



Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo

ESCUELA SUPERIOR TEPEJI DEL RÍO

TESIS

PELÍCULAS DELGADAS DE DIÓXIDO DE TITANIO SIN
DOPAR Y DOPADAS CON INDIO PARA APLICACIÓN COMO
FOTOCATALIZADOR PARA LA DEGRADACIÓN DEL AZUL
DE METILENO: EFECTO DEL DOPANTE Y LA MOLARIDAD
EN LA SOLUCIÓN DE PREPARACIÓN

Presenta

ING. ALICIA SÁNCHEZ GONZÁLEZ

Directores

Dr. HEBERTO GÓMEZ POZOS

Dr. VENKATA KRISHNA KARTHIK TANGIRALA

Tepeji del Rio, Hgo., México 2025.



Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo
Escuela Superior de Tepeji del Río
Campus Tepeji del Río

C. ALICIA SÁNCHEZ GONZÁLEZ
CANDIDATA A LA MAESTRIA EN GESTIÓN Y DESARROLLO DE NUEVAS TECNOLOGÍAS
ESCUELA SUPERIOR TEPEJI DEL RÍO
P R E S E N T E

Sea este conducto para comunicarle el jurado que le fue asignado a su proyecto terminal de tesis de carácter profesional denominado **"Películas delgadas de dióxido de titanio sin dopar y dopadas con indio para aplicación como fotocatalizador para la degradación del azul de metileno: Efecto del dopante y la molaridad en la solución de preparación"**, con el cual obtendrá el grado de Maestría en Gestión y Desarrollo de Nuevas Tecnologías y que después de revisarlo, han decidido autorizar la impresión de este, hechas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación, se anotan las firmas de conformidad de los integrantes del jurado:

PRESIDENTE: Dr. Heberto Gómez Pozos

SECRETARIO: Dr. Hilario Martines Arano

PRIMER VOCAL: Dra. Lizeth Martínez Ayala

SEGUNDO VOCAL: Mtro. Héctor Daniel Molina Ruíz

TERCER VOCAL: Dr. Venkata Krishna Karthik Tangirala

Gomez Pozos H.

Sin otro particular, le reitero a usted la seguridad de mi atenta consideración.

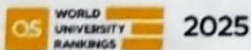
ATENTAMENTE:
"AMOR, ORDEN Y PROGRESO"
Tepeji del Río de Ocampo, Hgo., a 06 de mayo de 2025

Mtro. Guadalupe Israel Flores Ariza
Director de la Escuela Superior Tepeji del Río
Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo



Avenida del Maestro No. 41, Colonia Noxtongo
Segunda Sección, Tepeji del Río de Ocampo, Hidalgo,
México; C.P. 42855
Teléfono: 7717172000 Ext. 50401
estr@uaeh.edu.mx

"Amor, Orden y Progreso"



uaeh.edu.mx

Contenido

AGRADECIMIENTOS	I
RESUMEN	II
ABSTRACT	III
ÍNDICE DE FIGURAS	IV
ÍNDICE DE TABLAS	VI
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Planteamiento del problema.....	1
1.2 Objetivos.....	3
1.2.1 Objetivo general.....	3
1.2.2 Objetivos específicos.....	3
1.3 Justificación.....	4
1.4 Hipótesis	6
1.5 Estado del arte	7
CAPITULO 2. MARCO TEÓRICO	10
2.1 Calidad del agua	10
2.2 Composición de las aguas residuales	12
2.3 Características físicas de las aguas residuales	14
2.4 Características químicas de las aguas residuales	15
2.5 Características biológicas de las aguas residuales.....	16
2.6 Clasificación de las aguas residuales.....	16
2.7 Tratamiento de aguas residuales	17
2.7.1 Tratamiento primario	18
2.7.2 Tratamiento secundario.....	18
2.7.3 Tratamiento terciario	18
2.8 Método Fotocatalítico	19
2.9 El TiO_2 como fotocatalizador	21
2.9.1 Propiedades y características del TiO_2	22
2.9.2 Técnicas de depósito y caracterización del TiO_2	24
2.9.3 Métodos físicos.....	26
2.9.3 Métodos químicos.....	33
2.10 Técnicas de caracterización.....	39

2.10.1 Difracción de Rayos X (XRD)	42
2.10.2 Espectroscopía UV-Visible	45
2.10.3 Medición Corriente-Voltaje (I-V)	47
CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	49
3.1 Preparación de las muestras	49
3.1.1 Limpieza de sustratos	50
3.1.2 Depósito de películas TiO ₂ mediante rocío químico por ultrasonificación...	50
3.1.3 Preparación del AM.....	52
3.2 Caracterización de las muestras	52
CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIONES	54
4.1 Propiedades estructurales	54
4.2 Propiedades eléctricas.....	55
4.3 Propiedades ópticas, cálculo de la banda prohibida E _g (eV)	57
4.4 Degradación del AM.....	58
4.4.1 Mecanismos de degradación del AM	60
CAPITULO 5. CONCLUSIONES.....	65
REFERENCIAS	68
APENDICE 1. Publicación de artículo JCR.....	72

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mis mas sinceros agradecimientos a:

- Dios, que ha sido mi guía, Él que me ha permitido llegar a estos momentos para culminar un proyecto en mi vida profesional, a pesar de las circunstancias vividas en estos últimos tiempos.
- Mis directores de tesis, siendo personas profesionales y con experiencia, las cuales dedicaron su tiempo, compartieron sus conocimientos y me orientaron durante el proceso; contando siempre con su apoyo. Gracias por la perseverancia que me transmitieron, siendo piezas claves para la investigación y el desarrollo del proyecto.
- La Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Escuela Superior Tepeji, por brindar las oportunidades para el desarrollo y crecimiento académico.
- Las personas que han sido y serán parte importante de mi vida; mi esposo y mis hijos; siendo los motores que me dan energía, el ánimo y las ganas de seguir superandome tanto personalmente como profesionalmente.

“No temas ni te desalientes, porque el propio Señor irá delante de ti. Él estará contigo; no te faltará ni te abandonará”

Deuteronomio 31:8

RESUMEN

Se depositaron películas delgadas de dióxido de titanio (TiO_2), tanto puras como dopadas con un 3 % de indio ($\text{TiO}_2:\text{In}$), sobre sustratos de vidrio mediante la técnica de rocío químico ultrasónico (RQU) a una temperatura de 450°C . La concentración molar de la solución precursora se ajustó entre 0.1 M y 0.2 M con el fin de evaluar su efecto en la degradación fotocatalítica del colorante azul de metileno (AM). Los análisis por difracción de rayos X confirmaron que las películas presentan fase cristalina anatasa. Se alcanzó una degradación máxima del AM de aproximadamente 83.5 % tras 120 minutos de exposición a radiación ultravioleta (UV). El perfil de decaimiento del colorante se relaciona con la concentración de portadores de carga y la calidad cristalina del material, aspectos que se analizan en detalle en este estudio. En particular, las películas dopadas con indio y depositadas a una concentración de 0.2 M mostraron un desempeño superior en la degradación del AM a los 120 minutos de exposición.

ABSTRACT

Undoped and 3 at % indium-doped titanium oxide (TiO_2) thin films, labeled as TiO_2 and $\text{TiO}_2:\text{In}$, were deposited on glass substrates at 450 °C using the ultrasonic spray pyrolysis technique. To investigate the effect on methylene blue (MB) dye degradation in photocatalytic processes, the molarity of the starting solution was varied from 0.1 M to 0.2 M. X-ray diffraction analysis confirmed the anatase structure of TiO_2 films doped with In. Maximum MB degradation of approximately 83.5 % was achieved after 120 minutes of UV light exposure. The study observed a linear relationship between UV exposure time and the concentration of charge carriers. Indium-doped films with a molarity of 0.2 M exhibited enhanced MB degradation, particularly for UV exposure times exceeding 120 minutes.

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1.1 Diferencia entre material catalizador y fotocatalizador	20
Figura 2.1 Diagrama esquemático de un equipo de pulverización catódica	28
Figura 2.2 Esquema representativo del equipo de Evaporación térmica	29
Figura 2.3 Esquema de un equipo de Depósito por láser pulsado	31
Figura 2.4. Esquema típico de un equipo de depósito en fase vapor	32
Figura 2.5 Proceso de depósito de películas de oxido semiconductor por sol-gel	35
Figura 2.6 Imagen representativa de un equipo de electrodeposición	37
Figura 2.7 Representación esquemática del sistema casero de RQU	39
Figura 2.8 Representación esquemática del principio de funcionamiento de la XRD	44
Figura 2.9 Esquema para la obtención de la absorción óptica en una solución	45
Figura 2.10 Esquema de medición de resistencia eléctrica	47
Figura 4.1 Patrones de difracción de rayos X de películas de TiO ₂ sin dopar y dopadas con In y depositadas con diferentes molaridades	54
Figura 4.2 Resistencia eléctrica superficial en MΩ de las películas delgadas de TiO ₂ obtenidas por el método (RQU) y medidas a una temperatura de 330 °C	56
Figura 4.3. Absorbancia para películas de TiO ₂ sin dopar y dopadas con In	58

Figura 4.4 Espectros de absorción óptica de la película TiO_2 _0.1	
durante la exposición a la luz UV cada 30 minutos	60
Figura 4.5 Proceso fotocatalítico para la degradación del AM	61
Figura 4.6 Porcentaje de degradación en función del tiempo de exposición	
a la luz UV para películas de TiO_2 sin dopar, dopadas con In, y curva de	
fotólisis	63

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1 Comparativa de parámetros clave	25
Tabla 3.1 Identificación de muestras tomando como variables la concentración molar y dopante	51
Tabla 4.1: Ejemplos de la variación de la razón molar y su efecto en la tasa de fotodegradación	64

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1 Planteamiento del problema

El agua es un recurso natural esencial, vital tanto para el funcionamiento de los ecosistemas como para el sostenimiento de la vida en el planeta. Su presencia es indispensable en los procesos biológicos que permiten la existencia y desarrollo de los seres vivos. Como señala Neme Castillo, *“el ser humano requiere agua para el crecimiento económico; por ejemplo, en actividades como la pesca, la agricultura, la industria, el turismo, el transporte y la generación de energía”*.

En el ámbito industrial, el agua desempeña un papel crucial, particularmente en la industria textil, donde interviene en prácticamente todas las etapas del proceso productivo: desde la fabricación de hilos y tejidos hasta los acabados finales. Durante estas fases, se generan aguas residuales que contienen una gran variedad de compuestos químicos y colorantes. En total, se utilizan miles de sustancias distintas, que incluyen desde solventes y resinas hasta sosa cáustica y agentes blanqueadores.

Si bien los procesos específicos pueden variar entre fábricas, el vertido de estas aguas a través de drenajes o canales provoca una contaminación significativa en los cuerpos de agua receptores, afectando negativamente los ecosistemas circundantes. Estas aguas, una vez contaminadas, no solo dejan de ser aptas para su reutilización industrial, sino que tampoco pueden emplearse para consumo humano ni para actividades agrícolas, como el riego de parcelas o huertos cercanos a ríos, lagos o canales donde son descargadas.

A pesar de la existencia de múltiples métodos y tecnologías para el tratamiento de aguas residuales, el crecimiento constante de la población y el desarrollo industrial han incrementado significativamente la demanda de agua, lo que ha hecho imprescindible promover un uso racional de este recurso.

La contaminación de ríos y lagos representa actualmente un problema de escala global.

En este contexto, Salazar [1] señala que *“desde hace varios años, al territorio del Valle del Mezquital llegan aguas residuales sin tratamiento provenientes de zonas aledañas, como el Valle de México; estas aguas se utilizan para el riego agrícola”*. Esta práctica representa un riesgo considerable para la salud de la población, debido a la elevada concentración de metales pesados presentes en dichas aguas.

Salazar [1] señala que los principales puntos de recepción y uso de aguas residuales en el Valle del Mezquital se encuentran en tres distritos: Tula, Alfayucan y Ajacuba. En esta región, donde la disponibilidad de agua es limitada y el clima presenta variaciones significativas, la actividad predominante es la agricultura, la cual depende en gran medida del uso de aguas residuales.

Actualmente, catorce de los veinticinco municipios que conforman el Valle del Mezquital emplean aguas residuales para el riego agrícola. Sin embargo, diversos estudios han evidenciado que, en la mayoría de estos municipios, el agua utilizada no cumple con los parámetros establecidos por la Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT) en cuanto a la presencia de contaminantes en aguas residuales.

El azul de metileno (AM) es un colorante ampliamente empleado en las industrias textil, papelera y farmacéutica. No obstante, su liberación en cuerpos de agua como ríos y lagos representa un riesgo ambiental considerable, debido a su toxicidad y a la resistencia que presenta frente a los métodos convencionales de tratamiento de aguas residuales. Ante esta problemática, la fotocátalisis heterogénea utilizando óxidos metálicos, especialmente el dióxido de titanio (TiO_2), se ha consolidado como una alternativa viable y prometedora para la eliminación de este tipo de contaminantes. Sin embargo, para maximizar la eficiencia del proceso, es fundamental optimizar las condiciones operativas y analizar los factores que intervienen en la mineralización completa del colorante.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo general

Depositar películas de dióxido de titanio (TiO_2) sin dopar y dopadas con indio (In), variando la concentración molar en la solución precursora y depositadas por el método de rocío químico asistido por ultra sonicación (RQU) para el decaimiento del AM.

1.2.2 Objetivos específicos

- 1) Realizar la deposición de películas con TiO_2 sin dopar y dopadas con In, variando la concentración molar.
- 2) Caracterizar las diferentes propiedades físicas de las películas obtenidas de TiO_2 .
- 3) Realizar la degradación del AM por medio de fotocátalisis, usando las películas depositadas de TiO_2 .
- 4) Analizar las diferentes propiedades físicas de las películas, así como el análisis para detectar si las películas son eficientes para la aniquilación del AM.

1.3 Justificación

La humanidad ha sido consciente desde hace mucho tiempo de su dependencia del agua, pero solo recientemente hemos empezado a comprender que este recurso no es inagotable y que debemos valorarlo mucho más. A lo largo del tiempo, el agua se ha convertido en un elemento esencial para el desarrollo de diversas industrias. Sin embargo, aún no hemos tomado plena conciencia del uso excesivo que hacemos de ella ni de nuestra limitada capacidad para reutilizarla o purificarla adecuadamente en más de la mitad de los procesos productivos.

Uno de los sectores que más agua consume es la industria textil. Expertos como Ester Xicota [2] la consideran una de las más derrochadoras. Por ejemplo, Xicota [2] menciona que se requieren aproximadamente 2,700 litros de agua para producir un kilogramo de algodón, y cerca de 11,000 litros para fabricar un solo par de jeans. Además, se necesitan alrededor de 600 litros de agua para elaborar un kilogramo de textiles. Se estima que esta industria es responsable de alrededor del 20 % de la contaminación mundial de aguas residuales.

El agua interviene en prácticamente todas las etapas de la producción textil, desde la obtención de materias primas hasta la fabricación de las prendas. A pesar de que existen métodos para tratar y reutilizar esta agua, muchos de ellos resultan lentos o ineficaces para cumplir con los estándares de pureza exigidos por la SEMARNAT, lo que impide que pueda destinarse nuevamente al consumo humano.

Por todo esto, es indispensable gestionar y proteger el agua de manera responsable. No se trata únicamente de un recurso para el consumo, sino de un bien natural invaluable, vital para nuestra existencia y la de las generaciones futuras. Sin agua, la vida no sería posible, y esta conciencia es precisamente lo que motivó el desarrollo de esta investigación.

En la región de Tula-Tepeji, la contaminación del agua del río representa una amenaza directa para la salud y el bienestar de la población. Esto se agrava debido a que los agricultores de la zona utilizan esta agua para el riego de sus cultivos, lo que puede provocar problemas de salud, tanto a corto como a largo plazo, en quienes consumen estos productos. Una de las principales fuentes de esta contaminación son los colorantes utilizados en las fábricas textiles de la región.

Por esta razón, buscamos reducir o eliminar la presencia de estos contaminantes en el agua del río, especialmente los derivados de los colorantes textiles. El objetivo es identificar y desarrollar un método eficiente y eficaz para el tratamiento de aguas residuales con presencia de estos compuestos, superando las tecnologías actuales y aumentando el porcentaje de purificación del agua tratada. A largo plazo, se espera que estos procedimientos puedan ser implementados en un programa piloto y, eventualmente aplicarse a mayor escala.

1.4 Hipótesis

Esta investigación se orienta a la síntesis y caracterización de películas delgadas de TiO_2 , con énfasis en dos variables clave: la incorporación de In como dopante y la variación de la concentración molar en la solución precursora. El objetivo principal es optimizar sus propiedades físicas tales como estructurales, eléctricas y ópticas para eficientar su aplicación como fotocatalizador.

Para el análisis de estas propiedades, se emplean diversas técnicas de caracterización: de XRD para el estudio estructural, mediciones de resistencia eléctrica superficial para evaluar el comportamiento eléctrico y, espectroscopía UV-Visible para determinar el valor de la banda prohibida (E_g) y la eficiencia en la decoloración del AM. La actividad fotocatalítica de las películas se evaluará bajo irradiación UV-Visible, con el propósito de analizar el efecto del dopante In y de la concentración molar sobre su desempeño.

1.5 Estado del arte

Como sabemos hoy en día, el uso desmedido de los colorantes sintéticos en las industrias textiles provoca problemas de contaminación en aguas residuales, un ejemplo de ello es el colorante que utilizan comúnmente dichas industrias, siendo este el azul de metileno (AM); que por sus altos niveles tóxicos y difícil de eliminar con los tratamientos de aguas residuales convencionales, es un grave problema ambiental, por lo que se buscan métodos efectivos para que sea eliminado de una manera adecuada y eficaz. Una de las alternativas que se tiene en la actualidad para eliminar estos colorantes sintéticos como el azul de metileno (AM) es llevar a cabo procesos como la fotocátalisis heterogénea, ya que se utiliza un catalizador generalmente siendo un semiconductor.

En este estudio se busca eliminar el mayor porcentaje de AM con un proceso de fotocátalisis heterogénea utilizando películas delgadas de dióxido de titanio (TiO_2) sin dopar y dopadas con indio (In). Se evalúa el impacto del dopante y concentración molar en la solución precursora utilizada para la síntesis de películas delgadas de TiO_2 . Estas dos variables influyen directamente en la concentración de portadores de carga, lo que a su vez afecta la eficiencia en la degradación del AM.

Con el fin de contextualizar y contrastar los resultados obtenidos en esta investigación, es fundamental analizar estudios previos relacionados con la eliminación de azul de metileno (AM). A continuación, se presentan algunos resultados reportados en la literatura científica consultada. Cabe destacar que, aunque comparten el mismo objetivo general, los métodos empleados en dichos estudios difieren del presente trabajo, tanto en la concentración inicial de AM en las muestras como en las técnicas utilizadas para la deposición de películas delgadas, así como en la elección de catalizadores y/o dopantes empleados.

Según Córdova [3] de acuerdo con el análisis estadístico, afirma que la degradación del AM es directamente proporcional al tiempo de tratamiento y al porcentaje de TiO_2 e inversamente proporcional a la concentración de la solución.

En esta investigación se buscó eliminar el AM con una concentración en la solución de 50 ppm de AM, el catalizador para realizar la fotocátalisis heterogénea es el TiO_2 en polvo, la muestra con el mejor resultado arrojado es la del 1.5 % del catalizador; el tiempo de exposición fue de 60 min alcanzando un porcentaje de degradación del 81.36% .

Así mismo Santos [4] en su investigación realizada para degradar el azul de metileno utiliza el TiO_2 como catalizador y el vanadio VO_2 como dopante, utilizando la técnica sol gel y químico respectivamente; las muestras se realizaron con diferentes capas de TiO_2 en las películas, desde una hasta cinco. Los resultados arrojan que las películas con 5 capas de TiO_2/VO_2 mejora la actividad fotocatalítica para la degradación del AM a 1 ppm, ya que en un tiempo de 240 min de exposición a la luz ultravioleta se obtiene el 70.29% de degradación del colorante.

En la investigación realizada por Vázquez [5] en la cual utiliza el TiO_2 como catalizador y algunas muestras son dopadas con hierro (Fe), esto para lograr la degradación del AM a 20 ppm. Por el método de irradiación por microondas obtiene nanopartículas de TiO_2 puras y muestras de nanopartículas dopadas con Fe, al realizar la fotocátalisis del AM bajo la luz visible, los resultados que favorecieron la investigación en un tiempo de 120 min se degrada el AM en un 96% al utilizar nano partículas de TiO_2 :Fe al 1%.

Montero [6] comenta en su trabajo de investigación que es posible dar solución a la problemática de contaminación de agua por AM mediante el proceso de fotocátalisis, utilizando como fotocatalizador el TiO_2 impregnado en botellas de vidrio. La concentración utilizada del AM es de 30mg L^{-1} , obteniendo una degradación progresiva en un tiempo de 240 min, al llegar a los 420 min se logra una degradación del 99 %. Se utilizo un concentrador solar artesanal elaborado con papel aluminio para reflejar los rayos UV. Se impregna de TiO_2 al 2% p/v en la botella de vidrio formando una película homogénea sobre las paredes de dicha botella, esto por medio de un homogeneizador mecánico.

Leal [7] en su trabajo de investigación utiliza nanopartículas de óxido de titanio, las cuales funcionan como catalizador oxidativo y reductor de contaminante para degradar el AM. Realiza evaluaciones con 1mg/L, 10 mg/L, 100mg/L y 1000 mg/L de nanopartículas de óxido de titanio, las cuales son expuestas a la luz UV en diferentes intervalos de tiempo. Los resultados arrojan que el tratamiento más eficiente es el de 1000 mg/L, ya que a los 360 min de exposición alcanza en promedio el 98% de remoción del AM; por lo tanto, existe una relación proporcional entre la concentración de las nanopartículas, el tiempo de exposición a la luz UV de la muestra y el porcentaje de remoción.

La tesis está estructurada en cinco capítulos, en los cuales se da a conocer el planteamiento del problema a evaluar, los objetivos tanto generales como específicos de la investigación a realizar, la justificación del trabajo, la hipótesis y el estado del arte; además la condición actual del agua, su problemática y propuestas para mejorar su calidad y ser utilizada nuevamente. Entre las propuestas está el uso de las técnicas fotocatalíticas utilizando como el óxido semiconductor el TiO_2 .

Se describen los diferentes métodos de depósito de películas delgadas hechas de óxido semiconductores, así como las técnicas de caracterización estructural, óptica, eléctrica y de evaluación fotocatalítica de las películas delgadas de TiO_2 reportadas en este trabajo. Se mencionan los parámetros de deposición de las películas, así como las condiciones bajo las cuales se realizaron las mediciones; realizando un análisis y la discusión de los resultados obtenidos de las caracterizaciones estructurales, eléctricas, ópticas y de degradación del AM de las películas de TiO_2 sin dopar y dopadas. Finalmente se presentan los hallazgos principales del trabajo, enfocándose en responder los objetivos planteados y resaltar las aportaciones del estudio.

CAPITULO 2. MARCO TEÓRICO

2.1 Calidad del agua

Las aguas residuales generadas por hogares, instituciones, comercios e industrias representan una fuente significativa de contaminación derivada de diversas actividades humanas. Estas pueden ser tratadas localmente o en plantas municipales; sin embargo, el vertido directo en ríos y lagos ha provocado una severa degradación ambiental. Tanto las aguas residuales domésticas como las industriales sufren una pérdida considerable de calidad debido a la gran variedad de contaminantes que contienen, resultado de la actividad humana.

Históricamente, tras la epidemia de cólera ocurrida en Inglaterra en el siglo XIX, se comenzaron a establecer sistemas de alcantarillado. No obstante, en sus inicios, el tratamiento de aguas residuales recibió poca atención. Las descargas directas al suelo y a cuerpos de agua intensificaron la contaminación de los ríos, y se tardó en reconocer el profundo impacto negativo de estas prácticas tanto en el medio ambiente como en la salud pública.

En el contexto mexicano, según Zamora Plascencia, Ducci y Eugenia de la Peña [8], el agua ha sido considerada un recurso estratégico y un tema prioritario en la agenda de seguridad nacional, desempeñando un papel clave en las políticas ambientales, económicas y sociales. Para que las aguas superficiales y subterráneas del país puedan recuperar su integridad ecológica y contribuir al desarrollo sostenible y a la mejora de la calidad de vida, es imprescindible mantenerlas libres de contaminación.

Esto requiere prevenir la descarga de aguas residuales urbanas, industriales y agrícolas que superen la capacidad de asimilación natural de los cuerpos de agua. A pesar de que existen numerosas plantas de tratamiento como en el estado de Hidalgo, donde operan diecisiete plantas de aguas residuales muchas de ellas no logran eliminar completamente la carga contaminante. Por ello, es fundamental aplicar tratamientos preliminares antes de verter estas aguas en los ríos, así como ejecutar intervenciones adicionales directamente en los cuerpos de agua para reducir al mínimo los contaminantes ya acumulados.

Existen múltiples métodos y técnicas para el tratamiento de aguas residuales, cada uno con sus propias ventajas y limitaciones. Gracias a los avances científicos y tecnológicos, uno de los procedimientos más eficaces para la degradación de colorantes textiles es la oxidación química. En particular, los procesos de oxidación avanzada, reconocidos por su bajo impacto ambiental, han ganado terreno en la descontaminación de aguas residuales a pequeña y mediana escala. Dentro de estos procesos, destaca la fotocatalisis heterogénea, la cual utiliza la energía solar como fuente de activación.

Según Salgado Tránsito [9], la fotocatalisis heterogénea consiste en la aceleración de una reacción química mediante un catalizador que absorbe fotones, de manera similar a la reacción fotoquímica que ocurre durante la fotosíntesis, proceso esencial para la vida en la Tierra. En este mecanismo, la radiación solar es absorbida por una sustancia fotosensible, el catalizador que promueve transformaciones químicas en los compuestos presentes en el agua contaminada.

Desde la década de 1970, el uso de la energía solar para la eliminación de contaminantes en aguas residuales ha despertado un notable interés entre especialistas e investigadores, según Garcés Giraldo y Peñuela Meso [10]. Esta técnica utiliza un fotocatalizador específico que capta la energía solar disponible en la superficie terrestre para activar reacciones de óxido-reducción (redox).

Estas reacciones permiten eliminar compuestos orgánicos presentes en aguas residuales urbanas, agrícolas e industriales, así como transformar metales pesados solubles en formas insolubles menos nocivas.

Los mismos autores destacan que este sistema resulta altamente eficaz para la eliminación de sustancias orgánicas tóxicas y es ideal para procesos de degradación fotocatalítica mediante TiO_2 , el fotocatalizador más utilizado debido a su alta estabilidad en medios acuosos, resistencia a la desactivación y excelente eficiencia catalítica.

Este método ha sido validado a nivel de laboratorio para la degradación de diversos compuestos, como hidrocarburos, clorados, fosforados, colorantes y tensioactivos. Una de sus principales ventajas radica en que la cantidad de radiación solar que llega a la troposfera es suficiente para activar el TiO_2 y llevar a cabo la degradación de los contaminantes. Además, se trata de una tecnología limpia, ya que aprovecha la energía solar, emplea fotosensibilizadores no contaminantes y no genera residuos peligrosos ni lodos, gracias a la mineralización completa de los compuestos orgánicos.

2.2 Composición de las aguas residuales

Cada planta de tratamiento de aguas residuales es única, ya que su diseño y funcionamiento dependen de diversos factores, como el tamaño de la instalación, el tipo de aguas que trata y la carga orgánica diaria que debe procesar. De acuerdo con Arocupita [11], la composición del agua residual varía en función de su origen. En el caso de las aguas residuales domésticas, estas están compuestas principalmente de un pequeño porcentaje de sólidos suspendidos y disueltos, que pueden ser de naturaleza orgánica —como compuestos carbonáceos, proteínas y grasas— o inorgánica, como sales y metales.

Estos porcentajes no son fijos, ya que pueden modificarse por factores sociales, económicos, climáticos y culturales, así como por el consumo de agua per cápita y los hábitos alimenticios de la población. Además, las aguas residuales pueden contener pequeñas concentraciones de gases disueltos, como oxígeno.

Por su parte, Rojas [12] señala que las aguas residuales, en general, contienen una amplia variedad de contaminantes, cada uno con características particulares que requieren tratamientos específicos para su eliminación o reducción.

- Los sólidos suspendidos son responsables de la formación de lodos.
- Los patógenos pueden actuar como agentes transmisores de enfermedades.
- Los nutrientes, como fósforo, nitrógeno y carbono, pueden fomentar el crecimiento de vida acuática indeseada o contaminar las aguas subterráneas si se filtran al suelo.
- Los contaminantes preexistentes son compuestos orgánicos o inorgánicos con potencial carcinogénico, mutagénico, teratogénico o tóxico.
- La materia orgánica biodegradable, compuesta por proteínas y grasas animales, se evalúa mediante la Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO) y la Demanda Química de Oxígeno (DQO).
- La materia orgánica refractaria, como los pesticidas, es resistente a los tratamientos convencionales.
- Los sólidos inorgánicos disueltos incluyen compuestos como sulfatos, sodio y calcio.
- Los metales pesados se liberan durante procesos industriales.

2.3 Características físicas de las aguas residuales

Rivera [13], enlista las características físicas de las aguas residuales, las cuales mencionamos algunas de ellas a continuación:

- 1) **Temperatura:** La temperatura a las que están las aguas residuales es mayor que la de las aguas no contaminadas.
- 2) **Turbidez:** La turbidez mide la capacidad de transmisión de luz del agua y es un parámetro utilizado para evaluar la calidad de las aguas residuales en términos de materia suspendida.
- 3) **Color:** El color de las aguas residuales es importante porque es un indicativo de su suciedad.
- 4) **Olor:** El olor en las aguas residuales es desagradable debido a sus materias orgánicas, principalmente ácido sulfhídrico y otras sustancias volátiles.

Los sólidos totales que se encuentran presentes en las aguas residuales de acuerdo con su forma o tamaño se dividen en:

- 1) **Sólidos Suspendidos:** Comprenden partículas flotantes visibles. Dentro de ellos, los sólidos sedimentables, que tienden a depositarse en el fondo, indican la cantidad aproximada de lodo que podría ser eliminado mediante sedimentación.
- 2) **Sólidos Filtrables:** Se componen de sólidos coloidales y disueltos.

2.4 Características químicas de las aguas residuales

Las características químicas del agua residual pueden variar según el tipo de agua en tratamiento. Rivera [13], enlista las características químicas de las aguas residuales, las cuales mencionamos algunas de ellas a continuación:

- 1) **Materia orgánica:** Las aguas residuales domésticas contienen, en su mayoría, compuestos orgánicos como carbohidratos, proteínas, grasas y aceites, los cuales provienen principalmente de excrementos, orina, restos de alimentos y productos de limpieza como detergentes. Estos componentes pueden representar hasta el 90 % del contenido total de la materia en suspensión y disolución. La mayoría de estos contaminantes son biodegradables y pueden ser descompuestos por microorganismos presentes en el agua, siempre que existan condiciones adecuadas de temperatura, oxígeno y nutrientes.
- 2) Uno de los compuestos orgánicos más relevantes es la urea, el principal componente de la orina, que, si bien es común en aguas residuales frescas, se degrada rápidamente y por ello rara vez se encuentra en aguas más antiguas. Además de estos compuestos naturales, las aguas residuales también pueden contener pequeñas concentraciones de compuestos orgánicos sintéticos, tales como tensioactivos, fenoles y pesticidas utilizados en actividades agrícolas, los cuales requieren tratamientos más específicos debido a su persistencia y toxicidad.
- 3) **Materia inorgánica:** Este grupo incluye sólidos de origen mineral, como sales, arcillas, lodos, arenas y gravas, que no son biodegradables. Entre los componentes inorgánicos presentes en el agua residual se encuentran: gases; los cuales son oxígeno disuelto, ácido sulfhídrico, anhídrido carbónico (CO_2) y metano (CH_4).

2.5 Características biológicas de las aguas residuales

Estas características dependen de los tipos de microorganismos presentes en el agua como las bacterias, las cuales son esenciales en la descomposición de la materia orgánica y se clasifican según su metabolismo en: bacterias heterótrofas, bacterias anaerobias, bacterias aerobias y bacterias coliformes.

2.6 Clasificación de las aguas residuales

Considerando la importancia del tratamiento de las aguas residuales, Rojas [12] señala que, sin redes de recolección de estas aguas, la salud pública estaría en riesgo, ya que podrían propagar enfermedades epidémicas y causar considerables pérdidas materiales. Las aguas residuales se pueden clasificar según su origen en las siguientes categorías:

- 1) Aguas residuales domésticas: Son aquellas que provienen de los hogares, principalmente de lavabos, inodoros, cocinas y patios. Contienen materia orgánica biodegradable en estado sólido y usualmente suspendido. Según Rodríguez Fernández-Alba y otros autores [14], estas aguas derivan de zonas habitables y de servicios, producidas por actividades del hogar y el uso humano. A su vez, se subdividen en:
 - Aguas negras: Procedentes de los inodoros.
 - Aguas grises: Aguas jabonosas que provienen de regaderas, tinas, lavabos, lavaderos, fregaderos y lavadoras.
- 2) Aguas residuales industriales: Incluyen las aguas descargadas desde establecimientos comerciales e industriales.
Según Rodríguez [14], su cantidad y composición dependen de la actividad productiva, tecnología utilizada y calidad de las materias primas.

Pueden contener alta materia orgánica biodegradable (mataderos, industria alimentaria).

- 3) Aguas residuales urbanas: Rodríguez [14] define estas aguas como una mezcla de aguas residuales de uso doméstico e industrial. Suelen incluir aguas de escorrentía pluvial y son transportadas a plantas de tratamiento. En esencia, representan los residuos líquidos de un área urbana con actividades domésticas e industriales, recolectados mediante una red de alcantarillas.

Romero R.J. [15] ofrece una clasificación más específica de las aguas residuales: agua residual doméstica, agua residual urbana, agua residual industrial, agua negra, agua amarilla, agua café y agua gris.

2.7 Tratamiento de aguas residuales

El tratamiento de aguas residuales comprende un conjunto de procesos destinados a la recolección, depuración y sanitización de los desechos de origen industrial y doméstico transportados por el agua. Este tipo de tratamiento adquirió una importancia creciente a partir de la década de 1970, cuando la preocupación por los problemas ambientales comenzó a intensificarse a nivel mundial. La contaminación ambiental afectaba no solo al aire, sino también a cuerpos de agua como ríos, lagos, mares y océanos, debido al vertido excesivo de residuos provenientes de actividades domésticas, industriales y agrícolas.

El objetivo principal del tratamiento de aguas residuales es eliminar o reducir los contaminantes presentes para que, el agua pueda ser reutilizada de manera segura o reincorporada a los mantos acuíferos sin representar un riesgo para el medio ambiente o la salud pública.

En este sentido, Arocupita Lorenzo[11] define el tratamiento de aguas residuales como, un conjunto de procesos diseñados para remover y tratar contaminantes presentes en diversos tipos de agua utilizada por los seres vivos.

De acuerdo con García Astirello [16], el proceso de aguas residuales es un proceso implica la recolección de aguas a través de colectores que las dirigen a las Estaciones de Depuración de Aguas (EDAR).

2.7.1 Tratamiento primario

Este proceso fisicoquímico se enfoca en reducir la cantidad de sedimentos en el agua, las cuales pueden ser sedimentables o flotantes. Según García Astirello [16], las técnicas utilizadas incluyen: sedimentación, flotación, neutralización y otros procesos.

2.7.2 Tratamiento secundario

García Astirello [16] en este caso también interviene la parte biológica y de esta manera eliminan materia orgánica. Los métodos utilizados en esta etapa incluyen: lodos activos, lechos bacterianos, filtros verdes, digestión anaeróbica y otros métodos.

2.7.3 Tratamiento terciario

El tratamiento terciario elimina agentes patógenos. Los métodos más comunes incluyen: radiación ultravioleta, energía solar, intercambio iónico, ósmosis inversa, filtración y cloración. Este tratamiento es la opción para utilizar el método fotocatalítico en la eliminación de contaminantes como los colorantes químicos utilizados en las industrias, en específico las textiles.

2.8 Método Fotocatalítico

Dentro del tratamiento terciario de aguas residuales, la fotocátalisis se ha consolidado como una alternativa eficaz para la eliminación de contaminantes persistentes que no son removidos durante las etapas primaria y secundaria.

La incorporación de la fotocátalisis en el tratamiento terciario mejora significativamente la calidad del agua antes de su descarga o reutilización. Además, resulta especialmente útil para la eliminación de contaminantes emergentes, como fármacos, pesticidas y colorantes industriales, sin generar subproductos tóxicos, lo que convierte a esta técnica en una opción limpia y sostenible dentro del manejo avanzado de aguas residuales. La fotocátalisis se presenta como una tecnología prometedora para la desinfección del agua, especialmente cuando se complementa con tratamientos físicos como la filtración.

De acuerdo con Nevárez-Martínez, Espinoza-Montero, Quiroz-Chávez y Ohtani [17], este proceso emplea catalizadores semiconductores, como el TiO_2 , los cuales se activan mediante luz ultravioleta o solar para generar radicales hidroxilos ($\bullet\text{OH}$), especies altamente reactivas capaces de degradar compuestos orgánicos, microorganismos patógenos e incluso ciertos metales pesados. La actividad fotocatalítica se produce cuando los fotones provenientes de la luz inciden sobre el material semiconductor, genera la excitación de electrones (e^-) desde la banda de valencia hacia la banda de conducción, dejando huecos (h^+) en la primera. Esta separación de cargas permite que ocurran reacciones de óxido-reducción (redox), como se ilustra en la figura 1.1.

El objetivo principal de estas reacciones redox es transformar los contaminantes presentes en el agua en productos menos peligrosos, aunque estos no siempre sean completamente inocuos. A diferencia de los procesos catalíticos convencionales, en los que la reacción ocurre únicamente en sitios activos específicos del catalizador, la fotocátalisis tiene lugar en toda la superficie del fotocatalizador.

Además, la velocidad de la reacción fotocatalítica depende tanto de la intensidad de la luz incidente como de la eficiencia en la generación y separación de los pares electrón-hueco (e^-/h^+), así como de la minimización de su recombinación.

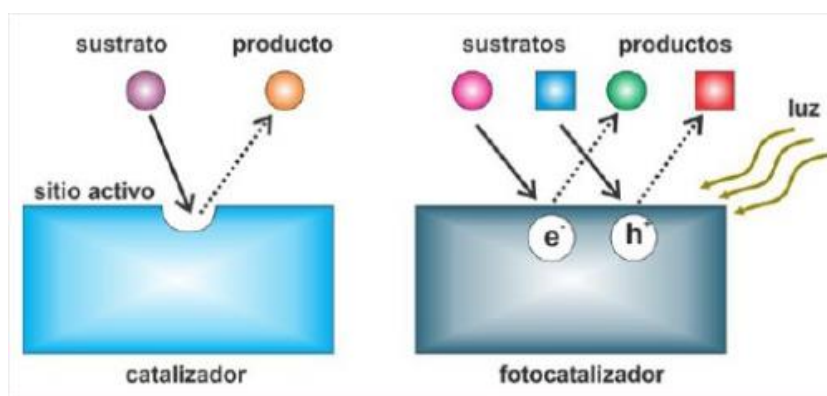


Figura 1.1 Diferencia entre material catalizador y fotocatalizador.

De acuerdo con Castrillón Montes[18], todos los materiales tratados con fotocátalisis son capaces de:

- **Reducir contaminantes atmosféricos:** Disminuir las concentraciones de óxidos de nitrógeno (NO_x) y compuestos orgánicos volátiles (COVs), principalmente emitidos por el tráfico vehicular, contribuye significativamente a mejorar la calidad del aire en zonas urbanas. Los NO_x son considerados uno de los contaminantes más dañinos del aire, ya que promueven la formación de lluvia ácida, intensifican el efecto invernadero y aceleran el cambio climático, además de representar un riesgo considerable para la salud humana.
- **Mitigar el calentamiento urbano:** La aplicación de productos fotocatalíticos sobre superficies pavimentadas, especialmente en pavimentos bituminosos, contribuye a reducir la capacidad de absorción térmica, ayudando así a mitigar el fenómeno del calentamiento urbano.

- **Reducir la acumulación de polvo:** Estos tratamientos disminuyen la adherencia de partículas de polvo sobre las superficies tratadas, lo que permite mantenerlas limpias por más tiempo y mejora su apariencia estética.
- **Controlar olores:** Al evitar la fijación de partículas y compuestos orgánicos sobre las superficies, estos materiales también ayudan a reducir la emisión de malos olores.
- **Generar propiedades antimicrobianas:** Gracias a la acción oxidante del fotocatalizador, estos productos poseen efectos antimicrobianos, capaces de eliminar bacterias y hongos que podrían dañar las superficies o representar un riesgo sanitario.

2.9 El TiO_2 como fotocatalizador

En el proceso fotocatalítico, se emplean diversos óxidos metálicos como catalizadores para la degradación de contaminantes presentes en el agua. El TiO_2 es uno de los más utilizados, gracias a su alta estabilidad química, no toxicidad y capacidad de activación eficiente bajo radiación ultravioleta. No obstante, también se han investigado otros óxidos metálicos con propiedades fotocatalíticas destacables, como el óxido de zinc (ZnO), el óxido de tungsteno (WO_3) y el óxido de hierro (Fe_2O_3), los cuales poseen diferentes características fotoactivas y bandas de absorción.

El TiO_2 es uno de los óxidos metálicos más estudiados y utilizados en el ámbito de los materiales denominados como funcionales debido a sus propiedades fisicoquímicas excepcionales, su estabilidad térmica, alta resistencia a la corrosión, comportamiento fotocatalítico y propiedades semiconductoras lo han posicionado como un material clave en aplicaciones tan diversas como fotocatálisis, sensores de gases, celdas solares y, dispositivos electrónicos [19].

El TiO_2 se presenta principalmente en tres fases cristalinas: anatasa, rutilo y brookita. De estas, la fase anatasa es la más relevante desde el punto de vista fotocatalítico, mientras que el rutilo es termodinámicamente más estable a temperaturas elevadas. La brookita, aunque menos común, ha ganado interés reciente por sus propiedades electrónicas.

La obtención de una u otra fase, así como el control sobre parámetros como la morfología, el tamaño de grano y la porosidad, depende fuertemente del método de depósito y de las condiciones de depósito [20].

Por otro lado, las caracterizaciones físicas detallada es fundamental para correlacionar las propiedades estructurales y composicionales del TiO_2 con su rendimiento en la aplicación de fotocatálisis. Técnicas como la difracción de rayos X (XRD) y la espectroscopia UV-Vis, permiten evaluar aspectos clave como la fase cristalina, el tamaño de cristal, la composición superficial y la energía de banda prohibida E_g (eV). Así, en el presente capítulo se enfoca en describir de manera sistemática las principales técnicas de depósito de TiO_2 . En el capítulo 3 se presentan las metodologías empleadas para su caracterización estructural, composicional, óptica y electrónica, proporcionando una base integral para su uso como fotocatalizadores [21].

La eficiencia de estos materiales puede mejorarse mediante técnicas de dopaje con elementos metálicos o no metálicos, lo que permite ampliar su respuesta espectral hacia el rango de luz visible. Esta modificación favorece su aplicación en condiciones más accesibles y sostenibles, lo que los convierte en alternativas viables para el tratamiento avanzado de aguas residuales.

2.9.1 Propiedades y características del TiO_2

El TiO_2 es un material ampliamente utilizado debido a sus diversas propiedades y características que lo hacen útil en una variedad de aplicaciones. Algunas de las propiedades más destacadas del TiO_2 son:

- 1) **Alta capacidad de absorción de luz ultravioleta (UV):** TiO_2 es un excelente material para absorber la luz UV, lo que lo convierte en un componente clave en aplicaciones como filtros solares, recubrimientos fotocatalíticos y materiales fotovoltaicos.
- 2) **Estabilidad química:** El TiO_2 es muy estable frente a la corrosión y la oxidación, lo que lo hace ideal para su uso en condiciones ambientales adversas, tanto en aplicaciones exteriores como en productos químicos industriales.
- 3) **Propiedades fotocatalíticas:** El TiO_2 es conocido por su capacidad para actuar como fotocatalizador, especialmente en presencia de luz ultravioleta. Esto le permite descomponer contaminantes orgánicos y destruir microorganismos, lo que lo convierte en un material importante en procesos de purificación de aire y agua.
- 4) **No tóxico y biocompatible:** TiO_2 es generalmente considerado no tóxico para el ser humano y el medio ambiente, lo que lo hace adecuado para aplicaciones biomédicas, como en implantes y prótesis.
- 5) **Alta dureza y resistencia al desgaste:** Este material tiene una gran dureza, lo que lo hace resistente al desgaste y a la abrasión, una característica importante en aplicaciones como recubrimientos y pigmentos.
- 6) **Aspecto físico:** El TiO_2 es un material blanco brillante, lo que lo convierte en un pigmento comúnmente utilizado en la industria de la pintura y el revestimiento.
- 7) **Banda prohibida:** El TiO_2 tiene una banda prohibida o band gap amplio de aproximadamente 3.2 eV en su forma anatasa, lo que lo hace efectivo para absorber la luz UV, pero limita su actividad a longitudes de onda más largas.
- 8) **Formas cristalinas:** El TiO_2 puede existir en varias formas cristalinas, las más comunes son la anatasa, rutilo y brookita, cada una con propiedades ligeramente diferentes. La anatasa es más activa fotocatalíticamente hablando, mientras que el rutilo es más estable térmicamente.

- 9) **Propiedades semiconductoras:** TiO_2 es un semiconductor n-tipo, lo que significa que tiene electrones libres que pueden moverse en respuesta a un campo eléctrico, lo que lo hace útil en dispositivos electrónicos y fotovoltaicos.

Estas propiedades hacen que el TiO_2 sea muy valioso en una variedad de actividades industriales como: la cosmética, la electrónica, la energía renovable y la purificación de aguas.

2.9.2 Técnicas de depósito y caracterización del TiO_2

Las técnicas de depósito del TiO_2 han evolucionado significativamente en las últimas décadas, permitiendo un control cada vez más preciso sobre la estructura, composición y funcionalidad del material. Métodos físicos como el sputtering o la ablación láser permiten obtener películas delgadas de alta pureza y uniformidad, mientras que técnicas químicas como el método sol-gel o el depósito por capas atómicas (ALD) ofrecen versatilidad, bajo coste y compatibilidad con diferentes sustratos. La elección del método de sintetizado no solo influye en las propiedades estructurales, sino también en el comportamiento óptico, eléctrico y fotocatalítico del material [22].

El TiO_2 es un material ampliamente utilizado en diversas aplicaciones tecnológicas, como fotocatálisis, celdas solares, sensores y recubrimientos funcionales, debido a sus excelentes propiedades ópticas, químicas y electrónicas. Para optimizar su desempeño en estas aplicaciones, es fundamental controlar su calidad cristalina y propiedades eléctricas y ópticas, lo cual depende de la técnica de depósito empleada. Existen múltiples métodos para depositar películas delgadas o nanométricas de TiO_2 , que pueden clasificarse en técnicas físicas y químicas. La elección del método adecuado está determinada por factores como el tipo de sustrato, la temperatura de operación, el espesor deseado y la aplicación específica del material.

La elección de una técnica de depósito de TiO_2 depende en gran medida de la aplicación final, los recursos disponibles como sustrato y propiedades físicas deseadas del material. A continuación, en la tabla 2.1 se presenta una comparación cualitativa entre los métodos físicos y químicos de depósito [23].

Parámetro	Físicos	Químicos
Control del grosor	Alto a muy alto (nm a sub-nm)	Alto (nm)
Coste	Alto	Bajo a medio
Complejidad del equipo	Alta	Baja a media
Uniformidad sobre gran área	Buena	Excelente
Adherencia	Excelente	Buena a muy buena
Escalabilidad	Alta	Muy alta
Control morfológico	Limitado (requiere condiciones específicas)	Amplio (ajustando parámetros de depósito)
Fase cristalina	Requiere post-tratamiento térmico	Controlable mediante condiciones y calcinado

Tabla 2.1 Comparativa de parámetros clave.

Cada técnica posee ventajas específicas. Por ejemplo, PLD y ALD permiten un control extraordinario del crecimiento a nivel atómico, mientras que sol-gel y spray-pyrolysis son ideales para recubrimientos funcionales de bajo coste en sustratos como el vidrio de portamuestra.

2.9.3 Métodos físicos

Los métodos físicos de depósito se basan en la transferencia directa de material desde una fuente hacia un sustrato mediante procesos físicos, sin que ocurran reacciones químicas intermedias durante el transporte. Estas técnicas permiten un alto grado de control sobre la composición y el espesor de las películas delgadas, lo cual es esencial para aplicaciones electrónicas, ópticas, sensoras y fotocatalíticas [24]. A continuación, se mencionan algunas técnicas existentes para el depósito de películas delgadas.

a) Pulverización catódica (Sputtering)

La pulverización catódica es una técnica ampliamente utilizada para el depósito de películas delgadas debido a su capacidad para producir recubrimientos uniformes y adherentes al sustrato. En este método, se utiliza un gas inerte (generalmente argón) en una cámara de vacío, donde se genera un plasma que bombardea un blanco de Ti o TiO_2 . Los átomos o moléculas expulsados o desprendidos por el bombardeo en el blanco se depositan sobre el sustrato, formando de esta manera una película en este caso de TiO_2 . En la figura 2.1 se presenta el diagrama de un equipo de pulverización catódica.

Existe una variante pulverización catódica reactiva, donde un blanco de titanio metálico se pulveriza mediante un generador de rf/dc en presencia de oxígeno, lo que permite la formación in situ de TiO_2 . Este proceso es particularmente útil para controlar la estequiometría y la fase cristalina del material.

Ventajas de usar la técnica de pulverización catódica son:

- Alta adherencia al sustrato y uniformidad.
- Posibilidad de escalar a producción industrial.
- Control de grosor y composición.

Esta técnica cuenta con ciertas limitaciones como:

- Alto coste de equipo.
- Requiere alto vacío o ultra alto vacío, de ahí los altos costos en los equipos.
- Puede introducir estrés en la estructura cristalina.

Se describe a continuación las partes principales de un equipo de pulverización catódica:

Cámara de vacío.- Contenedor donde ocurre el proceso de deposición. Que alcanza altos niveles de vacío (generalmente $<10^{-6}$ Torr) para evitar introducción de impurezas no deseadas en la película.

Sistema de vacío (Rough pump).- Alcanza presiones de trabajo de hasta $\sim 10^{-3}$ Torr.

Bomba de alto vacío (Turbo molecular pump): puede ser turbomolecular, criogénica o de difusión, que lleva la presión a niveles adecuados para pulverización.

Fuente catódica (target).- Es el material que será pulverizado, funciona como cátodo en una descarga de plasma. Puede ser de TiO_2 , ZnO , Au , etc.

Ánodo y sistema de generación de plasma.- Se aplica un voltaje (DC, RF o magnetrón) que genera un plasma al ionizar un gas (usualmente argón). Los iones del plasma chocan con el cátodo, arrancando átomos del target.

Gas de trabajo (Gas tank Ar/O_2).- Se introduce un gas noble para formar el plasma.

Cabezal del pulverizador (magnetron sputter head).- Lugar donde se coloca el target.

Obturador (Shutter).- Permite la entrada de los iones arrancados de del target hacia el substrato.

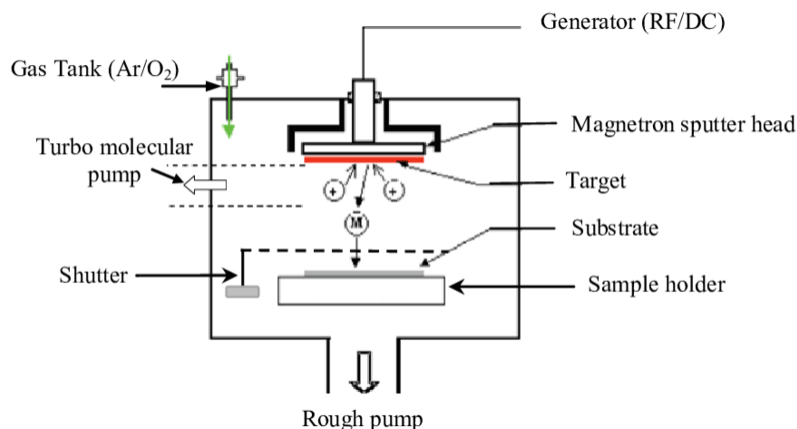


Figura 2.1 Diagrama esquemático de un equipo de pulverización catódica [25].

b) Evaporación térmica

Este método consiste en calentar un blanco de TiO_2 o Ti metálico (source) mediante una fuente resistiva o por haz de electrones, hasta que los átomos se subliman y se depositan sobre el sustrato. La técnica es simple y permite la obtención de películas delgadas en tiempos de depósito relativamente cortos. Sin embargo, controlar la estequiometría y la fase cristalina del TiO_2 depositado puede ser más complejo, especialmente si se parte de titanio metálico y se requiere oxidación posterior. En la figura 2.2 presentamos un esquema de la técnica de depósito de evaporación térmica.

Las partes principales que componen a un equipo de evaporador térmico son:

Cámara de vacío.- Lugar donde se depositan las películas, evita que los átomos evaporados colisionen con partículas suspendidas. Generalmente la cámara de vacío está hecha de acero inoxidable o puede ser de vidrio (Glass bell jar).

Sistema de vacío (High vacuum bomb).- Esta formada de una bomba primaria (mecánica) la cual reduce la presión inicial atmosférica. Después de que la presión baje hasta un cierto nivel entra en operación la bomba secundaria (turbomolecular o criogénica): alcanzando presiones de alto vacío ($\sim 10^{-6}$ Torr o mejor).

Fuente de calentamiento (filament boat).- Puede estar fabricada de crisol o filamento resistivo, esta calienta el material hasta su punto de evaporación. Puede ser un filamento metálico el cual puede ser hecho de tungsteno, grafito, molibdeno o tantalio.

Portasubstrato (substrate holder).- Sostiene el sustrato (sample) donde se deposita la película. EL portasubstrato puede rotar, inclinarse y puede ser calentado para mejorar uniformidad y adherencia.

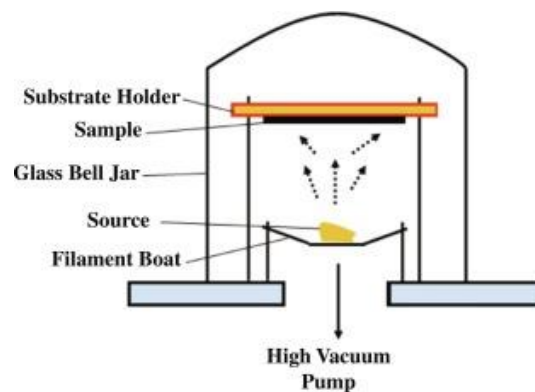


Figura 2.2 Esquema representativo del equipo de Evaporación térmica [26].

c) Depósito por láser pulsado (PLD)

PLD utiliza un láser de alta energía (generalmente Nd: YAG o excímeros) para ablatir un blanco sólido de TiO_2 . La energía del láser crea un plasma que transporta material hacia el sustrato y de esta manera crear una película delgada de TiO_2 . Esta técnica es muy útil en investigación, ya que permite reproducir con gran precisión la composición del blanco. La figura 2.3 muestra un esquema representativo del proceso de depósito por láser pulsado (PLD).

Las ventajas de utilizar este método son:

- Permite una alta precisión composicional.
- Adecuado para materiales codopados o solo dopados.
- Buen control en el grosor y morfología superficial.

Se consideran algunas desventajas al utilizar este método:

- Área de recubrimiento limitada.
- No apto para producción a gran escala.

A continuación, se mencionan las partes principales de un equipo de Depósito por Láser Pulsado (PLD):

Fuente láser pulsado.- Generalmente es un láser excimer (UV) o láser Nd:YAG, el cual emite pulsos de alta energía (nanosegundos) que ablatan el material del blanco target. Se incluye óptica de control (espejos, lentes, diafragmas).

Cámara de vacío.- Recinto donde se produce la ablación y deposición, el cual puede operar en vacío alto o atmósferas controladas de oxígeno o argón. Está fabricado en acero inoxidable o aluminio.

Sistema de vacío.- Cuenta también con bombas mecánicas y de alto vacío (turbomolecular o criogénica). Que puede alcanzar presiones de vacío de $\sim 10^{-6}$ a 10^{-7} Torr, o presiones parciales si se introduce gas.

Target (blanco).- Material sólido que será ablatado por el láser (ej. óxidos, metales o cerámicos), el cual se coloca en un portablanco que puede rotar para uniformar el desgaste.

Substrato y portasubstrato.- El substrato se coloca frente al blanco, donde se depositará la película. El portasubstrato puede controlar la temperatura, rotación e inclinación para mejorar calidad y uniformidad.

Sistema de alineación del láser.- Conjunto de espejos, lentes y filtros que enfocan el láser sobre el blanco con precisión, el cual permiten ajustar la forma y energía del haz.

Gases reactivos (opcional).- En depósitos de óxidos tales como el TiO_2 , se introduce oxígeno para favorecer la estequiometría.

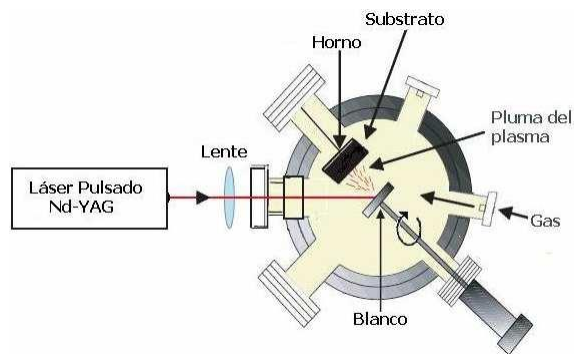


Figura 2.3 Esquema de un equipo de Depósito por láser pulsado [27].

d) Depósito en fase vapor (DFV)

En el DFV, precursores en fase gaseosa reaccionan sobre el substrato caliente para formar TiO_2 . Es una técnica versátil y escalable, ampliamente usada en la industria. Se pueden utilizar diferentes precursores como TiCl_4 o TTIP (titanato isopropílico). Existen diferentes tipos de DFV como por ejemplo el térmico, asistido por plasma, ALD, entre otros, el cual definen la calidad y las propiedades del recubrimiento. En la figura 2.4 se ilustra el principio de funcionamiento de la técnica de depósito en fase vapor.

Las ventajas al utilizar este método de depósito son:

- Alta uniformidad.
- Buena adhesión.
- Compatible con substratos de geometría compleja.

También se tienen ciertas desventajas las cuales son:

- Uso de precursores tóxicos o corrosivos (e.g., TiCl_4).
- Costo de equipos elevado.
- Gasto excesivo de energía eléctrica.

Las partes principales del equipo se mencionan a continuación:

Cámara de reacción (reactor).- Tubo o celda donde ocurre la deposición, el cual puede ser un tubo de cuarzo (en DFV térmico) o una cámara metálica (en variantes como PECVD). La cámara de reacción está diseñada para mantener control sobre flujo de gases y temperatura.

Sistema de gases precursores.- Estos gases que contienen los elementos que formarán la película (ej. SiH_4 , NH_3 , O_2 , etc.). Este sistema consta de: Cilindros de gases. Controladores de flujo másico (MFCs). Válvulas y tuberías de alta pureza.

Sistema de calefacción, horno o placa caliente (Heating zone).- Calienta el sustrato para realizar las reacciones químicas (Film deposition).

Portasustrato (sustrato holder).- Sostiene el sustrato dentro del reactor.

Sistema de vacío o flujo controlado (Pressure sensor).- Mantiene la presión interna adecuada (puede ser a presión atmosférica o bajo vacío, dependiendo del tipo de DFV). Incluye bombas de vacío (rotatorias o turbomoleculares), manómetros y válvulas de control.

Sistema de evacuación de gases (Exhaust).- Elimina subproductos y gases no reaccionados.

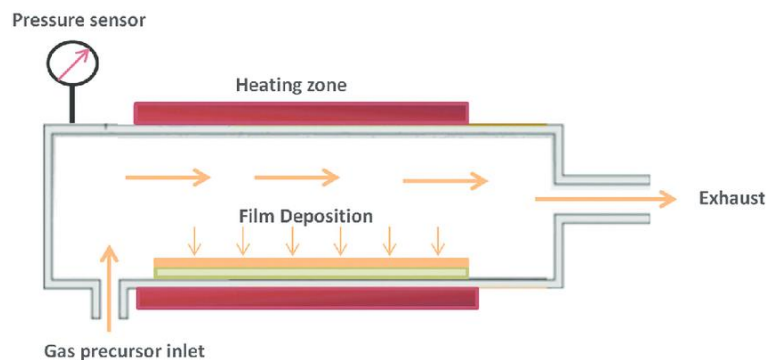


Figura 2.4. Esquema típico de un equipo de depósito en fase vapor [28].

2.9.3 Métodos químicos

Los métodos químicos se basan en reacciones químicas intermedias previas a la reacción química sobre el sustrato. Por lo tanto, se necesitan por lo general mínimo dos soluciones químicas, una la solución portadora o solvente (por lo general un alcohol, agua o combinación de ambos) que contiene otra solución llamada solución precursora que es la que contiene los elementos que formaran el material deseado.

La idea de mezclar estas dos soluciones es que cuando la solución química total este a unos cuantos milímetros del sustrato, la solución portadora se vaporice y quede únicamente solución precursora que es la que porta los elementos que forman al material deseado. Los métodos químicos son generalmente más económicos, versátiles y adecuados para recubrimientos en superficies complejas o porosas [22]. Estas técnicas permiten también una mejor integración con sustratos de gran área. A continuación, presentamos ejemplos de métodos químicos.

a) Inmersión sol-gel

El método sol-gel es uno de los más utilizados para obtener TiO_2 en forma de películas delgadas o nanoestructuradas. Inicia con la preparación de un sol a partir de un precursor metálico (típicamente isopropóxido de titanio) en solución alcohólica. Este sol-gel se aplica al sustrato por medio de la técnica de depósito de dip-coating, seguido de un proceso de gelificación y calcinación. En esta técnica, el sustrato se sumerge lentamente en una solución precursora y luego se extrae a velocidad constante. La película formada se seca y se calienta para obtener TiO_2 . Es particularmente útil en superficies curvas o complejas. El espesor de la película depende de la concentración de la solución y de la velocidad de extracción. Se presenta en la figura 2.5 un diagrama esquemático del método de depósito de sol-gel (dip coating).

Las ventajas en el uso de este método son:

- Bajo coste.
- Fácil dopado con otros elementos.
- Control de porosidad y morfología.

Las desventajas que se consideran de este método son:

- Contracción durante el secado.
- Requiere tratamiento térmico posterior.

Las partes con las que consta esta técnica son:

Sistema de inmersión y extracción (mecanismo de tracción).- Un motor o actuador que controla la velocidad de inmersión y extracción del sustrato en la solución. La velocidad de extracción controla el espesor de la película.

Soporte de sustrato (portasustrato).- El cual sujeta firmemente el sustrato (substrate, el cual pueden ser el vidrio, silicio, metal, entre otros) durante el proceso.

Recipiente para la solución (vaso o beaker).- Contiene la solución líquida, este debe ser químicamente resistente (vidrio, teflón o Al_2O_3).

Solución precursora.- Precursor solución, ejemplo isopropóxido de titanio o tetrabutoóxido de titanio.

Campana extractora.- Siendo la función principal ventilar el espacio, esto para proteger a los analistas a cierta exposición de vapores, gases o partículas que se puedan generar durante las pruebas o experimentos realizados.

Sistema de secado posterior (Mufla).- Una vez retirada la muestra, se deja secar o se pasa a una etapa de tratamiento térmico.

Algunos sistemas avanzados trabajan en atmósferas controladas (nitrógeno, aire seco).

Se enlistan los pasos para formar una película con el proceso de inmersión sol-gel.

- 1.- Inmersión, el sustrato se introduce verticalmente dentro de la solución precursora a una velocidad controlada.
- 2.- Estacionamiento o reposo, el sustrato se mantiene sumergido durante un tiempo definido para permitir la interacción entre la solución y la superficie.
- 3.- Extracción, el sustrato se retira lentamente a una velocidad constante.
- 4.- Secado y tratamiento térmico, la película líquida se seca al aire o en horno y, si es necesario, se somete a un tratamiento térmico (calcinación o sinterización).

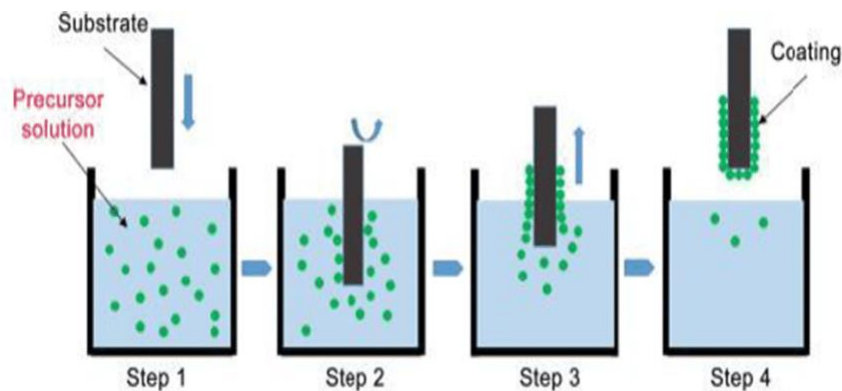


Figura 2.5 Proceso de depósito de películas de óxido semiconductor por sol-gel [29].

b) Electrodeposición

La electrodeposición de TiO_2 es menos común, pero posible mediante el uso de soluciones precursoras que contienen titanio, seguido de un tratamiento térmico. Aunque desafiante, permite recubrir sustratos conductores a bajo coste. La técnica de electrodeposición se esquematiza en la figura 2.6.

Las partes principales de un equipo de Electrodeposición son:

Cámara de electrodeposito (celda electroquímica).- Es el recipiente donde se realiza el proceso de electrodeposición, suele estar hecha de materiales no conductores como vidrio o plásticos resistentes a los productos químicos. Esta contiene la solución electrolítica (mezcla de sales metálicas y disolventes).

Solución electrolítica.- Contiene los cationes metálicos que se van a reducir en la superficie del sustrato (por ejemplo, Ti^{4+} para titanio o Ni^{2+} para níquel). Además de los cationes metálicos, la solución puede contener agentes complejantes, aditivos y reguladores de pH que afectan la calidad del recubrimiento.

Fuente de corriente continua.- Proporciona corriente continua a la celda electroquímica. El voltaje y la densidad de corriente controlan la tasa de deposición y la calidad de la capa depositada. La corriente debe ser constante y estar controlada para evitar recubrimientos defectuosos.

Electrodo de trabajo (sustrato).- El sustrato o pieza a recubrir, sirve como cátodo en el proceso de electrodeposición. Generalmente es un material conductor (metal, cobre, aluminio, entre otros.) y puede tener un diseño específico dependiendo de la aplicación (por ejemplo, placas, componentes electrónicos, etc.).

Ánodo.- Es el electrodo positivo, que normalmente está hecho de material metálico que se disuelve en la solución (por ejemplo, ánodos de cobre o de níquel). Durante el proceso, los cationes metálicos del ánodo se disuelven en la solución, manteniendo la concentración de iones metálicos.

Agitador o sistema de circulación.- En algunos sistemas, se usa un agitador o un sistema de circulación de solución para asegurar que los iones metálicos se distribuyan uniformemente y mejore la uniformidad del recubrimiento. También ayuda a evitar depósitos irregulares o problemas de sedimentación.

Control de temperatura.- En algunos casos el proceso de electrodeposición puede ser sensible a la temperatura, por lo que algunos sistemas incluyen un controlador de temperatura para mantener la solución dentro de un rango adecuado, ya que la temperatura influye en la velocidad de depósito y en la calidad del recubrimiento.

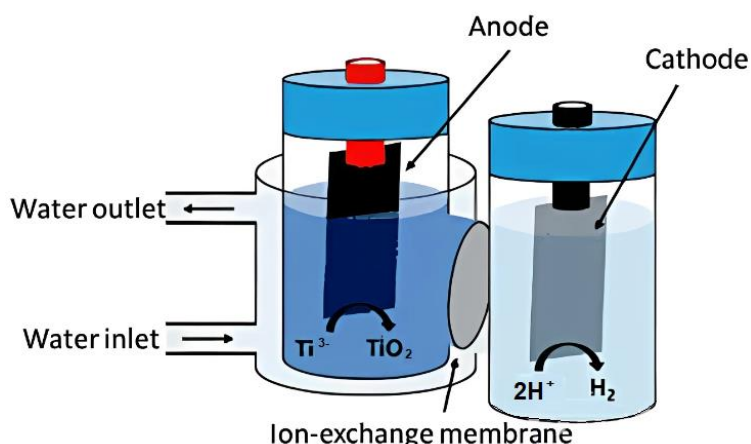


Figura 2.6 Imagen representativa de un equipo de electrodeposición [30].

c) Roció químico por ultrasónico, RQU

La técnica de RQU es una de las más utilizadas, debido a su bajo costo y facilidad de control en la formación de la película. La técnica consiste en pulverizar (o convertirla en gotas) una solución precursora sobre un sustrato caliente (300 – 500 °C), donde ocurre la descomposición térmica o pirolisis y formación del óxido metálico. Es una técnica atractiva por su sencillez, bajo coste y posibilidad de escalar a uso industrial. Algunos parámetros de depósito que afectan la calidad de las películas son: flujo de gas, temperatura del sustrato y concentración molar de la solución precursora. Esta técnica tiene limitaciones en cuanto a la uniformidad (debido a que la temperatura no es uniforme a través del sustrato), es muy utilizada en aplicaciones como sensores, conductores transparentes y fotocatalizadores.

Las partes principales que compone esta técnica son representadas en la figura 2.7. Hay que recalcar que esta técnica de depósito fue la que se usó en este trabajo de investigación, más adelante se describirán los parámetros de depósito y tipo de equipo usado.

1.- Tarjeta electrónica.- Es la que controla el desempeño del equipo ultrasónico.

2.- Flujómetros.- Por lo general se tienen dos, uno controla la cantidad del gas portador y el otro la solución química.

3.- Gas nitrógeno.- Es el tipo de gas portador usado para llevar la solución química. La cantidad de solución química que llegará al sustrato dependerá de la cantidad de flujo del gas portador y de la solución química.

4.- Solución química.- contiene todos los elementos que conformaran a la película, se le denomina solución precursora.

5.- Atomizador ultrasónico.- es el elemento que hace vibrar a la solución precursora, y de esta manera convierte la solución acuosa en pequeñas gotas que son dirigidas hacia el sustrato.

6.- Mangueras de plástico.- Son el medio donde se transporta la solución química por medio del gas portador.

7.- Sustrato.- Sitio donde se creará o depositará la película deseada, este sustrato es de vidrio de porta muestra o sodocálcico.

8.- Calentador.- Proporciona la energía necesaria para realizar las reacciones químicas y de esta manera formar la película, el calentador puede llegar hasta una temperatura de 400 °C.

9.- Extractor.- Desaloja los productos de las reacciones químicas realizadas, se cuenta con un extractor, que envía los productos al exterior, a cielo abierto, dispersándose y haciéndose menos nocivo al medio ambiente.

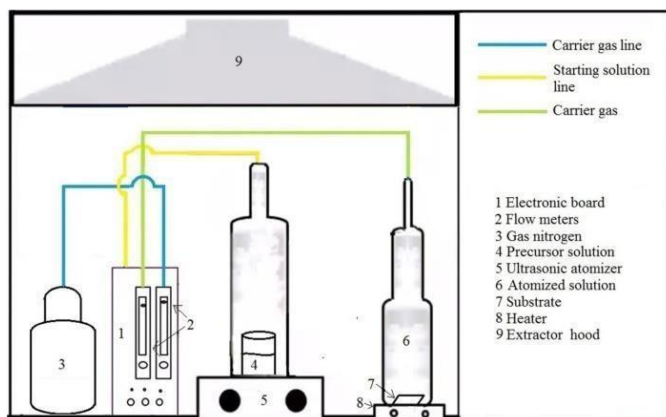


Figura 2.7.- Representación esquemática del sistema casero de RQU [31].

2.10 Técnicas de caracterización

En el estudio de materiales, las técnicas de caracterización tanto estructural, ópticas y eléctricas son fundamentales para comprender las propiedades físicas de las películas. Por un lado, la caracterización estructural se enfoca en el ordenamiento atómico y la identificación de fases cristalinas, siendo herramientas clave la XRD. Por otro lado, las caracterizaciones eléctricas y ópticas permiten conocer su resistividad eléctrica ya sea volumétrica o superficial y valores de bandas prohibidas, respectivamente.

Estas técnicas no solo brindan información cualitativa, sino también cuantitativa, lo que resulta esencial para optimizar procesos de síntesis y evaluar el desempeño de materiales en aplicaciones como sensores o fotocatalizadores. Se mencionan a continuación en qué consisten estas técnicas de propiedades estructurales, ópticas y eléctricas:

a) Técnica de propiedades estructurales

Las propiedades estructurales de un material son fundamentales para comprender su comportamiento físico. Estas propiedades describen la organización atómica y calidad cristalina y, están estrechamente relacionadas con su rendimiento en aplicaciones tecnológicas como sensores y fotocatalizadores [32].

Entre las propiedades estructurales más relevantes se encuentran la fase cristalina, tamaño de cristal, parámetro de red y la presencia de tensiones o defectos en la red cristalina. Estas características se analizan comúnmente mediante técnicas de XRD [33].

b) Técnicas de propiedades ópticas

Las técnicas de caracterización óptica se basan en la interacción de la radiación electromagnética con el material estudiado, proporcionando información sobre la absorción, reflexión y transmitancia óptica, otras características que revelan las propiedades ópticas son la banda prohibida de energía o band gap (eV) y, tipo de transición directa o indirecta. Estas técnicas son particularmente útiles para materiales semiconductores y dieléctricos [34].

c) Técnicas de caracterización eléctrica

Las propiedades eléctricas de los materiales describen su capacidad para conducir o resistir el flujo de corriente eléctrica. Estas propiedades están determinadas principalmente por la estructura electrónica del material y la movilidad de los portadores de carga (electrones y huecos). En materiales semiconductores, como el TiO_2 , dichas propiedades juegan un papel crucial en aplicaciones como fotocatálisis, sensores de gases, dispositivos optoelectrónicos y celdas solares.

Parámetros clave como la resistividad o conductividad eléctricas, movilidad de portadores, y densidad de electrones libres, permiten caracterizar el comportamiento eléctrico del material.

Estos factores pueden ser controlados o modificados mediante dopado con impurezas, variaciones en la concentración molar, o por medio de condiciones externas como la temperatura o la iluminación [35].

En el caso del TiO_2 , su eficiencia en procesos como la degradación fotocatalítica depende en gran medida de la generación y transporte eficiente de portadores de carga. Por ello, estudiar y optimizar sus propiedades eléctricas es esencial para mejorar su rendimiento en diversas aplicaciones tecnológicas.

Las mediciones eléctricas constituyen una técnica fundamental para la caracterización de materiales y dispositivos, ya que permiten evaluar su comportamiento frente a una diferencia de potencial y determinar parámetros clave como la resistividad eléctrica. Adicionalmente, mediante la aplicación de un campo magnético, es posible obtener información sobre la concentración de portadores de carga y su movilidad electrónica [36].

Según el tipo de material y la naturaleza de la información buscada, se pueden emplear diversas metodologías, tales como: curvas corriente-voltaje ($I-V$), medición de resistencia por el método de cuatro puntas, espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) o curvas capacitancia-voltaje ($C-V$), entre otras.

En este trabajo se utilizará la técnica $I-V$, la cual proporciona una estimación de la cantidad de portadores de carga (electrones) presentes en el material, el cual es útil para evaluar su desempeño fotocatalítico.

El tipo de resistencia eléctrica que se obtiene a partir de la curva $V-I$ dependerá de cómo está distribuida la resistencia eléctrica en la película. En nuestro caso, se ha observado que la resistencia eléctrica superficial es significativamente menor que la resistencia volumétrica, incluso en las películas dopadas. Por lo tanto, se considera que la resistencia superficial domina el comportamiento eléctrico de las películas. Se incluye la metodología empleada para determinar la resistencia eléctrica superficial mediante el análisis de la curva voltaje-corriente ($V-I$).

Las películas delgadas de TiO₂ sin dopar y dopadas con In, con concentraciones de 0.1 M y 0.2 M se evaluaron para identificar la fase cristalina con la difracción de rayos X, determinar las propiedades ópticas con la espectroscopía UV/Visibe y sus propiedades eléctricas midiendo corriente y voltaje; cada una de estas técnicas se mencionan a continuación:

2.10.1 Difracción de Rayos X (XRD)

XRD es la técnica estándar para identificar la fase cristalina de cualquier material monocristalino o policristalino, como pueden ser el TiO₂. Las posiciones de los picos permiten distinguir entre anatasa, rutilo y brookita u ortorrómbica para el caso del TiO₂. El ancho de los picos también permite estimar el tamaño de cristal, D mediante la ecuación de Scherrer [37].

$$D = \frac{0.9 \lambda}{\cos \theta} \quad (2.1)$$

Donde θ es el ángulo de Bragg, λ es la longitud de onda del haz de rayos X y el valor 0.9 es un factor de forma, K que depende de la forma y geometría de los cristales que se están analizando.

De la ley de Bragg calculamos las distancias entre planos de acuerdo con la siguiente ecuación [38]:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (2.2)$$

Donde λ es la longitud de onda del rayo X, θ es el ángulo de difracción, d es la distancia interplanar.

Para el cálculo de las constantes de red usamos el sistema tetragonal para la fase anatasa que es la más común encontrada para el TiO₂, ecuación siguiente [39]:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2.3)$$

Donde d_{hkl} es la distancia interplanar entre planos cristalinos con índices de Miller (hkl), h , k , l son los índices de Miller, que describen la orientación del plano en el cristal, a es la constante de red en los ejes x y y en sistema tetragonal, $a = b$ y c es la constante de red en el eje z , perpendicular a a y b .

Los rayos X son radiación electromagnética cercano a una longitud de onda de 5 nm, esto rayos por su longitud de onda que tienen, se dispersan en un material con una estructura atómica ordenada y el cual producirá interferencias.

Estas interferencias crean un patrón de intensidades bajas y altas debido a las interferencias constructivas y destructivas (ley de Bragg), creando un patrón bien definido debido al espaciamiento de los planos en la red cristalina. Al recolectar todos los rayos X difractados, se puede analizar la estructura de la muestra. La forma en que los rayos X se distribuyen en función del ángulo de incidencia revela estructuras atómicas de los cristales en base a esta ley de Bragg [40]. Los componentes básicos de un equipo de rayos son los siguientes:

Fuente de rayos X (X ray source).- Genera los rayos X, usualmente mediante un tubo con ánodo de cobre, Cu, molibdeno, Mo u otro metal y al bombardear el ánodo con electrones se producen tales rayos.

Goniómetro.- Dispositivo mecánico que controla los ángulos de incidencia del haz de rayos X.

Soporte de muestra (sample stage).- Plataforma donde se coloca la muestra puede ser en polvo, película delgada, entre otros.

Detector (X ray detector).- Registra la intensidad de los rayos X difractados, el cual puede ser un contador puntual, lineal o de área.

Sistema de colimación y filtros.- Alinean y eliminan radiaciones no deseadas, el níquel se puede usar para tal función.

Computadora y software.- Controla el escaneo, recolecta los datos y realiza el análisis (identificación de fases, ajuste de patrones, etc.).

La figura 2.8 muestra la representación esquemática del principio fundamental de funcionamiento de los XRD.

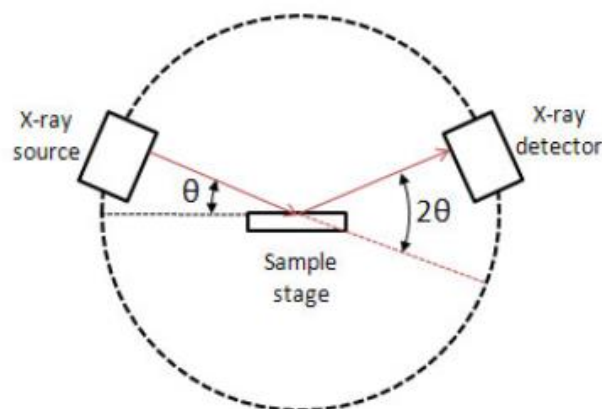


Figura 2.8.- Representación esquemática del principio de funcionamiento de la XRD [41].

La información que se puede extraer del espectro de rayos X es:

Identificación de elementos: Los espectros de rayos X presentan picos que corresponden a la identificación de los diferentes elementos con los que está estructurada su celda básica. Para el caso del TiO_2 , estos picos están ubicados en las posiciones interpretadas como planos cristalinos, para el caso de la estructura anatasa, estos planos son: (110), (101), (200), (111), (210), (211), (220), (200), (310) y (112).

Estructura cristalina: La posición y la forma de los picos pueden proporcionar información sobre la estructura cristalina del material. Esto se debe a que los átomos en una red cristalina producen patrones específicos de difracción de rayos X.

Cuando la mayoría de los planos cristalinos están orientados hacia una dirección cristalográfica, los picos de difracción son estrechos y altos, esto es, su valor de FWHM, (Full Width at Half Maximum, por sus siglas en inglés) ancho a la altura media del pico es pequeño, de lo contrario, con la mayoría de los planos cristalinos orientados en varias direcciones, el pico resultante será de poca magnitud y de un ancho bastante amplio, FWHM no tan pequeño.

2.10.2 Espectroscopía UV-Visible

La espectroscopia ultravioleta-visible, UV/Visible es una técnica de caracterización óptica ampliamente utilizada para analizar las propiedades ópticas de materiales, en polvos, sólidos o soluciones químicas. En este trabajo se usó la técnica de absorción óptica en un rango que va desde la región ultravioleta (200–400 nm) hasta el visible (400–700 nm) [42].

La absorbancia, A se define como la parte de luz que se queda o es adsorbida por el material en estudio, este puede estar en cualquiera de sus fases gaseoso, sólido o líquido en este caso se representa como, c , concentración. En la figura 2.9 se representa la forma de medir la absorbancia óptica.

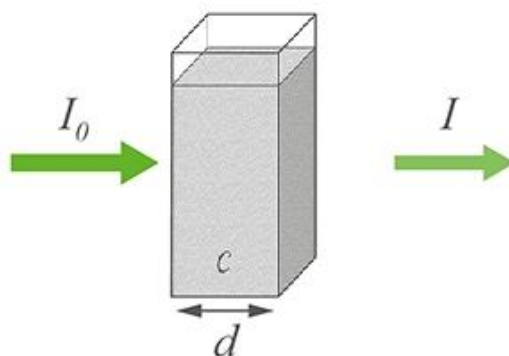


Figura 2.9.- Esquema para la obtención de la absorción óptica en una solución [43].

Donde I es la intensidad transmitida, I_0 es la intensidad incidente, d es el espesor del material y c es la concentración para el caso de un material líquido.

La ecuación que describe la absorbancia óptica es la siguiente [44]:

$$A = -\log_{10} \left(\frac{I}{I_0} \right) \quad (2.4)$$

La absorbancia puede relacionarse con la concentración (en el caso de soluciones químicas) mediante la ley de Beer-Lambert [45]:

$$A = \epsilon c d \quad (2.5)$$

Donde ε es la absorptividad molar, c es la concentración de la solución química y d es la longitud de onda. De esta manera podemos conocer cuanta concentración hay de una solución química mediante el valor de la magnitud de la absorbancia.

Para el caso de materiales sólidos el espectro de absorción permite observar la región de absorción y mediante el análisis de curvas de Tauc, se estima cuantitativamente el valor de la banda prohibida (E_g), ecuación siguiente [46]:

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \quad (2.6)$$

Donde α es el coeficiente de absorción óptica (cm^{-1}), $h\nu$ es la energía del fotón incidente (eV), h es la constante de Planck y ν es la frecuencia, E_g es la energía de la banda prohibida (band gap) en eV, A es la constante relacionada con el material y n depende del tipo de transición electrónica, esto es n toma el valor de $\frac{1}{2}$ y 2 si las bandas son directas o indirectas, respectivamente.

El coeficiente de absorción aparece en la relación de las intensidades de luz incidente y transmitida de la siguiente manera, ecuación 2.7.

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (2.7)$$

Donde x es el espesor de la solución o película delgada.

El análisis de la absorbancia o transmitancia óptica puede revelar la presencia de defectos, impurezas o centros activos ópticamente activos.

En el caso de materiales semiconductores como el TiO_2 , la absorción de luz está asociada principalmente con la transición de electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción, lo que permite determinar de forma indirecta el valor de la energía de la banda prohibida. Esta propiedad es fundamental para comprender el comportamiento óptico y electrónico del material, especialmente en aplicaciones como fotocátalisis, celdas solares y sensores.

En el caso de una solución química, la absorción de luz ocurre cuando los fotones de la luz inciden sobre la solución son absorbidos por moléculas o iones disueltos en ella, esto es, entre niveles electrónicos, vibracionales o rotacionales de

las especies químicas presentes. De esta manera se observan picos a una cierta longitud de onda.

Por otro lado, las técnicas eléctricas se enfocan en la respuesta eléctrica del material ante estímulos externos, en nuestro caso de una diferencia de potencial, permitiendo de esta manera estudiar parámetros como la resistividad eléctrica, concentración de portadores y movilidad electrónica.

2.10.3 Medición Corriente-Voltaje (I-V)

La resistencia eléctrica superficial, también llamada resistencia de hoja, es una propiedad que describe la resistencia eléctrica de una capa delgada de material. Se expresa generalmente en ohmios por cuadrado ($\Omega/2$). La técnica se basa en la ley de Ohm y establece que la corriente eléctrica I que circula por un conductor es directamente proporcional a la diferencia de potencial aplicado V , de la siguiente manera, ecuación 2.8.

$$V=R \cdot I \quad (2.8)$$

Donde R es la resistencia eléctrica total entre los electrodos.

La medición se realiza de acuerdo con la figura 2.10.

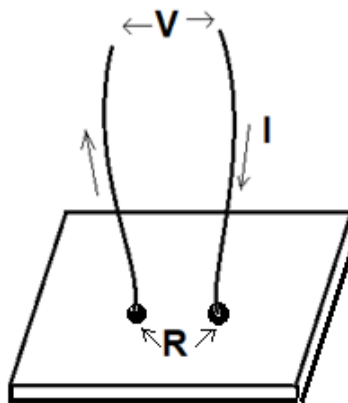


Figura 2.10 Esquema de medición de resistencia eléctrica.

El uso conjunto de técnicas estructurales, ópticas y eléctricas permite relacionar el comportamiento funcional del TiO_2 como fotocatalizador, en el siguiente capítulo describiremos las condiciones de depósito y los parámetros de caracterización de las películas de TiO_2 , para comprobar su comportamiento como fotocatalizador.

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En este capítulo se presenta las condiciones de depósito de las películas de TiO_2 sin dopar y dopadas y las caracterizaciones físicas para evaluar su aplicación como degradador de AM.

El TiO_2 es un material ampliamente investigado en forma de película delgada, gracias a su estabilidad química, alta constante dieléctrica, transparencia en el rango visible y excelente actividad fotocatalítica bajo irradiación UV, las películas delgadas de TiO_2 encuentran aplicaciones en celdas solares, sensores, dispositivos ópticos, recubrimientos autolimpiantes y dispositivos electrónicos [47].

Es importante señalar que las muestras fueron obtenidas durante un periodo en el que, debido a disposiciones gubernamentales derivadas de la emergencia sanitaria mundial por la pandemia de COVID-19, no se tuvo acceso a los laboratorios ni a los equipos necesarios para realizar pruebas de repetibilidad y reproducibilidad. Tras un tiempo considerable, las muestras previamente recolectadas se vieron comprometidas, por lo que no fue posible repetir los análisis. En consecuencia, los datos presentados en este estudio corresponden a los resultados obtenidos en el momento en que se llevaron a cabo los análisis iniciales.

3.1 Preparación de las muestras

Se elaboraron películas delgadas de TiO_2 , cuyo espesor va de 100 a 200 nm, ya que en este rango de espesores de película se encuentran las respuestas de fotocátalisis más altas. Las películas se depositaron sobre sustratos de vidrio de portaobjetos que también se utilizan para visualizar microorganismo por microscopio. Los sustratos de vidrio toleran temperaturas de depósito de hasta 500°C , por lo tanto, se pueden utilizar para tratamientos térmicos menores a esta temperatura.

3.1.1 Limpieza de substratos

Antes de iniciar con el depósito de las películas, los substratos de vidrio deben pasar por un proceso de limpieza, el cual es un paso importante para garantizar la adecuada formación de las películas, este se describe a continuación:

- 1.- Se coloca el substrato en un vaso de precipitado con acetona C_3H_6O , dejándolo en el baño ultrasónico durante 5 minutos.
- 2.- Posteriormente el substrato de vidrio se sumerge en un vaso de precipitado con etanol (alcohol etílico) C_2H_5OH de la marca Labessa al 96°, dejándolo en el baño ultrasónico durante otros 5 minutos.
- 3.- Finalmente se sumerge el substrato en agua destilada en un vaso de precipitados a temperatura ambiente, durante 5 minutos. Se deja que los substratos se sequen por completo por evaporación.

3.1.2 Depósito de películas TiO_2 mediante rocío químico por ultrasonificación

El equipo usado para depositar estas películas de TiO_2 fue el descrito en la sección 2.9.3 inciso c. A continuación, se mencionan los elementos utilizados para llevar a cabo el proceso de deposición de películas.

1.- Gas portador.- Se utilizó como gas portador el nitrógeno (N_2) con un flujo de 1.1 ml/min, el cual su función es el de transportar la solución hacia el sustrato donde se produce la pirolisis.

2.- Solución precursora.- Para el depósito de películas de TiO_2 se mezclaron 95 ml de metanol (CH_3OH), de la marca Meyer con una pureza de $\geq 99.8\%$, como solvente, 5 ml de ácido acético de la marca Meyer (CH_3COOH) con una pureza de $\geq 99.8\%$ como estabilizador y tetracloruro de titanio ($TiCl_4$) como precursor, variando la molaridad de dicho precursor de 0.1 M y 0.2 M.

Para el depósito de películas de $\text{TiO}_2\text{:In}$, se introdujo en la solución previamente realizada para las películas sin impurificar, la solución de tricloruro de indio (InCl_3) disuelta en metanol al 3 % v/v.

3.- Atomizador ultrasónico.- La frecuencia de vibración del atomizador utilizada es fue de 40 KHz. Mientras que, la solución atomizada es dispersada en forma de gotas con una velocidad de 1 cm/s.

4.- Substrato.- Es el porta muestras o conocido también como portaobjetos, siendo una lámina de vidrio transparente de forma rectangular; en el cual se permite colocar pequeñas cantidades de sustancia.

5.- Calentador.- Para asegurar la homogeneidad en el depósito de las películas, los sustratos se colocaron sobre estaño líquido contenido en un orificio de la parrilla eléctrica. Durante el proceso de depósito, los sustratos se mantuvieron a una temperatura constante de 400 °C durante 15 minutos

6.- La variable de depósito fue la concentración molar de la solución de 0.1 M y 0.2 M y el uso del dopante indio al 3 % de acuerdo con el volumen de la solución, v/v, por lo tanto, para la identificación de las muestras fue a través de la molaridad y concentración de impurezas, tabla 3.1.

Muestra de identificación	Concentración molar	Concentración de impurezas (%)
$\text{TiO}_2_{0.1}$	0.1	0
$\text{TiO}_2_{0.2}$	0.2	0
$\text{TiO}_2\text{:In}_{0.1}$	0.1	3
$\text{TiO}_2\text{:In}_{0.2}$	0.2	3

Tabla 3.1 Identificación de muestras tomando como variables la concentración molar y dopante.

3.1.3 Preparación del AM

Las propiedades fotocatalíticas de las películas de TiO_2 se probaron mediante la degradación de AM (formula $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCl}$) de la marca Labessa en solución acuosa al 1%. El AM se preparó con 10 mL de 1×10^{-5} M de AM disuelto en agua desionizada. La solución se vertió en una celda de cuarzo de dimensiones de $0.9 \times 2.5 \text{ mm}^2$ y de esta manera se sumergieron las películas delgadas de TiO_2 . Un total de cuatro películas fueron irradiadas con una lámpara germicida Phillips de 15.0 W. La absorbancia óptica se estuvo monitoreando continuamente con el espectrofotómetro UV-vis a intervalos de 30 minutos durante 120 o 270 minutos. La distancia entre la película y la lámpara se mantuvo fija en 4 cm. La concentración residual de AM se obtuvo a una longitud de onda de 667 nm, que corresponde a la máxima intensidad de absorción de MB [48].

En el siguiente capítulo se presentan los resultados obtenidos de las caracterizaciones de las 4 películas de TiO_2 depositadas.

3.2 Caracterización de las muestras

Se caracterizaron las diferentes películas depositadas para comprobar la fase cristalina y resistividad eléctrica superficial. La solución a degradar AM se preparó y por último se llevaron a cabo las pruebas para la reducción del AM. A continuación, se describe cada uno de los pasos realizados en esta fase de investigación.

a) Propiedades estructurales

Las propiedades estructurales de las películas delgadas de TiO_2 dopadas y sin dopar fueron obtenidas a partir del análisis de difracción de rayos X utilizando un equipo X'Pert PRO con radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). El escaneo se realizó desde un ángulo de incidencia desde 20 a 80°.

b) Propiedades eléctricas y ópticas

Para la obtención de la conductividad eléctrica superficial σ o resistividad eléctrica $\rho = 1/\sigma$ se llevó a cabo con un multímetro Keithley serie 2001, la cual consiste en medir la resistencia eléctrica superficial de la película en presencia de aire atmosférico (figura 10 capítulo 2). Los resultados se expresan en Megaohms ($M\Omega$); el cual se ajusta a un voltaje aplicado de 20 V. Las muestras se midieron con dos puntas de tungsteno separadas por 1 cm y a una temperatura de medición de 330 °C. Las características ópticas UV-vis se adquirieron utilizando un espectrofotómetro Shimadzu 2401, en un rango de longitudes de onda que van desde los 300 hasta los 1100 nm.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.1 Propiedades estructurales

Las propiedades estructurales de las películas de TiO_2 dependen de las condiciones de depósito y pueden exhibir diferentes tipos de estructura como la anatasa y la rutilo, siendo la estructura anatasa la más estable, por lo tanto, la más común de depositar.

La figura 4.1 presenta los espectros de XRD de las películas delgadas de TiO_2 dopadas y sin dopar y depositadas con 0.2 de molaridad. Es destacable que solo las películas de TiO_2 dopadas con In, muestran una naturaleza policristalina y exhiben un pico de difracción distintivo. Este pico identificado como anatasa TiO_2 (101) según la tarjeta JCPDS número 21-1272 [49], resalta el efecto beneficioso de las impurezas en mejorar la calidad cristalina de las películas. A continuación, presentamos los resultados de calcular algunos parámetros de las muestras de $\text{TiO}_2:\text{In}$.

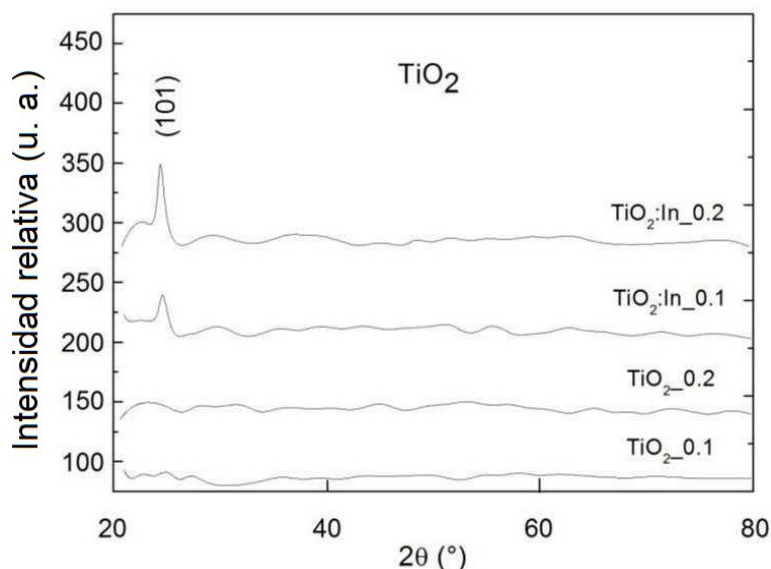


Figura 4.1.- Patrones de difracción de rayos X de películas de TiO_2 sin dopar y dopadas con In y depositadas con diferentes molaridades.

No se pudieron determinar las constantes de red a y c , para la estructura tetragonal, ya que solo se obtuvo un pico en los espectros de rayos X, ecuación 2.3. A partir de la intensidad del pico observado (101), se determinó el tamaño del cristal (D) utilizando la ecuación de Scherrer, sección 2.1.10 ecuación 2.1.

El tamaño cristalino calculado fue de 28 y 36 nm para las muestras de $\text{TiO}_2:\text{In}_{0.1}$ y $\text{TiO}_2:\text{In}_{0.2}$, respectivamente. Se observa que, a mayor concentración molar, la cristalinidad de las películas mejora, ya que el tamaño del cristal, D , aumenta.

4.2 Propiedades eléctricas

Se realizaron mediciones de resistencia eléctrica superficial en cada una de las películas delgadas de TiO_2 depositadas (de acuerdo con la técnica descrita en la sección 2.10.3), con el propósito de conocer que muestras son menos resistivas. Primeramente, la medición se realizó a temperatura ambiente, 27 °C, a esta temperatura no se registraron valores de resistencia eléctrica superficial. Al calentar las películas, se empezó a medir un cierto valor resistivo, debido a que se generan portadores de carga, en este caso electrones, ya que los electrones cuentan con la suficiente energía térmica para poder saltar de la banda de valencia hasta la banda de conducción. En la figura 4.2 se muestran los resultados expresados en $\text{M}\Omega$.

Las muestras arrojaron valores de 3.5 a 4.5 $\text{M}\Omega$, pero se observa una ligera disminución a medida que aumenta la concentración molar. Esto se debe a que a medida que aumenta la molaridad de la solución de Ti hay una mayor cantidad de átomos de Ti ocupando sitios intersticiales en las películas, liberando un mayor número de electrones, reduciendo de esta manera la resistencia eléctrica superficial. De manera similar, la introducción de impurezas en la red cristalina de las películas aportara un mayor número de portadores de carga, lo que lleva consigo una disminución en la resistencia eléctrica superficial.

Hay que recalcar que dependiendo de la aplicación que se le dé al semiconductor, el manejo de sus propiedades eléctricas ayudara a una mayor eficiencia en la aplicación que se le dé al semiconductor. Por ejemplo, un semiconductor utilizado como sensor de gases responde a la interacción entre su superficie y las moléculas del gas. Cuando el gas entra en contacto con la superficie del sensor, se produce un intercambio de portadores de carga. Si el gas cede electrones al semiconductor como ocurre con el monóxido de carbono CO, se requiere que el material tenga una superficie con alta resistividad eléctrica o baja concentración de electrones libres, de modo que, al recibir estos electrones del gas, la resistencia eléctrica superficial disminuya, lo que permite su detección.

Por el contrario, si el gas extrae electrones de la superficie del semiconductor, se necesita que esta tenga baja resistividad eléctrica o alta densidad de electrones superficiales, de manera que la extracción genere un aumento detectable en la resistencia eléctrica.

En nuestro caso, el óxido semiconductor TiO_2 , usado como fotocatalizador, requiere generar una gran cantidad de portadores de carga (electrones y huecos) bajo la exposición con luz UV. Estos portadores de carga son esenciales para la degradación del AM, ya que participan directamente en las reacciones redox durante el proceso fotocatalítico.

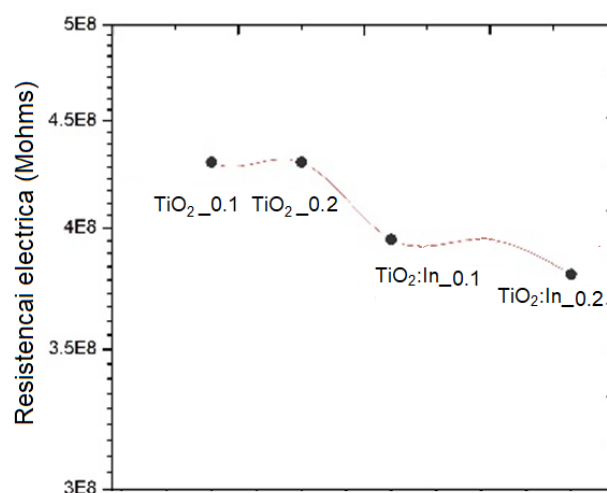


Figura 4.2 Resistencia eléctrica superficial en $\text{M}\Omega$ de las películas delgadas de TiO_2 obtenidas por el método (RQU) y medidas a una temperatura de 330°C .

4.3 Propiedades ópticas, cálculo de la banda prohibida E_g (eV)

El valor de la banda prohibida, E_g (eV), se determinó a partir de la Figura 4.3, la cual muestra la gráfica de $(\alpha h\nu)^2$ en función de la energía del fotón (eV) para dos películas de TiO_2 : una sin dopar y la otra dopada con In, con una concentración molar de 0.1. Esta figura se elaboró a partir de mediciones de absorbancia (A) y utilizando la ecuación de Tauc (ecuación 2.6, sección 2.10.2). El valor de E_g se obtuvo extrapolando la región de alta absorción de la curva hasta el punto donde la línea intercepta el eje de energía, esto es, $(\alpha h\nu)^2 = 0$, como se muestra en la figura 4.3.

A partir de estas curvas, se observa que los valores obtenidos para la banda prohibida son mayores a 3.3 eV, lo cual es adecuado para aplicaciones en fotocátalisis [50], ya que permite la generación eficiente de portadores de carga (electrones y huecos) capaces de intervenir en la degradación del AM. En general, una mayor absorción óptica por parte del semiconductor implica una mayor capacidad para promover transiciones electrónicas hacia la banda de conducción, aumentando así la generación de portadores de carga. Los valores de E_g determinados fueron de 3.32 eV para la película sin dopar y 3.38 eV para la película dopada con In.

Ahora la velocidad de degradación está relacionada con la calidad cristalina del TiO_2 . A mejor calidad cristalina mayor tiempo de vida de los portadores de carga en sus respectivas bandas y mayor eficiencia en la degradación del AM. En resumen, los tres factores importantes para una mayor eficiencia en la reducción del AM son:

- 1.- Tener una absorción óptica a partir de los 3.3 eV.
- 2.- Mayor absorción óptica, que genere mayor cantidad de portadores de carga.
- 3.- Mayor tiempo de vida de los portadores de carga.

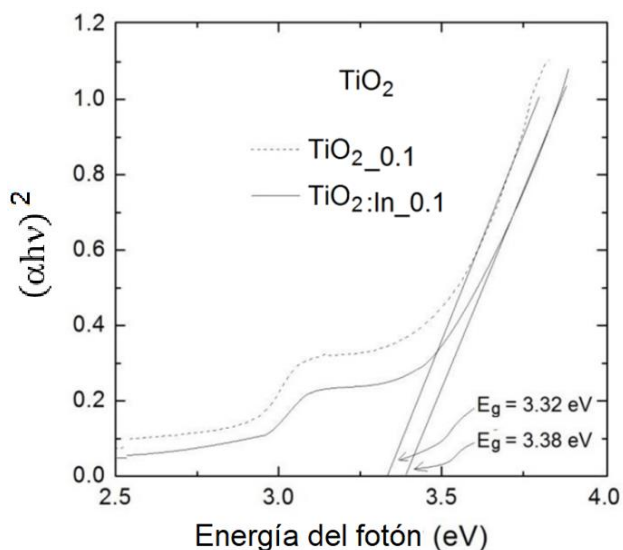


Figura 4.3. Absorbancia para películas de TiO_2 sin dopar y dopadas con In .

4.4 Degradación del AM

La degradación del AM está estrechamente relacionada con la generación de portadores de carga, un proceso que ocurre cuando el TiO_2 es expuesto a luz ultravioleta (UV). Para lograr una reducción eficiente y rápida del contaminante, es fundamental que dichos portadores de carga (electrones y huecos) se generen en gran cantidad y mantengan una vida útil prolongada dentro de sus respectivas bandas de conducción y valencia.

En este contexto, las películas delgadas de TiO_2 deben presentar una alta cristalinidad y una baja densidad de defectos estructurales, ya que estos defectos actúan como trampas que facilitan la recombinación de los portadores de carga, reduciendo su eficiencia.

Asimismo, la incorporación de dopantes como el In , cuyo radio iónico es $0.8 \text{ \AA}$ similar al del Ti de $0.6 \text{ \AA}$, puede favorecer una mayor generación de portadores de carga, mejorando así el desempeño fotocatalítico del material [51].

La efectividad degradadora de las películas de TiO₂ sin dopar y dopadas con In, depositadas con diferentes molaridades, se basaron en el porcentaje de descomposición del AM bajo irradiación UV en intervalos de 30 minutos. Este porcentaje de degradación de AM se representa mediante la ecuación 4.1 [52].

$$Degradación = (A_t - A_o)A_o \quad (4.1)$$

Donde A_o y A_t son las absorciones iniciales y residuales respectivamente. La cual corresponde a las absorciones en oscuridad y bajo diferentes tiempos de exposición de luz UV (figura 4.4).

La ecuación anterior se puede escribir como (C_t-C_o)/C_o, ya que hay una relación directa entre las proporciones de las absorbancias ópticas y concentraciones del AM, C, dadas en (mg/L), esto lo habíamos comentado en la sección 2.10.2 espectroscopía UV-Vis. Por lo tanto, la ecuación 4.1 puede transformarse en la ecuación 4.2.

$$\%Degradación = ((C_t - C_o)/C_o) \times 100 \quad (4.2)$$

Presentamos solo un resultado de porcentaje de reducción del AM (figura 4.4) mediante la técnica de absorción óptica, utilizando solución de AM con película de TiO₂ sin dopar y con una molaridad de 0.2 M. Las mediciones se realizaron con la solución de AM expuesta a luz UV durante distintos intervalos de tiempo: 30, 60 y 90 minutos, etiquetadas en la figura como TiO₂-30, TiO₂-60 y TiO₂-90, respectivamente. También se incluye una muestra de referencia, identificada como "0", correspondiente a una solución sin fotocatalizador.

Como se indicó previamente, la absorción óptica está directamente relacionada con la degradación del AM. En ausencia de TiO₂, se observa igualmente cierta reducción del contaminante debido a la acción directa de la luz UV, un fenómeno conocido como fotólisis. Esta contribución se restó para determinar con mayor precisión el efecto catalítico real del TiO₂.

Cuando se irradia la solución con luz UV en presencia del fotocatalizador, se observa una disminución progresiva de la absorción óptica en función del tiempo de exposición. Por ejemplo, si la absorbancia se reduce en un 30 % respecto al valor inicial, se interpreta que el AM se ha degradado en un 30 %. Esta relación permite monitorizar la evolución del proceso de fotodegradación del AM a lo largo del tiempo.

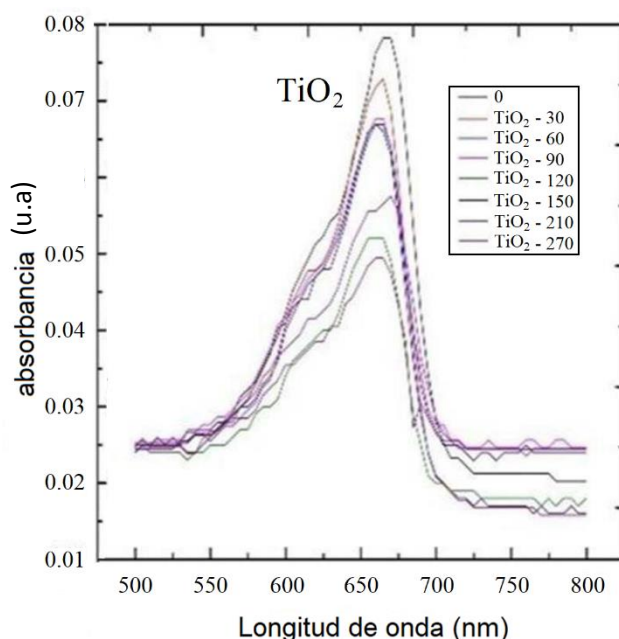
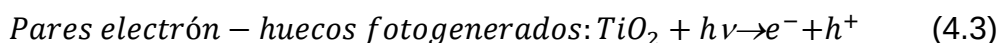


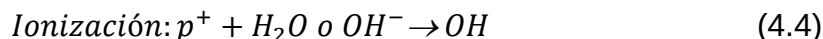
Figura 4.4: Espectros de absorción óptica de la película $\text{TiO}_2_{0.1}$ durante la exposición a la luz UV cada 30 minutos.

4.4.1 Mecanismos de degradación del AM

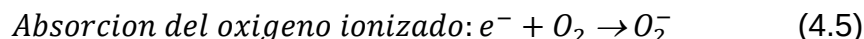
Los mecanismos de degradación se presentan a continuación. En primer lugar, los pares de electrones-huecos e^- y h^+ deben generarse a partir del semiconductor TiO_2 , debido a la incidencia de luz en el rango del UV en este material, como se describe en la ecuación 4.3 [53].



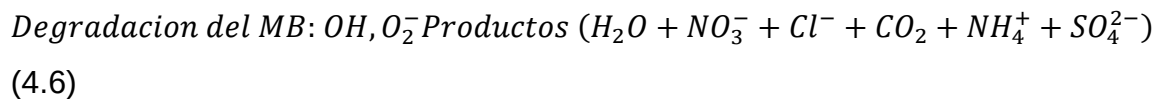
Los huecos fotogenerados ionizan el agua, H_2O , y los aniones hidroxilo (OH^-), dan lugar a la formación de radicales hidroxilos OH , ecuación 4.4.



El electrón es absorbido por el oxígeno, dando lugar a la formación de oxígeno ionizado, ecuación 4.5.



Finalmente, tanto los hidroxilos (OH) como el oxígeno ionizado degradan el AM, dando lugar a diferentes productos, ecuación 4.6.



A partir de las ecuaciones 4.3 a 4.6, se concluye que una mayor eficiencia en la degradación del AM está directamente asociada al incremento en la generación de pares electrón-hueco. Este aumento puede lograrse mediante una mayor exposición del TiO_2 a la radiación UV o elevando la concentración de portadores de carga. Tal como se discutió anteriormente, una estrategia efectiva para lograrlo consiste en dopar el TiO_2 con impurezas donadoras de electrones, o bien aumentar la molaridad de In en la solución precursora, lo que favorece la formación de intersticios de Ti y, por ende, incrementa la concentración de electrones.

En la figura 4.5 se muestra el proceso fotocatalítico, destacando los parámetros que influyen en su eficiencia: la intensidad de la luz, la concentración de portadores de carga y la calidad cristalina. Una mayor calidad cristalina implica una menor cantidad de defectos, los cuales suelen reducir el tiempo de vida de los portadores al retenerlos e impedir que alcancen sus respectivas bandas. Al incrementarse la cantidad de portadores libres, se genera un mayor número de radicales hidroxilo y oxígeno ionizado, responsables de la degradación final del AM.

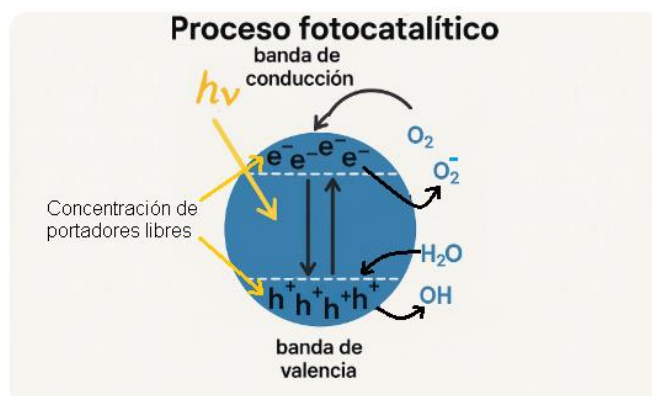


Figura 4.5. Proceso fotocatalítico para la degradación del AM.

La Figura 4.6 muestra el porcentaje de degradación del AM en función del tiempo de exposición para todas las películas de TiO_2 evaluadas. Como referencia, también se incluye la curva correspondiente a la fotólisis, es decir, la degradación del AM únicamente inducida por la luz UV sin la presencia del fotocatalizador. Los resultados evidencian que las películas de TiO_2 mejoran notablemente la descomposición del AM en solución. Es importante subrayar que sola la irradiación UV, aunque menos eficiente, también contribuye al proceso de degradación.

Entre los parámetros de depósito estudiados, la incorporación de impurezas en las películas se identificó como el factor más determinante en el aumento de la eficiencia fotocatalítica, superando incluso a la variación en la concentración molar. La presencia de dopantes eleva la densidad de portadores libres, lo cual favorece directamente la reducción del AM, como se establece en la ecuación 2.6.

La mayor cantidad de porcentaje de degradación del AM fue del 83.5 % el cual corresponde a las películas dopadas y con una concentración molar de 0.2 M.

El tiempo de exposición a la luz UV también contribuye significativamente a la degradación del AM. No obstante, en el caso de las películas dopadas, se requiere menos de la mitad del tiempo de exposición en comparación con las películas no dopadas para alcanzar un nivel similar de degradación.

Este resultado resalta la relevancia de utilizar películas dopadas, ya que optimizan la eficiencia del proceso fotocatalítico y reducen el tiempo necesario para la aniquilación del AM.

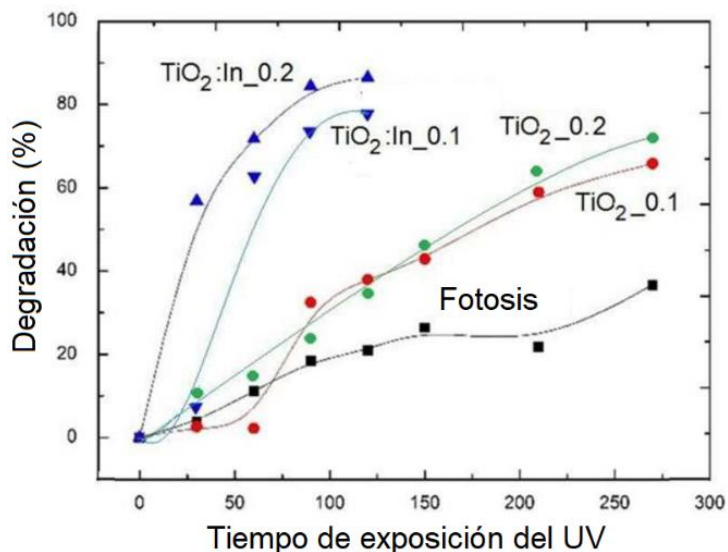


Figura 4.6.- Porcentaje de degradación en función del tiempo de exposición a la luz UV para películas de TiO₂ sin dopar, dopadas con In, y curva de fotólisis (línea negra).

Es importante señalar que, según la revisión bibliográfica realizada, existen pocos estudios previos que aborden configuraciones experimentales comparables. No obstante, la Tabla 4.1 recopila resultados que analizan el efecto de la razón molar sobre las propiedades fotocatalíticas de películas de TiO₂.

En todos los casos, se observa que la variación de este parámetro influye de manera significativa en la eficiencia de degradación del AM. Asimismo, los valores obtenidos en este trabajo resultan competitivos en comparación con los reportados por otros autores que emplearon películas de TiO₂ depositadas mediante la misma técnica y bajo condiciones de depósito similares.

Muestra	Variación de la razón molar	Variación en la tasa de fotodegradación (%)	Tiempo de degradación (min)	Referencia
TiO ₂	1:3 – 1:20	10 - 97	60	[6]
TiO ₂	0.25 - 4	95 - 97	120	[7]
TiO ₂ :In	0.1 – 0.2	83.5	120	Nuestro resultado

Tabla .4.1: Ejemplos de la variación de la razón molar y su efecto en la tasa de fotodegradación.

CAPITULO 5. CONCLUSIONES

Se depositaron películas delgadas de TiO_2 , tanto sin dopar como dopadas con In, empleando dos concentraciones molares: 0.1 M y 0.2 M. La técnica utilizada fue el rociado químico ultrasónico, RQU, la cual permitió obtener recubrimientos uniformes sobre los substratos.

Los difractogramas de XRD correspondientes a las películas sin dopar no mostraron picos definidos, lo que indica una baja cristalinidad. En contraste, las películas dopadas con In presentaron picos característicos con orientación preferencial en la dirección (101), evidenciando una mejora en la estructura cristalina. Esta mejora sugiere que la incorporación del dopante en sitios sustitucionales favorece el orden estructural del material. Asimismo, se observó un incremento en el tamaño del cristal, D con el aumento de la concentración molar, lo cual refuerza la hipótesis de que una mayor molaridad también contribuye a una mejor calidad cristalina.

A partir de las mediciones de absorbancia óptica y aplicando la ecuación de Tauc, se estimaron los valores de la banda prohibida (BAND GAP). Para las películas con concentración molar de 0.1 M, los valores obtenidos fueron de 3.28 eV para películas de TiO_2 sin dopar y 3.32 eV para el dopado, indicando un ligero aumento del ancho de banda al introducir el dopante.

La influencia de la temperatura en la generación de portadores de carga también fue evaluada. Se realizaron mediciones de resistencia eléctrica superficial a 330 °C para ambos tipos de películas, observándose valores entre 3.5 y 4.5 $\text{M}\Omega$. Los resultados mostraron que al incrementar tanto la molaridad como el dopaje, la resistencia eléctrica disminuyó significativamente, lo que indica un aumento en la densidad de portadores de carga libres (electrones). Esta mayor concentración de electrones libres es fundamental para mejorar la eficiencia fotocatalítica del material.

La actividad fotocatalítica se evaluó a través de la degradación del AM, utilizando las distintas películas de TiO_2 con diferentes concentraciones molares, 0.1 y 0.2 M, dopadas y sin dopar. Para monitorear el avance del proceso, se realizaron mediciones de absorbancia cada 30 minutos, enfocándose en la disminución del pico característico en 667 nm, el cual está directamente relacionado con la concentración de AM en solución.

El mayor porcentaje de degradación del AM, 83.5 % se logró en la película de TiO_2 dopada con In y a una concentración molar de 0.2 M, tras 120 minutos de exposición a radiación UV. Este resultado sugiere que la propiedad física más influyente en la eficiencia fotocatalítica es la resistencia eléctrica, ya que está estrechamente relacionada con la densidad de portadores de carga. No obstante, también se evidenció que una mejora en las propiedades eléctricas está acompañada de una mejora estructural, lo cual apunta a una relación directa entre calidad cristalina y eficiencia fotocatalítica.

Las películas delgadas de TiO_2 dopadas con In muestran un gran potencial como fotocatalizadores eficientes para la decoloración del AM. Aunque el TiO_2 tiene aplicaciones bien establecidas en áreas como cosméticos, dispositivos biomédicos, electrónica y sensores, los resultados obtenidos en este estudio resaltan la importancia de seguir optimizando sus propiedades estructurales y eléctricas, ya que una mayor cristalinidad y conductividad eléctrica conduce a un mejor desempeño en aplicaciones fotocatalíticas.

Si bien el presente trabajo abre un amplio abanico de posibilidades para optimizar la eficiencia en la degradación del AM, solo centramos la atención en dos aspectos fundamentales de la investigación: la concentración de portadores de carga y la mejora de la estructura cristalina. En este sentido, se plantean las siguientes consideraciones para un trabajo futuro:

1. Aumento de la concentración de portadores de carga

Se recomienda incrementar la concentración molar, dado que aún existe un margen considerable para su aumento, pudiendo llegar hasta 0,6 M. Tal como se observó, la concentración molar está relacionada con la cantidad de portadores libres, electrones.

2. Incremento de la concentración del dopante

Si bien la solubilidad máxima del dopante se alcanza aproximadamente al 3 % at., en este trabajo se evidenció una relación entre su concentración y la calidad cristalina del material. Por tanto, se propone aumentar la concentración del dopante, no con el objetivo de incrementar la densidad de portadores, sino para evaluar la posibilidad de mejorar la calidad cristalina.

3. Optimización de la temperatura de depósito

En esta investigación se utilizó una temperatura de depósito de 450 °C, valor notablemente inferior al mínimo recomendado para la obtención de películas delgadas de TiO₂, que es de aproximadamente 500 °C. Sin embargo, el uso de temperaturas más elevadas plantea nuevos desafíos técnicos, como la difusión de elementos desde el sustrato. Por ejemplo, en sustratos de vidrio sodo-calcicos, a partir de 300 °C se difunde silicio a la película, incorporándose en sitios de Ti o intersticiales no generando portadores de carga, por lo tanto, aumentando la resistividad eléctrica en las películas.

Otro inconveniente asociado a temperaturas de depósito altas (500 °C) es la alteración del flujo de rocío al llegar sobre el sustrato caliente, afectando su llegada y distribución. Algunas soluciones propuestas para este problema incluyen incrementar el flujo de rocío y/o eficientar la distancia entre el sustrato y la boquilla del rociador, favoreciendo así una mayor llegada de la solución precursora al sustrato.

REFERENCIAS

- [1] E. M. García-Salazar, "El agua residual como generadora del espacio de la actividad agrícola en el Valle del Mezquital, Hidalgo, México", *Estudios sociales. Revista de alimentación contemporánea y desarrollo regional*, vol. 29, núm. 54, 2019.
- [2] E. Xicota, "Nuevos datos sobre el consumo de agua del algodón", *Ester Xicota*, 2019.
- [3] D. DE Del Colorante Azul Metileno, "UNIVERSIDAD NACIONAL AGRARIA DE LA SELVA FACULTAD DE RECURSOS NATURALES RENOVABLES ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERÍA AMBIENTAL".
- [4] T. EL Para Obtener Título De, D. DE FOTOCATALÍTICA AZUL DE METILENO USANDO TIO, y M. Santos Arias, "BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA Presenta".
- [5] F. De Ciencias, F. Matemáticas, A. Yair, y T. Barajas, "BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA".
- [6] P. Espinoza-Montero, L. Paspuel-Pupiales, L. Fernández, y W. Guamán, "DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE AZUL DE METILENO UTILIZANDO TIO₂ IMPREGNADO EN PAREDES DE BOTELLAS DE VIDRIO Y DE POLIETILENO", *infoANALÍTICA*, vol. 10, núm. 1, 2022, doi: 10.26807/ia.v10i1.219.
- [7] L. S. Leal Puentes y J. Plazas-Tuttle, "DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA CIVIL Y AMBIENTAL FACULTAD DE INGENIERÍA Proyecto de Grado de Pregrado Diciembre de 2021".
- [8] M. E. De la Peña, J. Ducci, y V. Z. Plascencia, "Tratamiento de aguas residuales en México", 2013.
- [9] E. M. En, I. Iván, S. Tránsito, y A. E. Jiménez González, "UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA DOCTOR EN INGENIERÍA".
- [10] L. F. Garcés y G. A. Penuela, "Tratamiento de las aguas residuales de una industria textil utilizando colector solar", *Rev. Lasallista Investig*, vol. 4, núm. 2, 2012.
- [11] J. Arocutipa, "Evaluación y propuesta técnica de una Planta de Tratamiento de Aguas Residuales en Massiapo del distrito de Alto Inambari - Sandia", *Universidad Nacional del Altiplano-Puno*, 2013.
- [12] R. Rojas, "Curso I nternacional 'GETI ÓN I NTEGRAL DE TRATAMI ENTO DE AGUAS RESI DUALES' 25 al 27 de setiembre de 2002 Conferencia Sistemas de Tratamiento de Aguas Residuales CONTENI DO".
- [13] W. E. Carrillo Barahona, X. A. Loor Lalvay, J. H. Negrete Costales, M. A. Osorio Rivera, y E. J. Riera Guachichullca, "La calidad de las aguas residuales domésticas", *Polo del Conocimiento*, vol. 6, núm. 3, 2021.
- [14] A. Rodriguez, "Tipos de aguas residuales", Hidrotec.

- [15] R. Romero, W. Rivera, y I. Pilatowsky, "Comparison of the modeling of a solar absorption system for simultaneous cooling and heating operating with an aqueous ternary hydroxide and with water/lithium bromide", vol. 70, núm. 3, pp. 301–308, dic. 2001.
- [16] A. Astillero, "Tipos de tratamientos de aguas residuales", *Ecología verde*.
- [17] M. Nevárez, P. Espinoza, F. Quiroz, y B. Ohtani, "Fotocatálisis: inicio, actualidad y perspectivas a través del TiO_2 ", *Avances en Química*, vol. 12, pp. 45–59, dic. 2017.
- [18] J. Castrillón, "Fotocatálisis: luz solar para limpiar las ciudades", *Sostenibilidad para todos*.
- [19] K. Nagaraj *et al.*, "Photocatalytic advancements and applications of titanium dioxide (TiO_2): Progress in biomedical, environmental, and energy sustainability", *Next Research*, vol. 2, núm. 1, p. 100180, mar. 2025, doi: 10.1016/J.NEXRES.2025.100180.
- [20] B. K. Mutuma, G. N. Shao, W. D. Kim, y H. T. Kim, "Sol–gel synthesis of mesoporous anatase–brookite and anatase–brookite–rutile TiO_2 nanoparticles and their photocatalytic properties", *J Colloid Interface Sci*, vol. 442, pp. 1–7, mar. 2015, doi: 10.1016/J.JCIS.2014.11.060.
- [21] M. M. Viana, V. F. Soares, y N. D. S. Mohallem, "Synthesis and characterization of TiO_2 nanoparticles", *Ceram Int*, vol. 36, núm. 7, pp. 2047–2053, sep. 2010, doi: 10.1016/J.CERAMINT.2010.04.006.
- [22] B. Pant, M. Park, y S. J. Park, "Recent advances in TiO_2 films prepared by sol-gel methods for photocatalytic degradation of organic pollutants and antibacterial activities", el 1 de octubre de 2019, *MDPI AG*. doi: 10.3390/coatings9100613.
- [23] A. Brella, B. Gharbi, y R. Gheriani, "Comparison of Thin Films of Titanium Dioxide Deposited by Sputtering and Sol–Gel Methods for Waveguiding Applications", vol. 56, pp. 238–239, jun. 2022.
- [24] Y. Yasuda, S. I. Kobayashi, y Y. Hoshi, "Photocatalytic properties of annealed TiO_2 films with controlled structure fabricated using oxygen-ion-assisted reactive evaporation with glancing angle deposition technique", *AIP Adv*, vol. 12, núm. 1, 2022, doi: 10.1063/6.0001416.
- [25] A. Bendjerad, S. Boukhtache, A. Benhaya, D. Luneau, S. El Hak Abaidia, y K. Benyahia, "Modeling of magnetic properties of iron thin films deposited by RF magnetron sputtering using preisach model", *Serbian Journal of Electrical Engineering*, vol. 13, núm. 2, 2016, doi: 10.2298/SJEE1602229B.
- [26] F. W. Low y C. W. Lai, "Recent developments of graphene- TiO_2 composite nanomaterials as efficient photoelectrodes in dye-sensitized solar cells: A review", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 82, pp. 103–125, feb. 2018, doi: 10.1016/J.RSER.2017.09.024.
- [27] O. T. Films, "PELÍCULAS DELGADAS DE $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ Thin Films", *Scientia*, núm. 41, 2009.

- [28] Q. Zhang, D. Sando, y V. Nagarajan, "Chemical route derived bismuth ferrite thin films and nanomaterials", 2016. doi: 10.1039/c6tc00243a.
- [29] E. C. Nwanna, P. E. Imoisili, y T. C. Jen, "Fabrication and synthesis of SnOX thin films: a review", 2020. doi: 10.1007/s00170-020-06223-8.
- [30] B. Endrödi, E. Kecsenovity, K. Rajeshwar, y C. Janáky, "One-Step Electrodeposition of Nanocrystalline TiO₂ Films with Enhanced Photoelectrochemical Performance and Charge Storage", *ACS Appl Energy Mater*, vol. 1, núm. 2, 2018, doi: 10.1021/acsaem.7b00289.
- [31] T. V. K. Karthik, A. Maldonado, M. de la L. Olvera, A. G. Hernández, J. Vega-Pérez, y H. Gómez-Pozos, "Copper-Doped ZnO Thin Films Deposited by Spray Pyrolysis: Effect of Water Content in Starting Solution on Methylene Blue Degradation by Photocatalysis", *J Electron Mater*, vol. 50, núm. 10, 2021, doi: 10.1007/s11664-021-09088-z.
- [32] S. Bai, C. Gao, J. Low, y Y. Xiong, "Crystal phase engineering on photocatalytic materials for energy and environmental applications", 2019. doi: 10.1007/s12274-018-2267-6.
- [33] R. Kužel, L. Nichtová, Z. Matěj, Z. Hubička, y J. Buršík, "X-ray Diffraction Investigations of TiO₂ Thin Films and Their Thermal Stability", vol. 1352, jul. 2011.
- [34] R. P. Prasankumar y A. J. Taylor, *Optical techniques for solid-state materials characterization*. 2016. doi: 10.1201/b11040.
- [35] E. A. Gutiérrez-D, *Nano-scaled semiconductor devices: Physics, modelling, characterisation, and societal impact*. 2016. doi: 10.1049/PBCS027E.
- [36] E. Karakuş, M. M. Koç, y B. Coşkun, "A Brief Overview for Fundamental Electrical Characterization Techniques for Thin Films and Nanostructures". [En línea]. Disponible en: <https://www.researchgate.net/publication/379113129>
- [37] F. Muñiz, M. Miranda, C. Morilla dos Santos, y J. Sasaki, "The Scherrer equation and the dynamical theory of X-ray diffraction", vol. 72, pp. 385–390, 2026.
- [38] C. G. Pope, "Journal of Chemical Education 129 Downloaded via UNIV OF KENT on March 22", *J Chem Educ*, vol. 74, núm. 1, 1997.
- [39] R. M. Nikam, "Simple Calculation based Method for Lattice Parameters in Tetragonal System using Powder X-Ray Diffraction Data", *Int J Res Appl Sci Eng Technol*, vol. 9, núm. 5, 2021, doi: 10.22214/ijraset.2021.34037.
- [40] J. A. Seibert y A. Seibert, "X-Ray Imaging Physics for Nuclear Medicine Technologists. Part 1: Basic Principles of X-Ray Production*", 2004. [En línea]. Disponible en: http://www.snm.org/ce_online
- [41] "XRD – X-ray diffraction".
- [42] P. Sourav, "UV-Vis Spectroscopy – Principle, Instrumentation, Applications, Advantages, and Limitation".

- [43] C. Vogt, C. S. Wondergem, y B. M. Weckhuysen, "Ultraviolet-Visible (UV-Vis) Spectroscopy", en *Springer Handbooks*, Springer Science and Business Media Deutschland GmbH, 2023, pp. 237–264. doi: 10.1007/978-3-031-07125-6_11.
- [44] M. K. Kiteto y C. A. Mecha, "Insight into the Bouguer-Beer-Lambert Law: A Review", doi: 10.37256/fce.5220245325.
- [45] T. G. Mayerhöfer, S. Pahlow, y J. Popp, "The Bouguer-Beer-Lambert Law: Shining Light on the Obscure", 2020. doi: 10.1002/cphc.202000464.
- [46] H. Zhong *et al.*, "Idealizing Tauc Plot for Accurate Bandgap Determination of Semiconductor with UV-Vis: A Case Study for Cubic Boron Arsenide".
- [47] S. Ge *et al.*, "A Review on the Progress of Optoelectronic Devices Based on TiO₂ Thin Films and Nanomaterials", 2023. doi: 10.3390/nano13071141.
- [48] M. H. Abdellah, S. A. Nosier, A. H. El-Shazly, y A. A. Mubarak, "Photocatalytic decolorization of methylene blue using TiO₂/UV system enhanced by air sparging", *Alexandria Engineering Journal*, vol. 57, núm. 4, 2018, doi: 10.1016/j.aej.2018.07.018.
- [49] F. Scarpelli, T. Mastropietro, T. Poerio, y N. Gadbert, "Mesoporous TiO₂ thin films: State of the art. Titanium Dioxide-Material for a Sustainable Environment", 1a ed., vol. 508, 2018, pp. 135–142.
- [50] N. Data, *Numerical data and functional relationships in science and technology*. 2009.
- [51] A. AP Ribeiro, S. De Lázaro, y R. De Oliveira, "Band-Gap engineering for photocatalytic applications: Anionic and cationic doping of TiO₂ anatase.", vol. 6, pp. 22–27, 2026.
- [52] Q. Zhang *et al.*, "CuO nanostructures: Synthesis, characterization, growth mechanisms, fundamental properties, and applications", 2014. doi: 10.1016/j.pmatsci.2013.09.003.
- [53] A. Ajmal, I. Majeed, R. N. Malik, H. Idriss, y M. A. Nadeem, "Principles and mechanisms of photocatalytic dye degradation on TiO₂ based photocatalysts: A comparative overview", 2014. doi: 10.1039/c4ra06658h.

APENDICE 1. Publicación de artículo JCR

2023 20th International Conference on Electrical Engineering, Computing Science and Automatic Control (CCE). Mexico City, Mexico. October 25-27, 2023

2023 20th International Conference on Electrical Engineering, Computing Science and Automatic Control (CCE) | 979-8-3503-0676-7/23/\$31.00 ©2023 IEEE | DOI: 10.1109/CCE60043.2023.10332890

Ultrasonically sprayed undoped and indium-doped titanium oxide thin films for methylene blue degradation: Effect of molarity and irradiation time

Alicia Sanchez Gonzalez

Industrial Engineering,
Undergraduate School Campus
Tepeji, Autonomous University of
Hidalgo State, ESTeUAEH, Tepeji
del Rio, Av. del Maestro No. 41, Col.
Nortongo, C.P. 42855 Hidalgo,
Mexico mail:
alicia_sanchez9581@uah.edu.mx

M. de la L. Olvera

Solid State Electronics Section,
CINVESTAV-IPN, Av. IPN n. 2508,
Col. San Pedro Zacatenco, C.P.
07360 México City, México.
email: molvera@cinvestav.mx

Karthik T.V.K.

Department of Mechanics and
Advanced Materials, School of
Engineering and Sciences, State of
Mexico Campus, Tecnológico de
Monterrey, Av. Lago de Guadalupe
Km 3.5, Margarita Maza de Juárez,
52926 Cd López Mateos, México
email: tvk.karthik@tec.mx

Heberto Gómez Pozos

Academic Area of Computing and
Electronics, ICBI, Autonomous
University of Hidalgo, State, Carr.
Pachuca-Tulancingo Km. 4.5, C.P.
42184 Pachuca de Soto, Hidalgo,
México.
email: gpzozos@uah.edu.mx

Abstract— Undoped and Indium- 3 at % doped titanium oxide thin films were deposited at 450 °C by ultrasonic spray pyrolysis technique on glass substrates. The molarity content in the starting solution was varied from 0.1 to 0.2 M to study its effect on the degradation of methylene blue (MB) dye in the photocatalytic process. X-ray diffraction patterns confirm the anatase structure of TiO_2 . A maximum MB degradation of about 60 % was achieved for a UV light exposition time of 210 min. The degradation behavior with respect to UV exposition time showed a linear relationship with the concentration of charge carriers, which is explicated in this work. The indium doped titanium oxide thin films deposited with 0.2 M are relatively more promising for MB degradation when the UV exposure times are larger than 120 min.

Keywords— Indium, titanium oxide thin films, photocatalysis, methylene blue, ultrasonic spray pyrolysis.

I. INTRODUCTION

In Mexico, wastewater has been recognized as a strategic and national security issue and has become a cornerstone of environmental and economic policies, as well as a key factor for social development. To achieve the recovery of surface and groundwater "health" in the country and contribute to economic growth and quality of life for the population, it is necessary to keep the water bodies clean and free from urban, industrial, and agricultural wastewater discharges that exceed their natural capacity for assimilation and dilution [1-3].

Despite the existence of various water treatment plants worldwide, and specifically in the state of Hidalgo, there are 17 wastewater treatment plants. However, these plants or the processes used in them are incapable of absorbing or neutralizing the load of contaminants. Therefore, it is crucial to ensure that these liquids undergo a preliminary treatment before being discharged into rivers, and simultaneously, the rivers or lakes into which they are discharged should also be treated to minimize the concentration of contaminants [4-6].

Among the various processes, methods, or techniques for treating these waters, one of the most efficient methods for degrading textile dyes is using the chemical oxidation process. Advanced oxidation processes, due to their environmentally friendly effects, are increasingly being applied in wastewater decontamination, particularly on a small or medium scale [7-8]. One of these advanced oxidation processes is heterogeneous

photocatalysis, which utilizes solar energy as the excitation source. In heterogeneous photocatalysis, photochemical reactions accelerate chemical reactions in the presence of a catalyst that has the ability to absorb photons [9-10]. This process is observed naturally in photosynthesis, which is considered one of the foundations for life development on the planet.

Solar energy has captured the interest of researchers and specialists since the 1970's [11-12]. Photocatalysis using solar energy is applied to eliminate contaminants in wastewater by employing an appropriate photocatalyst. This technique directly harnesses solar energy reaching the Earth's surface to produce a series of redox chemical reactions that allow the removal of all organic compounds in urban, agricultural, and industrial wastewater, as well as a change in the oxidation state of heavy metals, transforming them from soluble to insoluble forms.

This system allows the decontamination of waters with toxic organic substances, and its technique is attractive for photocatalytic degradation based on the use of titanium dioxide (TiO_2) as the photocatalyst and high-energy solar ultraviolet light (320-390 nm). TiO_2 is the most commonly used photocatalyst due to its high stability in aqueous media, resistance to poisoning, and high catalytic efficiency [13-15].

This method has been approved at the laboratory level for hydrocarbons, chlorinated and phosphorus organic compounds contained in pesticides and herbicides, dyes, and surfactants. One of the advantages of its use is that the amount of solar light reaching the troposphere is sufficient to activate the properties of TiO_2 and carry out the degradation process. Additionally, this treatment employs clean technology as it harnesses solar energy, uses non-contaminating photosensitizers, and does not generate sludge or contaminants, as the organic compounds are mineralized.

In this work, the photocatalytic performance of undoped and In doped TiO_2 thin film were evaluated. The photocatalytic process is carried out through the removal of methylene blue dye by ultraviolet light adsorption in presence of the catalizador. To the best of our knowledge, there is limited information available regarding the initial molarity change on the degradation of methylene blue using TiO_2 . Additionally, the effect of molarity and the incorporation of indium on the

979-8-3503-0676-7/23/\$31.00 ©2023 IEEE

Authorized licensed use limited to: CINVESTAV. Downloaded on January 29, 2024 at 17:38:43 UTC from IEEE Xplore. Restrictions apply.