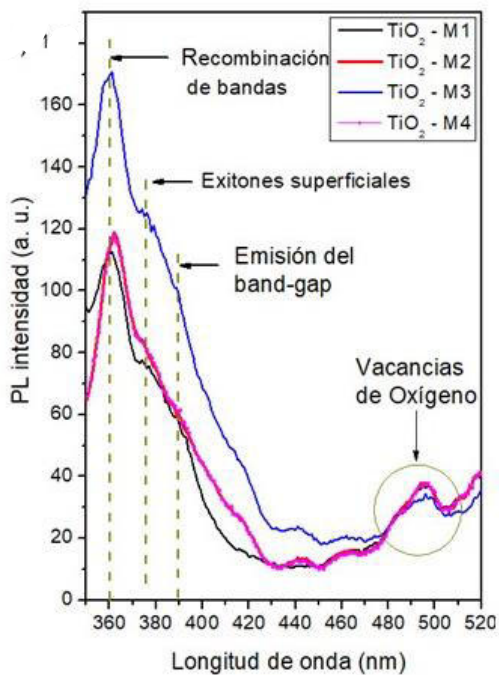
## 1.2 Propiedades ópticas

Consecuente con los cambios estructurales que existen, las propiedades ópticas de las películas también cambian. En la *Figura 9-a* se representan los diferentes porcentajes de transmitancia de cada una de las películas de TiO<sub>2</sub>. Podemos observar que, así como la presión incrementa, la transmitancia de las películas se sitúa entre el 70 y el 90 %, a excepción de la película TiO<sub>2</sub>-M1 (depositada a presión más baja), cuyo porcentaje de transmitancia es inferior que el 5%. El borde de absorción de las películas a partir de la muestra TiO<sub>2</sub>-M2 tiene un corrimiento a mayores longitudes de onda, como consecuencia de los cambios estructurales en cada película. Este corrimiento da como resultado un incremento en el valor del band gap de las películas delgadas, debido a un efecto óptico producto del espesor, donde pareciera que el nivel de Fermi es mayor que el valor de la banda de conducción, incrementando el valor del “band gap”. Este comportamiento se conoce como efecto Burstein-Moss, el cual se puede originar por la cantidad de otras especies en el material, las cuales pueden ser dopantes, o defectos estructurales, los cuales podrían incrementar la concentración de portadores, aumentando la separación de energía entre el máximo de la banda de valencia y el nivel más bajo en la banda de conducción [111–113]. El “band-gap” óptico de las películas delgadas fue calculado a partir de la gráfica de Tauc (*figura 9-b*). A medida que la presión aumenta, los valores de band gap son 3.7 3.2, 3.3, y 3.6 eV para el TiO<sub>2</sub>-M1. TiO<sub>2</sub>-M2. TiO<sub>2</sub>-M3 y TiO<sub>2</sub>-M4, respectivamente, donde estos valores concuerdan con los valores del “band gap” reportados para las diferentes fases de TiO<sub>2</sub> [114].





**Figura 9.** a) Transmitancia, b) Gráfico Tauc



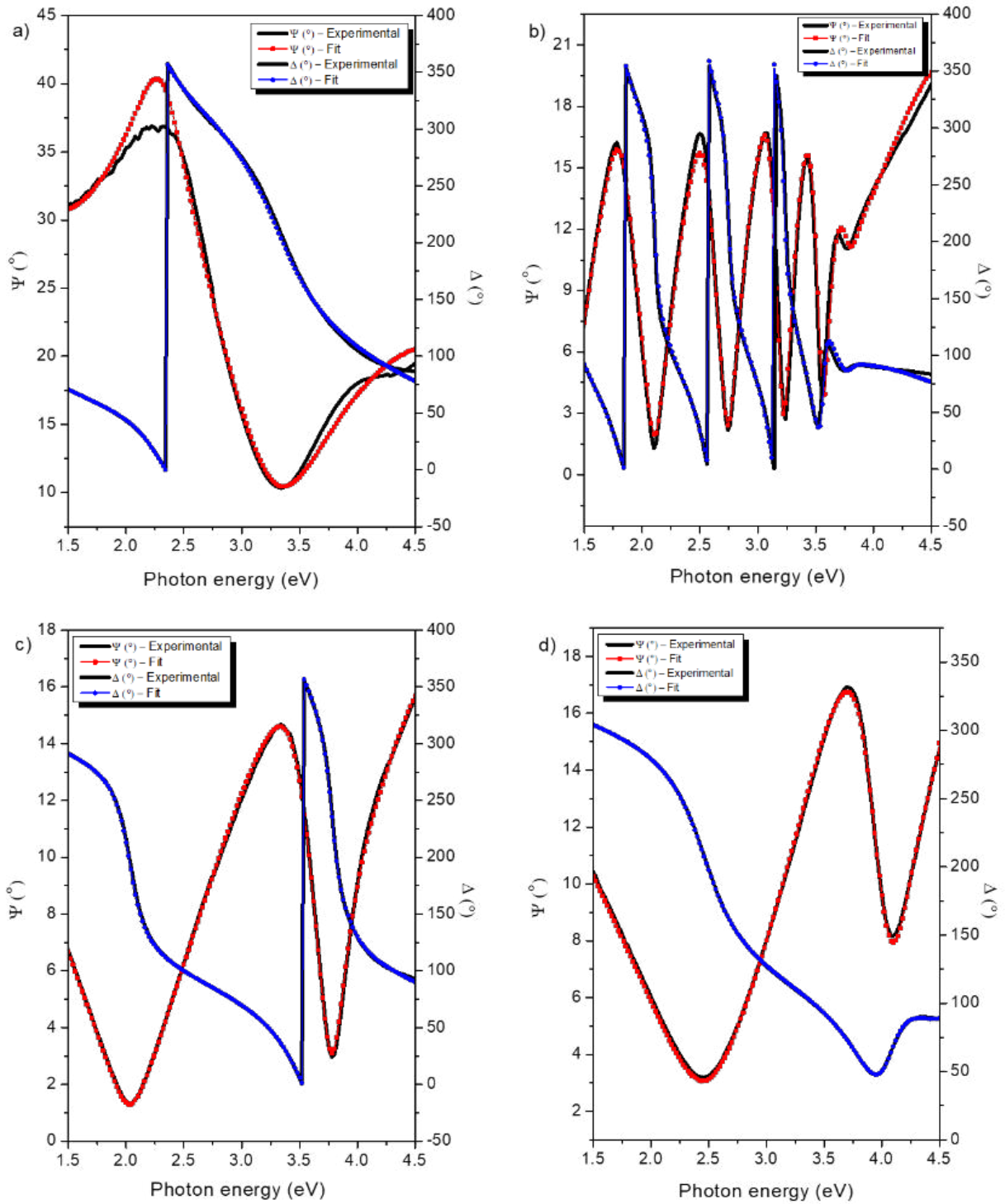
**Figura 10.** Espectro PL de películas delgadas TiO<sub>2</sub>

Por otro lado, el espectro de fotoluminiscencia fue medido con una excitación de 325 nm (debido a que este es cercano al “band gap” del TiO<sub>2</sub>) y se muestra en la *figura 10*. Se observan dos bandas, una en la región ultravioleta (350-400 nm) y otra en la región visible (480-510 nm). La película con la banda más intensa en la región ultravioleta es la TiO<sub>2</sub>-M3 (anatasa 79%, rutilo 21%), mientras que la intensidad de esta banda en las películas restantes es similar. En la región ultravioleta del TiO<sub>2</sub> se han reportado diferentes emisiones que corresponden a la recombinación de cargas fotogeneradas de la banda de valencia a la banda de conducción (~360 nm), excitones superficiales (~375nm) y la emisión del band-



gap ( $\sim 390$  nm). En cuanto a las emisiones en la región visible se han reportado que están relacionadas a las vacancias de oxígeno en el  $\text{TiO}_2$  [114,115].

Para analizar las propiedades ópticas de las películas de  $\text{TiO}_2$  y su espesor se hicieron mediciones de Elipsometría. Las mediciones fueron hechas con un ángulo incidente fijo de  $70^\circ$  en un intervalo de energía de 0.6 a 4.7 eV, mientras que la interpretación de los datos se llevó a cabo por el software Jobin Yvon DeltaPsi2 (DP2). Se propuso un modelo de tres capas (sustrato de vidrio  $\text{TiO}_2/\text{Void-TiO}_2/\text{TiO}_2$ ) para ajustar cada espectro. La *figura 11* muestra los ángulos elipsométricos ( $\psi$  y  $\Delta$ ) donde los datos medidos (líneas) y las líneas de ajuste (símbolos) presentan un buen resultado. Se observó que, dependiendo de las fases presentes, los ángulos  $\psi$  y  $\Delta$  son diferentes en cada película. El espesor también influencia la medición, ya que si el espesor es muy grande el comportamiento de los ángulos elipsométricos tendrá un mayor número de oscilaciones en el intervalo de medición [114–117]. El espesor obtenido de las mediciones de elipsometría fue de 49, 369, 68, y 50 nm, para las películas de  $\text{TiO}_2\text{-M1}$ ,  $\text{TiO}_2\text{-M2}$ ,  $\text{TiO}_2\text{-M3}$  y  $\text{TiO}_2\text{-M4}$ , respectivamente. Según los valores del espesor, las películas de menor espesor tienen un comportamiento similar en los ángulos elipsométricos, mientras que la película ( $\text{TiO}_2\text{-M2}$ ) de mayor espesor presenta múltiples oscilaciones debido a múltiples reflexiones internas entre la película y el sustrato, lo cual es un comportamiento común en películas gruesas [83].



*Figura 11. Ángulos elipsométricos de películas de TiO<sub>2</sub>*

### **1.3 Propiedades y características electroquímicas.**

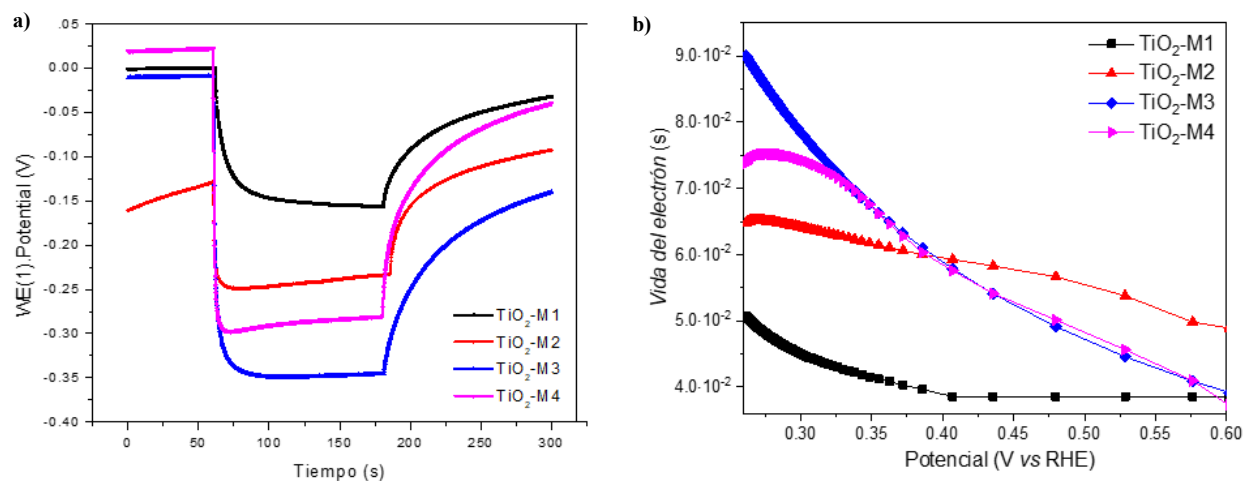
Con el propósito de conocer las propiedades y características electroquímicas de cada una de las películas depositadas, se realizaron mediciones electroquímicas utilizando un reactor con una configuración de tres electrodos. Donde el contraelectrodo utilizado fue un electrodo de platino, un electrodo de referencia de Ag/Cl en una solución de 3M y las películas delgadas de TiO<sub>2</sub> se utilizaron como electrodo de trabajo. Como electrolito, se utilizó una solución de NaSO<sub>4</sub> a 0.1M, mientras que para la iluminación de las muestras se utilizó una lámpara comercial UV (Tecno lite/90w/HEL-BLB), esto con el fin de tener acceso a lámparas de menor costo en caso de un posible escalamiento del proceso.

#### **1.3.1 Prueba de potencial de circuito abierto (OCP).**

Las pruebas de potencial en circuito abierto (OCP) permiten monitorear la variación de fotovoltaje ( $V_{oc}$ ) en función del tiempo de reacción (300 segundos). En la *figura 12-a* se muestran las curvas de OCP para cada una de las películas de TiO<sub>2</sub> depositadas por medio de Sputtering. En las cuales se pueden observar los potenciales de circuito abierto en donde, al iniciar la medición la muestra se encuentra en oscuridad por un tiempo de 60 segundos, para después ser iluminadas durante 60 segundos, y pasando este tiempo la lámpara se vuelve a apagar durante 60 segundos más. Cuando las muestras son irradiadas ocurre la separación de los pares electrón-hueco; en donde si el potencial es más negativo hay una mayor generación de cargas fotogeneradas. En este sentido, la película TiO<sub>2</sub>-M3 presenta un potencial de -0.35 V el cual es el valor más negativo comparado con las otras películas (*figura 11*). Cuando las películas se dejan de irradiar las cargas fotogeneradas vuelven a recuperarse por lo que observamos un decaimiento de los electrones, lo que provoca que estos recuperen su estado inicial en la oscuridad. A partir de estos resultados podemos observar cómo es que, las cargas fotogeneradas en la película TiO<sub>2</sub>-M3 tienen una recombinación inmediata en comparación con las otras muestras.

En la *figura 12-b* representa las variaciones de la vida útil de los electrones en función del potencial aplicado obtenidas a partir de las curvas de OCP. De acuerdo con los resultados obtenidos, los cuales muestran un aumento en la vida útil de los electrones para la película TiO<sub>2</sub>-M3, podemos mencionar que la presencia de la fase anatasa y rutilo en proporción 79%-21% respectivamente para cada fase, favorecen la vida útil de electrones acompañada de un

OCP lento es indicativo de que se tendrá una baja recombinación del par hueco-electrón principalmente asociada con la recombinación de electrones acumulados en la banda de conducción y la recombinación de electrones inyectados del electrolito al material [118,119].



**Figura 12.** a) OCPD y b) Tiempo de vida del electrón.

## **2. Pruebas de reducción fotocatalítica de metales pesados: influencia de la estructura.**

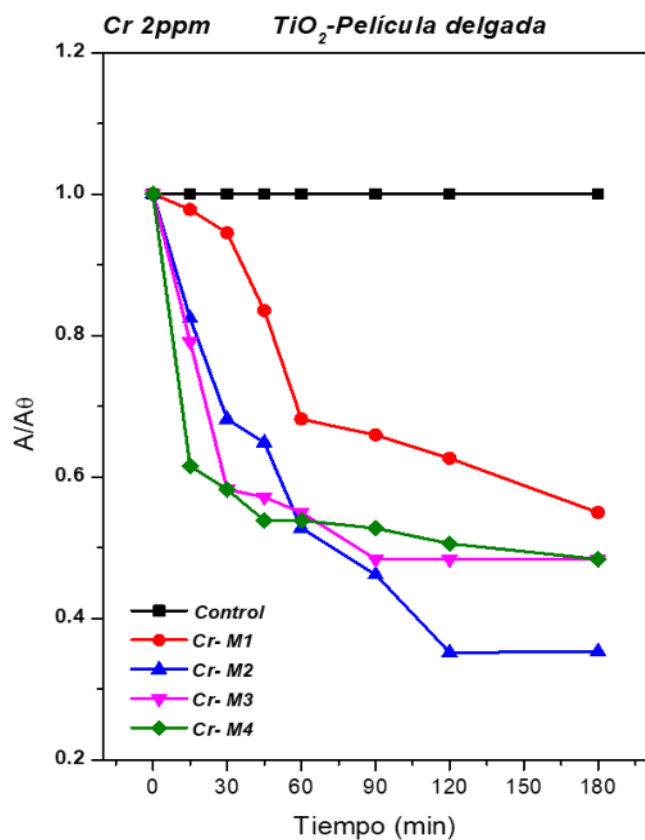
Para estudiar la eficiencia fotocatalítica de las películas de  $\text{TiO}_2$ , depositadas por medio de *Sputtering*, se realizaron diferentes pruebas de reducción de metales pesados, en los cuales se tomaron distintas alícuotas durante un determinado periodo de tiempo, las cuales fueron analizadas mediante UV-vis para determinar el cambio en la solución por medio de absorbancia. En esta ocasión se presentan los resultados fotocatalíticos de la primera prueba experimental utilizando una solución a 2ppm de dicromato de potasio (Cr estado de oxidación VI) y Cobalto (estado de oxidación II) y Hierro (Fe). La elección de estos metales surge a partir de que ambos al estar disueltos en solución acuosa, presentan una coloración que permite medir el espectro de absorción en la región visible. Además, es importante resaltar que, el comportamiento de cada una de las películas al estar en contacto con cada metal es diferente.

Es importante mencionar que se llevaron a cabo tres sets experimentales, esto con el propósito de encontrar aquellas películas con mejor eficiencia fotocatalítica.

El primer set experimental tuvo una duración de 180 minutos, y se siguió el siguiente método para las pruebas fotocatalíticas:

1. Se colocan 40 ml de solución en el reactor (películas delgadas de  $\text{TiO}_2$ )
2. El reactor se coloca en agitación y permanece en oscuridad durante 20 minutos.
3. Después de este tiempo se tomó la primera alícuota de referencia.
4. El reactor es irradiado utilizando una lámpara UV (lámpara comercial 90w) con una longitud de onda máxima de 370 nm.
5. Se toman alícuotas cada 15 minutos durante la primera hora.
6. Pasando los primeros 60 minutos, la toma de las alícuotas se tomó cumpliendo un lapso de 90, 120 y 180 min.

En la *figura 13*, se presentan los resultados de la reacción fotocatalítica de la solución de dicromato de Potasio para cada una de las películas de  $TiO_2$  utilizando la metodología del



*Figura 13. Pruebas fotocatalítica-cromo usando películas delgadas de  $TiO_2$ .*

primer set experimental durante un periodo de reacción de 180 minutos con irradiación continua. De acuerdo con los resultados se determinó que todas las películas tienen eficiencia fotocatalítica en la reducción de Cromo. Ya que la mejor eficiencia fotocatalítica para la reducción de cromo la tienen la película delgada de  $TiO_2$ - M1y  $TiO_2$ -M2, pues a diferencia de las otras dos películas ( $TiO_2$ -M3-M4) estas siguen reduciendo el metal después de los 90 minutos.

Por otra parte, en la *figura 14* se presentan los resultados de la reducción fotocatalítica del Cobalto, en donde se aprecia que las películas con mejor eficiencia fueron la  $TiO_2$ -M3 y la película  $TiO_2$ -M4. Ya que las películas  $TiO_2$ -M1 y  $TiO_2$ -M2 presentan adsorción a partir de la primera hora, mientras que las películas  $TiO_2$ -M3 y  $TiO_2$ -M4 siguen reduciéndose durante los 180 minutos.

Por su parte en la *figura 15* podemos observar que aquellos resultados que mostraron tener mayor eficiencia fotocatalítica al agregar una solución de Fe son aquellos experimentos en los que se utilizaron las películas  $TiO_2$ -M2 y  $TiO_2$ -M3 ya que ambas películas tienen actividad durante los 180 minutos en los que transcurre la reacción, mientras que las películas restantes nos indican un comportamiento poco estable.

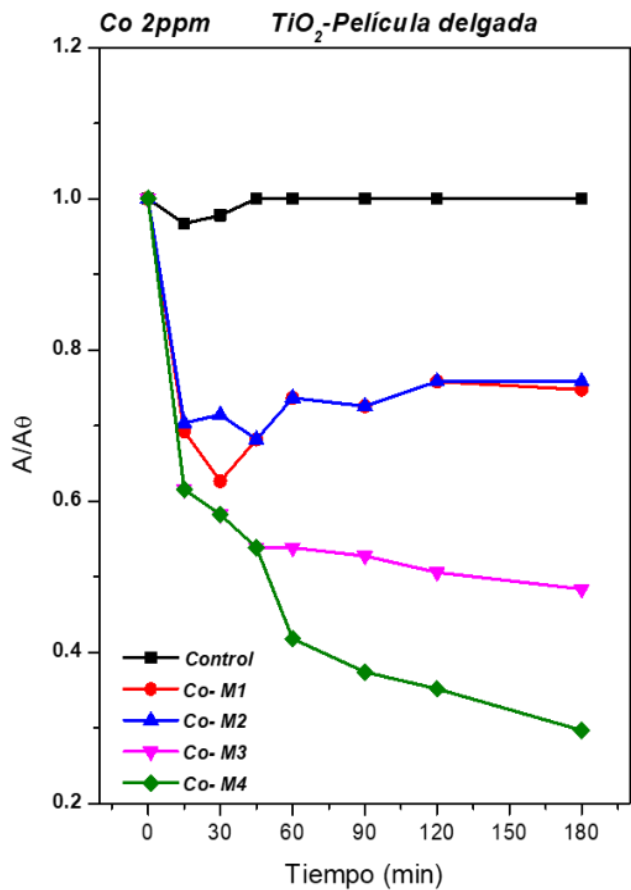


Figura 15. Pruebas fotocatalíticas- Co usando películas de TiO<sub>2</sub>

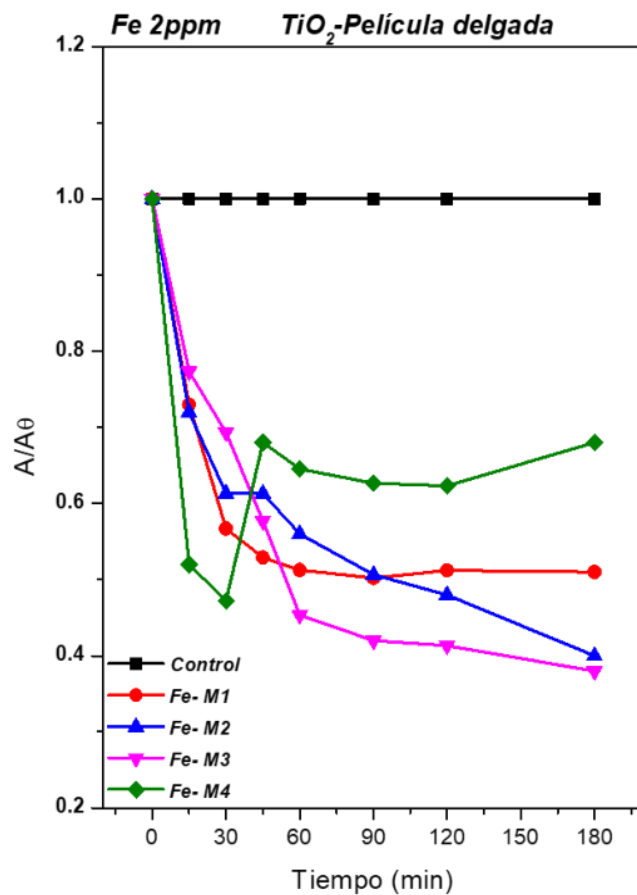


Figura 14. Pruebas fotocatalíticas- Fe usando películas de TiO<sub>2</sub>.

Para asegurar que las películas realmente están llevando a cabo una reacción de reducción se implementó un nuevo método para las películas que mostraron mejor eficiencia con el método anterior. El segundo set experimental se realizó en un tiempo de 300 minutos y consiste en:

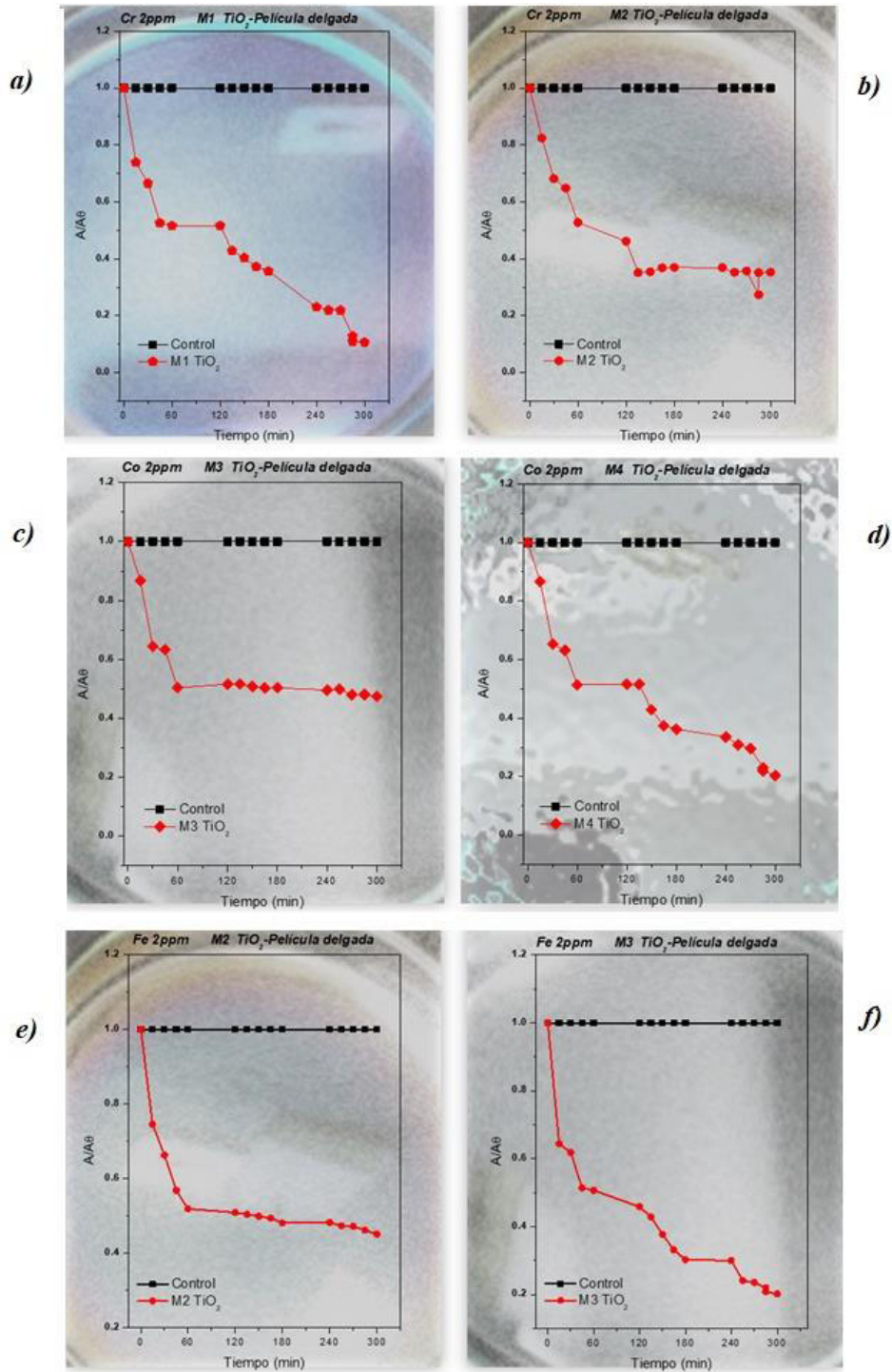
1. Se colocan 40 ml de solución en el reactor (películas delgadas de  $\text{TiO}_2$ )
2. El reactor se coloca en agitación y permanece en oscuridad durante 20 minutos.
3. Después de este tiempo se toma la primera alícuota de referencia.
4. El reactor es irradiado utilizando una lámpara UV (lámpara comercial 90w).
5. Se toman alícuotas cada 15 minutos durante la primera hora.
6. Después de la primera hora de reacción, la solución se deja en oscuridad durante un periodo de 60 minutos.
7. El periodo de oscuridad se repitió dos veces más, en los cuales se intercaló un periodo de iluminación, en el que se tomó muestra cada 15 minutos.

En la *figura 16-a, b* se presenta la actividad fotocatalítica de las películas  $\text{TiO}_2$ -M1 y  $\text{TiO}_2$ -M2 utilizando la solución de Cromo. En el caso de la película de  $\text{TiO}_2$ -M1 se puede observar que, a pesar de los periodos de oscuridad, la película no presenta un comportamiento que indique adsorción, ya que al iniciar el periodo de irradiación nuevamente el proceso de reducción es continuo, alcanzando una reducción de hasta el 0.1 mg/l durante los 300 minutos de reacción. Por su parte, la película  $\text{TiO}_2$ -M2 muestra un comportamiento de reducción hasta el minuto 120, ya que después de este tiempo la solución comienza a adsorberse en el material desactivando su actividad fotocatalítica.

En la *figura 16-c, d* se muestra la reducción fotocatalítica de la solución de Cobalto. En el caso de las películas  $\text{TiO}_2$ -M3 y  $\text{TiO}_2$ -M4 se observa cómo es que la película  $\text{TiO}_2$ -M3 detiene su actividad fotocatalítica y se estabiliza a partir de la primera hora de irradiación lumínica. Mientras que la película M4 presenta actividad fotocatalítica reductiva durante las tres horas de irradiación, alcanzando hasta un 0.2 mg/l.

En el caso de la *figura 16-e, f* donde se llevó a cabo el experimento con una solución de Hierro y las películas  $\text{TiO}_2$ -M1-M2 previamente seleccionadas, se puede comparar cómo es que en el caso de la película M1 se establece a partir del minuto 240 de la reacción fotocatalítica llegando hasta 0.5 mg/l, a diferencia de la película  $\text{TiO}_2$ -M2, que presenta actividad reductiva durante todo el periodo experimental llegando a alcanzar hasta un 0.2 mg/l.





**Figura 16.** Uso de películas delgadas de TiO<sub>2</sub>- Pruebas fotocatalítica-cromo a) M1 y b) M2, Pruebas fotocatalíticas-cobalto c) M3 y d) M4 Pruebas fotocatalítica-Hierro e) M1 y f) M2.

### 3. Discusión de resultados.

En este capítulo se discutirán los resultados más importantes correspondientes a las:

- Pruebas de reducción de Cr
- Pruebas de reducción de Co
- Pruebas de reducción de Fe

Las cuales corresponden sólo las películas que mostraron mejores resultados en los experimentos discutidos en la sección 6.4

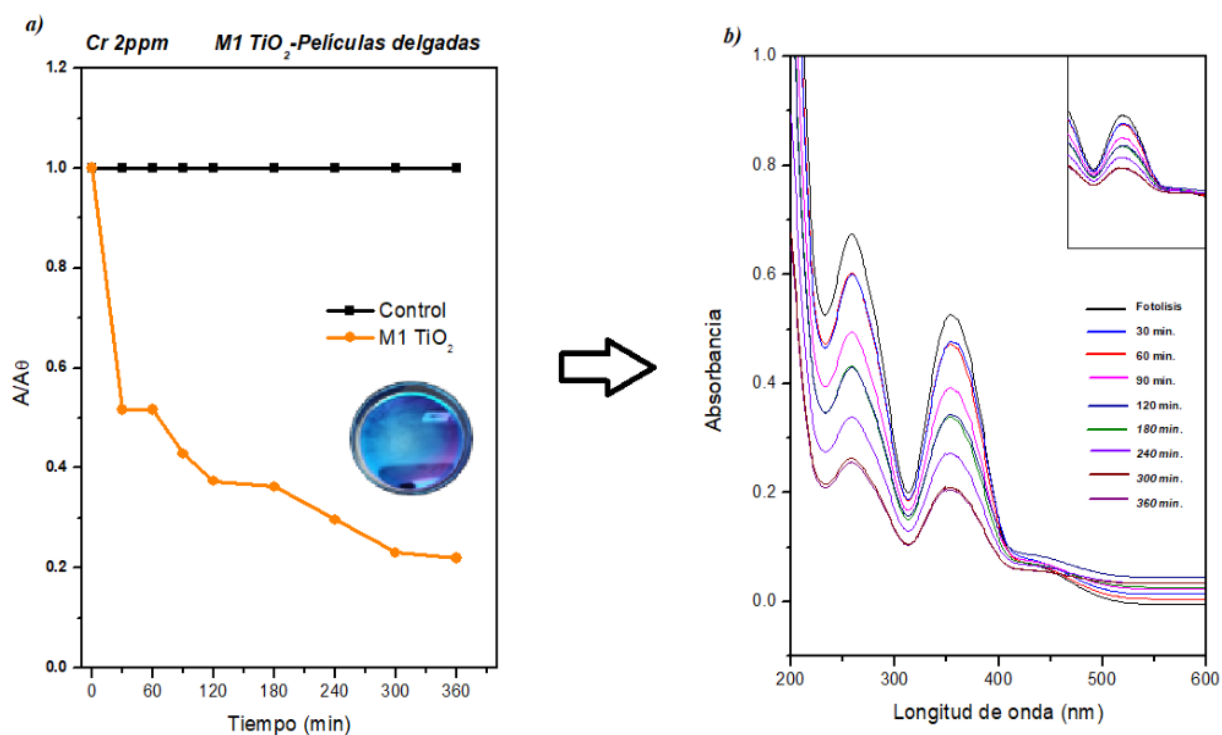
Para esto, se realizó un tercer set experimental utilizando las películas que presentaron mejores resultados en el set experimental 2. El método, para las tres soluciones (Cromo, Cobalto y Hierro) se realizó durante un periodo de 360 minutos de irradiación continua, siguiendo las siguientes condiciones:

1. Se colocan 40 ml de solución en el reactor (películas delgadas de  $\text{TiO}_2$ )
2. El reactor se coloca en agitación y permanece en oscuridad durante 20 minutos.
3. Después de este tiempo se toma la primera alícuota de referencia.
4. El reactor es irradiado utilizando una lámpara UV (lámpara comercial 90w).
5. Se toman alícuotas cada 30 minutos hasta llegar al minuto 120.
6. Pasando los 120 minutos de irradiación la toma de alícuotas se realiza cada hora hasta llegar a los 360 minutos.

Una vez que se llevó a cabo la experimentación fotocatalítica, se procedió a tomar el material utilizado para realizar un análisis para observar si tras el uso del material existen diferencias en el mismo, tomando en cuenta las propiedades ópticas y físicas.

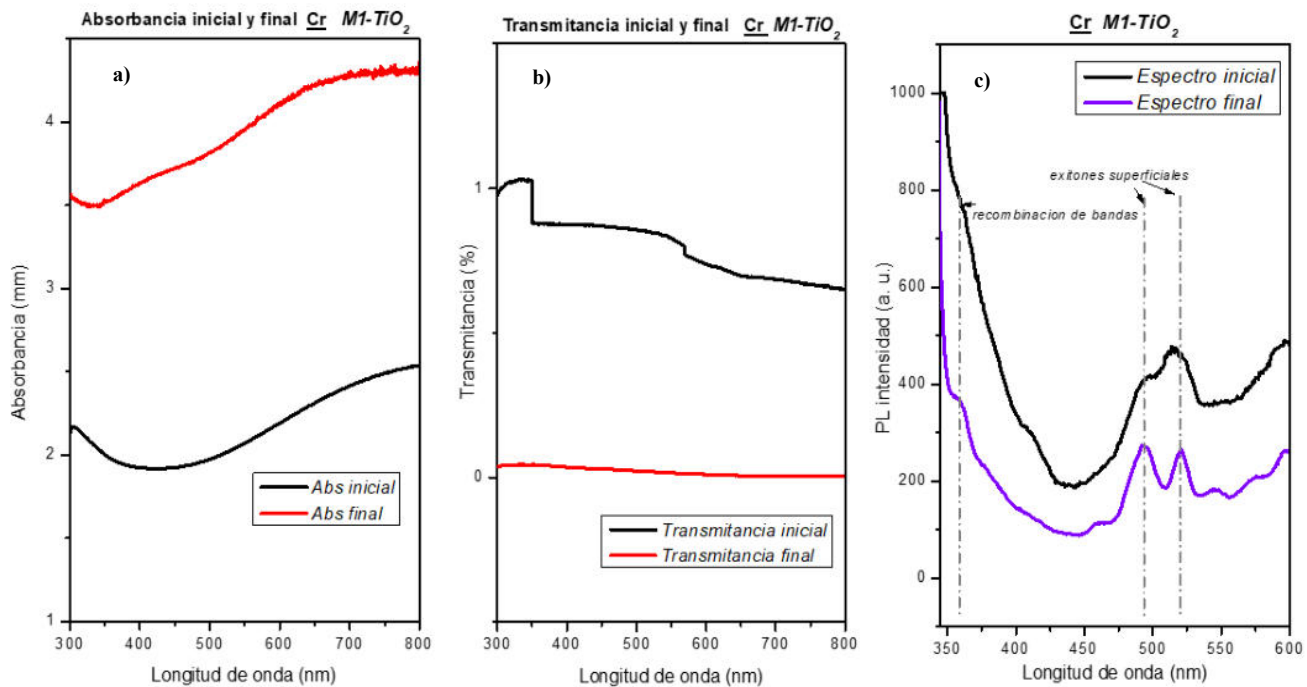
### 3.1 Resultados: Película TiO<sub>2</sub>-M1 usada en la solución de Cromo.

En la *figura 17-a* se observa el comportamiento de la película M1 en la reducción de la solución de Cromo, en donde se observó que la reducción del metal es continua durante los 360 minutos de irradiación, llegando hasta 0.2 mg/l. El espectro de absorción de cada una de las alícuotas tomadas se muestra en la *figura 17-b*, donde la banda de absorción del Cromo, que se encuentra entre los 300 y 400 nm, va disminuyendo su intensidad conforme el tiempo de reacción transcurre. A partir del minuto 90 se observa un corrimiento de las bandas a longitudes de onda menores, lo que podría indicar la reducción del estado de oxidación del cromo de Cr VI a Cr III [120–122]. Además, la reducción de la intensidad en las bandas podría indicar una disminución en la concentración del metal pesado en la solución [123].



*Figura 17. Degradación de Cr (2ppm)*

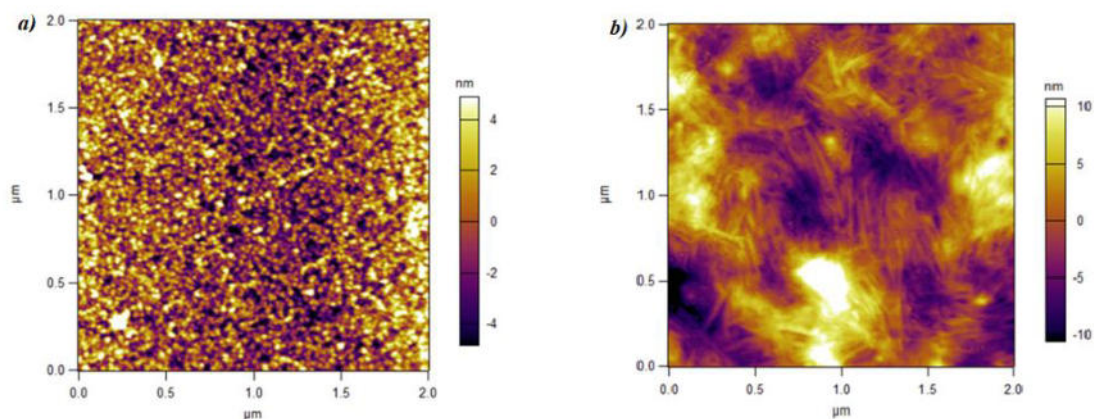
Para corroborar si las especies de Cromo se están adsorbiendo a la superficie de la película  $\text{TiO}_2\text{-M1}$  se midieron las propiedades ópticas de la película al término de la reacción. En la *figura 18-a* se representan el espectro de absorción y transmisión del material, antes y después de la prueba. Por su parte la absorbancia final muestra un cambio al compararse con los resultados de la medición inicial, donde podemos apreciar que post reacción fotocatalítica existe una ligera adsorción en la película, ya que el espectro de adsorción aumenta llegando hasta los 3.5 nm. En el caso de las pruebas de transmitancia (*figura 18-b*) se observó que antes de la reacción la película tenía un porcentaje de transmitancia menor al 1% y después de la prueba de reducción, la transmitancia disminuyó su valor hasta casi el 0%, lo que podría indicar que las especies de Cr se adhieren a la superficie lo que podría causar una disminución en la concentración del metal como se observó en la *figura 18-c*. En cuanto al espectro de fotoluminiscencia observamos una disminución en la señal del material, donde, la banda en la región ultravioleta (350-400 nm) no sólo disminuye su intensidad después de la reacción, si no que, se alcanza a observar una pequeña banda alrededor de los 370 nm. El cambio en el espectro de fotoluminiscencia puede estar relacionado con la presencia de las especies adsorbidas en la superficie de la película.



**Figura 18.** Propiedades ópticas película  $\text{TiO}_2\text{-M1}$

Respecto a la superficie de la película, se observó que ésta estaba conformada por pequeñas partículas distribuidas a lo largo de la superficie (*figura 19-a*). Una vez terminada la reacción, la superficie de la película, ya no presenta las partículas que se veían antes de la reacción pues ahora se observan ramificaciones en la superficie, donde estas modificaciones podrían deberse al desplazamiento de la solución ya que esta se encuentra en agitación continua durante la reacción, o que las especies de Cr adsorbidas en la superficie cubren el material.

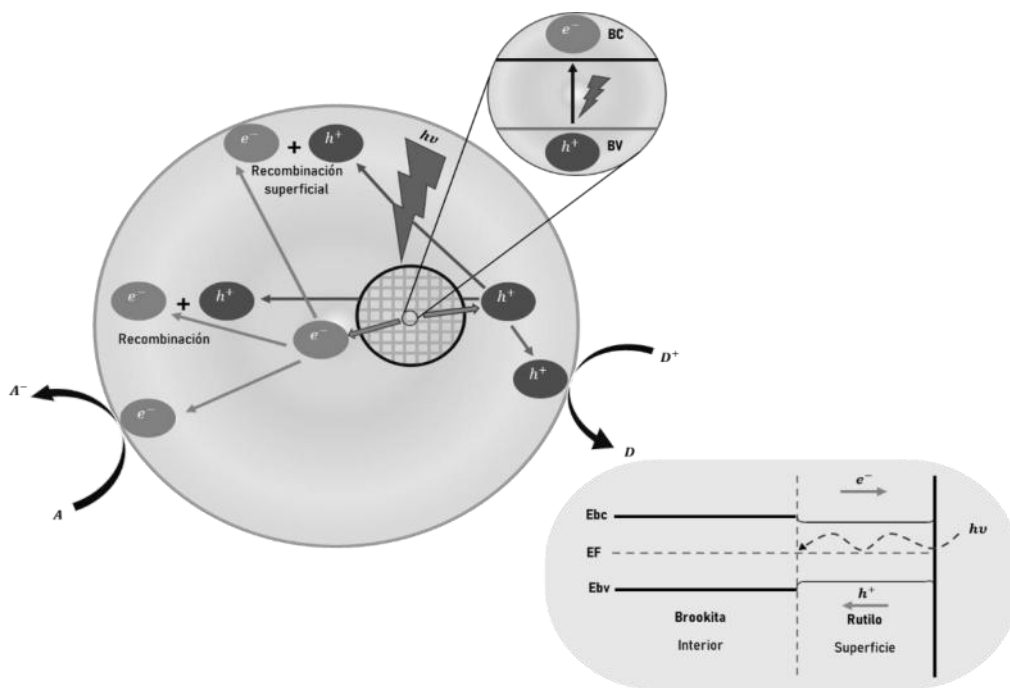
Por otro lado, la rugosidad de la película TiO<sub>2</sub>-M1, antes de la reacción es de 4.67 nm y después de la reacción la rugosidad tiene un valor de 2.37 nm. Esta disminución está relacionada con los cambios de las partículas en la superficie. Se ha reportado que la disminución en el valor de la rugosidad podría estar generando un encaje mecánico (mechanic puzzle) en la superficie, lo cual genera que los líquidos con baja viscosidad como es el caso de la solución de Cr fluyan hacia las grietas y/o hendiduras que existen en el material [123] lo cual puede generar cambios en la superficie (*figura 19-b*).



**Figura 19.** AFM TiO<sub>2</sub>-M1 antes y después del set experimental 3

Hay que resaltar que la película TiO<sub>2</sub>-M1 está conformada por un 14% de la fase cristalina rutilo y un 86% de brookita. En donde se ha reportado que un alto porcentaje de la fase brookita es benéfico para la reducción fotocatalítica de compuestos como el cromo, debido a que la gran mayoría de los pares e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> son generados en esta fase cristalina. De esta forma, los h<sup>+</sup> migrarían hacia la superficie del material, donde serán “atrapados” por el agua o los hidroxilos superficiales generados por la fase cristalina rutilo, lográndose así una efectiva separación de ambos transportadores de carga lo que da lugar a que el tiempo de la reacción, antes de la recombinación de cargas sea mayor, permitiendo que los enlaces de Cr puedan

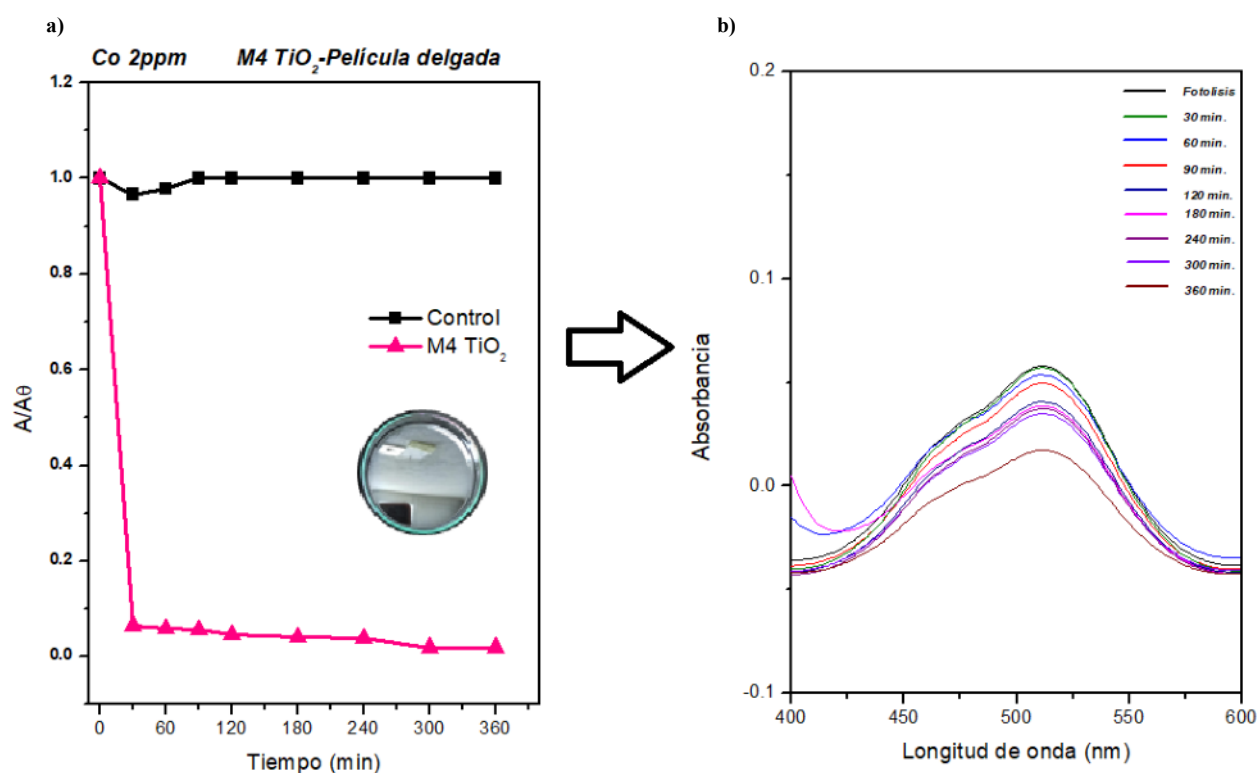
romperse y las especies resultados se adhieran al material [34,124]. En la *figura 20* Se propone el mecanismo de reacción del Cr.



**Figura 20.** Mecanismo propuesto para ejemplificar los procesos en la interfaz Cr-solución bajo irradiación

### 3.2 Resultados: Película TiO<sub>2</sub>-M4 usada en la solución de Cobalto.

Los resultados de la reducción fotocatalítica del Cobalto utilizando el método del set experimental 3 se muestran en la *figura 21-a*, en donde se observó que, a partir de los primeros 30 minutos, la reacción es muy rápida, ya que en este tiempo reduce hasta los 0.1 mg/l con respecto a la concentración inicial y se mantiene constante durante los 360 minutos de reacción. Como se observa en la *figura 21-b*, la banda de absorción correspondiente al Cobalto II sufre un corrimiento a longitudes de onda mayores conforme aumenta el tiempo de reacción. Se ha reportado que este corrimiento sólo podría estar indicando una disminución en la concentración del metal dentro de la solución, sin afectar el estado de oxidación. Ya que la solución no presentó cambios notorios en su coloración podríamos pensar que, no hay cambio en el estado de oxidación del metal. [125,126].

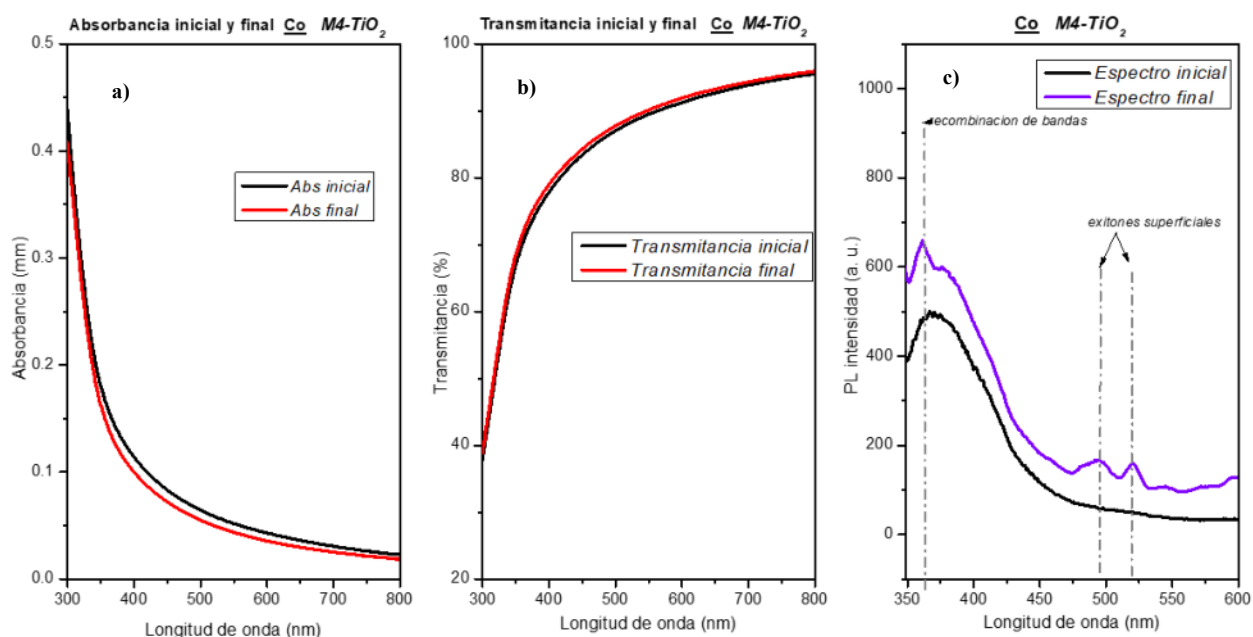


*Figura 21. Degradación de Co (2ppm) TiO<sub>2</sub>-M4*

Para verificar si las especies de Co están adsorbidas en la superficie de la película TiO<sub>2</sub>-M4, se analizó el espectro de absorción inicial y final de la película antes y después de los

experimentos donde los resultados indican que, al término de la reacción la absorbancia es menor, en comparación con el valor de la muestra inicial, además dicha adsorbancia tiene lugar a partir de los 500 nm (*figura 22-a*). En el caso de las pruebas de transmitancia (*figura 20-b*) se observó que antes de la reacción la película tiene un porcentaje de transmitancia del 80% y el borde de absorción comienza a partir de los 375 nm. Después de la prueba de reducción, la transmitancia se mantiene muy similar a los resultados obtenidos antes de la reacción, lo que concuerda con los resultados de absorbancia. El incremento en el porcentaje de transmitancia indicaría que pudiera haber un pequeño desprendimiento de la película. Sin embargo, el comportamiento similar en el borde de absorción indica que la película no se ha desprendido.

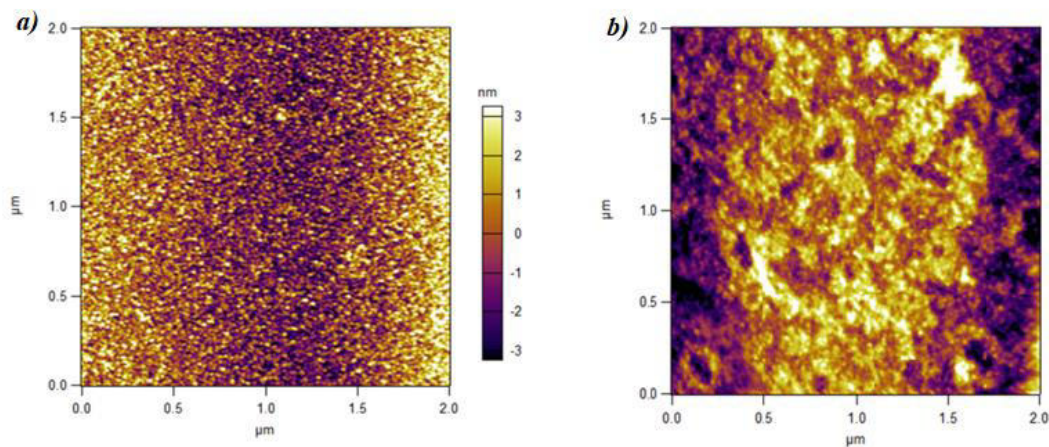
Por otra parte, al comparar el espectro de fotoluminiscencia después de la reacción se observó una disminución en la intensidad de la señal, en comparación con el espectro inicial (*figura 22-c*), donde, la banda en la región ultravioleta (350-400 nm) no sólo disminuye su intensidad, sino que, además, la señal que podía verse alrededor de los 550 nm deja de ser visible. Lo que podría atribuirse a la adsorción de Cobalto en la superficie del material.



**Figura 22.** Propiedades ópticas de la película  $\text{TiO}_2\text{-M4}$



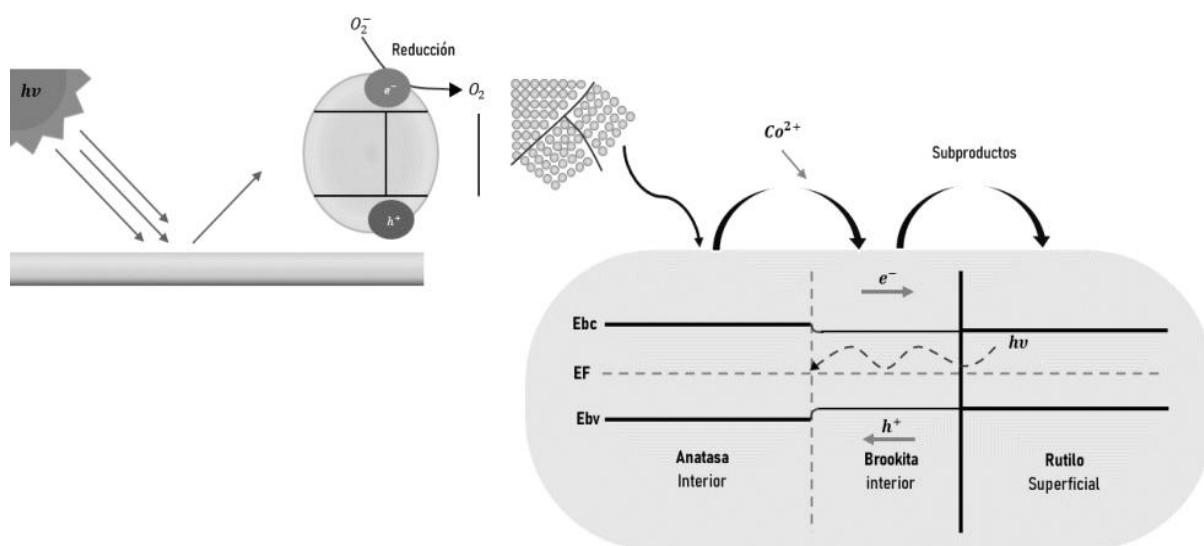
De acuerdo con la *figura 23-a*, se puede observar que la superficie de la película está constituida por pequeñas partículas distribuidas de manera uniforme. Cuando la película es analizada después de la reacción se observan partículas aglomeradas de mayor tamaño. Estos cambios se podrían estar presentando por la presencia de residuos de la solución de Co, ya que ha sido reportado que las especies de Co tienden a sedimentarse en una solución [127]. Por otro lado, la película TiO<sub>2</sub>-M4, también presentó cambios en la rugosidad, donde, antes de la reacción la superficie tenía un valor de rugosidad de 1.68 nm y después de la reacción este valor tuvo una ligera disminución hasta los 1.18 nm. Como ya se había mencionado la disminución en el valor de la rugosidad está relacionada con los cambios que sufre la superficie. Por lo que, al disminuir este valor, nuevamente se puede inferir que en la superficie de esta película se estuviera presentando un encaje mecánico, ya que las partículas Co al ser más grandes se mantienen aglomeradas y ligeramente ensambladas en las pocas hendiduras de la superficie, dando como resultado un efecto de capas [97] lo cual puede generar la apariencia final en la superficie (*figura 23-b*).



**Figura 23.** AFM TiO<sub>2</sub>-M4 antes y después del set experimental 3

Es preciso mencionar que esta película conformada por anatasa 41 %, rutilo 3 % y brookita 56 % podría ser estable debido a que como se ha reportado en la bibliografía, la presencia de las tres fases cristalinas mejora la calidad y genera propiedades que mejoran la reproducibilidad del TiO<sub>2</sub> que es usado para procesos fotocatalíticos [85,128]. Aunado a esto, la presencia de porcentajes mayores de las fases cristalinas anatasa y brookita tienden a tener

un comportamiento similar el del Titanio P25 lo que le da la capacidad de reducir a los compuestos que presenten radicales libres (lo que lo hace afin a las especies de Co) con luz de menor intensidad y de longitud de onda muy cercana al intervalo de la luz visible, una vez que la superficie se satura de subcompuestos generados que forman cadenas más débiles e interactúan con los iones hidroxilo donde se genera la reducción del compuesto, este mecanismo se representa en la *figura 24*.

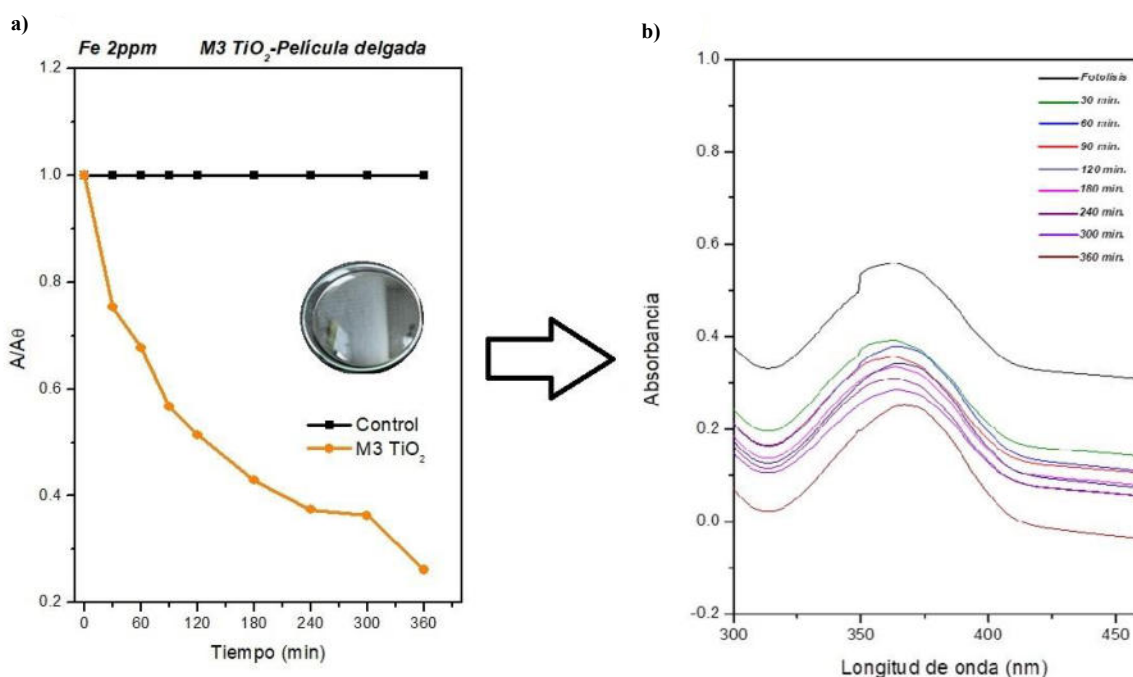


**Figura 24.** Mecanismo propuesto para identificar el proceso en la interfaz Co-solución bajo irradiación

### 3.3 Resultados: Película TiO<sub>2</sub>-M2 usada en la solución de Hierro.

En la gráfica de la *figura 25-a* se presentan los resultados de las pruebas fotocatalíticas para la reducción del Hierro siguiendo el método del set experimental 3, descrita anteriormente. Se observó que, a partir de los primeros 30 minutos, la reacción de reducción alcanza hasta 0.7 mg/l y después se mantiene constante durante todo el tiempo de reacción.

Como se observa en la *figura 25-b*, en la banda de absorción correspondiente al Hierro (300-400 nm) no existe un corrimiento durante el tiempo que dura la reacción. Sin embargo, la intensidad de la banda de absorción del Fe disminuye a medida que el tiempo de reacción transcurre, lo que podría deberse a que la solución esté disminuyendo su concentración y, además, al no presentar cambio de coloración el estado de oxidación del Hierro podría ser el mismo, según lo reportado en la bibliografía [129].

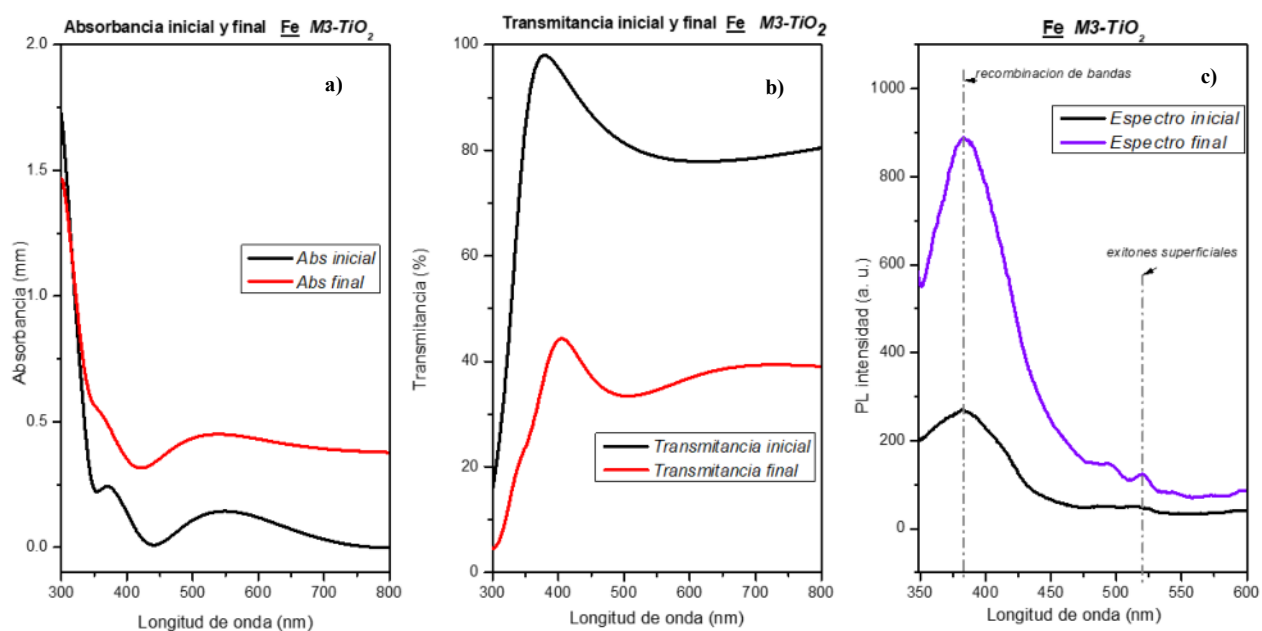


**Figura 25.** Degradación Fe (2ppm) TiO<sub>2</sub>-M3

Como se puede ver en la *figura 26-a*, se analizaron las propiedades ópticas de la película TiO<sub>2</sub>-M3, antes y después de ser utilizada para las pruebas fotocatalíticas de Fe. Para corroborar la presencia de alguna especie de Fe en la superficie de la película se analizó los resultados del espectro de absorción después de la reacción, donde se incrementa su intensidad en la región entre 500 y 600 nm, así como la banda de absorción correspondiente

al  $\text{TiO}_2$  (300-400 nm) se ve opacada por la presencia de especies de Fe, las cuales también absorben en esa longitud de onda [128]. En la *figura 26-b* se observa que el porcentaje de transmitancia de la película  $\text{TiO}_2$ -M3 disminuye hasta un 60% después de la reacción fotocatalítica, lo cual indica que es probable que las especies de Fe obstruyan el paso de la luz en la región visible.

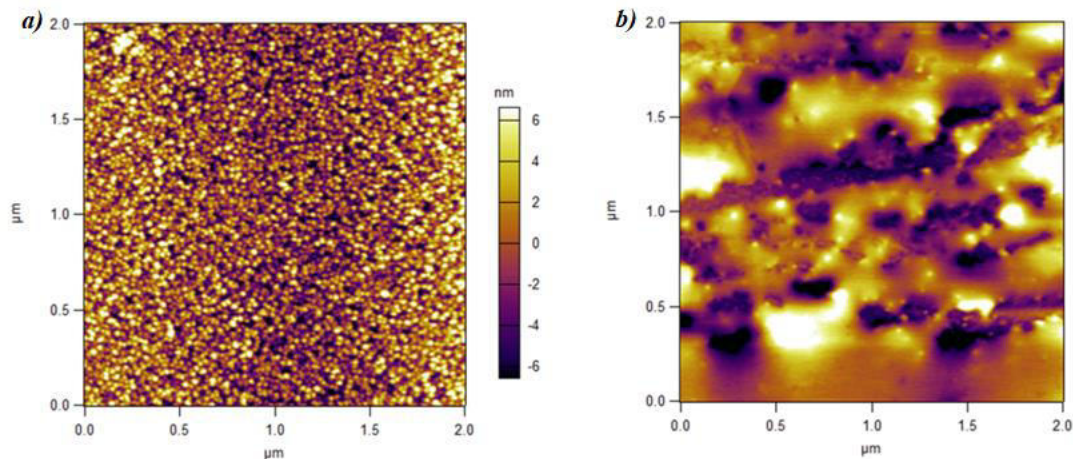
Por otro lado, el espectro de fotoluminiscencia (*figura 26-c*) después de la reacción de reducción muestra un aumento de hasta un 70% en la intensidad de la banda en la región ultravioleta (350-400 nm). Se ha reportado que cuando el Fe es introducido en la estructura del  $\text{TiO}_2$  como dopante disminuye la intensidad de esta banda debido a las interacciones Fe-Fe [130], pero en este caso la intensidad de la banda tuvo un efecto contrario ya que el Fe debería encontrarse sólo en la superficie y no en la estructura del material.



**Figura 26.** Propiedades ópticas  $\text{TiO}_2$ -M3

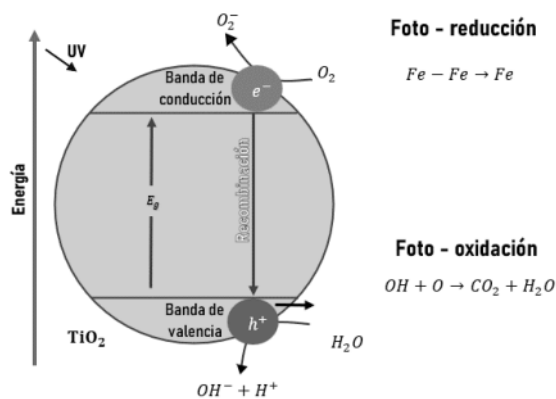
La *figura 27-a* nos muestra la superficie de la película  $\text{TiO}_2$ -M3 antes de la reacción, donde se puede apreciar que está conformada de pequeñas partículas que se distribuyen homogéneamente a lo largo de ésta. Una vez que la película ha sido sometida a las pruebas fotocatalíticas ya no es posible ver las partículas pequeñas, pues ahora se observa como si

otro material estuviera sobre la superficie inicial (figura 27-b). Por otro lado, la rugosidad de la película TiO<sub>2</sub>-M3, disminuyó su valor de 3.83 a 3.18 nm después de la reacción.



**Figura 27.** AFM TiO<sub>2</sub>-M3 antes y después del set experimental 3

Como ya se discutió en la sección 1.1.1 del capítulo III, esta película está constituida por un 92 % de la fase anatasa y un 8% rutilo. La contribución de ambas fases en el TiO<sub>2</sub> ha sido ampliamente reportada como la más eficiente para las reacciones fotocatalíticas en medio acuoso, ya que, en conjunto, ambas fases tienen una alta capacidad de adsorción de compuestos inorgánicos en concentraciones bajas [128], ya que, en la fase rutilo los procesos de recombinación son más lentos permitiendo que las reacciones de reducción ocurran en el medio (figura 28) [131].



**Figura 28.** Mecanismo propuesto para identificar el Proceso en la interfaz Fe-solución bajo irradiación

# **CAPÍTULO IV**

# Conclusiones

## 1. Propiedades estructurales

- Al variar la presión de trabajo durante el depósito, es posible modificar la estructura cristalina del  $\text{TiO}_2$ ; obteniendo las fases anatasa, rutilo y brookita en cada una de las películas.
- Cuando se implementa una presión de trabajo de 0.47 Pa en el depósito de la película delgada por medio de Sputtering podemos obtener la contribución de las fases cristalinas Brookita y Rutilo.
- Cuando se implementa una presión de trabajo de 1.27 Pa en el depósito de la película delgada por medio de Sputtering podemos obtener la contribución de las fases cristalinas Anatasa y Rutilo.
- La aparición de las fases cristalinas Anatasa y Rutilo continua al usar una presión de trabajo más alta con un valor de 2.13 Pa
- Cuando se implementa una presión de trabajo muy alta en este caso de 3.47 Pa en el depósito de la película delgada por medio de Sputtering obtenemos la aparición de las tres fases cristalinas del  $\text{TiO}_2$ .
- El porcentaje de fases y los parámetros de red fueron calculados mediante el uso de refinamiento Rietveld obteniendo para la película  $\text{TiO}_2$ -M1 una contribución de fases de 14 % rutilo -86 % brookita, para la película  $\text{TiO}_2$ -M2 98% anatasa- 8% rutilo, para la película  $\text{TiO}_2$ -M3 79% anatasa -21% rutilo y para la película  $\text{TiO}_2$ -M4 se obtuvo una contribución de las tres fases con un porcentaje de 41% anatasa -3% rutilo y 56% brookita. Las constantes de red de cada una de las fases también cambiaron con respecto a la tarjeta de difracción con la que se comparó.
- Con el análisis de Raman se pudo comprobar la presencia de estas fases del  $\text{TiO}_2$ , ya que todas las películas presentaron los modos de vibración principales de cada una de las fases.

## 2. Propiedades ópticas

- La coloración de las películas de TiO<sub>2</sub> depende de la presión de trabajo, ya que, al incrementar la presión de trabajo en el depósito, las películas son más transparentes, dando como resultado un porcentaje de transmitancia arriba del 70%
- La coloración de la película TiO<sub>2</sub>-M1 redujo su transparencia obteniendo un porcentaje de transmitancia encuentra alrededor del 5%.

## 3. Pruebas fotocatalíticas Cr

- La película TiO<sub>2</sub>-M1 presentó la mejor eficiencia fotocatalítica en la reducción de la solución de Cromo, reduciendo hasta 0.2 mg/l en 360 minutos.
- Las bandas de absorción en el espectro de la solución de Cromo presentaron un corrimiento a longitudes de onda menores, lo que podría indicar la reducción del estado de oxidación del cromo de Cr VI a Cr II. Además, la reducción de la intensidad de esta banda indicaría una disminución en la concentración de la solución.
- La eficiencia fotocatalítica de esta película puede deberse a que de las cargas fotogeneradas en la fase brookita los huecos (h<sup>+</sup>) migrarían hacia la superficie del material, donde serán “atrapados” por el agua o los hidroxilos superficiales generados por la fase cristalina rutilo. Este mecanismo daría lugar a que el tiempo de la reacción, antes de la recombinación de cargas sea mayor, permitiendo que los enlaces de Cr puedan romperse y las especies resultantes se adhieran al material y así se lleve a cabo la reducción del metal.

## 4. Pruebas fotocatalíticas Co

- La película TiO<sub>2</sub>-M4 presentó la mejor eficiencia fotocatalítica en la reducción de la solución de Cobalto, reduciendo hasta los 0.15 mg/l en 360 minutos de reacción.
- El corrimiento a longitudes de ondas mayores de la banda de absorción de Cobalto podría estar indicando una disminución en la concentración del metal dentro de la solución, manteniendo el mismo estado de oxidación.
- Dado que esta película cuenta con las tres fases cristalinas del TiO<sub>2</sub> (anatasa, rutilo y brookita) su eficiencia fotocatalítica depende de la sinergia entre estas tres fases. Cuando ocurre la reacción fotocatalítica los h<sup>+</sup> de la fase brookita migran a la



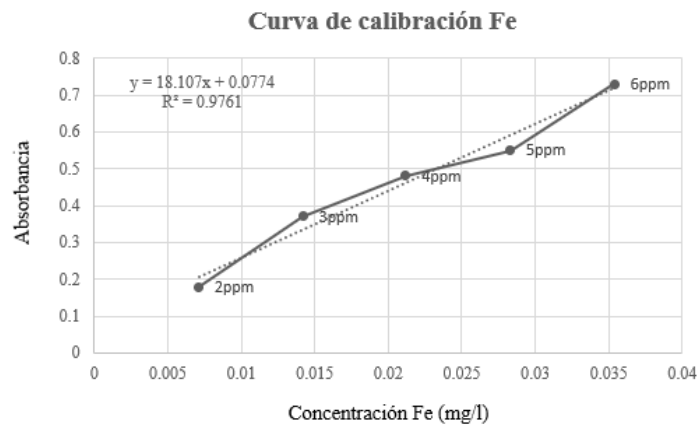
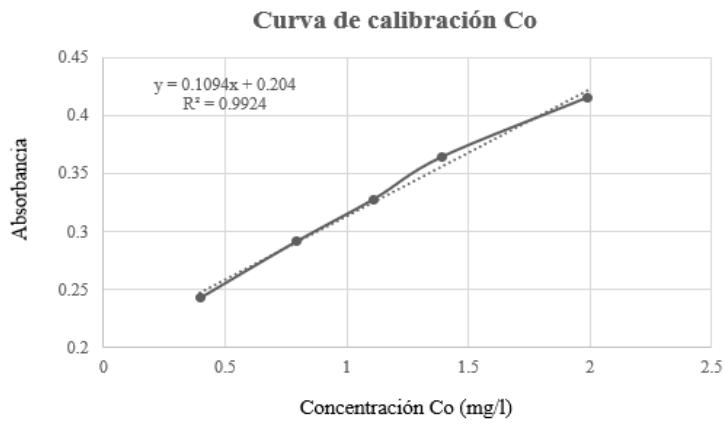
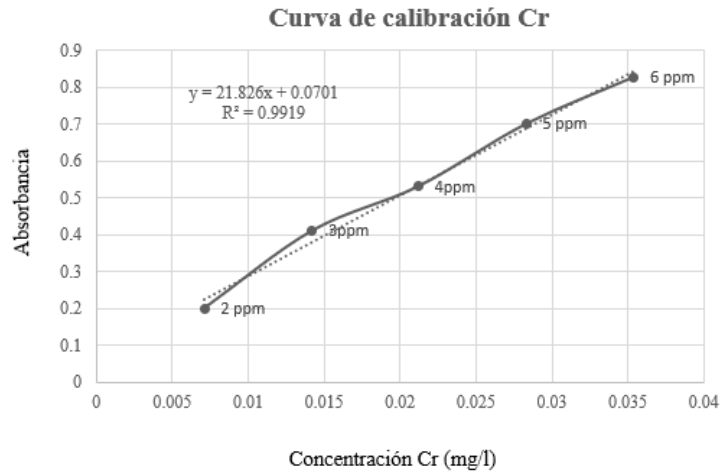
superficie del material, y son “atrapados” por el agua o los hidroxilos superficiales generados por la fase rutilo incrementando así la eficiencia fotocatalítica de la película. Aunado a esto, la presencia de anatasa en la película TiO<sub>2</sub>-M4 permite la reducción de los compuestos como el Co ya que estos presenten radicales libres. La reducción de este metal se da a partir del rompimiento de enlaces del Co II lo que genera subcompuestos que forman cadenas más débiles e interactúan con los iones hidroxilo dando reducción del compuesto.

## **5. Pruebas fotocatalíticas Fe**

- La película TiO<sub>2</sub>-M3 presentó la mejor eficiencia fotocatalítica en la reducción de la solución de Hierro, reduciendo hasta los 0.1 mg/l en 360 minutos de reacción.
- La intensidad de la banda de absorción del Fe disminuye durante el tiempo de reacción, lo cual está relacionado a una disminución en la concentración del metal y no a una reducción.
- Ya que esta película solo cuenta con la contribución de las fases Anatasa y Rutilo su comportamiento fotocatalítico se debe a que ambas fases tienen una alta capacidad de adsorción de compuestos inorgánicos en bajas concentraciones. Además de que, en la fase rutilo los procesos de recombinación son más lentos dando más tiempo a que las reacciones de reducción se lleven a cabo.

# Anexos

## Anexo 1-curvas de calibración



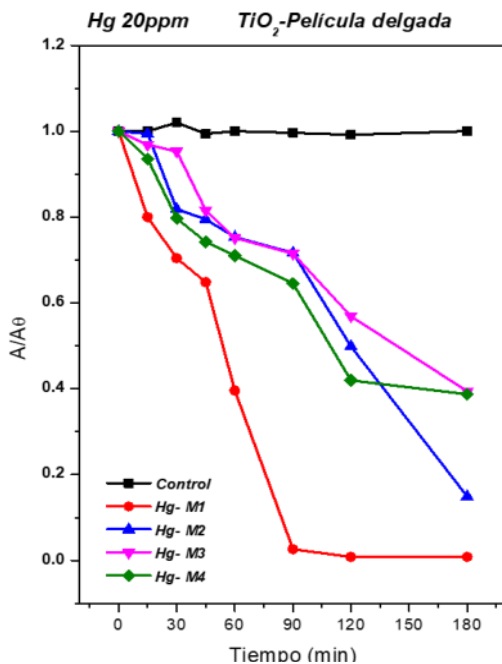
## Anexo 2- Pruebas fotocatalíticas

Con la finalidad de cumplir con los objetivos en este proyecto se desarrolló en colaboración con el Centro de Investigación Biológica del Noreste (CIBNOR) una metodología para la síntesis de nanopartículas de oro (Au), las cuales fueron utilizadas para la detección de los metales incoloros como lo son el Hg y el Pb. La síntesis de nanopartículas de Au utilizadas tienen una concentración final de 0.18 mM y fueron obtenidas partir de la metodología Turkevich [132].

Por otro lado, siguiendo la metodología descrita en el *capítulo III, sección 2*, se realizaron las pruebas fotocatalíticas para la reducción de Hg y Pb utilizando soluciones a una concentración de 20 ppm, respectivamente.

Para la medición de las soluciones finales de cada set experimental se realizó un sensor colorimétrico [133], para esto, se añadió 0.5 ml de CitAuNps a una alícuota de 0.2 ml de la solución de Hg Pb, a la cual se agregó 0.5 ml de una solución de lisina a una concentración de 0.4 mM.

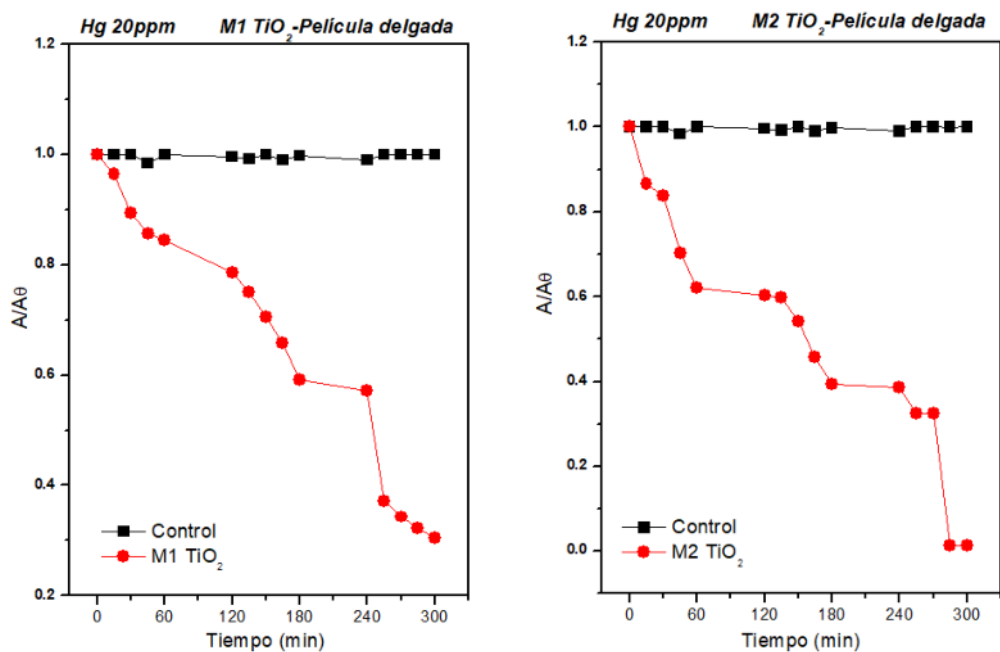
### Anexo 2.1- Resultados de pruebas fotocatalíticas de Hg



**Figura 29.** Pruebas fotocatalítica-Mercurio usando películas delgadas de  $TiO_2$

En la *figura 29*, se presentan los resultados de la reacción fotocatalítica de la solución de Hg para cada una de las películas de  $TiO_2$  utilizando la metodología del primer set experimental, el cual fue descrito en la *sección 2, capítulo III*. De acuerdo con los resultados se determinó que aquellas películas con mayor eficiencia fotocatalítica en la reducción de Hg son las películas delgadas  $TiO_2$ - M1y  $TiO_2$ -M2, ya que después de 120 minutos siguen reduciendo la solución de Hg.

Para asegurarnos que las películas realmente están llevando a cabo una reacción de reducción siguiendo la metodología del set experimental 2 (*sección 2, capítulo III*) utilizando las películas TiO<sub>2</sub>-M1 y TiO<sub>2</sub>-M2. En la *figura 30* se presenta la actividad fotocatalítica de las películas TiO<sub>2</sub>-M1 y TiO<sub>2</sub>-M2 utilizando la solución de Hg. En ambos casos podemos observar que a pesar de los periodos de oscuridad las películas no presentan un comportamiento que indique adsorción del metal, ya que al irradiar nuevamente el material el proceso de reducción es continuo. Por otro lado, la película TiO<sub>2</sub>-M1 alcanza una reducción de hasta el 0.3 mg/l a partir de los 240 minutos. En el caso de la película TiO<sub>2</sub>-M2 la reducción fotocatalítica alcanza los 0.1 mg/l a partir de los 300 minutos ya que después de este tiempo la reacción se estabiliza hasta el final de la misma.



**Figura 30.** Uso de películas delgadas de TiO<sub>2</sub>- Pruebas fotocatalítica-Mercurio M1 y M2

Para finalizar con la experimentación se realizó el tercer set experimental (*sección 3, capítulo III*) utilizando la película TiO<sub>2</sub>-M2 la cual presento los mejores resultados. En la gráfica de la *figura 31* se presentan los resultados de las pruebas fotocatalíticas para la reducción del Hg, en donde, observamos que a partir de los primeros 30 minutos la reacción de reducción

alcanza hasta los 0.8 mg/l y después se mantiene constante hasta los 180 minutos donde a partir de este periodo de tiempo tiene un decaimiento más pronunciado.

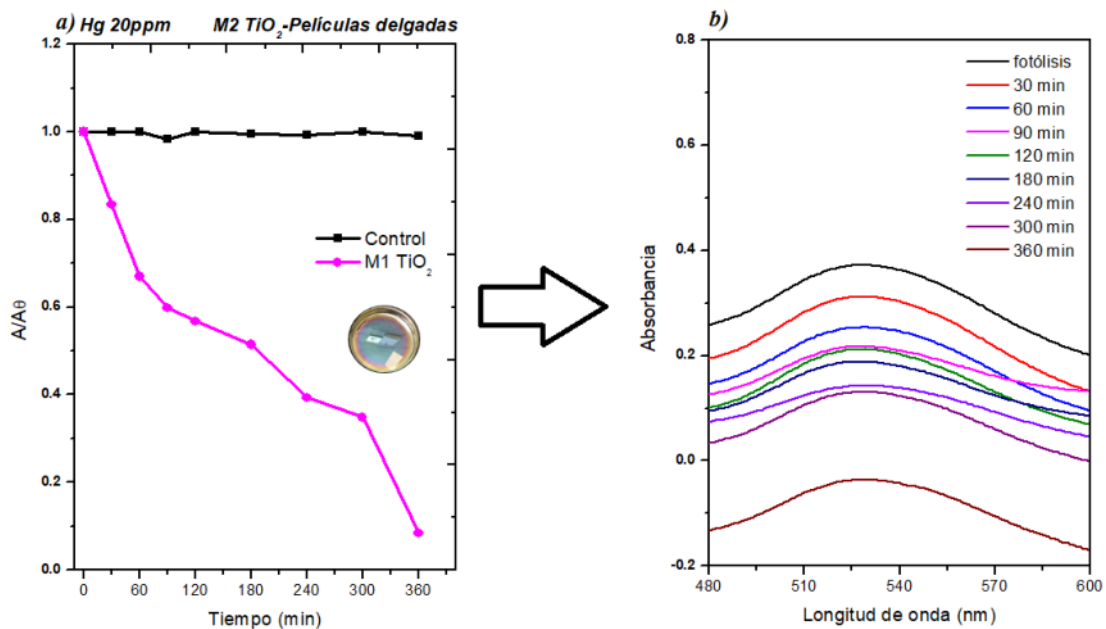
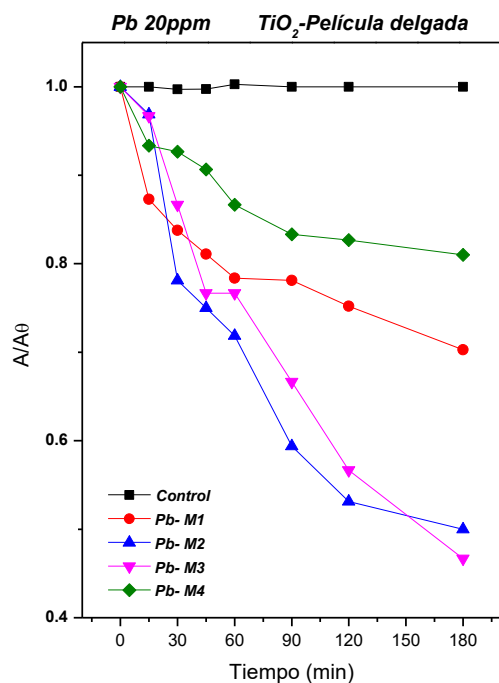


Figura 31. Degradación Hg (20ppm) TiO<sub>2</sub>-M2

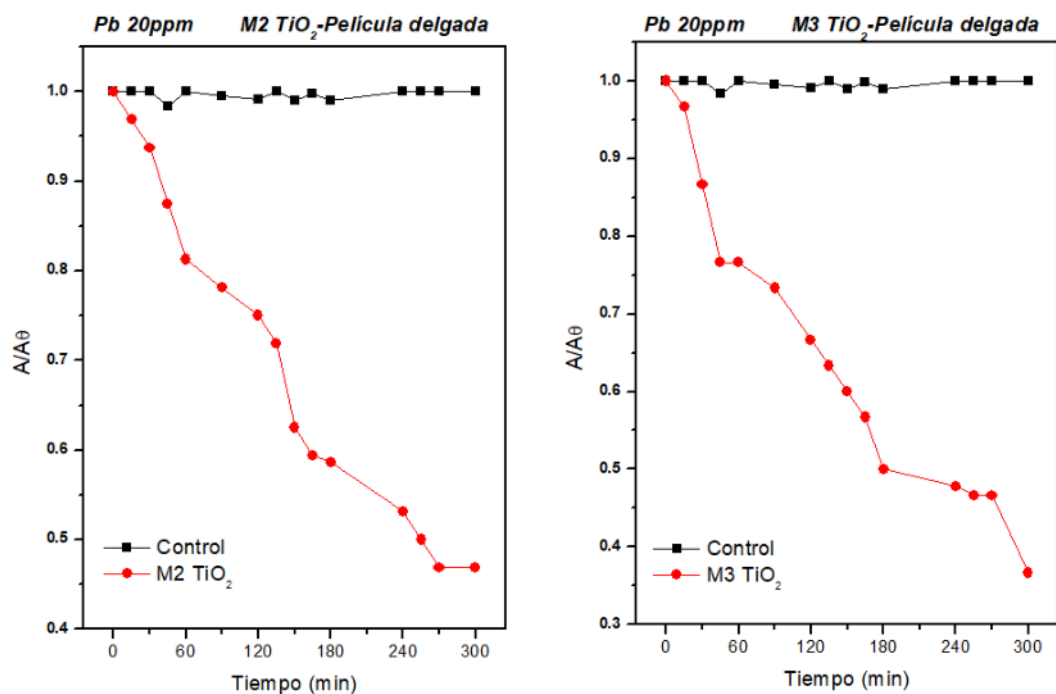
## Anexo 2.2- Resultados de pruebas fotocatalíticas de Pb



**Figura 32.** Pruebas fotocatalítica-Plomo usando películas delgadas de  $TiO_2$

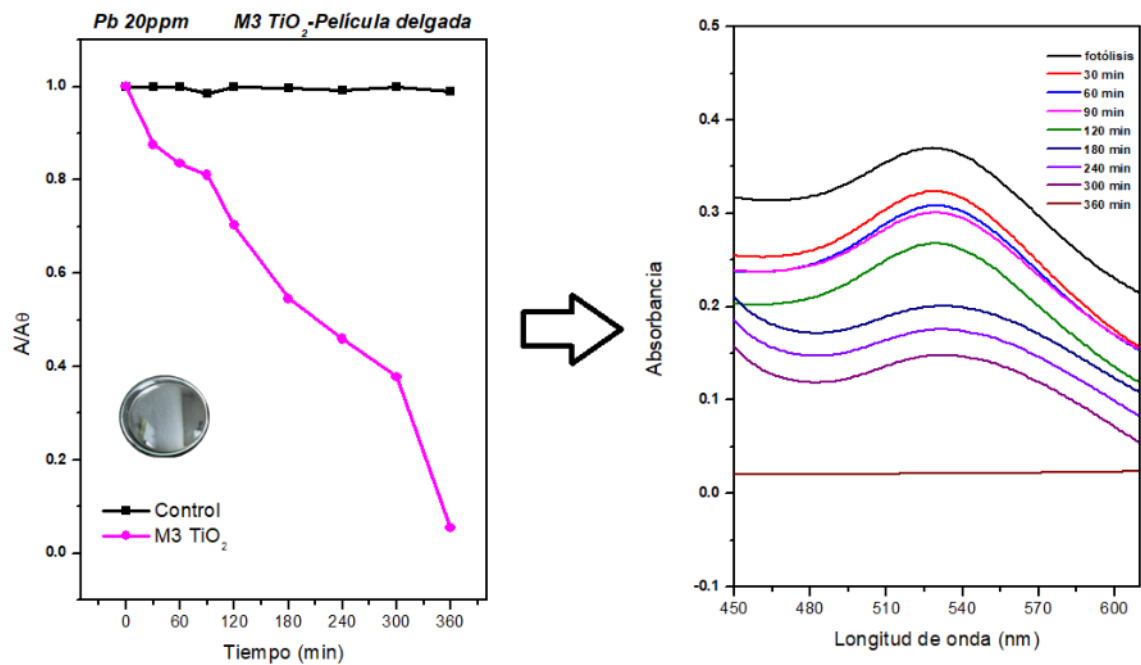
En la *figura 32*, se presentan los resultados de la reacción fotocatalítica de la solución de  $Pb$  para cada una de las películas de  $TiO_2$  utilizando la metodología del primer set experimental, el cual fue descrito en la *sección 2, capítulo III*. De acuerdo con los resultados se determinó que aquellas películas con mayor eficiencia fotocatalítica en la reducción de  $Pb$  son las películas delgadas  $TiO_2$ - M2 y  $TiO_2$ -M3, ya que después de 90 minutos siguen reduciendo la solución de  $Pb$ .

Para asegurarnos que las películas realmente están llevando a cabo una reacción de reducción siguiendo la metodología del set experimental 2 (*sección 2, capítulo III*) utilizando las películas  $TiO_2$ -M2 y  $TiO_2$ -M3. En la *figura 32* se presenta la actividad fotocatalítica de las películas  $TiO_2$ -M2 y  $TiO_2$ -M3 utilizando la solución de  $Pb$ . Nuevamente podemos observar que, en ambos casos, a pesar de los periodos de oscuridad las películas no presentan un comportamiento que indique adsorción del metal, ya que al irradiar nuevamente el material el proceso de reducción es continuo. Por otro lado, la película  $TiO_2$ -M2 alcanza una reducción de hasta el 0.45 mg/l al finalizar la reacción. En el caso de la película  $TiO_2$ -M3 la reducción fotocatalítica alcanza los 0.35 mg/l al llegar a los 360 minutos de reacción.



**Figura 33.** Uso de películas delgadas de TiO<sub>2</sub> fotocatalíticas-Pb M2 y M3

Para finalizar con la experimentación se realizó el tercer set experimental (*sección 3, capítulo III*) utilizando la película TiO<sub>2</sub>-M3 la cual presentó los mejores resultados. En la gráfica de la *figura 34* se presentan los resultados de las pruebas fotocatalíticas para la reducción del Hg, en donde, observamos que a partir de los primeros 60 minutos la reacción de reducción es constante, hasta alcanzar 0.1 mg/l a partir de los 300 minutos de reacción donde observamos un decaimiento más pronunciado.



**Figura 34.** Degradación Pb (20ppm) TiO<sub>2</sub>-M3



## Referencias

- [1] INEGI, G. e I. (2020) (Instituto Nacional de Estadística, Simulador de Flujos de Agua de Cuencas Hidrográficas,. [https://antares.inegi.org.mx/analisis/red\\_hidro/siatl/](https://antares.inegi.org.mx/analisis/red_hidro/siatl/) (accessed November 21, 2021).
- [2] G. De la Mora-de la Mora, (2015). Redes sociales y Áreas Naturales Protegidas en la Zona Metropolitana de Monterrey, Nuevo León, Econ. Soc. y Territ. 747. <https://doi.org/10.22136/est002015709>.
- [3] F.N. González Saldívar, C.M. Cantú Ayala, J.I. Uvalle Saucedo, B. Herrera Fernández, (2018). Situación actual de la fauna silvestre en las cuencas de Nuevo León, México, Rev. Mex. Ciencias For 9. <https://doi.org/10.29298/rmcf.v9i50.265>.
- [4] C. Cantú Ayala, J. Uvalle Saucedo, F. González Saldívar, B. Herrera Fernández, (2018). Evaluación del grado de conservación de las cuencas hidrográficas de Nuevo León, México, Rev. Mex. Ciencias For 9. <https://doi.org/10.29298/rmcf.v9i50.263>.
- [5] CS. Español, (1990). Estudio sobre correlación de valores de mercurio en ambiente y fluidos biológicos con la aparición de sintomatología clínica en trabajadores de Minas de Almadén, in: Minas Almadén y Arratanes S.A; (accessed November 21, 2021).
- [6] H. León-Gómez, C.V. CR, (2018). Impacto del lixiviado generado en el relleno sanitario municipal de Linares (Nuevo León) sobre la calidad del agua superficial y subterránea, Scielo.Org.Mx. Accessed May 31, 2023.
- [7] E.M. Otazo-Sánchez, A.E. Navarro-Frómata, V.P. Singh, (2020). Correction to: Water Availability and Management in Mexico. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-24962-5\\_24](https://doi.org/10.1007/978-3-030-24962-5_24).
- [8] B. Jiménez-Cisneros, (2007). Información y calidad del agua en México, Trayectorias. Volumen 9, Issue 24. 45–56.
- [9] E. Mendoza, (2014). Cuencas Hidricas Contaminadas: Siete de cada 10 ríos de México, Contralínea. Volumen 26. 17–24.
- [10] O. Ortíz Brito, I. Ize, A. Gavilán, (2003). La restauración de suelos y aguas contaminados con en México, Gac. Ecológica ISSN 1405-2849. Volumen 69 83–92.
- [11] H. de León-Gómez, M.A. Martín del Campo-Delgado, M. V. Esteller-Alberich, F. Velasco-Tapia, E. Alva-Niño, A. Cruz-López, (2020). Assessment of nitrate and heavy metal contamination of groundwater using the heavy metal pollution index: case study of Linares, Mexico, Environ. Earth Sci. Volumen 79. 1–19. <https://doi.org/10.1007/s12665-020-09164-3>.

- [12] SEMARNAT (Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales), (2012). Informe de la Situación del Medio Ambiente en Mexico. Compendio de Estadísticas Ambientales. Indicadores Clave y de Desempeño Ambiental. <http://www.semarnat.gob.mx>.
- [13] SEMARNAT (Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales), (2001). T.B. Paila, Programa Nacional de Medio Ambiente, DATOS Gen. DEL Proy. DEL PROMOVENTE Y DEL Responsab. DEL Estud. IMPACTO Ambient.
- [14] SEMARNAT (Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales), (2022). Informe del Medio Ambiente, Volumen 22. <https://apps1.semarnat.gob.mx:8443/dgeia/informe18/tema/cap7.html>.
- [15] U.S.E.P. EPA. Agency, (Agencia de Protección Ambiental), (1997). An SAB Report: Review of the EPA Draft Mercury Study Report to Congress. Volumen 23.
- [16] N.J. Mancera-Rodríguez, R. Álvarez-León, (2006). Estados del conocimiento de las concentraciones de Mercurio y otros metales pesados en peces dulceacuicolas de Colombia, Scielo, Acta Biológica Colomb. Volumen 11. 3–23. Accessed November 21, 2021.
- [17] PROFEPA, (2022). Impacto ambiental y tipos de impacto ambiental | Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales | Gobierno | [gob.mx](http://gob.mx), Inf. Gen. Recur. Nat. 210–253. <https://www.gob.mx/semarnat/acciones-y-programas/impacto-ambiental-y-tipos-de-impacto-ambiental>. Accessed November 27, 2022.
- [18] H. de León-Gómez, M.A. Martín del Campo-Delgado, M. V. Esteller-Alberich, S. García-González, A. Cruz-López, H.D. de León-Rodríguez, M. Pérez-Martínez, V.H. Guerra-Cobián, (2021). Estimation and validation of groundwater vulnerability of an urban aquifer using GIS and DRASTIC: City of Monterrey, Mexico, Environ. Earth Sci. Volumen 80. 1–21. <https://doi.org/10.1007/s12665-021-09556-z>.
- [19] M.C. Newman, (2019). Fundamentals of Ecotoxicology : The Science of Pollution, Fundam. Ecotoxicol. 5ta Edición. Boca raton. Bioscience. 106-110. <https://doi.org/10.1201/9781351133999>.
- [20] SEMARNAT, (Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales), (2022). Compendio de estadísticas ambientales, Impacto Ambient. Volumen 22. [https://apps1.semarnat.gob.mx:8443/dgeia/compendio\\_2015/dgeiawf.semarnat.gob.mx\\_8080/ibi\\_apps/WFServletf955.html](https://apps1.semarnat.gob.mx:8443/dgeia/compendio_2015/dgeiawf.semarnat.gob.mx_8080/ibi_apps/WFServletf955.html). Accessed November 27, 2022.
- [21] L.M. Martínez-Zepeda, (2015). Determinacion de caudales ambientales para ríos de la cuenca del río San Juan (México) mediante la aplicación de Metodos biológicos. Maestría en ciencias Con Orientación en Ingeniería Amb. Universidad Autonoma de Nuevo León. 231.
- [22] S.C. Moreno-Rivas, G. Ramos-Clamont Montfort, S.C. Moreno-Rivas, G. Ramos-Clamont Montfort, (2018). Descontaminación de arsénico, cadmio y plomo en agua por biosorción con *Saccharomyces*

- cerevisiae, TIP. Rev. Espec. En Ciencias Químico-Biológicas. Volumen 21. 51.  
<https://doi.org/10.22201/FESZ.23958723E.2018.0.155>.
- [23] M.I. Castro-González, M. Méndez-Armenta, (2008). Heavy metals: Implications associated to fish consumption, *Environ. Toxicol. Pharmacol.* Volumen 26. 263–271.  
<https://doi.org/10.1016/J.ETAP.2008.06.001>.
- [24] Y. Reyes, I. Vargas, O. Torres, M. Díaz-Lagos, E. González-Jimenez, (2018). Contaminación por metales pesados: implicaciones en la salud, ambiente y seguridad alimentaria. *Rev. Ing. Investig. y Desarro.* Volumen 16. 66–77. <https://doi.org/10.1007/BF02796157>.
- [25] D. Rodríguez, (2017). Intoxicación ocupacional por metales pesados, *Medisan.* Volumen 21. 3372–3385.
- [26] C. Molina, C. Ibañez, F.-M. Gibon, (2014). Proceso de Biomagnificación de Metales Pesados en un Lago Hiperhalino (Poopó, Oruro, Bolivia): Posible Riesgo en la Salud de Consumidores, *Ecol. En Boliv.* Volumen 47. 99–118.
- [27] G.G.A. De Carvalho, I.A.M. Degaspari, V. Branco, J. Canário, A.F. De Amorim, V.H. Kennedy, J.R. Ferreira, (2014). Assessment of total and organic mercury levels in blue sharks (*Prionace glauca*) from the south and southeastern Brazilian coast, *Biol. Trace Elem. Res.* Volumen 159. 128–134.  
<https://doi.org/10.1007/S12011-014-9995-6/TABLES/1>.
- [28] EPA (Environmental Protection Agency), Water glossary, (2007).  
[www.epa.sa.gov.au/water\\_glossary.html](http://www.epa.sa.gov.au/water_glossary.html). Accessed November 21, 2021.
- [29] S. Cuello Núñez, S. Cuello Núñez, (2016). Biocumulación, toxicidad e interacción de metilmercurio y especies de selenio, Universidades Complutense de Madrid, Tesis Doctoral, departamento de química analítica.
- [30] Ó.N. De, V. Dinora, R. Gav, (2013). Evaluación de las etapas y los factores que influyen en la solubilización de mercurio y selenio durante la digestión gastrointestinal de productos pesqueros, Universidad Politécnica de Valencia. Accessed November 21, 2021.
- [31] A. V Ramírez, (2008). Intoxicación ocupacional por mercurio, *SciELO, An. La Fac. Med.* Volumen 69. 46–51. (accessed November 23, 2021).
- [32] F. Bertolotti-Rivera, N. Moccetti, (2019). Concentración de plomo, mercurio y cadmio en músculo de peces y muestras de agua procedentes del Río Santa, Ancash - Perú, *Salud y Tecnol.* Volumen 6. 35.  
<https://doi.org/10.20453/STV.V6I1.3376>.

- [33] C. Osuna-Martínez, (2012). Biomonitorio de la disponibilidad de metales pesados (Cd, Cu, Hg, Pb y Zn) y biotoxinas marinas en el ostión de mangle *Crassostrea corteziensis* en sistemas lagunares de Sinaloa, Universidad Nacional Autónoma de México.
- [34] F. Servin-De-Dios, E. Ramírez-Morales, y M. Gonzalez-Solano, (2019). Study of the morphological structural and optical properties of TiO<sub>2</sub> dopado with chrome, *Jeeos*. Volumen 3. 23–30. <https://doi.org/10.19136/Jeeos.a3n3.3188>.
- [35] E. Romero, D. Escobar, N. Gómez, C. Quiñones, (2014). Vista de Evaluación de la fotodegradación del cromo (VI) sobre películas de dióxido de titanio utilizando un seguimiento electroquímico “in situ,” 44–55. <https://revistas.uamerica.edu.co/index.php/rinv/article/view/147/142> (accessed March 28, 2023).
- [36] P. Molina, N. Aguilar, P. Cordovez, Plomo, (2016). Cromo III y cromo VI y sus efectos sobre la salud humana, *Cienc. Tecnol. Para La Salud Vis. y Ocul.* Volumen 8. 77–88.
- [37] E.J. Baran, (2018). Cobalto: Un Elemento Crítico Y Estratégico, *An. Acad. Nac. Cs. Ex., Fís. y Nat.*, Tomo.70. 77–106.
- [38] M.P. Medina, (2015). Adsorción de níquel y cobalto sobre carbón activado de cascarón de coco, *Scielo.Sld.Cu.* (n.d.). Volumen 12. (accessed September 26, 2022).
- [39] M. Nanwani, (2017). Metales de transición en el tratamiento del cáncer, *Fac. Farm. U. La Laguna*. Volumen 4. 265–299.
- [40] J.R.Guillen-Rivas, A. Jaramillo, R. Baquerizo, R.Córdova, (2021). Estudio de los procesos de remocion de hierro y manganeso, Volumen 6. 1384–1407. <https://doi.org/10.23857/pc.v6i9.3118>.
- [41] J. Herrera, (2020). Validación y estimación de incertidumbre de un método analítico para cuantificar hierro total por el método colorimétrico de la fenantrolina en agua potable y natural, *Rev. Científica FAREM-Estelí*. 154–168. <https://doi.org/10.5377/farem.v0i34.10014>.
- [42] A. Rodríguez-Rey, I. Cuéllar-Luna, I. G. Maldonado-Cantillo, M. Suardiaz-Espinosa, (2016). Efectos tóxicos del plomo, *Hospital Clínico Quirúrgico, H. Ameijeiras, L. Habana, Redalyc.Org*. Volumen 35 (accessed September 26, 2022).
- [43] S. E. Pabón, R. Benítez, R. A. Sarria-Villa, J. A. Gallo, . Procesos convencionales de descontaminación de metales pesados en agua. *Entre Cienc. e Ing.* Volumen 3. 9–18. Accessed April 27, 2023.
- [44] P.A. Ochoa Rodríguez, G. Casuscelli, (2019). Degradación de Contaminantes Orgánicos en Agua, Utilizando TiO<sub>2</sub> Activo bajo Luz Visible., *Ajea.* <https://doi.org/10.33414/ajea.4.385.2019>.

- [45] X. Domènech, W. Jardim, (2001). Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes, *Academia.Edu*. Volumen 17 3–26. Accessed May 8, 2023.
- [46] G. Cruz, C. Julcour, U. Jáuregui, (2017). El Estado actual y perspectivas de la degradación de pesticidas por procesos avanzados de oxidación State of the art and perspectives of pesticides degradation by advanced oxidation processes Resumen, *Rev. Cuba. Química*. Volumen 29. 492–516.
- [47] G.F. Torres Andrade, (2014). Tratamiento De Aguas Residuales Mediante La Combinación De Técnicas Avanzadas De Oxidación Y Biofiltros, *Univ. Las Palmas Gran Canar*. 41–80.
- [48] J. Esmaili-Hafshejani, A. Nezamzadeh-Ejhieh, (2016). Increased photocatalytic activity of Zn(II)/Cu(II) oxides and sulfides by coupling and supporting them onto clinoptilolite nanoparticles in the degradation of benzophenone aqueous solution, *J. Hazard. Mater.* 316. 194–203.  
<https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2016.05.006>.
- [49] C.F. Carolin, P.S. Kumar, A. Saravanan, G.J. Joshiba, M. Naushad, Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: A review, *J. Environ. Chem. Eng.* 5 (2017) 2782–2799. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.05.029>.
- [50] J.A. Fernández, M.G. Cardozo, A.K. Carrascal, J.C. Salcedo, A.M. Pedroza, C.E. Daza, (2015). Tratamiento de agua residual de microbiología usando películas delgadas de TiO<sub>2</sub>, *Ing. Y Compet.* 17. 35–48. <https://doi.org/10.25100/iyc.v17i1.2199>.
- [51] E. Pavas, C. Chamat, (2005). Fotodegradación de soluciones de clorofenol-cromo y tolueno-benceno utilizando como catalizador mezcla de dióxido de titanio (tio<sub>2</sub>), bentonita y ceniza volante, *Publicaciones.Eafit.Edu.Co*. Edicion 106. Accessed June 12, 2023.
- [52] S. Tirado Guerra, O. Rios Berny, M. Valenzuela Zapata, S. Pedro Zacatenco, (2016). Photodegradation properties and optics of Ag/TiO<sub>2</sub> films, *1. C. de México, Inis IAEA*. Accessed March 20, 2022.
- [53] L. Zhang, J. Ran, S.Z. Qiao, M. Jaroniec, (2019). Characterization of semiconductor photocatalysts, *Chem. Soc. Rev.* 48. 5184–5206. <https://doi.org/10.1039/c9cs00172g>.
- [54] J. Zhang, P. Zhou, J. Liu, J. Yu, (2014). New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO<sub>2</sub>, *Phys. Chem. Chem. Phys.* Volumen 16. 20382–20386. <https://doi.org/10.1039/C4CP02201G>.
- [55] A.S. Cherevan, L. Deilmann, T. Weller, D. Eder, R. Marschall, (2018). Mesoporous Semiconductors: A New Model to Assess Accessible Surface Area and Increased Photocatalytic Activity?, *ACS Appl. Energy Mater.* 1 5787–5799.  
[https://doi.org/10.1021/ACSAEM.8B01123/SUPPL\\_FILE/AE8B01123\\_SI\\_001.PDF](https://doi.org/10.1021/ACSAEM.8B01123/SUPPL_FILE/AE8B01123_SI_001.PDF).

- [56] M.A. Trujillo, L.E. Cierro, W.C. Aliaga, J.D. Cierro, S. Rafael, (2021). Peso de TiO<sub>2</sub> en la remoción de mercurio divalente en un fotocatalizador de placas planas inclinadas, *Alpha Centauri*. 2 23–40. <https://doi.org/10.47422/ac.v2i3.39>.
- [57] L. Escobar-Alarcón, A. Solís-Casados, (2021). Desarrollo de fotocatalizadores basados en TiO<sub>2</sub> en forma de película delgada para la degradación de moléculas orgánicas en solución acuosa, *Mundo Nano. Rev. Interdiscip. En Nanociencias y Nanotecnología*. Volumen 14 1e-23e. <https://doi.org/10.22201/CEIICH.24485691E.2021.26.69646>.
- [58] D.A. Solís-Casados, L. Escobar-Alarcón, V. Alvarado-Pérez, E. Haro-Poniatowski, (2018). Photocatalytic activity under simulated sunlight of Bi-modified TiO<sub>2</sub> thin films obtained by sol gel, *Int. J. Photoenergy*. <https://doi.org/10.1155/2018/8715987>.
- [59] R. Yalavarthi, A. Naldoni, Š. Kment, L. Mascaretti, H. Kmentová, O. Tomanec, P. Schmuki, R. Zbořil, (2019). Radiative and Non-Radiative Recombination Pathways in Mixed-Phase TiO<sub>2</sub> Nanotubes for PEC Water-Splitting, *Catal. Volumen 9*. 204-209. <https://doi.org/10.3390/CATAL9020204>.
- [60] F.J. Aguirre-Cedillo, (2019). Estudio de fotocatalizadores nanoestructurados [SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:LnX Y TiO<sub>2</sub>] para la posible eliminación de Cr<sup>6+</sup> en efluentes de tenería, *JSPUI ingeniería ambiental*. Accessed March 21, 2022.
- [61] C. Gargori García, S. Cerro Lloria, N. Fas Argamasilla, M. Llusar Vicent, G. Monrós Tomás, (2017). Estudio de la capacidad fotocatalítica y refrigerante de una nueva paleta de pigmentos, *Bol. La Soc. Esp. Ceram. y Vidr. Volumen 56*. 166–176. <https://doi.org/10.1016/J.BSECV.2017.01.001>.
- [62] S. Ortiz Páez, (2021). Estudio de la aplicación de los procesos fotocatalíticos para la remoción de metales pesados presentes en aguas residuales industriales, UNAD. Accessed March 21, 2022.
- [63] D.A. Duarte Torres, H.D. Peñaranda Jaramillo, (2020). Revisión de la literatura actual sobre los reactores solares que utilizan la fotocatalisis para la remoción de mercurio a través del TiO<sub>2</sub>, *Univ. St. Tomás, Bogotá D.C.*
- [64] A. Melgar Fiz, Adsorción de Hg(II) en disolución acuosa sobre materiales basados en TiO<sub>2</sub>, (2018). <https://burjcdigital.urjc.es/handle/10115/7890>. Accessed March 21, 2022..
- [65] S. Banerjee, S.C. Pillai, P. Falaras, K.E. O'shea, J.A. Byrne, D.D. Dionysiou, (2014). New insights into the mechanism of visible light photocatalysis, *J. Phys. Chem. Lett. Volumen 5*. 2543–2554. [https://doi.org/10.1021/JZ501030X/ASSET/IMAGES/JZ501030X.SOCIAL.JPEG\\_V03](https://doi.org/10.1021/JZ501030X/ASSET/IMAGES/JZ501030X.SOCIAL.JPEG_V03).
- [66] H. Zhao, L. Liu, J.M. Andino, Y. Li, (2013). Bicrystalline TiO<sub>2</sub> with controllable anatase–brookite phase content for enhanced CO<sub>2</sub> photoreduction to fuels, *J. Mater. Chem. A*. 1 8209–8216. <https://doi.org/10.1039/C3TA11226H>.

- [67] Y.J. Hwang, C. Hahn, B. Liu, P. Yang, (2012). Photoelectrochemical properties of TiO<sub>2</sub> nanowire arrays: A study of the dependence on length and atomic layer deposition coating, *ACS Nano*. Volumen 6. 5060–5069.  
[https://doi.org/10.1021/NN300679D/SUPPL\\_FILE/NN300679D\\_SI\\_001.PDF](https://doi.org/10.1021/NN300679D/SUPPL_FILE/NN300679D_SI_001.PDF).
- [68] H. Tran Thi Thuong, C. Tran Thi Kim, L. Nguyen Quang, H. Kosslick, (2019). Highly active brookite TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalytic degradation of dyes under the simulated solar–UVA radiation, *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* 29. 641–647. <https://doi.org/10.1016/J.PNSC.2019.10.001>.
- [69] T. Fröschl, U. Hörmann, P. Kubiak, G. Kucerová, M. Pfanzelt, C.K. Weiss, R.J. Behm, N. Hüsing, U. Kaiser, K. Landfester, M. Wohlfahrt-Mehrens, (2012). High surface area crystalline titanium dioxide: potential and limits in electrochemical energy storage and catalysis, *Chem. Soc. Rev.* 41. 5313–5360.  
<https://doi.org/10.1039/C2CS35013K>.
- [70] H.H. Do, T.K.C. Tran, T.D.T. Ung, N.T. Dao, D.D. Nguyen, T.H. Trinh, T.D. Hoang, T.L. Le, T.T.H. Tran, (2021). Controllable fabrication of photocatalytic TiO<sub>2</sub> brookite thin film by 3D-printing approach for dyes decomposition, *J. Water Process Eng.* 43 102319.  
<https://doi.org/10.1016/J.JWPE.2021.102319>.
- [71] A. Di Paola, M. Bellardita, L. Palmisano, (2013). Brookite, the Least Known TiO<sub>2</sub> Photocatalyst, *Catal.* Volumen 3, 36-73. <https://doi.org/10.3390/CATAL3010036>.
- [72] D.K. Takci, (2022). Synthesis, characterization and dielectric properties of rutile TiO<sub>2</sub> nanoflowers, *J. Cryst. Growth.* 578 126442. <https://doi.org/10.1016/J.JCRYSGRO.2021.126442>.
- [73] T.M. Khedr, S.M. El-Sheikh, E. Kowalska, H.M. Abdeldayem, (2021). The synergistic effect of anatase and brookite for photocatalytic generation of hydrogen and diclofenac degradation, *J. Environ. Chem. Eng.* 9 106-566. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2021.106566>.
- [74] P. Singla, A. Gupta, K. Singh, O.P. Pandey, (2021). Influence of anatase-brookite composition on photocatalytic degradation of diethyl phthalate, *Ceram. Int.* 47 30702–30710.  
<https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2021.07.249>.
- [75] J. Cihlar, L.K. Tinoco Navarro, V. Kasperek, J. Michalicka, J. Kastyl, K. Castkova, L. Celko, (2021). Influence of LA/Ti molar ratio on the complex synthesis of anatase/brookite nanoparticles and their hydrogen production, *Int. J. Hydrogen Energy.* 46 8578–8593.  
<https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2020.12.080>.
- [76] Y. Duan, X. Chen, X. Zhang, W. Xiang, C. Wu, (2018). Influence of carbon source on the anatase and

brookite mixed phase of the C-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles and their photocatalytic activity, *Solid State Sci.* 86 12–18. <https://doi.org/10.1016/J.SOLIDSTATESCIENCES.2018.09.012>.

- [77] M.P. Gonullu, H. Ates, (2020). Investigation of the impact of annealing on the structural, optical and morphological evolution of mixture-phase ALD-TiO<sub>2</sub> films containing brookite, *Superlattices Microstruct.* 147 106-699. <https://doi.org/10.1016/J.SPML.2020.106699>.
- [78] M. Ardyanian, M. Moeini, H. Azimi Juybari, (2014). Thermoelectric and photoconductivity properties of zinc oxide–tin oxide binary systems prepared by spray pyrolysis, *Thin Solid Films.* 552 39–45. <https://doi.org/10.1016/J.TSF.2013.12.010>.
- [79] I.J. Lee, N.E. Sung, K.H. Chae, R. Conley, (2013). Characterization of zinc–tin–oxide films deposited by radio frequency magnetron sputtering at various substrate temperatures, *Thin Solid Films.* 548 385–388. <https://doi.org/10.1016/J.TSF.2013.08.067>.
- [80] F. Gonzalez-Zavala, L. Escobar-Alarcón, D.A. Solís-Casados, M. Espinosa-Pesqueira, E. Haro-Poniatowski, E. Rodríguez-Castellón, E. Rodríguez-Aguado, (2018). Synthesis and characterization of silver vanadates thin films for photocatalytic applications, *Catal. Today.* 305 102–107. <https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2017.09.007>.
- [81] H. Jadhav, A.K. Singh, N. Patel, R. Fernandes, S. Gupta, D.C. Kothari, A. Miotello, S. Sinha, (2016). Pulsed laser deposition of nanostructured Co-B-O thin films as efficient catalyst for hydrogen production, *Appl. Surf. Sci.* 387 358–365. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2016.06.118>.
- [82] P.J. Kelly, R.D. Arnell, (2000). Magnetron sputtering: A review of recent developments and applications, *Vacuum.* 56 159–172. [https://doi.org/10.1016/S0042-207X\(99\)00189-X](https://doi.org/10.1016/S0042-207X(99)00189-X).
- [83] A. Chargui, R. El Beainou, A. Mosset, S. Euphrasie, V. Potin, P. Vairac, N. Martin, (2020). Influence of thickness and sputtering pressure on electrical resistivity and elastic wave propagation in oriented columnar tungsten thin films, *Nanomaterials.* 10. <https://doi.org/10.3390/NANO10010081>.
- [84] J.S. Mangum, O. Agirseven, J.E.S. Haggerty, J.D. Perkins, L.T. Schelhas, D.A. Kitchaev, L.M. Garten, D.S. Ginley, M.F. Toney, J. Tate, B.P. Gorman, (2019). Selective brookite polymorph formation related to the amorphous precursor state in TiO<sub>2</sub> thin films, *J. Non. Cryst. Solids.* 505 109–114. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.10.049>.
- [85] A. Kozlovskiy, I. Shlimas, K. Dukenbayev, M. Zdorovets, (2019). Structure and corrosion properties of thin TiO<sub>2</sub> films obtained by magnetron sputtering, *Vacuum.* 164 224–232. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2019.03.026>.
- [86] S. Gürakar, H. Ot, S. Horzum, T. Serin, (2020). Variation of structural and optical properties of TiO<sub>2</sub>



films prepared by DC magnetron sputtering method with annealing temperature, Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol. 262 114782. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2020.114782>.

- [87] S.H. Salman, A.A. Shihab, A.H.K. Elttayef, (2019). Studying the effect of the type of substrate on the structural ,morphology and optical properties of TiO<sub>2</sub> thin films prepared by RF magnetron sputtering, Energy Procedia. 157199–207. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2018.11.181>.
- [88] K.J. Singh, M. Sahni, M. Rajoriya, (2019). Study of Structural, Optical and Semiconducting Properties of TiO<sub>2</sub> Thin Film deposited by RF Magnetron Sputtering, Mater. Today Proc. 12 565–572. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.03.099>.
- [89] R. Chodun, K. Nowakowska-Langier, B. Wicher, S. Okrasa, R. Minikayev, M. Dypa, K. Zdunek, (2021). TiO<sub>2</sub> coating fabrication using gas injection magnetron sputtering technique by independently controlling the gas and power pulses, Thin Solid Films. 728 138695. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2021.138695>.
- [90] S.S. Kamble, J.K. Radhakrishnan, (2019). Influence of O<sub>2</sub> flow rate on the characteristics of TiO<sub>2</sub> thin films deposited by RF reactive sputtering, Mater. Today Proc. 45 3915–3919. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.07.405>.
- [91] C. Zhou, T. Li, X. Wei, B. Yan, (2020). Effect of the Sputtering Power on the Structure, Morphology and Magnetic Properties of Fe Films, Met. 2020, Vol. 10, Page 896. 10 896. <https://doi.org/10.3390/MET10070896>.
- [92] S.V. y Parraguirre., (2016). Fabricación y caracterización de óxidos conductores transparentes depositados por medio de Sputtering para aplicaciones en dispositivos fotovoltaicos. Instituto de Astrofísica, optica y electronica (Doctoral dissertation) 74.
- [93] A. Ruden, (2011). Análisis estructural, superficial y tribológico de recubrimientos de nitruro de cromo (CrN) sintetizado por magnetron sputtering reactivo DC, Tesis. (Doctoral dissertation). 1 1–85.
- [94] C.S. Pitre, A.J. Rúa, G.A. Goenaga, F.E. Fernández, (2008). Crecimiento y caracterización de películas delgadas de V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> por Sputtering Magnetron dc, Prospectiva. 6. 63–67.
- [95] J.O. Tolosa, C.A. Ortiz, (2014). Caracterization of thin films by X ' Pert-PRO PANalytical diffractometer, Rev. Física. 48 38–51.
- [96] R. Peña Sierra, R.G. Romero Paredes, G. Aguila Rodriguez, (2001). Estudio de la morfología superficial e índice de refracción en películas nanométricas de silicio poroso, in: Sierra, 13th ed., Mexicana, Sociedad Ciencia, De Superficies, Tecnología De Superficies y Materiales A:C, Ciudad De Mexico, 92–96.

- [97] E. Belli, J. DeMartin, (2017). Design and Modeling of a High-Speed AFM-Scanner, *IEEE Transactions on Control Systems Technology* 15. 906–915.
- [98] C.A. Rojas, O.H. Sandoval, & J.A. Galvis, (2019). Microscopía de fuerza magnética : principio , aplicaciones y perspectivas, *Ingeciencia* 4. 7–20.
- [99] A. Hernán, B. Calle, (2015). Fabricación y caracterización de películas delgadas de óxidos transparentes con aplicaciones ópticas. Tesis Doctoral. Universidad Autonoma de Nuevo Leon.
- [100] J.L. Gallego, Películas nanoestructurales de oxido de zinc ( ZnO ) Zinc oxide nanostructured thin films, (2008) 416–421.
- [101] S. Wang, Z. Yang, M. Lu, Y. Zhou, G. Zhou, Z. Qiu, S. Wang, H. Zhang, A. Zhang, (2007). Coprecipitation synthesis of hollow Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> spheres, *Mater. Lett.* 61 3005–3008.  
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2006.07.197>.
- [102] P. Casillas Figueroa, (2010). Elipsómetro para el Análisis IN-SITU de Depósitos de Películas Delgadas, Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada (CICESE).
- [103] S.D. Cruz Lemuz, J.M. Correa Hoyos, W. Chamorro, R.A. Becerra, H. Alexander Suarez, O. Rodríguez Bejarano, G. Gordillo Guzmán, (2013). Síntesis de películas delgadas de ZnS por CBD para uso como capa buffer en celdas solares basadas en Cu<sub>2</sub>SnZnS<sub>4</sub>, *Elementos*. 3  
<https://doi.org/10.15765/e.v3i3.419>.
- [104] W.S. Roman, (2013). Películas Delgadas De Nitruro De Boro, *Sci. Tech.* (Doctoral dissertation Universidad de Zaragoza) Año 15. 2 216–221.
- [105] S.K. Mukherjee, D. Mergel, (2013). Thickness dependence of the growth of magnetron-sputtered TiO<sub>2</sub> films studied by Raman and optical transmittance spectroscopy, *J. Appl. Phys.* 114.  
<https://doi.org/10.1063/1.4811682>.
- [106] P.C. Ricci, C.M. Carbonaro, L. Stagi, M. Salis, A. Casu, S. Enzo, F. Delogu, (2013). Anatase-to-rutile phase transition in TiO<sub>2</sub> nanoparticles irradiated by visible light, *J. Phys. Chem. C*. 117 7850–7857.  
<https://doi.org/10.1021/jp312325h>.
- [107] C. Romero-Aquino, (2015). .Estudio de las propiedades estructurales , morfológicas y magnéticas de nanopartículas de SnO<sub>2</sub> dopadas con Cr, Universidad Nacional Mayor de San Marcos.
- [108] H.H. Do, T.K.C. Tran, T.D.T. Ung, N.T. Dao, D.D. Nguyen, T.H. Trinh, T.D. Hoang, T.L. Le, T.T.H. Tran, (2021). Controllable fabrication of photocatalytic TiO<sub>2</sub> brookite thin film by 3D-printing approach for dyes decomposition, *J. Water Process Eng.* 43 102-319.  
<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102319>.

- [109] S.D. e Asl, S.K. Sadrnezhaad, (2017). Growth of TiO<sub>2</sub> Branched Nanorod Arrays on Transparent Conducting Substrate, 6th Bienn. Int. Conf. Ultrafine Grained Nanostructured Mater.
- [110] M. Khosravi, M.R. Toroghinejad, M.R. Vaezi, A. Saidi, (2020). Structural, electrical, optical and morphological properties of aluminum-doped TiO<sub>2</sub> thin films deposited by spray pyrolysis method, J. Mater. Sci. Mater. Electron. 31 7150–7163. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-03286-x>.
- [111] A. Díaz, (2018). Propiedades ópticas, estructurales, y eléctricas de películas delgadas de ZnO - Mg preparadas por el método sol - gel, Rev. Tecnol. Desarro. 16 44–51. <https://doi.org/10.18050/td.v16i1.1950>.
- [112] D.R. Acosta, J.M. Ortega, (2007). Propiedades estructurales y electricas de películas delgadas de SnO<sub>2</sub> : F depositadas por rocío pirolítico pulsado, 53 29–34.
- [113] J.A. Barón-Muranda, (2016). Caracterización nanoeléctrica de materiales de celda solar de segunda generación por Microscopía de Fuerzas Atómicas., Instituto Politecnico Nacional.
- [114] K. Möls, L. Aarik, H. Mändar, A. Kasikov, A. Niilisk, R. Rammula, J. Aarik, (2019). Influence of phase composition on optical properties of TiO<sub>2</sub>: Dependence of refractive index and band gap on formation of TiO<sub>2</sub>-II phase in thin films, Opt. Mater. (Amst). 96 109335. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.109335>.
- [115] D. Komaraiah, E. Radha, J. Sivakumar, M. V. Ramana Reddy, R. Sayanna, (2020). Photoluminescence and photocatalytic activity of spin coated Ag<sup>+</sup> doped anatase TiO<sub>2</sub> thin films, Opt. Mater. (Amst). 108 110401. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110401>.
- [116] W. Wang, M. Wang, Z. Li, X. Du, H. Xu, W. Zhao, X. Feng, J. Ma, (2016). Synthesis and characterization of structural and optical properties of heteroepitaxial brookite TiO<sub>2</sub> single crystalline films, Scr. Mater. 115 75–79. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2015.12.034>.
- [117] M.R.A. Cruz, D. Sanchez-Martinez, L.M. Torres-Martínez, (2019). Optical properties of TiO<sub>2</sub> thin films deposited by DC sputtering and their photocatalytic performance in photoinduced process, Int. J. Hydrogen Energy. 44 20017–20028. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.06.043>.
- [118] A.F. Gualdrón-Reyes, A.M. Meléndez, M.A. Mejía-Escobar, F. Jaramillo, M.E. Niño-Gómez, (2018). The role of boron in the carrier transport improvement of CdSe-sensitized B,N,F-TiO<sub>2</sub> nanotube solar cells: A synergistic strategy, New J. Chem. 42 14481–14492. <https://doi.org/10.1039/c8nj02716a>.
- [119] T. Lopes, P. Dias, L. Andrade, A. Mendes, (2014). An innovative photoelectrochemical lab device for solar water splitting, Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 128 399–410. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2014.05.051>.

- [120] D. De Fonseca, (2016). Revestimento protetor à corrosão, com nanopartículas de TiO<sub>2</sub> dopadas com cromo, para aço inoxidável, 1–23.
- [121] C. Campetella Mayoral, M. Rodriguez, J. Martinez Vergenie, L. Bertini, (2017). Del trabajo en laboratorio a la industria: La química aplicada al tratamiento de efluentes líquidos de Cromo VI provenientes de laboratorio., Tesis Doctoral. 2–3.
- [122] Y. Castiblanco, A. Perilla, (2019). Remoción de cromo hexavalente en aguas residuales proveniente de procesos de cromado de plásticos en empresas de Bogotá, Tesis Doctoral.
- [123] D. Marquez-Viloria, (2015). Rastreo del punto de máxima potencia multiversal para un arreglo de paneles fotovoltaicos. Simposio de investigación USTAMED, 337.
- [124] R.A. Sarria-Villa, J. S. Gallo-Corredor, R. Benítez-Benítez, (2020). Tecnologías para remover metales pesados presentes en aguas. Caso Cromo y Mercurio, J. Cienc. e Ing. 12 94–109.  
<https://doi.org/10.46571/JCI.2020.1.8>.
- [125] J.A. Bogoya Moreno, (2016). Síntesis y caracterización de complejos de níquel y cobalto, contenidos en ligandos derivados de 1H-PIRAZOL para la sensibilización de TiO<sub>2</sub> y su aplicación en fotocatalisis heterogénea empleando luz visible., Fundacion Universitaria de America. Facultad de Ingeniería (Bachelor's thesis).
- [126] R.R. Salinas Guzman, (2016). Degradación fotocatalítica de cianuro y reducción de Cromo (VI) con óxido de Zinc sensibilizado con Ftalocianina de Cobalto (Tesis Doctoral) 1–23.
- [127] J.M. Pelayo-de Tomás, C. Novoa-Parra, P. Gómez-Barbero, (2017). Toxicidad por cobalto después de la revisión a una artroplastia total de cadera posterior a fractura de cabeza cerámica, Rev. Esp. Cir. Ortop. Traumatol. 61 203–207. <https://doi.org/10.1016/j.recot.2016.11.001>.
- [128] M. Vargas Urbano, Y.H. Ochoa Muñoz, (2009). Síntesis de tio<sub>2</sub>, fase anatasa, por el método pechini, Ingeniería y Desarrollo, 29(2). !86-201.
- [129] J. Barrera-Andrade, S. Orozco-Cerros, G. Valverde-Aguilar, J. García-Macedo, M. Ríos-Enríquez, M. Durán-de-Bazúa, (2011). Evaluación de la degradación de un colorante textil usando fotocatalizadores de Fe/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (0.0, 0.5, 0.7, 1.0 % en masa Fe) en presencia de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Tecnol. Cienc. Ed. 26 14–19.
- [130] C.R. Shyniya, K.A. Bhabu, T.R. Rajasekaran, (2017). Enhanced electrochemical behavior of novel acceptor doped titanium dioxide catalysts for photocatalytic applications, J. Mater. Sci. Mater. Electron. 28 6959–6970. <https://doi.org/10.1007/s10854-017-6396-6>.

- [131] R. Su, R. Bechstein, L. Sørensen, R.T. Vang, M. Sillassen, B. Esbjörnsson, A. Palmqvist, (2011). Besenbacher, How the anatase-to-rutile ratio influences the photoreactivity of TiO<sub>2</sub>, *J. Phys. Chem. C*. 115 24287–24292. <https://doi.org/10.1021/jp2086768>.
- [132] R. Zhu, J. Song, Q. Ma, Y. Zhou, J. Yang, S. Shuang, C. Dong, (2016). A colorimetric probe for the detection of aluminum ions based on 11-mercaptopundecanoic acid functionalized gold nanoparticles, *Anal. Methods*. 8 7232–7236. <https://doi.org/10.1039/c6ay02194h>.
- [133] G. Sener, L. Uzun, A. Denizli, (2014). Lysine-promoted colorimetric response of gold nanoparticles: A simple assay for ultrasensitive mercury(II) detection, *Anal. Chem.* 86 514–520. <https://doi.org/10.1021/ac403447a>.