



**UNIVERSIDAD MICHUACANA DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



**Síntesis de película delgada fotocatalítica
($\text{Ag}_2\text{S}/\text{TiO}_2$) y su evaluación en la degradación de
ácido fórmico y fenol**

**Tesis de doctorado
presenta:**

M.G. Aurora María Estrada Murillo

**a la División de Estudios de Posgrado de la
Facultad de Ingeniería Química
como requisito parcial para obtener el Grado de**

**DOCTORA EN CIENCIAS
EN
INGENIERÍA QUÍMICA**

**Director de Tesis: Dr. Rafael Huirache Acuña
Co-Director de Tesis: Dr. Michel Alejandro Rivero
Corona**

Morelia, Michoacán de Ocampo, junio del 2026.

Agradecimientos

A mi familia, por acompañarme en este viaje de crecimiento profesional mis niños Toño y Ana, que han sido la fuente de mi perseverancia, a mi esposo Juan, que ha sufrido conmigo para poder culminar nuestros objetivos.

A mi madre, por formarme lo mejor que pudo a pesar de las limitaciones de su tiempo, que descanse en paz.

A mi hermana Goretti, la señora Lesvia, el señor José Antonio, Paola, Jessica, Itzel e Israel que su apoyo en el cuidado de mis pequeños ha sido tan importante para permitirme culminar con este proyecto.

A mi asesor el Dr. Rafael Huirache, por su infinito apoyo y sus entrañables consejos, donde puedo decir que, gracias a su incondicionalidad, pudimos concluir este proyecto, por lo que le agradezco grandemente. Al Dr. Michel Rivero, por sus comentarios atinados para la presentación de un mejor proyecto.

Al Dr. Guillermo Mondragón, cuya participación fue la columna vertebral de este proyecto, junto con el Dr. Diego Espinoza, de quienes aprendí mucho.

Al Dr Gilles y a su esposa Miriam, por su acogida tan cálida en mi estancia en Francia y al IRCELYON, Dr. Fred, Dra. Chantal y Meryem por su apoyo sus consejos y permitirme aprender de su forma de trabajar y por realizar una parte esencial de mi proyecto trabajando en conjunto.

Al Dr Manuel Ramos, por sus consejos y apoyo para desarrollarme profesionalmente.

Al Dr Guillermo Herrera, Dra. Diana García por su enseñanza en distintas técnicas de caracterización que fueron vitales para la culminación de este proyecto.

Al Dr Mohamed de España, que su participación en este proyecto, apoyo en el conocimiento de las características físicas presentadas en el material desarrollado. Espero poder seguir trabajando con todos ellos en proyectos futuros, ya que todos son personas extraordinarias.

A SECIHTI el cual apoyo con el financiamiento de mi beca de doctorado o maestría, así como a los proyectos SEP-CONACYT- ANUIES-ECOS NORD-322574 y M22P01, CIC-UMSNH 2024-2026 y al proyecto PICIR-047-C los cuales ayudaron a la financiación del proyecto con el cual se desarrolló la tesis.

1 Contenido

2	Resumen.....	8
3	Introducción	11
4	Antecedentes	14
4.1	Síntesis de catalizador de película delgada de $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TiO}_2$	14
4.2	Material de soporte para catalizador.....	16
4.2.1	Degradación de contaminantes por fotocátalisis	20
4.3	Justificación.....	21
4.4	Planteamiento del problema.....	23
5	Hipótesis	25
5.1	Hipótesis general	25
5.1.1	Hipótesis específica 1	25
5.1.2	Hipótesis específica 2	25
5.2	Objetivos.....	26
5.2.1	Objetivo general.....	26
5.2.2	Objetivos particulares.....	26
6	Marco teórico.....	27
6.1	Aguas Residuales en México	27
6.1.1	Tratamiento de aguas residuales	28
6.1.2	Procesos de oxidación avanzada	29
6.2	Fotocatálisis	31
6.3	Semiconductores.....	33
6.4	Dióxido de Titanio (TiO_2).....	36
6.4.1	Fotocatálisis heterogénea con TiO_2	38
6.5	Sulfuro de plata (Ag_2S).....	40
6.6	Depósito físico de vapor (PVD).....	42
6.6.1	Procedimiento de arco catódico o arco de vacío.....	43
6.6.2	Proceso de anodizado para formación de óxido de titanio	44
6.7	Caracterización de películas	45
6.7.1	Difracción de rayos X.....	45
6.7.2	Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS)	47
6.7.3	Perfilómetro en películas delgadas.....	48

6.7.4	Microscopía electrónica de barrido y análisis de energía dispersiva de rayos X.	49
6.8	Degradación de contaminante	50
6.8.1	Degradación de ácido fórmico	50
6.8.2	Degradación de fenol	51
6.8.3	Modelo fotónico-cinético	54
7	Metodología.....	58
7.1	Materiales y métodos	58
7.1.1	Diagrama de flujo	58
7.1.2	Proceso de síntesis de película de TiO_2	59
7.1.3	Incorporación de Ag_2S en película de TiO_2	61
7.2	Caracterización de película delgada de $\text{Ag}_2\text{S-TiO}_2$	62
7.3	Estudio de la actividad catalítica del $\text{Ag}_2\text{S-TiO}_2$ en la degradación de ácido fórmico y el fenol.....	62
8	Resultados.....	64
8.1	Síntesis de película delgada de $\text{Ag}_2\text{S/TiO}_2$	64
8.1.1	Recubrimiento metálico de Titanio.....	64
8.1.2	Proceso de anodizado para la formación de nanotubos de TiO_2	67
8.1.3	Incorporación de Ag_2S sobre nanotubos de TiO_2	70
8.1.4	Caracterización de película de $\text{Ag}_2\text{S/TiO}_2$	76
8.1.5	Caracterización por XPS.....	101
8.1.6	Análisis de perfilometría de la película de TiO_2	104
8.1.7	Mapas de densidad electrónica.....	106
8.2	Degradación de ácido fórmico en reactor por lote con película de $\text{Ag}_2\text{S/TiO}_2$ en el espectro UV-visible	108
8.2.1	Modelo fotónico-cinético para la degradación de ácido fórmico	116
8.3	Degradación de fenol en reactor por lote con película de $\text{Ag}_2\text{S/TiO}_2$ en el espectro UV-visible	120
8.3.1	Modelo fotónico-cinético para la degradación de fenol	125
8.4	Validación de cinética propuesta.....	128
9.	Conclusiones	134
10.	Recomendaciones.....	136
11.	Referencias bibliográficas	137

ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Figura 4.1. Etapas clave en la fabricación de una película transparente de arreglos de nanotubos de TiO_2 (ilustrada sobre vidrio recubierto con FTO): (a) depósito de una película de titanio con el espesor deseado; (b) anodización de la película obtenida; y (c) tratamiento térmico para cristalizar los nanotubos y oxidación de metales remanentes. (Centro y derecha): Fuente Varghese, O. K., Paulose, M., & Grimes, C. A. (2009)</i>	<i>19</i>
<i>Figura 6.1. Generación de un par de cargas electrón-hueco y aceptación de cargas por las especies absorbidas. Orozco S.L. 2009</i>	<i>36</i>
<i>Figura 6.2. Estructuras cristalinas de anatasa, brookita y rutilo</i>	<i>37</i>
<i>Figura 6.3. Transferencia de electrones de Ag_2S a TiO_2</i>	<i>42</i>
<i>Figura 6.4. Diagrama de fases de TiO_2. (Löbl et al., 1994)</i>	<i>45</i>
<i>Figura 6.5. Representación esquemática de la Ley de Bragg</i>	<i>46</i>
<i>Figura 6.6. Esque de caracterización por la técnica de espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS)</i>	<i>48</i>
<i>Figura 6.7. Mecanismo de degradación del fenol. Fuente Zapico et al., (2015)</i>	<i>53</i>
<i>Figura 7.1. Diagrama de flujo</i>	<i>58</i>
<i>Figura 7.2. Curva de intensidades y longitud de onda de las lámparas utilizadas en proceso de degradación de contaminante</i>	<i>63</i>
<i>Figura 8.1. Target de Titanio.</i>	<i>64</i>
<i>Figura 8.2. Equipo DOMINO Mini de OERLIKON.</i>	<i>65</i>
<i>Figura 8.3. Recubrimiento de Titanio metálico sobre soporte de vidrio de 200 a 500 nm. 66</i>	
<i>Figura 8.4. Nuevos soportes de vidrio de 30 x 30 mm², con recubrimiento de Titanio metálico de 10 µm, con la finalidad de cumplir el requisito para ser usados en fotoreactor por lote</i>	<i>66</i>
<i>Figura 8.5. Celda de anodizado</i>	<i>68</i>
<i>Figura 8.6. Anodizado de Ti-metálico en sustratos de 20 x70 mm² y con espesores de 200 y 500 nm de espesor de Ti-metálico a) Circunferencia de anodizado de ~1cm de diámetro. b) Diferentes tiempos de anodizado, donde se observó que se alcanzaba el sustrato</i>	<i>68</i>
<i>Figura 8.7. Nuevo reactor de anodizado para generar áreas de 30x30mm² de nanotubos69</i>	
<i>Figura 8.8. Etapas de síntesis de película de TiO_2</i>	<i>70</i>
<i>Figura 8.9. Diagrama preliminar propuesto para la formación de heteounión sintetizada de $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{S}$.</i>	<i>71</i>
<i>Figura 8.10. a) Mezcla de nitrato de plata y tiourea. b) agitación para mezclado. c) Vacío para limpieza de nanoestructuras. d) Proceso térmico</i>	<i>72</i>
<i>Figura 8.11. Síntesis a 550°C por 24 h y 5mmol Ag_2S.</i>	<i>72</i>
<i>Figura 8.12. Síntesis a 150°C por 24 h y 6mmol Ag_2S.</i>	<i>73</i>
<i>Figura 8.13. Técnicas de depósito de películas delgadas.</i>	<i>74</i>
<i>Figura 8.14. Nuevas películas sintetizadas en soporte de vidrio 30x30 mm², deposito en PVD con evaporación por arco y anodizada toda el área de recubrimiento metálico, finalmente con tratamiento térmico a 430°C, para garantizar estructura cristalina de TiO_2, previo a incorporación de Ag_2S.</i>	<i>75</i>
<i>Figura 8.15. Se presentan imágenes de los recubrimientos. a) Recubrimiento metálico de Ti por la técnica de evaporación por arco, con mayor formación de granos. b) observación</i>	

de recubrimiento liso, prácticamente limpio en sustrato de vidrio por la técnica de pulverización por magnetrón.	76
Figura 8.16. Anodizado de Ti-metálico preliminar sobre vidrio de 20x70 mm ² de espesor	77
Figura 8.17. Condiciones iniciales de formación de cavidades superficiales con diámetros aproximados a 90 nm en las regiones sometidas a anodizado	78
Figura 8.18. Síntesis completa Ag ₂ S-TiO ₂ , saturación completa de película por Ag ₂ S	79
Figura 8.19. Vista en planta de recubrimiento Ag ₂ S-TiO ₂ , y mapa de colores en EDS.	80
Figura 8.20. a) Micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) de las superficies anodizadas: a) morfología superficial observada después del anodizado de una película de titanio depositada por pulverización catódica por magnetrón, donde se aprecian cavidades superficiales y modificaciones asociadas al proceso de oxidación anódica; b) superficie anodizada de una película de titanio depositada por evaporación por arco, en la que se observa un mayor desarrollo de estructuras de geometría tubular y una morfología nanoestructurada más definida; c) vista en planta de las estructuras obtenidas tras el proceso de anodización. d) acercamiento de vista de planta.	83
Figura 8.21. Formación de nanotubos de TiO ₂	84
Figura 8.22. Espesor de recubrimiento metálico de titanio con un extracto de ubicación de nanotubos en superficie del recubrimiento.....	85
Figura 8.23. Diámetro aproximado de nanotubos de TiO ₂ en película TiO-A1. Vista de planta de las figuras 8.21 y 8.22	86
Figura 8.24. Análisis con EDS para película TiO-A1	87
Figura 8.25. Película TiO-Ag2. La ausencia de un tratamiento térmico previo favoreció la pérdida de definición de las nanoestructuras obtenidas por anodización y promovió la formación de aglomerados superficiales asociados al crecimiento de Ag ₂ S durante el proceso hidrotermal.	88
Figura 8.26. EDS para película TiO-Ag3	89
Figura 8.27. Película TiO-Ag4 análisis por EDS, con presencia de microvarillas.....	90
Figura 8.28. Película TiO-Ag5 observada en EDS.....	92
Figura 8.29. Difracción de rayos X en películas TiO-A1, TiO-Ag2, TiO-Ag3, TiO-Ag4, previo a degradación fotocatalítica. PDF #44-1294 para (Ti), PDF#71-1168 para (TiO ₂ anatase), PDF # 00-021-1276 (TiO ₂ rutile).....	93
Figura 8.30. Se observa difractogramas de las películas TiO-A1, TiO-Ag3, TiO-Ag4, TiO-Ag5 previo a la degradación de contaminante	94
Figura 8.31. Difracción rayos X, posterior a reacción de degradación	95
Figura 8.32. Resultado de refinamiento con incorporación de las tres fases presentes en la película sintetizada.....	98
Figura 8.33. Patrón de difracción de rayos x original de película TiO-A1, comparada con las cartas de fases involucradas e n su análisis de refinamiento.	99
Figura 8.34. Análisis de Rietveld de los recubrimientos finos de Ti _x O _y aplicados mediante PVD de arco sobre un sustrato de vidrio y tratados térmicamente a 430 °C. Comparación entre el diagrama de difracción calculado y los datos experimentales.....	101
Figura 8.35. Ajuste de picos de componentes para la región Ti2p del XPS de la película de Ti _x O _y . La curva discontinua representa el fondo de Hirley. Las áreas de color situadas bajo las curvas corresponden a un ajuste gaussiano de picos múltiples de los estados Ti2p con tres componentes procedentes de los estados de valencia de Ti ⁰ (rosa), Ti ³⁺ (verde) y Ti ⁴⁺ (azul).....	103

<i>Figura 8.36. Diagrama que muestra la distribución de los estados de valencia del titanio presentes en la película.</i>	<i>104</i>
<i>Figura 8.37. Medición del perfil: (a) vista en 3D de las estructuras de la película; (b) vista en planta en 2D de las estructuras observadas en la película; (c) distribución del tamaño de las estructuras de la película.....</i>	<i>106</i>
<i>Figura 8.38. Se muestra la densidad electrónica de las tres fases presentes en la película delgada, donde se puede observar cómo se concentran las nubes de electrones de los átomos en cada una de las fases presentes. (a) La fase hexagonal α-Ti 1 se presenta con el plano (111), ya que el plano en la orientación preferida no permitía visualizar la interacción entre los átomos de Ti. (b) Fase tetragonal 2 de TiO_2, y (c) fase trigonal 3 de Ti_2O_3.</i>	<i>108</i>
<i>Figura 8.39. Reactor por lotes para degradación de contaminante con película sintetizada a) Fotoreacción es espectro UV. B) Fotoreacción es espectro visible.</i>	<i>110</i>
<i>Figura 8.40. Degradación de ácido fórmico con películas delgadas sintetizadas. Actividad de degradación de películas corridas a 240min (TiO-A1 a, TiO-Ag5a) a 210 min (TiO-A1b) y la actividad de degradación de películas corridas a 180 minutos (TiO-Ag5b, TiO-Ag3, TiO-Ag4).</i>	<i>111</i>
<i>Figura 8.41. Degradación de ácido fórmico por debajo del límite de detección.....</i>	<i>112</i>
<i>Figura 8.42. concentración del ácido fórmico evaluada en HPLC con un detector PDA a una longitud de 210nm</i>	<i>115</i>
<i>Figura 8.43. espectro de absorción del ácido fórmico en PDA</i>	<i>115</i>
<i>Figura 8.44. Degradación de fenol con películas delgadas sintetizadas. a) Actividad de degradación de películas a 180min con lámpara UV. b) Actividad de degradación de películas con lámpara visible en 180 minutos.</i>	<i>122</i>
<i>Figura 8.45. Señal obtenida en HPLC con detector PDA 210nm en la degradación de fenol</i>	<i>124</i>
<i>Figura 8.46 Espectro generado con detector PDA en HPLC, en tiempo de retención para identificación de fenol</i>	<i>125</i>

ÍNDICE DE TABLAS

<i>Tabla 6.1. Clasificación de Procesos de oxidación avanzada</i>	<i>30</i>
<i>Tabla 8.1. Caracterización previa a depósito de recubrimiento en material de soporte</i>	<i>64</i>
<i>Tabla 8.2. Lista de películas obtenidas con diferentes variantes termales para la incorporación del Ag_2S</i>	<i>75</i>
<i>Tabla 8.3. Compendio de datos de entrada y de salida de refinamiento en Rietveld</i>	<i>98</i>
<i>Tabla 8.4. Compilación de velocidades de degradación de ácido fórmico en el espectro UV y visible de las películas sintetizadas</i>	<i>113</i>
<i>Tabla 8.5. Compilación de velocidades de degradación de fenol en el espectro UV y visible de las películas sintetizadas.</i>	<i>123</i>
<i>Tabla 8.7. Comparación de tendencias relevantes sobre comportamiento de películas sintetizada.....</i>	<i>128</i>

2 Resumen

México posee un elevado potencial de aprovechamiento de energía solar debido a los altos niveles de irradiación que recibe durante gran parte del año. Además de su uso para la generación de electricidad, esta fuente energética puede emplearse en tecnologías ambientales avanzadas, como la fotocatálisis, para el tratamiento y remediación de aguas contaminadas. La presencia de compuestos orgánicos persistentes en cuerpos de agua constituye un problema ambiental y de salud pública, ya que muchos de estos contaminantes presentan alta estabilidad química y son difíciles de eliminar mediante procesos convencionales.

La fotocatálisis heterogénea es una de las tecnologías más prometedoras dentro de los Procesos Avanzados de Oxidación (PAO), debido a su capacidad para aprovechar la energía solar y generar especies reactivas capaces de degradar y mineralizar contaminantes orgánicos. Entre los materiales más estudiados se encuentra el dióxido de titanio (TiO_2), gracias a su estabilidad química, baja toxicidad y bajo costo. Sin embargo, su aplicación se ve limitada por su amplia energía de banda prohibida y por la rápida recombinación de los pares electrón-hueco fotogenerados, restringiendo su actividad principalmente a la región ultravioleta.

Con el propósito de superar estas limitaciones, en este trabajo se desarrollaron películas delgadas de la heterounión $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TiO}_2$ soportadas sobre vidrio. La síntesis se realizó mediante depósito físico en fase vapor (PVD) de titanio metálico, seguida de anodizado electroquímico para obtener nanoestructuras de TiO_2 y la posterior incorporación de Ag_2S mediante tratamientos SILAR e hidrotermal. Las películas obtenidas fueron evaluadas mediante la degradación fotocatalítica de ácido fórmico (HCOOH) y fenol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$), utilizados como compuestos modelo de contaminantes orgánicos de relevancia ambiental.

El objetivo de la investigación fue determinar el efecto de la incorporación de Ag_2S sobre las propiedades estructurales y fotocatalíticas del TiO_2 , así como evaluar su desempeño bajo irradiación UV-visible mediante la comparación de velocidades y constantes cinéticas aparentes de degradación. Los resultados contribuyen al desarrollo de materiales fotocatalíticos inmovilizados con potencial aplicación en el

tratamiento sostenible de aguas contaminadas mediante el aprovechamiento de la energía solar.

Palabras clave: Fotocatálisis heterogénea; películas delgadas; degradación fotocatalítica; remediación de aguas, síntesis de heterounión.

Abstract

Mexico has a high potential for solar energy utilization due to the elevated levels of solar irradiation it receives throughout most of the year. In addition to electricity generation, solar energy can be employed in advanced environmental technologies such as photocatalysis for the treatment and remediation of contaminated water. The presence of persistent organic compounds in aquatic environments represents an environmental and public health concern, as many of these pollutants exhibit high chemical stability and are difficult to remove using conventional treatment processes. Heterogeneous photocatalysis is one of the most promising technologies within Advanced Oxidation Processes (AOPs) because of its ability to harness solar energy and generate reactive species capable of degrading and mineralizing organic pollutants. Among the most widely studied photocatalytic materials is titanium dioxide (TiO_2), owing to its chemical stability, low toxicity, and low cost. However, its application is limited by its wide band gap energy and the rapid recombination of photogenerated electron–hole pairs, restricting its activity mainly to the ultraviolet region of the solar spectrum.

To overcome these limitations, Ag_2S – TiO_2 heterojunction thin films supported on glass substrates were developed in this work. The synthesis involved the physical vapor deposition (PVD) of metallic titanium, followed by electrochemical anodization to obtain TiO_2 nanostructures and the subsequent incorporation of Ag_2S through SILAR and hydrothermal treatments. The resulting films were evaluated through the photocatalytic degradation of formic acid (HCOOH) and phenol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$), selected as model compounds representing environmentally relevant organic pollutants.

The objective of this research was to determine the effect of Ag_2S incorporation on the structural and photocatalytic properties of TiO_2 , as well as to evaluate its performance under UV-visible irradiation by comparing degradation rates and apparent kinetic constants. The results contribute to the development of immobilized photocatalytic materials with potential applications in the sustainable treatment of contaminated water through solar energy utilization.

3 Introducción

El agua constituye un recurso indispensable para el bienestar social, el desarrollo económico y el crecimiento inclusivo, debido a su papel fundamental en la salud humana, la producción de bienes y servicios, y la sostenibilidad de las actividades cotidianas y productivas. No obstante, persisten desafíos significativos para garantizar el derecho humano al acceso al agua potable segura y al saneamiento, reconocido en el artículo 4 de la Constitución Política de los Estados Unidos Mexicanos. A escala global, una proporción considerable de la población continúa sin acceso a fuentes de agua de calidad, lo que pone de manifiesto la urgencia de fortalecer las estrategias orientadas al saneamiento, al tratamiento de aguas residuales y a la preservación de los recursos hídricos (Programa Nacional Hídrico 2020–2024; PNUD).

La contaminación del agua derivada de descargas industriales, agrícolas y domésticas, así como de lixiviados provenientes de rellenos sanitarios, representa una problemática ambiental y sanitaria de gran magnitud. En este escenario, el tratamiento mediante reactores fotocatalíticos ha surgido como una alternativa prometedora para la remoción de contaminantes peligrosos para la salud humana y el equilibrio ecológico, entre los que se incluyen metales pesados, productos farmacéuticos, pesticidas, estrógenos, hidrocarburos clorados, dioxinas, virus y bacterias (Chong et al., 2010; Wang et al., 2021). Dentro de estas tecnologías, los Procesos de Oxidación Avanzada (POA) ocupan un lugar relevante debido a su capacidad para generar especies altamente reactivas capaces de transformar contaminantes recalcitrantes. En particular, la fotocatalisis heterogénea ha sido ampliamente estudiada por su compatibilidad con los principios de la química verde y por su capacidad para degradar diversas familias de compuestos orgánicos hasta productos de menor impacto ambiental (Konstantinou & Albanis, 2004).

Entre los fotocatalizadores más investigados destaca el dióxido de titanio (TiO_2), debido a su elevada estabilidad química, resistencia a la fotocorrosión, bajo costo, abundancia natural y capacidad para generar pares electrón-hueco bajo irradiación ultravioleta. Estas propiedades lo han convertido en uno de los semiconductores más empleados en la degradación de contaminantes y en la inactivación de

microorganismos. Sin embargo, su principal limitación radica en su amplia brecha de banda, la cual restringe su actividad fotocatalítica principalmente a la región ultravioleta cercana. En consecuencia, el TiO_2 aprovecha solo una fracción reducida de la radiación solar incidente, lo que limita su desempeño en aplicaciones que buscan aprovechar la luz solar de manera directa (Vallejo et al., 2016; Zhu et al., 2012).

Con el propósito de superar estas limitaciones, se ha impulsado el desarrollo de fotocatalizadores sensibles a la luz visible mediante la modificación del TiO_2 con metales, elementos no metálicos u otros semiconductores. No obstante, algunas de estas estrategias presentan desventajas, como la generación de centros de recombinación de pares electrón-hueco o la pérdida de estabilidad del modificador. En contraste, la formación de heterouniones semiconductor-semiconductor a nanoescala constituye una estrategia eficaz para mejorar la separación de cargas fotogeneradas y disminuir su recombinación, con el fin de incrementar la actividad fotocatalítica bajo irradiación visible (Vogel et al., 1994; Kryukov et al., 2000; Zhu et al., 2012). En este contexto, el sulfuro de plata (Ag_2S) resulta especialmente atractivo debido a que se trata de un semiconductor de banda estrecha, con buena estabilidad química y propiedades ópticas favorables, lo cual lo posiciona como un candidato prometedor para formar heterouniones con TiO_2 y ampliar su respuesta espectral hacia la región visible (Akamatsu et al., 2000; Zhu et al., 2012).

A partir de esta base, la presente investigación se orienta a la síntesis, caracterización y evaluación fotocatalítica de películas delgadas de la heterounión Ag_2S – TiO_2 soportadas sobre vidrio, con el propósito de verificar si la incorporación de Ag_2S modifica favorablemente las propiedades estructurales y electrónicas del sistema y, en consecuencia, mejora su desempeño frente a películas de TiO_2 sin modificar. En particular, se busca establecer si dicha heterounión incrementa la velocidad y la eficiencia de degradación de ácido fórmico y fenol bajo irradiación UV-visible, así como determinar si favorece la actividad fotocatalítica en la región visible y produce constantes cinéticas aparentes superiores a las de TiO_2 puro.

Para ello, se propone sintetizar recubrimientos de Ti metálico sobre sustratos de vidrio mediante depósito físico de vapor por arco catódico, a fin de promover el

crecimiento posterior de nanotubos mediante anodizado electroquímico. Posteriormente, se incorporará Ag_2S mediante métodos SILAR e hidrotermales con el objetivo de formar la heterounión $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TiO}_2$. Las películas obtenidas serán caracterizadas mediante técnicas que permitan identificar su estructura cristalina, morfología, espesor y composición, y finalmente se evaluará su actividad fotocatalítica en la degradación de ácido fórmico y fenol bajo irradiación UV-visible. De esta manera, la investigación permitirá establecer la relación entre la incorporación de Ag_2S , las propiedades del material sintetizado y su comportamiento fotocatalítico, en concordancia con las hipótesis planteadas y con los objetivos generales y particulares del estudio.

4 Antecedentes

4.1 Síntesis de catalizador de película delgada de $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TiO}_2$

La fotocatálisis heterogénea que utiliza dióxido de titanio (TiO_2) como catalizador mediante irradiación UV ha demostrado ser un proceso eficiente para la eliminación de una gran cantidad de contaminantes emergentes y colorantes en aguas residuales (Konstantinou y Albanis 2004). La ventaja del TiO_2 como fotocatalizador es que se puede usar en condiciones ambientales (Khanna, A. et al. 2013).

Algunas investigaciones han logrado preparar con éxito una película delgada de nanopartículas de dióxido de titanio (TiO_2) mediante un proceso hidrotermal simple utilizando ácido clorhídrico (HCl) como agente quelante y cloruro de titanio (IV) (TiCl_4) como precursor. En este estudio, las películas delgadas nanoestructuradas de TiO_2 se prepararon en diferentes tiempos de reacción hidrotermal de 2 horas, 5 horas y 10 horas, y luego se depositaron Ag_2S Quantum Dots (QD) en la superficie de las nanopartículas de TiO_2 usando 6 ciclos con el método de adsorción y depósito por reacción de capas iónicas sucesivas (SILAR). Formaron nanobarras de TiO_2 con un diámetro que oscilaba entre 33.78 nm y 42.58 nm y la longitud de la capa de TiO_2 . El análisis UV-Vis indicó que la banda prohibida óptica de estas películas delgadas disminuyó de 2.68 eV a 2.00 eV (directa) y de 2.94 eV a 2.40 eV (indirecta) con un aumento en el tiempo de reacción. (Mustakim, Nurul Syafiqah Mohamed et al., 2019).

Zhu Lei et al., (2012), realizaron varias pruebas de degradación y decoloración de azul de metileno, primero con TiO_2 puro donde no obtuvieron una gran actividad fotocatalítica, con el Ag_2S , el azul de metileno también se degradó muy poco. Sin embargo, pudieron degradarlo de forma eficiente en presencia del compuesto $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TiO}_2$. Donde obtuvieron que la eficiencia de degradación del azul de metileno bajo luz visible siguió el orden siguiente: $\text{b-Ag}_2\text{S}/\text{TiO}_2 > \text{a-Ag}_2\text{S}/\text{TiO}_2 > \text{c-Ag}_2\text{S}/\text{TiO}_2 > \text{Ag}_2\text{S} > \text{TiO}_2$. Donde establecen que una condición importante es la cantidad adecuada de Ag_2S que se adiciona al nanocompuesto $\text{b-Ag}_2\text{S}/\text{TiO}_2$. Concluyen que la actividad fotocatalítica de $\text{b-Ag}_2\text{S}/\text{TiO}_2$ fue la mejor, lo que se atribuyó a que la introducción de mayores cantidades de Ag_2S en la superficie de TiO_2 hizo que se

cubriera la mayor parte de la superficie. La mayor actividad se atribuyó a la mejora de la absorción óptica y a la heteroestructura, que favoreció la separación de los pares electrón-hueco fotoinducidos en los fotocatalizadores de dióxido de titanio fotosensibilizados, indicando que, bajo la irradiación de una lámpara visible, se generan electrones en el Ag_2S y huecos en el TiO_2 que migran a la banda de conducción (CB) del TiO_2 y a la banda de valencia (VB) del Ag_2S , respectivamente. Lei Zhu, Ze-Da Meng, y Won-Chun Oh (2012) sintetizaron compuestos $\text{Ag}_2\text{S-TiO}_2/\text{CNT}$ donde obtuvieron una gran superficie, excelente estructura y propiedades eléctricas y ópticas. Los compuestos $\text{Ag}_2\text{S-TiO}_2/\text{CNT}$ mostraron una absorción intensa en comparación con el TiO_2 puro. El $\text{Ag}_2\text{S-TiO}_2/\text{CNT}$ inhibió una tasa mejorada y una eficiencia muy alta para la decoloración de rodamina B bajo luz ultravioleta y visible.

Nevesa et al. (2009) usaron nanocompuestos de $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{S}$, como fotocatalizadores en la fotodegradación de fenoles, bajo radiación UV-vis. La síntesis de los nanocompuestos se logró mediante el uso de dietilditiocarbamato de plata (I) como fuente única de Ag_2S y partículas de TiO_2 como sustratos de crecimiento. El fenol se utilizó como contaminante orgánico modelo, debido al impacto negativo de su presencia en varias aguas residuales industriales. La anatasa de TiO_2 y la acantita de Ag_2S fueron las fases cristalinas identificadas. En sus datos de EDS muestran la existencia de picos de Ag y S en todas las muestras, la confirmación de la fase cristalina de Ag_2S sobre la superficie de TiO_2 no fue concluyente. También en 2008 Neves et al., prepararon nanocompuestos de $\text{Ag}_2\text{S/TiO}_2$ acoplados a partir de un sistema de reacción heterogéneo que contenía N-alquilditiocarbamatos metálicos como precursores y partículas submicrónicas de TiO_2 como sustratos, en medio acetona.

Xiao Dong Hu et al. (2017), sintetizaron una nanobarra de $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{S}$ con forma de núcleo/carcasa proporciona una heterounión tipo II en cascada en la interfaz donante: aceptor, en la cual consideran que es posible y beneficiosa la transferencia de carga. Wagh R.A. et al. (2022) emplearon con éxito una ruta química simple para la fabricación de la heteroestructura de la capa de $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{S}$ a temperatura ambiente. Además, los parámetros preparativos se optimizan adecuadamente para

obtener una decoración uniforme de las nanopartículas de Ag_2S sobre TiO_2 para la fotorespuesta efectiva en la operación de fotoconversión. Las caracterizaciones estructurales, ópticas, morfológicas y de impedancia electroquímica de la heteroestructura de $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{S}$ fueron investigadas sistemáticamente con respecto a ciclos sucesivos de adsorción y reacción de capas iónicas (SILAR) con el objetivo de fabricar células solares sensibilizadas. Los parámetros fotovoltaicos obtenidos para los dispositivos, en conjunto con los resultados del análisis fotoelectroquímico, evidenciaron que la incorporación de nanopartículas de Ag_2S favorece significativamente el desempeño de las celdas solares basadas en heteroestructuras $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{S}$. Este comportamiento se atribuye a la ampliación de la respuesta espectral hacia la región visible debido al estrecho ancho de banda prohibida del Ag_2S (~ 1.0 eV), así como a una separación más eficiente de los pares electrón-hueco fotogenerados y a la disminución de los procesos de recombinación de carga en la interfaz $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{S}$, lo que incrementa la densidad de fotocorriente y la eficiencia global de conversión fotovoltaica (Chen et al., 2013; Ge et al., 2014; Wang et al., 2016). En pocas palabras, las propiedades generales observadas se pueden atribuir con éxito al crecimiento controlado de Ag_2S con el ajuste del número y tamaño, en función de los ciclos SILAR. La eficiencia máxima del 1.3% se obtuvo para un $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{S}$ con una vida útil de electrones de 11.6 ms.

Otros autores han sintetizado estructuras híbridas $\text{Ag}_2\text{S-Ag-TiO}_2$ para la producción fotocatalítica de hidrógeno bajo iluminación con luz de espectro completo (Li, Y., et al. 2015). Dentro de esta área de estudio se encuentra Minmin Gao, et al. (2017), donde proponen un mecanismo de nanofibras de TiO_2 , recubierto con nanopartículas de Ag_2S , el cual favorece la generación de hidrógeno fotocatalítico.

4.2 Material de soporte para catalizador

Los catalizadores empleados en aplicaciones fotocatalíticas suelen depositarse sobre materiales de soporte que proporcionan estabilidad mecánica, resistencia química y una adecuada interacción con la radiación incidente. En el caso de las películas delgadas, los sustratos más utilizados incluyen distintos tipos de vidrio y

materiales conductores transparentes, entre los que destacan el óxido de indio y estaño (ITO) y el óxido de estaño dopado con flúor (FTO), debido a que combinan una elevada transmitancia óptica con una buena conductividad eléctrica. Estas características permiten maximizar el aprovechamiento de la radiación solar y facilitar el transporte de carga eléctrica, aspectos fundamentales en aplicaciones relacionadas con la conversión y el uso eficiente de la energía solar. Gracias a estas propiedades, los conductores transparentes desempeñan un papel estratégico en tecnologías energéticas avanzadas, actuando como electrodos transparentes en celdas solares, dispositivos fotoelectroquímicos y sistemas electrocrómicos. Asimismo, su capacidad para controlar selectivamente la transmisión y reflexión de la radiación solar ha impulsado su utilización en ventanas de control solar y recubrimientos de baja emisividad, contribuyendo significativamente a la eficiencia energética de los edificios. Entre sus aplicaciones más innovadoras se encuentran las denominadas *ventanas inteligentes*, capaces de regular dinámicamente el paso de luz y calor mediante estímulos eléctricos, reduciendo el consumo energético asociado a iluminación y climatización, al tiempo que mejoran el confort térmico y visual de los usuarios (Claes G. Granqvist, 2007).

La combinación de sustratos transparentes con películas delgadas de TiO_2 ha despertado un gran interés debido a su potencial en aplicaciones fotocatalíticas y fotoelectroquímicas. En este sentido, Craig A. Grimes y Gopal K. Mor (2009) reportaron la fabricación de películas transparentes de nanotubos de TiO_2 mediante anodización electroquímica de películas de titanio depositadas por pulverización catódica sobre sustratos de vidrio recubiertos con FTO. Durante el proceso de anodización, la película de titanio se consume progresivamente hasta alcanzar un espesor residual extremadamente pequeño, generando una estructura discontinua. Posteriormente, las muestras son sometidas a un tratamiento térmico en atmósfera oxidante a $450\text{ }^\circ\text{C}$, lo que permite la oxidación completa de las regiones metálicas remanentes y la obtención de películas transparentes constituidas por arreglos nanotubulares de TiO_2 .

De acuerdo con Mor GK, et al. (2003), la formación de nanotubos en electrolitos que contienen fluoruro es el resultado del equilibrio dinámico entre tres procesos

simultáneos: la oxidación asistida por campo eléctrico del titanio metálico para formar dióxido de titanio, la disolución asistida por campo de especies de titanio hacia el electrolito y la disolución química del titanio y del TiO_2 inducida por los iones fluoruro. La interacción entre estos fenómenos determina la velocidad de crecimiento, la morfología y las dimensiones finales de los nanotubos.

Posteriormente, Varghese OK, et al. (2003) demostraron que las estructuras nanotubulares obtenidas por anodización presentan inicialmente una naturaleza amorfa y requieren tratamientos térmicos posteriores para desarrollar fases cristalinas fotocatalíticamente activas. Sus resultados mostraron que el incremento de la temperatura de recocido mejora significativamente la cristalinidad de la fase anatasa y el orden estructural de las paredes nanotubulares. Sin embargo, temperaturas de recocido más elevadas también favorecen el crecimiento de la fase rutilo y el aumento del espesor de la región compacta interfacial ubicada entre el sustrato metálico y los nanotubos, modificando las propiedades electrónicas y de transporte de carga del sistema.

Por otra parte, Allam et al. (2008) sintetizaron arreglos cristalinos de nanotubos de TiO_2 con longitudes del orden de varias micras mediante la anodización de películas de titanio previamente oxidadas químicamente. Sus resultados evidenciaron que la combinación de tratamientos químicos y electroquímicos constituye una estrategia eficaz para controlar la morfología, longitud y grado de cristalinidad de las nanoestructuras obtenidas.

Además de los métodos electroquímicos, diversas técnicas de depósito han sido empleadas para la fabricación de películas transparentes de TiO_2 . Paz, Y., et al. (1995) obtuvieron películas de titania de aproximadamente 60 nm de espesor sobre vidrio sodocálcico y cuarzo fundido mediante la técnica sol-gel. Tras el depósito, las muestras fueron sometidas a un tratamiento térmico a 500 °C, promoviendo la transformación de los productos de hidrólisis en una red microcristalina de TiO_2 , la eliminación de residuos orgánicos y una fuerte adherencia de la película al sustrato. El procedimiento permitió obtener películas uniformes, transparentes y libres de defectos visibles, además de producir recubrimientos multicapa con características semitransparentes capaces de dispersar parcialmente la luz incidente.

De manera complementaria, Akihiko Ito, et al., (2014) desarrollaron películas delgadas transparentes monocristalinas de anatasa y rutilo mediante deposición química de vapor asistida por láser (Laser-CVD). Inicialmente evaluaron diferentes técnicas de depósito físico de vapor, incluyendo pulverización catódica, evaporación por haz de electrones y ablación láser pulsada; sin embargo, las películas obtenidas presentaban defectos estructurales que limitaban su calidad cristalina. Para superar estas limitaciones incorporaron irradiación láser durante el proceso de depósito químico de vapor, logrando promover el crecimiento epitaxial sobre sustratos de SrTiO_3 y obteniendo películas monocristalinas transparentes de alta calidad estructural a velocidades de crecimiento significativamente superiores a las alcanzadas mediante métodos convencionales.

Los antecedentes descritos demuestran que la combinación de sustratos transparentes, técnicas avanzadas de depósito y procesos de anodización controlada permite la obtención de películas delgadas y nanoestructuras de TiO_2 con propiedades ópticas, estructurales y fotocatalíticas altamente atractivas. Estas investigaciones constituyen la base para el desarrollo de sistemas más complejos, como las heterouniones $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TiO}_2$, orientadas a mejorar la absorción de radiación en la región visible y aumentar la eficiencia fotocatalítica mediante una separación más eficiente de las cargas fotogeneradas.

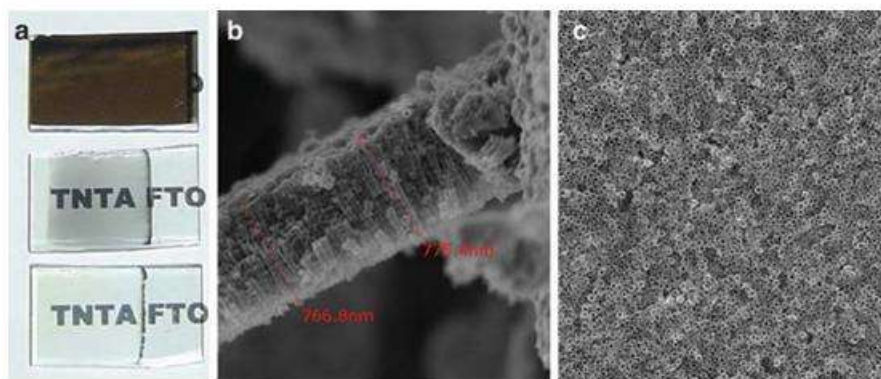


Figura 4.1. Etapas clave en la fabricación de una película transparente de arreglos de nanotubos de TiO_2 (ilustrada sobre vidrio recubierto con FTO): (a) depósito de una película de titanio con el espesor deseado; (b) anodización de la película obtenida; y (c) tratamiento térmico para cristalizar los nanotubos y oxidación de metales remanentes. (Centro y derecha): Fuente Varghese, O. K., Paulose, M., & Grimes, C. A. (2009)

4.2.1 Degradación de contaminantes por fotocátalisis

La fotocátalisis es una técnica prometedora para eliminar los contaminantes orgánicos por oxidación, forma parte de los procesos de oxidación avanzada (POA), los cuales son capaces de eliminar los tintes solubles, contaminantes recalcitrantes, etc., que no pueden eliminarse mediante los métodos tradicionales. En los POA de fotocátalisis, emplea una fuente de luz y catalizadores para acelerar el proceso de degradación de los contaminantes orgánicos. Según los datos de las fuentes, la fotocátalisis puede eliminar entre el 70% y el 80% de los pigmentos de los efluentes industriales. Varios investigadores están trabajando en los fotocatalizadores heterogéneos como ZnO, TiO₂, Cds, y WO₃ para la degradación de colorantes (Sandia Khan, et al. 2024; F. Harrelkas, et al. 2008).

4.3 Justificación

La contaminación de los recursos hídricos por descargas industriales, agrícolas y domésticas constituye un problema ambiental y sanitario de primer orden, puesto que los efluentes contienen una mezcla compleja de contaminantes inorgánicos y orgánicos (metales pesados, nitratos, pesticidas, compuestos farmacéuticos y hidrocarburos aromáticos) que suelen mostrar alta estabilidad química y resistencia a los tratamientos convencionales (Ollis, Pelizzetti, & Serpone, 1991; Herrmann, 1999). La permanencia de estos contaminantes en ecosistemas acuáticos amenaza la salud pública y la biodiversidad, lo que hace prioritario el desarrollo de tecnologías eficientes y sostenibles para su eliminación.

Dentro de los compuestos orgánicos prioritarios, el fenol y el ácido fórmico son relevantes tanto por su presencia en efluentes industriales como por su papel en rutas de oxidación. El fenol, empleado en múltiples industrias, es tóxico y genera rutas de degradación complejas con intermedios fenólicos y ácidos de bajo peso molecular (Augugliaro et al., 2012; Moreira, Boaventura, & Vilar, 2012). El ácido fórmico aparece frecuentemente como producto intermedio en la oxidación de aromáticos y, debido a su sencillez estructural y rápida mineralización, se utiliza como compuesto modelo para estudiar mecanismos y cinéticas en procesos de oxidación avanzada (Khan, Ozturk, & Biswas, 2007). Evaluar simultáneamente fenol y ácido fórmico permite abordar tanto la complejidad de rutas de oxidación como la mineralización final, ofreciendo información completa sobre eficiencia y selectividad del proceso fotocatalítico.

Los procesos avanzados de oxidación (PAOs) han mostrado capacidad para mineralizar compuestos orgánicos recalcitrantes mediante la generación de especies altamente oxidantes; entre ellos, la fotocatálisis heterogénea con dióxido de titanio (TiO_2) destaca por su estabilidad química, abundancia y eficacia probada (Herrmann, 1999; Ollis et al., 1991). No obstante, el TiO_2 no modificado presenta limitaciones importantes: absorbe mayoritariamente en la región ultravioleta (~4–

5% de la energía solar en superficie) y sufre recombinación rápida de pares electrón–hueco, lo que reduce la eficiencia cuántica (Schneider et al., 2014; Mills & Le Hunte, 1997). Estas restricciones motivan la búsqueda de modificaciones y heterouniones que amplíen la respuesta espectral y mejoren la separación de cargas fotogeneradas.

La formación de heterouniones metal-sulfuro/TiO₂ —específicamente Ag₂S/TiO₂— se postula como una estrategia prometedora para incrementar la absorción en visible y reducir la recombinación, debido a la banda prohibida relativamente estrecha de Ag₂S (valores reportados alrededor de 0.9–1.1 eV) y a la transferencia de carga entre componentes que favorece la separación electrón–hueco (Li, Wang, & Yu, 2016; Zhang, Chen, & Sun, 2017). Sin embargo, persiste la necesidad de evaluar de manera cuantitativa el desempeño de estas heteroestructuras en geometrías aplicables a procesos continuos y de bajo mantenimiento.

En este sentido, las películas delgadas inmovilizadas constituyen una alternativa operativa con ventajas claras frente a los sistemas en suspensión: simplifican la separación y recuperación del catalizador y facilitan la integración en reactores continuos, aunque requieren abordar limitaciones vinculadas a la absorción radiativa dentro de la película, la transferencia de carga y la optimización del espesor y la morfología para maximizar la eficiencia (Mills & Le Hunte, 1997; Kuchеров, Eremenko, & Ivanov, 2010). El desarrollo y caracterización de películas delgadas de TiO₂ y de Ag₂S/TiO₂ permitirán cuantificar la actividad fotocatalítica frente a contaminantes modelo (fenol y ácido fórmico), analizar la cinética de degradación —incluyendo regímenes de pseudo-orden cero descritos por modelos Langmuir–Hinshelwood bajo cobertura elevada— y evaluar la influencia de parámetros radiativos (flujo fotónico, espesor y área irradiada) mediante modelos cinético–radiativos pertinentes para películas finas (Ollis et al., 1991; Herrmann, 1999; Kuchеров et al., 2010).

La investigación aquí propuesta integra dos semiconductores con la finalidad de modificar y complementar su actividad fotónica al incrementar el intervalo espectral de trabajo individual al incorporar Ag₂S/TiO₂, adquiriendo dicha información a partir

de la evaluación de contaminantes representativos con rutas de oxidación contrastantes y la implementación práctica mediante películas inmovilizadas, con miras a ofrecer soluciones más eficientes y fácilmente escalables para la remediación de aguas contaminadas bajo irradiación solar o UV. Además, la caracterización cinética–radiativa y la comparación entre películas con contenido único de óxidos de titanio y las combinada con $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TiO}_2$ proporcionarán información esencial para diseñar reactores fotocatalíticos optimizados y operativamente viables (Schneider et al., 2014; Li et al., 2016).

4.4 Planteamiento del problema

Los estudios previos desarrollados por el grupo de investigación exploraron la obtención de recubrimientos basados en titanio mediante depósito físico vapor (PVD) sobre anillos Raschig, con el propósito de evaluar su potencial aplicación en procesos fotocatalíticos para el tratamiento de aguas contaminadas. Sin embargo, los resultados mostraron una actividad fotocatalítica mínima o prácticamente inexistente, lo que evidenció diversas limitaciones asociadas tanto al material sintetizado como a la configuración del sistema.

La caracterización de los recubrimientos reveló que el depósito estaba constituido principalmente por titanio metálico, acompañado de una pequeña cantidad de oxígeno superficial que sugiere la formación de una capa delgada de óxido de titanio (TiOx). No obstante, la naturaleza y cristalinidad de dicha fase no pudieron determinarse con precisión. Además, el sustrato empleado presentó una baja capacidad de transmisión de la radiación incidente, limitando la interacción entre la luz y el material fotocatalítico. Esta restricción redujo la generación de pares electrón-hueco responsables de las reacciones de oxidación fotocatalítica. Adicionalmente, la geometría del soporte y las características superficiales del recubrimiento pudieron limitar el área activa disponible y la eficiencia de transferencia de masa durante la reacción.

Aunque estos resultados permitieron identificar factores críticos para el desempeño fotocatalítico, aún existe una brecha de conocimiento relacionada con el desarrollo

de películas delgadas fotoactivas que combinen una adecuada absorción de radiación, estabilidad estructural y eficiencia en la degradación de contaminantes orgánicos en fase acuosa.

En este contexto, la presente investigación propone la síntesis de películas delgadas de la heterounión $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TiO}_2$ sobre sustratos transparentes, mediante la combinación de técnicas de depósito por PVD, anodizado electroquímico y métodos hidrotermales. La hipótesis central es que la incorporación de Ag_2S permitirá extender la respuesta espectral del TiO_2 hacia la región visible y favorecer la separación de cargas fotogeneradas, mientras que el empleo de un sustrato transparente mejorará la interacción entre la radiación incidente y el material fotocatalítico.

De esta manera, la investigación busca generar conocimiento sobre el desempeño fotocatalítico de películas delgadas $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TiO}_2$ en la degradación de contaminantes modelo, específicamente ácido fórmico y fenol en solución acuosa, estableciendo una alternativa potencialmente más eficiente, recuperable y durable para aplicaciones de remediación ambiental en comparación con los sistemas previamente desarrollados por el grupo de investigación.

5 Hipótesis

5.1 Hipótesis general

La heterounión $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TiO}_2$ sintetizada como película delgada sobre sustrato de vidrio presenta una mayor actividad fotocatalítica para la degradación de ácido fórmico y fenol en solución acuosa, bajo irradiación UV-visible, en comparación con una película de TiO_2 sin modificar, debido a la mejora en la absorción de radiación y en la separación de cargas fotogeneradas.

5.1.1 Hipótesis específica 1

La incorporación de Ag_2S en películas delgadas de TiO_2 incrementará la velocidad y eficiencia de degradación fotocatalítica de ácido fórmico y fenol bajo irradiación UV-visible respecto a películas constituidas únicamente por TiO_2 . Asimismo, se espera que las películas de TiO_2 presenten actividad predominantemente bajo irradiación UV, mientras que la heterounión $\text{Ag}_2\text{S}-\text{TiO}_2$ mantenga actividad significativa en la región visible del espectro.

5.1.2 Hipótesis específica 2

La formación de la heterounión $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TiO}_2$ modifica las propiedades electrónicas del sistema al reducir la energía efectiva de banda prohibida y favorecer la separación y transferencia de los pares electrón-hueco fotogenerados, disminuyendo su recombinación. Como consecuencia, las películas $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TiO}_2$ presentarán constantes cinéticas aparentes de degradación mayores que las obtenidas con películas de TiO_2 sin modificar.

5.2 Objetivos

5.2.1 Objetivo general

Sintetizar, caracterizar y evaluar películas delgadas de la heterounión $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TiO}_2$ soportadas sobre vidrio, con el propósito de determinar el efecto de la incorporación de Ag_2S sobre las propiedades estructurales y fotocatalíticas del sistema mediante la degradación de ácido fórmico y fenol bajo irradiación UV–visible, y comparar las constantes cinéticas aparentes con las obtenidas para películas de TiO_2 sin incorporación de Ag_2S .

5.2.2 Objetivos particulares

- Sintetizar recubrimientos metálicos de Ti (espesor $\approx 10\text{ }\mu\text{m}$) sobre sustratos de vidrio (3 mm) mediante depósito físico en fase vapor por arco catódico (PVD) usando blancos de Ti 99.5% de pureza, y transformar dichos recubrimientos en nanotubos de TiO_2 mediante anodizado controlado.
- Impregnar Ag_2S por método SILAR y depositar Ag_2S por tratamiento hidrotermal en los nanotubos de TiO_2 para lograr una heterounión uniforme y reproducible.
- Caracterizar las películas de $\text{Ag}_2\text{S}-\text{TiO}_2$ con técnicas complementarias para determinar estructura cristalina, morfología, distribución de fases, espesor y composición elemental (por ejemplo, XRD, SEM, EDS, XPS y perfilometría).
- Evaluar la actividad fotocatalítica de las películas $\text{Ag}_2\text{S}-\text{TiO}_2$ en la degradación de ácido fórmico y fenol bajo irradiación UV–visible, determinando velocidades de reacción, constantes cinéticas aparentes y compararlas con las películas de TiO_2 sin Ag_2S .

6 Marco teórico

6.1 Aguas Residuales en México

Los cuerpos de agua naturales son contaminados con millones de metros cúbicos de aguas residuales, ya sean de descargas municipales, industriales y agrícolas tratadas de forma inadecuada o sin tratamiento alguno. Por lo que es de suma importancia reducir los volúmenes y mejorar los procesos de tratamiento, no sólo para procurar el bienestar social y la protección ambiental, sino también por razones económicas.

De acuerdo con datos de la Comisión Nacional del Agua (CONAGUA, 2024), México clasifica las descargas de aguas residuales en municipales (abastecimiento público urbano y rural) y no municipales (otros usos como industria autoabastecida). Según las *Estadísticas del Agua en México 2023*, se trata aproximadamente el 58% de las aguas residuales municipales y cerca del 48% de las aguas no municipales generadas en el país (CONAGUA, 2024). Aunque existen avances en infraestructura de tratamiento, estas cifras son aún insuficientes y persiste un volumen indeterminado de aguas contaminadas que no son colectadas, se pierden en las redes de desagüe o se descargan de forma ilegal directamente al medio ambiente. Según las Cuentas Económicas y Ecológicas de México 2024 del Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI, 2025), el costo por aguas residuales no tratadas alcanzó 68 609 millones de pesos en 2024, equivalentes al 0.2% del producto interno bruto nacional.

El INEGI (2025) también reportó que los costos totales por agotamiento y degradación ambiental ascendieron a 1.38 billones de pesos en 2024 (4.1% del PIB), de los cuales 68 609 millones corresponden específicamente a aguas residuales no tratadas. Las enfermedades diarreicas e infecciosas intestinales relacionadas con agua contaminada continúan representando un gasto significativo en atención médica, lo que evidencia que la reducción de la contaminación del agua requiere de una inversión robusta y sostenida en infraestructura para su tratamiento y gestión integral.

6.1.1 Tratamiento de aguas residuales

Las características del tratamiento que requiere un agua residual dependen de las propiedades del efluente y de la finalidad del reúso que se le quiera dar al líquido. Además, el diseño del tratamiento debe cumplir con las normas aplicables y con los requisitos de calidad del agua para el uso previsto.

Frecuentemente para clasificar los grados de tratamiento de aguas residuales, pero en este trabajo tomaremos la clasificación que presenta Takashi Asano et al., (2007):

Nivel de tratamiento	Descripción
Preliminar	Eliminación de componentes de aguas residuales como trapos, palos, materiales flotantes, arena y grasa que pueden causar problemas operativos o de mantenimiento con las operaciones de tratamiento, los procesos y los sistemas auxiliares.
Primario	Eliminación de una parte de los sólidos en suspensión y materia orgánica de las aguas residuales.
Primario Avanzado	Eliminación mejorada de sólidos en suspensión y materia orgánica de las aguas residuales, generalmente se logra mediante la adición de productos químicos o la filtración.
Secundario	Eliminación de materia orgánica biodegradable (en solución o suspensión) y sólidos en suspensión. La desinfección normalmente también se incluye en la definición de tratamiento secundario convencional.
Secundario con remoción de nutrientes	Eliminación de compuestos orgánicos biodegradables, sólidos suspendidos y nutrientes (nitrógeno, fósforo o nitrógeno y fósforo).

Ternario	Eliminación de sólidos suspendidos residuales (después de un tratamiento secundario), generalmente mediante filtración en medio granular, filtración superficial y membranas. La desinfección también es típicamente una parte del tratamiento terciario. La eliminación de nutrientes a menudo se incluye en esta definición.
Avanzado	Eliminación del total de sólidos disueltos y/o componentes traza según se requiera para aplicaciones específicas de reutilización de agua.

6.1.2 Procesos de oxidación avanzada

Derivado del incremento de contaminación humana en el agua, se han tenido que desarrollar procedimientos que permitan alcanzar grados de pureza requeridos que generalmente los procesos de plantas de tratamientos biológicos, de adsorción con carbón activado u otros adsorbentes, o por tratamientos químicos convencionales (oxidación térmica, cloración, ozonización, permanganato de potasio, etc.), no sean capaces de tratar, permitiendo el desarrollo creciente del uso de Tecnologías o Procesos Avanzados de Oxidación (TAOs, PAOs). Frecuentemente se aplican para remediación y detoxificación de aguas generalmente en pequeña o mediana escala. Tienen también la capacidad de aplicarse para tratar contaminación de aire y suelos. Otra de sus cualidades es que presentan la capacidad de desinfección por inactivación de bacterias y virus. Esto es posible debido a que se generan modificaciones directas en la estructura química de los contaminantes. Dentro de estos procesos también se define el uso de especies transitorias, como el radical hidroxilo ($\bullet\text{OH}$), el cual es capaz de oxidar materia orgánica eficazmente y puede ser generado por medio fotoquímicos (Glaze 1987; Glaze et al. 1987).

Los PAOs, se pueden clasificar en dos grupos: procesos no fotoquímicos y procesos fotoquímicos (Tabla 6.1).

Tabla 6.1. Clasificación de Procesos de oxidación avanzada

Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
Ozonización en medio alcalino (O_3/OH^-)	Fotólisis directa
Ozonización con peróxido de hidrógeno (O_3/H_2O_2)	Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV)
Procesos Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2) y relacionados	UV/peróxido de hidrógeno
Oxidación electroquímica	UV/ O_3
Tratamiento con haces de electrones	Foto-Fenton y relacionadas
Plasma térmico	Fotocatálisis heterogénea
Descarga electrohidráulica- Ultrasonido	Radiólisis γ
Oxidación en agua sub y supercrítica	

Extraída de Domènech, X. et al. 2004.

Domènech, X. et al. (2004), también enlista las ventajas de los (PAOs) en relación con los métodos convencionales como:

- Transforman químicamente los contaminantes.
- Consigue la mineralización completa (destrucción) del contaminante. En cambio, las tecnologías convencionales, que no emplean especies muy fuertemente oxidantes, no alcanzan a oxidar completamente la materia orgánica.
- Usualmente no generan lodos o residuos que requieran de un proceso de tratamiento o disposición.
- Son muy útiles para contaminantes refractarios que resisten otros métodos de tratamiento, principalmente el biológico.
- Sirven para tratar contaminantes a muy baja concentración (por ejemplo, ppb).
- No se forman subproductos de reacción, o se forman en baja concentración.

-
- Son ideales para disminuir la concentración de compuestos formados por pretratamientos alternativos, como la desinfección.
 - Generalmente, mejoran las propiedades organolépticas del agua tratada.
 - En muchos casos, consumen mucha menos energía que otros métodos (por ejemplo, la incineración).
 - Eliminan efectos sobre la salud de desinfectantes y oxidantes residuales como el cloro.

6.2 Fotocatálisis

La fotocatálisis es una tecnología basada en la aceleración de reacciones químicas mediante la absorción de radiación por un material fotoactivo capaz de generar especies oxidantes y reductoras que transforman o mineralizan compuestos contaminantes. De acuerdo con Fujishima, Zhang y Tryk (2008), los procesos fotocatalíticos pueden clasificarse en homogéneos y heterogéneos, dependiendo de la fase en la que se encuentre el catalizador con respecto a los reactivos. Ambas modalidades forman parte de los Procesos Avanzados de Oxidación (PAO), debido a que promueven la formación de especies altamente reactivas, principalmente radicales hidroxilos ($\cdot\text{OH}$), capaces de degradar contaminantes orgánicos persistentes hasta productos menos tóxicos o incluso su completa mineralización (Glaze, Kang y Chapin, 1987; Pera-Titus et al., 2004).

La fotocatálisis homogénea se caracteriza porque el catalizador y los reactivos se encuentran en la misma fase, generalmente en solución. En este proceso, el catalizador suele consistir en complejos metálicos fotoactivos o compuestos que contienen metales de transición, como los complejos de rutenio o iridio. Al absorber radiación, estas especies experimentan procesos de excitación electrónica que conducen a la formación de radicales libres o estados excitados capaces de reaccionar con las moléculas orgánicas presentes en el medio, promoviendo su transformación química o degradación (Prier, Rankic y MacMillan, 2013).

Por otro lado, la fotocatálisis heterogénea ocurre cuando el fotocatalizador y los reactivos se encuentran en fases diferentes. Generalmente, el catalizador

corresponde a un material semiconductor sólido, como TiO_2 , ZnO u otros óxidos metálicos, mientras que los contaminantes se encuentran en fase líquida o gaseosa. El mecanismo inicia con la absorción de fotones cuya energía es igual o superior a la energía de banda prohibida del semiconductor, promoviendo electrones desde la banda de valencia hacia la banda de conducción y generando pares electrón-hueco. Estas cargas pueden migrar hacia la superficie del material y participar en reacciones de oxidación y reducción con especies adsorbidas, produciendo radicales altamente reactivos responsables de la degradación de los contaminantes (Kim y Choi, 2011; Fujishima, Rao y Tryk, 2000).

Aunque tanto la fotocatálisis homogénea como la heterogénea han demostrado ser eficaces para la degradación de contaminantes orgánicos, la fotocatálisis heterogénea presenta ventajas importantes para aplicaciones ambientales y de tratamiento de aguas residuales. Entre ellas destacan la posibilidad de recuperar y reutilizar el fotocatalizador, la reducción en el consumo de reactivos químicos, la facilidad de operación, la estabilidad química de los materiales semiconductores y la posibilidad de inmovilizar el catalizador sobre soportes sólidos, minimizando etapas posteriores de separación (Hashimoto, Irie y Fujishima, 2005; Chong et al., 2010). Asimismo, los fotocatalizadores sólidos suelen presentar una elevada resistencia a la fotocorrosión y una mayor durabilidad durante ciclos repetidos de operación, lo que favorece la viabilidad técnica y económica de estos procesos a escala industrial (Schneider et al., 2014). Estas características han convertido a la fotocatálisis heterogénea en una de las tecnologías más estudiadas para la remediación de aguas contaminadas con compuestos orgánicos persistentes.

Entre los materiales empleados en fotocatálisis heterogénea, el dióxido de titanio (TiO_2) es considerado uno de los fotocatalizadores más importantes debido a su elevada estabilidad química, baja toxicidad, abundancia y costo relativamente bajo (Hashimoto, Irie y Fujishima, 2005). Sin embargo, presenta limitaciones asociadas a su amplia energía de banda prohibida, aproximadamente 3.2 eV para la fase anatasa, lo que restringe su activación principalmente a la región ultravioleta del espectro solar, la cual representa menos del 5 % de la radiación solar incidente. Además, la rápida recombinación de los pares electrón-hueco fotogenerados

disminuye significativamente la eficiencia cuántica del proceso fotocatalítico (Fujishima, Rao y Tryk, 2000; Rehman et al., 2009).

6.3 Semiconductores

Los semiconductores constituyen una clase de materiales cuyas propiedades eléctricas y ópticas están determinadas por su estructura electrónica y por la distribución de los estados energéticos permitidos dentro de la red cristalina.

Desde el punto de vista de la teoría de bandas, los niveles electrónicos discretos de los átomos individuales se transforman en bandas continuas cuando estos se organizan periódicamente para formar un cristal. Las dos bandas de mayor relevancia son la banda de valencia (BV), ocupada principalmente por electrones enlazantes, y la banda de conducción (BC), asociada a electrones con capacidad de desplazarse libremente a través del material. Entre ambas existe una región energética prohibida denominada energía de banda prohibida o *band gap* (E_g), cuya magnitud controla las propiedades de absorción óptica y transporte electrónico del semiconductor (Kittel, 2005).

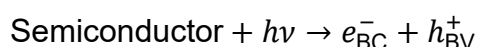
La descripción de estas bandas se realiza mediante diagramas de estructura electrónica obtenidos en el espacio recíproco del cristal. En este contexto, la primera zona de Brillouin representa la celda fundamental del espacio recíproco y constituye una herramienta esencial para analizar la dispersión electrónica y la distribución de los estados energéticos permitidos. La forma de las bandas electrónicas dentro de esta región determina propiedades fundamentales como la conductividad eléctrica, la movilidad de los portadores de carga, la absorción de radiación y la actividad fotoelectrónica de los materiales semiconductores (Kittel, 2005).

Entre los materiales más estudiados para aplicaciones fotocatalíticas se encuentra el dióxido de titanio (TiO_2), debido a su elevada estabilidad química, resistencia a la corrosión, bajo costo y baja toxicidad (Herrmann, 1999; Schneider et al., 2014). De acuerdo con los cálculos de estructura electrónica reportados en la base de datos Materials Project, la banda de valencia del TiO_2 está compuesta principalmente por

orbitales $2p$ del oxígeno, mientras que la banda de conducción está dominada por orbitales $3d$ del titanio (Materials Project, 2023).

Las fases anatasa y rutilo presentan energías de banda prohibida cercanas a 3.2 y 3.0 eV, respectivamente, valores que limitan su absorción principalmente a la región ultravioleta del espectro solar (~4–5% de la energía solar incidente) (Herrmann, 1999; Schneider et al., 2014).

Cuando un semiconductor es irradiado con fotones cuya energía es igual o superior a su energía de banda prohibida, se produce una transición electrónica desde la banda de valencia hacia la banda de conducción:

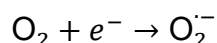


Como consecuencia de este proceso se generan pares electrón-hueco (e^-/h^+), dando lugar a un estado electrónicamente excitado caracterizado por la presencia simultánea de electrones libres en la banda de conducción y vacancias electrónicas positivas (huecos) en la banda de valencia. Estos portadores de carga poseen energía suficiente para participar en procesos de transferencia electrónica y reacciones de oxidación-reducción en la superficie del semiconductor (Kittel, 2005; Herrmann, 1999).

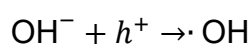
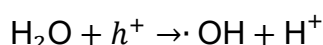
La capacidad de generar y separar estos portadores de carga constituye el fundamento de numerosos procesos fotoinducidos, entre ellos la fotocatalisis heterogénea. Esta tecnología forma parte de los denominados Procesos Avanzados de Oxidación (PAO) y se basa en la absorción de radiación electromagnética por un material semiconductor capaz de transformar la energía luminosa en energía química. La excitación fotocatalítica puede producirse mediante dos mecanismos principales. El primero corresponde a la excitación directa del semiconductor, donde el propio material absorbe los fotones incidentes y genera los pares electrón-hueco responsables de las reacciones superficiales. El segundo mecanismo corresponde a la fotosensibilización o excitación indirecta, en la que una especie adsorbida absorbe inicialmente la radiación y posteriormente transfiere electrones al

semiconductor, iniciando el proceso de separación de carga (Herrmann, 1999; Domènech et al., 2004).

Una vez generados los portadores de carga, los electrones de la banda de conducción pueden reaccionar con especies aceptadoras de electrones, como el oxígeno molecular adsorbido, formando radicales superóxido:



De manera simultánea, los huecos presentes en la banda de valencia pueden oxidar moléculas de agua o grupos hidroxilo adsorbidos en la superficie del semiconductor, generando radicales hidroxilo:



Estas especies reactivas de oxígeno poseen un elevado potencial oxidante y son las principales responsables de la degradación de compuestos orgánicos presentes en agua y aire (Herrmann, 1999; Ollis et al., 1991). A través de una secuencia de reacciones de oxidación, los contaminantes pueden transformarse progresivamente en compuestos de menor complejidad química hasta alcanzar su mineralización parcial o total, produciendo dióxido de carbono, agua e iones inorgánicos (Herrmann, 1999; Augugliaro et al., 2012).

Idealmente, el semiconductor actúa únicamente como mediador de la transferencia electrónica, facilitando simultáneamente las reacciones de oxidación y reducción sin sufrir modificaciones permanentes en su estructura química. Sin embargo, la eficiencia global del proceso depende de diversos factores, entre ellos la posición energética de las bandas, la movilidad de los portadores de carga, la velocidad de recombinación electrón-hueco y la capacidad de absorción de radiación (Herrmann, 1999; Schneider et al., 2014). Estas limitaciones han impulsado el desarrollo de heterouniones semiconductoras, como $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TiO}_2$, orientadas a ampliar la

absorción hacia la región visible y mejorar la separación de cargas fotogeneradas, incrementando así la eficiencia fotocatalítica del sistema (Li et al., 2016)

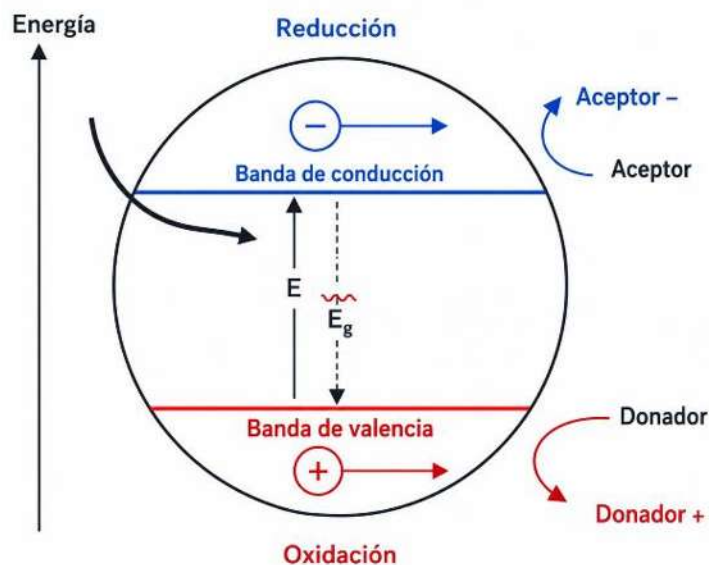


Figura 6.1. Generación de un par de cargas electrón-hueco y aceptación de cargas por las especies absorbidas. Orozco S.L. 2009

6.4 Dióxido de Titanio (TiO₂)

El TiO₂ es un óxido de un metal de transición, es un semiconductor de tipo "n", normalmente en su fase anatasa y rutilo. La estructura cristalina del rutilo se describe comúnmente mediante cadenas de octaedros, en donde el átomo de titanio (catión) se localiza en el centro de la celda unitaria y está rodeado por seis átomos de oxígeno (aniones) (Pacheco, Rico, Díaz, & Espitia, 2014). Para el rutilo, cada octaedro tiene dos lados comunes con otros octaedros, mientras que en la brookita son tres y en la anatasa son cuatro los lados compartidos por octaedros (Figura 6.2) (Ochoa, Ortegón, Vargas, & Páez, 2009). Por lo anterior, el rutilo es la única fase termodinámicamente estable, mientras que la anatasa y la brookita son metaestables a cualquier temperatura, siendo la anatasa y rutilo las fases comúnmente observadas en películas delgadas.

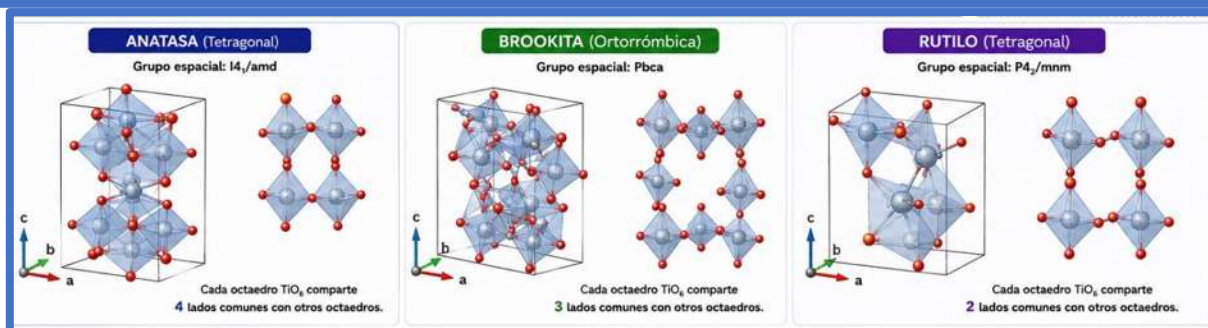


Figura 6.2. Estructuras cristalinas de anatasa, brookita y rutilo

Cada configuración estructural del TiO_2 tiene sus propias energías de activación y los comportamientos tienden a ser diferentes. Las propiedades de la anatasa le permiten funcionar rápidamente, porque la distancia entre los átomos de titanio y oxígeno es un poco más grande, por lo tanto, los enlaces se rompen con facilidad y provocan la migración de electrones hacia la banda de conducción, induciendo reacciones en la superficie del catalizador. La energía para activar el catalizador es de 3.2 eV para la anatasa y 3.0 eV para el rutilo, esto corresponde a la longitud de onda máxima de 390 nm. Esta es la razón por la cual TiO_2 exhibe alta actividad fotocatalítica con irradiación de luz ultravioleta. Para una longitud de onda por debajo del valor umbral (390 nm para TiO_2), la actividad microbiciida fotocatalítica aumenta con la intensidad de la luz irradiada (Huang, Xiao, Huang, & Yuan, 1998). El TiO_2 se encuentra en la naturaleza en tres fases cristalinas: anatasa (tetragonal), rutilo (tetragonal), brookita (ortorrómbico). El TiO_2 en forma de anatasa muestra la actividad fotocatalítica mayor en comparación con rutilo y brookita (Gupta, M., & Tripathi, 2011), (Cassaignon, Colbeau-Justin, & Durupthy, 2013). Todas las estructuras están formadas por octaedros de TiO_6 , pero difieren en su apilamiento. Los datos de las estructuras de las tres fases (Cassaignon, Colbeau-Justin, & Durupthy, 2013).

6.4.1 Fotocatálisis heterogénea con TiO_2

Laplaza G., A (2013), reporta que, tras realizar numerosos ensayos para comprobar la capacidad fotocatalítica de diversos compuestos en semiconductores, ha concluido que el TiO_2 es el que presenta mayores beneficios.

La fotocatálisis heterogénea que utiliza dióxido de titanio (TiO_2) como catalizador mediante irradiación UV ha demostrado ser un proceso eficiente para la eliminación de una gran cantidad de colorantes de las aguas residuales (Konstantinou y Albanis 2004). La ventaja de TiO_2 como fotocatalizador es que se puede usar en condiciones ambientales (Khanna, A. et al. 2013). El dióxido de titanio (TiO_2) es uno de los semiconductores más utilizados bajo radiación UV, en la degradación de contaminantes y la inactivación de bacterias y virus, debido a que presenta una elevada resistencia a la fotocorrosión, no es costoso, abunda en la naturaleza, es muy estable en el estado foto-excitado, su recombinación se lleva a cabo lentamente lo que lo hace un apropiado fotocatalizador, sobre todo bajo radiación ultravioleta (Vallejo et al., 2016).

Así que la explotación de tecnologías combinadas de fotocatálisis y energía solar ha llamado recientemente la atención debido a su bajo costo (Malato et al. 2009; Chan et al. 2002), y puede usarse para regiones que reciben gran cantidad de luz solar durante todo el año. Dado que la luz solar se compone solo del 4 al 5 % de las radiaciones UV, solo puede usarse una parte relativamente pequeña lo que no es muy efectivo (Romero et al. 1999). El uso de fotocatalizadores, que pueden ser excitados por la luz solar, tanto la radiación UV o por la luz visible la cual representa alrededor del 45%, puede aumentar esencialmente la eficiencia del proceso fotocatalítico. La propiedad catalítica de los fotocatalizadores se puede mejorar considerablemente eligiendo un mejor diseño sintético. Se reportan esfuerzos para modificar los fotocatalizadores a través de la depósito de metales nobles, pero estos tipos de estructuras catalíticas exponen los metales a los alrededores (Hirakawa y Kamat 2004), entre ellos se encuentra el caso del TiO_2 , como ya se ha mencionado es fotoactivo únicamente bajo irradiación ultravioleta, lo que limita su aplicación práctica, para resolver este inconveniente, que al ser modificado en su superficie

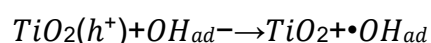
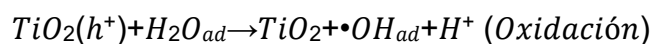
con metales de transición o algunos otros elementos como plata, platino, rutenio y paladio, disminuye el proceso de recombinación al formar heteroestructuras y permite la formación de nuevas interfases que favorecen su eficiencia fotocatalítica (Vallejo et al., 2016).

También es importante destacar que el TiO_2 ha mostrado una notable actividad antimicrobiana frente a bacterias, hongos y virus, especialmente cuando se encuentra en fase anatasa y presenta dimensiones nanométricas. Diversos estudios han reportado eficiencias de inactivación superiores al 90 % para microorganismos como *Escherichia coli* y *Staphylococcus aureus* bajo irradiación UV, atribuidas a la generación de especies reactivas de oxígeno (ROS), tales como radicales hidroxilo ($\bullet OH$) y radicales superóxido ($O_2^{\bullet -}$), capaces de dañar la membrana celular, proteínas y material genético de los microorganismos (Vallejo et al., 2016).

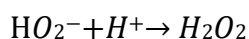
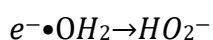
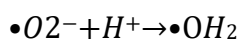
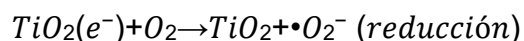
Para explicar un poco mejor, cuando un fotón con una energía igual o mayor a la Energía de banda prohibida (E_{bg}) del semiconductor es absorbido por éste, un electrón (e^-) es promovido de la banda de valencia a la banda de conducción, generando un hueco (h^+) en la banda de valencia. Esto provoca la formación del par e^-/h^+ , desencadenando una serie de reacciones al mismo tiempo:



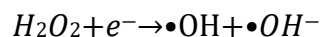
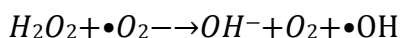
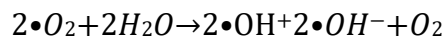
El hueco en la banda de valencia genera radicales hidroxilos cuando una molécula de agua es adsorbida (ad) en la superficie del catalizador o por oxidación de los iones oxidrilo.



Por otra parte, el electrón en la banda de conducción reduce el oxígeno para generar radicales superóxidos que pueden ser parcialmente protonados.



En donde a partir del peróxido de hidrógeno y del radical superóxido se generan radicales libres mediante las siguientes reacciones:



Reacciones iniciadas por los electrones fotogenerados, que conducen a la formación de aniones superóxido ($\bullet O_2^-$), moléculas de peróxido de hidrógeno (H_2O_2), radicales hidroxilos ($\bullet OH$), anión dióxido de hidrógeno (HO_2^-) y los radicales hidroperóxidos ($\bullet HO_2$) (Banerjee, et al. 2006; Raya-Tapia A.Y., 2021).

6.5 Sulfuro de plata (Ag_2S)

Los materiales basados en plata (Ag) han atraído una considerable atención en aplicaciones fotocatalíticas debido a sus propiedades ópticas y electrónicas, particularmente por su capacidad para interactuar con la radiación visible y facilitar procesos de transferencia de carga. Estas propiedades dependen significativamente del tamaño de partícula, la morfología superficial y la estructura electrónica del material, factores que influyen directamente en su actividad fotocatalítica y en los mecanismos de interacción luz-materia involucrados en procesos de conversión energética y degradación de contaminantes (Cortés et al., 2022).

Entre estos materiales, el sulfuro de plata (Ag_2S) destaca como un semiconductor prometedor para la sensibilización de fotocatalizadores basados en TiO_2 . El Ag_2S presenta una banda prohibida estrecha, comprendida entre 0.9 y 1.1 eV, lo que le permite absorber eficientemente radiación en las regiones visible e infrarroja cercana del espectro electromagnético. Cuando se combina con TiO_2 , la alineación energética entre ambos semiconductores favorece la transferencia de electrones fotoexcitados desde el Ag_2S hacia la banda de conducción del TiO_2 , promoviendo una separación más eficiente de los pares electrón-hueco y reduciendo los procesos de recombinación de carga. Como consecuencia, se observa un incremento

significativo de la actividad fotocatalítica bajo irradiación visible en comparación con el TiO_2 puro (Dong et al., 2021).

Asimismo, las nanopartículas de Ag_2S presentan ventajas importantes frente a otros calcogenuros semiconductores debido a su menor toxicidad y a su capacidad para absorber y emitir radiación en la región del infrarrojo cercano (NIR). Estas propiedades han impulsado su aplicación en sensores ópticos, dispositivos optoelectrónicos, bioimagen, sistemas fotovoltaicos y materiales fotocatalíticos de alta eficiencia (Hong et al., 2012).

Desde el punto de vista estructural, el Ag_2S presenta dos fases cristalinas principales: la fase acantita, de estructura monoclinica estable a temperaturas inferiores a 179°C , y la fase argentita, de estructura cúbica estable a temperaturas superiores a dicha temperatura. La fase argentita se caracteriza por una elevada movilidad de los iones Ag^+ y una conductividad mixta iónica-electrónica, propiedad que favorece el transporte de carga y puede contribuir positivamente a los procesos de separación y migración de electrones en heterouniones fotocatalíticas (Hull, 2004).

Por otra parte, la plata metálica posee propiedades plasmónicas asociadas a la resonancia de plasmones superficiales localizados (Localized Surface Plasmon Resonance, LSPR). Cuando las nanopartículas de plata son irradiadas con luz de una longitud de onda adecuada, se generan oscilaciones colectivas de electrones libres que concentran energía electromagnética en la superficie del material. La relajación de estas excitaciones plasmónicas puede ocurrir mediante mecanismos no radiativos que generan portadores de carga altamente energéticos conocidos como electrones calientes (hot electrons) y huecos calientes (hot holes), los cuales pueden participar activamente en procesos fotocatalíticos y fotoelectroquímicos (Brongersma et al., 2015).

Estos portadores energéticos pueden transferirse a semiconductores vecinos, como el TiO_2 , o participar directamente en reacciones químicas superficiales. En particular, los electrones calientes pueden ser inyectados en la banda de conducción del semiconductor, incrementando la densidad de carga disponible para procesos de reducción, mientras que los huecos calientes pueden participar en

reacciones de oxidación. Además, dichos portadores son capaces de inducir excitaciones electrónicas y vibracionales en moléculas adsorbidas sobre la superficie del catalizador, favoreciendo rutas de reacción que difícilmente ocurrirían bajo condiciones convencionales (Park et al., 2015).

La generación y aprovechamiento de electrones calientes constituye actualmente uno de los mecanismos más relevantes en la catálisis plasmónica. La desintegración de plasmones superficiales produce distribuciones altamente no equilibradas de portadores energéticos que pueden iniciar o acelerar transformaciones químicas mediante mecanismos térmicos y no térmicos. Por ello, la integración de las propiedades semiconductoras del Ag_2S con los efectos plasmónicos asociados a la plata representa una estrategia prometedora para el desarrollo de fotocatalizadores capaces de aprovechar una mayor fracción del espectro solar y mejorar la degradación de contaminantes orgánicos en sistemas acuosos (Cortés et al., 2022; Brongersma et al., 2015).

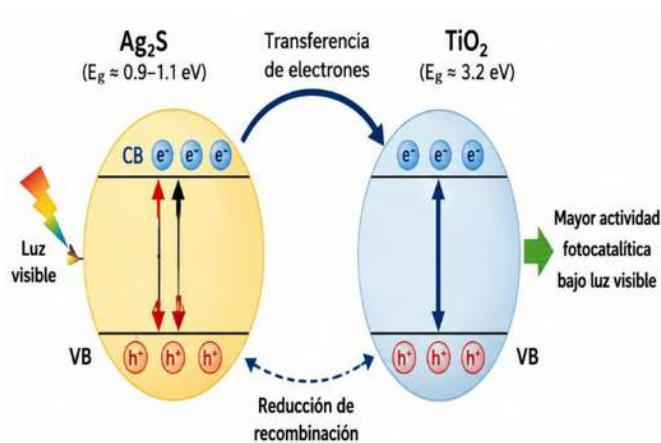


Figura 6.3. Transferencia de electrones de Ag_2S a TiO_2

6.6 Depósito físico de vapor (PVD)

Es un conjunto de procesos usados para producir nanopartículas y depositar capas delgadas de algún material, donde el tamaño del material va desde los nanómetros hasta los micrómetros.

La técnica PVD puede convertir materiales sólidos en fase de vapor sin procesos químicos, esto la convierte en una técnica eficaz, rápida, resistente, fiable y muy conveniente para depositar muchos tipos de materiales en películas delgadas y nanoestructuras. Las técnicas de PVD se pueden clasificar en etapas de ejecución y en procesos o técnicas por medio de las cuales se puede depositar un material sólido sobre un sustrato. Además de la rapidez, esta técnica presenta mejoras relativas al medio ambiente al no genera residuos acuosos y hace un uso óptimo de los materiales, por lo que es una técnica respetuosa con el entorno, no requiere del uso de productos químicos peligrosos.

Etapas del proceso:

1. Evaporación de la fuente sólida,
2. Transporte de la fase de vapor desde la fuente a los sustratos, y
3. Condensación de vapor en los sustratos.

Técnicas para PVD:

1. Sputtering o método de pulverización.
2. Evaporación del haz de electrones
3. Laser pulsado
4. Arco de vacío o arco catódico

6.6.1 Procedimiento de arco catódico o arco de vacío

Durante este proceso, se calientan los targets (o muestras de material a sublimar) a través de un arco eléctrico guiado por un campo magnético. La temperatura se eleva hasta tal punto que parte de las partículas del cátodo sólido subliman, evaporándose en la cámara en vacío. Estas partículas, altamente ionizadas son dirigidas a los sustratos por la aplicación de un potencial entre targets (cátodo) y sustratos (ánodos) a través de un plasma en vacío y reaccionando con el gas presente en la cámara, hasta conseguir la composición deseada.

A lo largo del proceso, se alcanza una temperatura máxima de entorno a 500° C, por ello es altamente recomendable que todos los sustratos a recubrir hayan sufrido un tratamiento térmico previo a una temperatura superior a 500 °C.

El arco catódico constituye una de las técnicas de deposición física de vapor (PVD) más utilizadas a nivel industrial debido a su capacidad para recubrir grandes áreas y producir películas de elevado espesor en tiempos relativamente cortos, alcanzando velocidades de depósito del orden de decenas de micrómetros por hora (D. M., 2010). Entre sus principales ventajas destaca la generación de un plasma altamente ionizado, lo que permite que los iones lleguen al sustrato con energías comprendidas entre 20 y 100 eV (J. M. Albella, 2003). Esta elevada energía favorece la movilidad superficial de los átomos depositados, promoviendo una mejor estequiometría de los compuestos formados y dando lugar a recubrimientos más densos, compactos y con una mayor adherencia al sustrato en comparación con los obtenidos mediante otras técnicas de depósito. (Raya-Tapia, A.Y., 2021).

6.6.2 Proceso de anodizado para formación de óxido de titanio

Para generar recubrimientos de compuestos como el TiO_2 se requiere introducir oxígeno a baja presión en la cámara de descarga. por Löbl et al., (1994), propusieron un diagrama para la síntesis de TiO_2 , en donde indican que, a causa de la energía de los iones y la temperatura del sustrato, se encuentra una relación significativa en la microestructura de la película depositada (Figura 6.4).

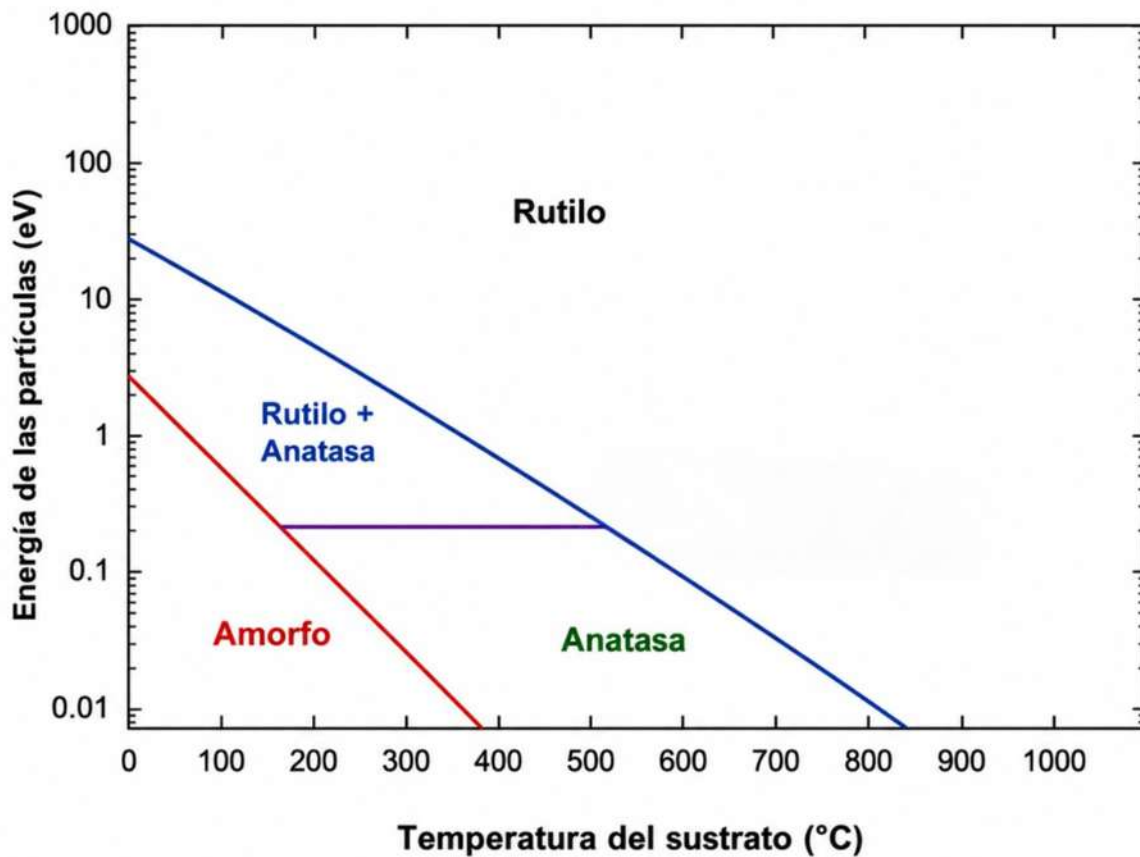


Figura 6.4. Diagrama de fases de TiO_2 . (Löbl et al., 1994)

6.7 Caracterización de películas

6.7.1 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (DRX) es una de las técnicas más empleadas para la identificación y caracterización de fases cristalinas en materiales sólidos. Su aplicación abarca una amplia variedad de materiales, incluyendo metales, cerámicos, semiconductores, polímeros y materiales compuestos, los cuales pueden presentarse en diferentes formas físicas, tales como polvos, monocristales, películas delgadas, fibras o materiales masivos.

El fundamento de esta técnica se basa en la interacción de un haz monocromático de rayos X con la estructura cristalina del material. Los rayos X poseen longitudes de onda del orden de los ángstroms ($\text{\AA}$), comparables con las distancias

interatómicas presentes en los sólidos cristalinos. Cuando el haz incidente interactúa con los planos atómicos de un cristal, las ondas dispersadas por los átomos pueden interferir constructivamente bajo determinadas condiciones geométricas, generando máximos de intensidad que son registrados por el detector. El conjunto de reflexiones obtenidas constituye una huella estructural característica de cada fase cristalina, permitiendo su identificación y análisis estructural.

La condición para que ocurra la interferencia constructiva fue establecida por William Henry Bragg y William Lawrence Bragg, quienes desarrollaron los fundamentos de la cristalografía mediante rayos X, trabajo por el cual recibieron el Premio Nobel de Física en 1915. Esta condición se expresa mediante la denominada Ley de Bragg:

$$2d\sin\theta=n\lambda$$

donde d corresponde a la distancia interplanar entre planos cristalográficos adyacentes, θ es el ángulo de incidencia del haz respecto al plano cristalino, n representa el orden de difracción ($n = 1, 2, 3, \dots$), y λ es la longitud de onda de la radiación incidente. En los difractómetros convencionales se emplea frecuentemente la radiación $\text{Cu K}\alpha_1$, cuya longitud de onda es $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$.

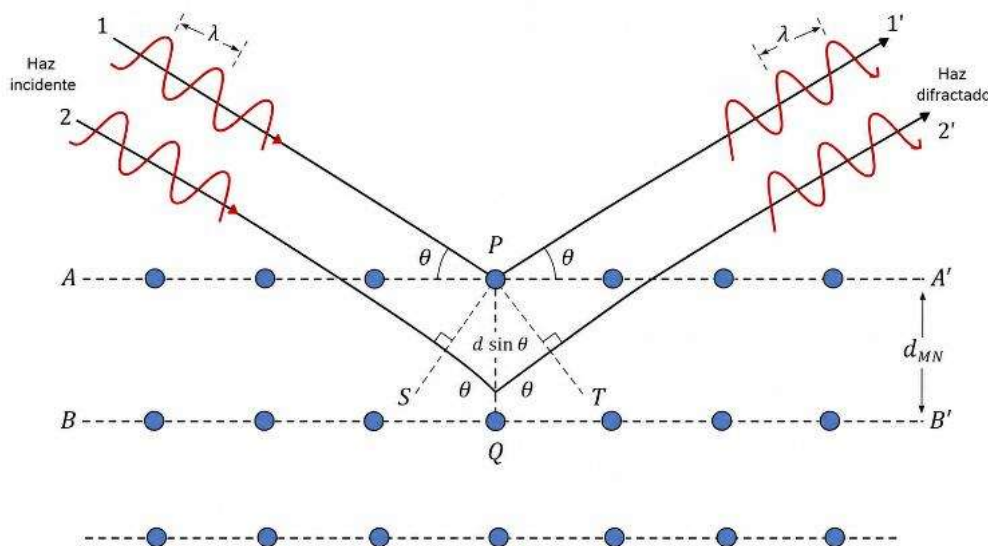


Figura 6.5. Representación esquemática de la Ley de Bragg

6.7.2 Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS)

La espectroscopía de fotoelectrones excitados por rayos X (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) es una técnica de análisis superficial ampliamente utilizada para determinar la composición elemental, los estados de oxidación y el entorno químico de los elementos presentes en la superficie de un material. Su fundamento se basa en el efecto fotoeléctrico descrito por Einstein, mediante el cual la irradiación de una muestra con rayos X monocromáticos provoca la emisión de electrones desde los niveles electrónicos internos de los átomos. La energía de enlace de estos fotoelectrones se calcula a partir de la diferencia entre la energía del fotón incidente y la energía cinética del electrón emitido, permitiendo identificar tanto los elementos presentes como sus estados químicos. Debido a que la profundidad de análisis es típicamente del orden de 1 a 10 nm, la XPS es considerada una técnica altamente sensible a la superficie, siendo especialmente útil para el estudio de películas delgadas, materiales nanoestructurados, semiconductores, catalizadores y fotocatalizadores. Además, el análisis de los desplazamientos químicos (chemical shifts) en los espectros proporciona información sobre enlaces químicos, defectos superficiales e interacciones entre diferentes especies presentes en el material (Briggs & Grant, 2003; Moulder et al., 1992; Biesinger, 2017).

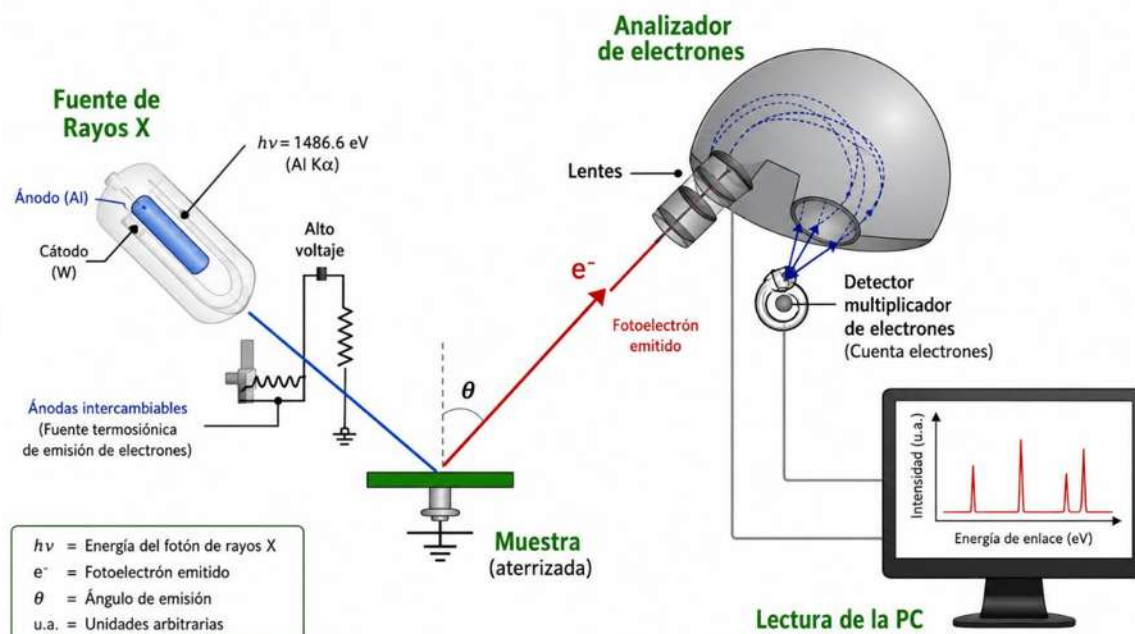


Figura 6.6. Esque de caracterización por la técnica de espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS)

6.7.3 Perfilómetro en películas delgadas

La perfilometría es una técnica ampliamente utilizada para la caracterización topográfica y dimensional de películas delgadas, ya que permite determinar parámetros fundamentales como el espesor, la rugosidad superficial, la uniformidad del recubrimiento y la morfología de la superficie con una alta precisión vertical, que puede alcanzar escalas nanométricas. El principio de la técnica consiste en medir las variaciones de altura sobre la superficie mediante un palpador mecánico (perfilometría de contacto) o mediante métodos ópticos sin contacto, generando perfiles tridimensionales que permiten evaluar la calidad estructural del recubrimiento. En materiales semiconductores y fotocatalíticos, el conocimiento preciso del espesor y la rugosidad resulta esencial debido a que estas propiedades influyen directamente en la absorción de radiación, la dispersión de la luz, el área superficial disponible para la adsorción de contaminantes y la dinámica de transporte de carga. Diversos estudios han demostrado que el espesor de las películas delgadas controla la profundidad efectiva de absorción fotónica y la distancia de migración de los portadores de carga, mientras que una rugosidad

adecuada puede incrementar el área activa y favorecer la interacción entre el fotocatalizador y los compuestos adsorbidos (Ohring, 2002; Leach, 2011). En sistemas fotocatalíticos basados en TiO_2 y heterouniones semiconductoras, la perfilometría constituye una herramienta indispensable para correlacionar las propiedades físicas de la película con su desempeño fotocatalítico, permitiendo optimizar parámetros como la eficiencia de absorción de luz, la generación de especies reactivas y la velocidad de degradación de contaminantes orgánicos bajo irradiación UV o visible (Fujishima, Zhang, & Tryk, 2008; Schneider et al., 2014).

6.7.4 Microscopía electrónica de barrido y análisis de energía dispersiva de rayos X.

El microscopio electrónico de barrido utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen, tiene la capacidad de profundizar en su análisis, por lo que tienen una gran capacidad de enfoque en gran parte de la muestra. Produciendo imágenes de alta resolución, que significa que características espacialmente cercanas en la muestra pueden ser examinadas a una alta magnificación. La preparación de las muestras es relativamente fácil pues la mayoría de SEM sólo requieren que estas sean conductoras. El procedimiento de esta técnica consiste generalmente en recubrir con una capa de carbón o una capa delgada de un metal como el oro para darle propiedades conductoras a la muestra. Posteriormente es barrida con los electrones acelerados que viajan a través del cañón. Un detector mide la cantidad de electrones enviados que arroja la intensidad de la zona de muestra, siendo capaz de mostrar figuras en tres dimensiones, proyectados en una imagen de TV o una imagen digital. Su resolución está entre 4 y 20 nm, dependiendo del microscopio. En 1931 fue creado por Ernst Ruska, permitiendo una aproximación profunda al mundo atómico, al obtener imágenes de gran resolución en materiales pétreos, metálicos y orgánicos. La luz se sustituye por un haz de electrones, las lentes por electroimanes y las muestras se hacen conductoras metalizando su superficie (INECOL 1975 – 2021).

El microscopio tiene un detector de energía dispersiva (EDS) o EDX - Energy Dispersive X-Ray Analysis (análisis de energía dispersiva de rayos X) en donde los

rayos X, recogidos por el EDX, son generados por la colisión entre un electrón externo y otro perteneciente a las capas más internas de los átomos que componen la muestra, lo que provoca la generación de una vacante electrónica, la cual es ocupada por otro electrón de las capas más externas, y es dicha transición la responsable de la emisión de los rayos X cuya longitud de onda es característica de los elementos presentes en la muestra, y cuya intensidad es proporcional a la concentración relativa de cada uno de ellos (Raya-Tapia A.Y., 2021).

6.8 Degradación de contaminante

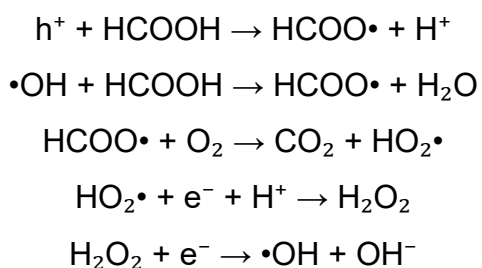
6.8.1 Degradación de ácido fórmico

El ácido fórmico HCOOH , es un líquido incoloro con un olor acre, que es completamente miscible con agua y muchos disolventes polares, pero sólo parcialmente miscible con hidrocarburos. El ácido fórmico se ha detectado en el veneno o en los sistemas de defensa de hormigas, abejas y otros insectos. El ácido fórmico se utiliza principalmente en teñidos, en las industrias textil y del cuero; en la producción de caucho; y como intermediario en las industrias química y farmacéutica. El ácido fórmico se produce por hidrólisis de formiato de metilo o formamida o a partir de sus sales. Además, el ácido fórmico es un subproducto de la producción de ácido acético mediante la oxidación de hidrocarburos en fase líquida (Hietala, Jukka 2000).

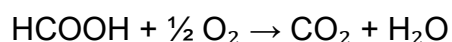
El ácido fórmico (HCOOH) fue seleccionado como compuesto modelo debido a su frecuente presencia en efluentes industriales asociados a los sectores textil, curtidor, químico y del caucho, donde es ampliamente utilizado como agente acidificante, conservante y regulador de pH. Además, puede generarse como producto intermedio de la degradación de diversos contaminantes orgánicos presentes en aguas residuales y procesos de oxidación avanzada. Su descarga sin tratamiento adecuado puede modificar las condiciones fisicoquímicas de los cuerpos de agua, afectando el equilibrio de los ecosistemas acuáticos y contribuyendo a procesos de acidificación local.

Desde el punto de vista fotocatalítico, el ácido fórmico constituye un compuesto de interés debido a que su oxidación conduce finalmente a la formación de CO_2 y H_2O , representando una etapa clave en los mecanismos de mineralización de numerosos contaminantes orgánicos más complejos. En este sentido, su empleo permite evaluar la capacidad de los fotocatalizadores para promover reacciones de oxidación profunda y determinar la eficiencia de los procesos de transferencia de carga involucrados en la mineralización de compuestos orgánicos bajo irradiación UV-visible (Turki, Asma et al., 2013).

Desde el punto de vista fotocatalítico, el ácido fórmico constituye un compuesto de interés porque representa una de las etapas finales de oxidación de numerosos contaminantes orgánicos complejos. Durante la irradiación del fotocatalizador, la absorción de fotones con energía suficiente genera pares electrón-hueco (e^-/h^+), que promueven la formación de especies reactivas de oxígeno, principalmente radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) y radicales superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$). Estas especies atacan la molécula de ácido fórmico adsorbida sobre la superficie del semiconductor, produciendo radicales formiato ($\text{HCOO}\bullet$) y favoreciendo su oxidación progresiva hasta alcanzar la mineralización completa. El mecanismo global puede representarse mediante las siguientes etapas:



Como resultado final, el carbono contenido en la molécula es transformado en dióxido de carbono, mientras que el hidrógeno da lugar a la formación de agua:



6.8.2 Degradación de fenol

La contaminación por compuestos fenólicos constituye uno de los principales problemas ambientales asociados a numerosas actividades industriales. Entre ellos,

el fenol (C_6H_5OH) es considerado un contaminante prioritario debido a su elevada toxicidad, persistencia y amplia distribución en efluentes procedentes de refinerías de petróleo, industrias petroquímicas, farmacéuticas, de resinas fenólicas, producción de pesticidas y procesamiento del carbón (Hoffmann et al., 1995; Busca et al., 2008). Diversos estudios han reportado concentraciones de fenol en aguas residuales industriales que pueden variar desde algunos miligramos por litro hasta varios cientos de miligramos por litro, dependiendo del origen del efluente y de los tratamientos aplicados previamente (Busca et al., 2008).

La presencia de fenol en cuerpos de agua representa un riesgo significativo para el ambiente y la salud humana. La exposición prolongada a este compuesto puede provocar daños en hígado, riñones y sistema nervioso central, mientras que en organismos acuáticos puede generar efectos tóxicos incluso a bajas concentraciones. Debido a estos riesgos, el fenol ha sido incluido por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA) dentro de la lista de contaminantes prioritarios que requieren control y tratamiento antes de su descarga al ambiente (Hoffmann et al., 1995).

Entre las tecnologías desarrolladas para la eliminación de contaminantes orgánicos persistentes, la fotocatálisis heterogénea basada en semiconductores ha demostrado una elevada eficiencia para la degradación y mineralización de compuestos aromáticos recalcitrantes (Fujishima et al., 2008). Debido a la estabilidad de su estructura aromática, el fenol es ampliamente utilizado como compuesto modelo para evaluar la actividad fotocatalítica de nuevos materiales. Durante el proceso fotocatalítico, la generación de pares electrón-hueco en la superficie del semiconductor promueve la formación de radicales hidroxilo ($\bullet OH$), los cuales atacan el anillo aromático del fenol produciendo compuestos intermedios como catecol, hidroquinona y p-benzoquinona. Estos intermediarios son posteriormente transformados en ácidos carboxílicos de bajo peso molecular, entre ellos ácido maleico, ácido fumárico, ácido oxálico y ácido fórmico, hasta alcanzar

finalmente la mineralización completa a dióxido de carbono y agua (Hoffmann et al., 1995; Fujishima et al., 2008).

Durante la fotocatalisis heterogénea, la irradiación del semiconductor genera pares electrón-hueco (e^-/h^+) que promueven la formación de especies reactivas de oxígeno, principalmente radicales hidroxilo ($\bullet OH$). Estas especies atacan inicialmente el anillo aromático del fenol (C_6H_5OH), produciendo compuestos hidroxilados como catecol ($C_6H_4(OH)_2$), hidroquinona ($C_6H_4(OH)_2$) y p-benzoquinona ($C_6H_4O_2$). Posteriormente, la apertura oxidativa del anillo aromático genera ácidos carboxílicos de menor peso molecular, los cuales son degradados progresivamente hasta alcanzar la mineralización completa a dióxido de carbono y agua (Hoffmann et al., 1995; Fujishima et al., 2008).

De manera simplificada, el mecanismo de degradación puede representarse mediante la siguiente secuencia:

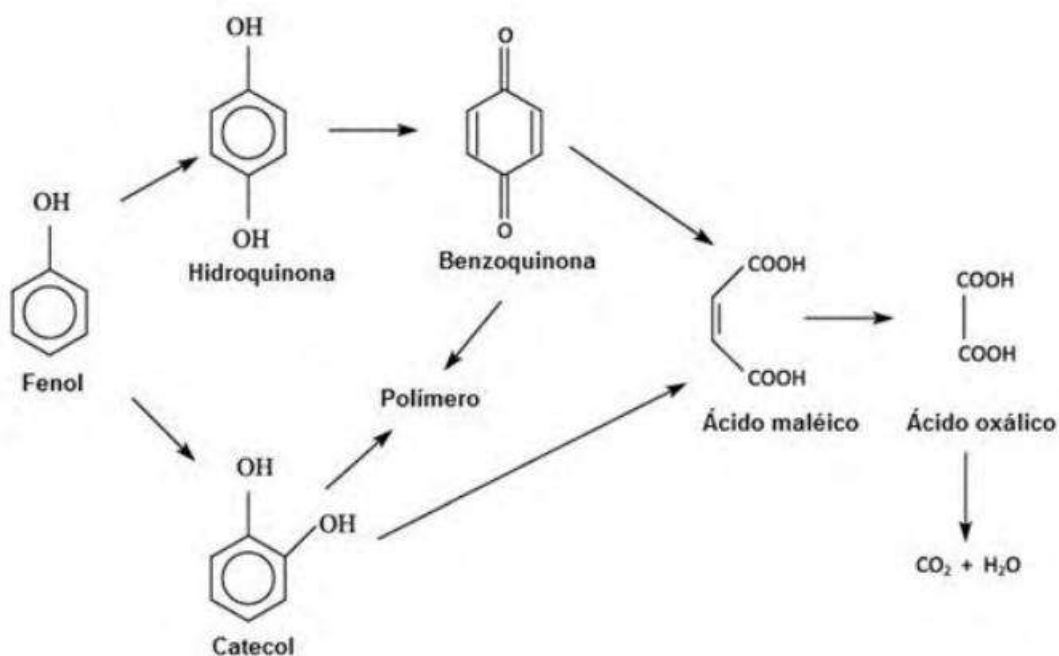


Figura 6.7. Mecanismo de degradación del fenol. Fuente Zapico et al., (2015)

6.8.3 Modelo fotónico-cinético

La degradación fotocatalítica en películas delgadas semiconductoras depende simultáneamente de la cinética superficial de reacción y de la cantidad de radiación absorbida por el material. En sistemas heterogéneos, la velocidad de reacción suele describirse mediante el modelo de Langmuir–Hinshelwood (L–H), el cual asume que la reacción ocurre entre especies adsorbidas sobre la superficie del fotocatalizador (Ollis et al., 1991; Herrmann, 1999).

Dado que los experimentos se realizaron utilizando películas delgadas inmovilizadas, caracterizadas por bajas concentraciones del contaminante, irradiación constante y bajo condiciones de mezcla constante, se considera que las resistencias externas al transporte de masa son despreciables en comparación con la velocidad de reacción fotocatalítica por tal motivo la velocidad de degradación puede aproximarse a un comportamiento aparente de orden cero.

Una reacción de orden cero implica que la velocidad es independiente de la concentración del contaminante:

$$-\frac{dC}{dt} = k_0 \quad \text{ec (6.1)}$$

por lo que:

$$C_t = C_0 - k_0 t \quad \text{ec. (6.2)}$$

En otras palabras, aunque la concentración disminuya, la velocidad permanece prácticamente constante.

En este proyecto se hacen también las siguientes consideraciones: películas delgadas inmovilizadas, área activa fija, irradiancia constante, espesor fijo y flujo fotónico constante.

En estas condiciones la velocidad puede estar limitada por la generación de pares electrón-hueco y no por la concentración del contaminante.

Es decir:

$$r \propto \text{fotones absorbidos}$$

y no:

$$r \propto C$$

Por ello la velocidad permanece aproximadamente constante mientras exista suficiente contaminante disponible.

Entonces la velocidad de reacción puede relacionarse con la velocidad de absorción de fotones mediante:

$$r = \phi_{app} R_{abs} \quad \text{ec. (6.3)}$$

donde:

Parámetro	Descripción	Unidades
r	Velocidad de degradación fotocatalítica	$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
ϕ_{app}	Rendimiento cuántico aparente	Adimensional
R_{abs}	Velocidad de absorción de fotones	$\text{mol fotones} \cdot \text{s}^{-1}$

Para una película homogénea irradiada perpendicularmente, la absorción óptica puede aproximarse mediante la Ley de Beer–Lambert:

$$R_{abs} = I_0 A_{real} (1 - e^{-\alpha \delta}) \quad \text{ec. (6.4)}$$

La ecuación (6.4) constituye una aproximación fotónico-cinética simplificada que relaciona la velocidad de degradación con la cantidad de radiación absorbida por el fotocatalizador (Kisch, 2015).

donde:

Parámetro	Descripción	Unidades
I_0	Flujo fotónico incidente efectivo	$\text{mol fotones} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
A_{real}	Área superficial efectiva iluminada	m^2
α	Coeficiente de absorción óptica	m^{-1}
δ	Espesor de la película	m

El término:

$$(1 - e^{-\alpha \delta}) \quad \text{ec. (6.5)}$$

representa la fracción de radiación absorbida por la película.

Usando los datos de perfilometría se supondrá que el área superficial efectiva puede diferir significativamente del área geométrica. Por ello:

$$A_{real} = R_f A_{geo} \quad ec. (6.6)$$

donde R_f es el factor de rugosidad superficial.

Sustituyendo la ecuación (6.4) en la ecuación (6.3):

$$-\frac{dC}{dt} = \phi_{app} I_0 A_{real} (1 - e^{-\alpha \delta}) \quad ec. (6.7)$$

Asumiendo que:

1. I_0 permanece constante durante cada experimento.
2. ϕ_{app} no varía significativamente con el tiempo.
3. α es constante.
4. Condiciones de mezcla constantes.
5. La geometría de la película no cambia durante la reacción.

La integración entre $t = 0$ y $t = t$ conduce a:

$$C_t = C_0 - \phi_{app} I_0 A_{real} (1 - e^{-\alpha \delta}) t \quad ec. (6.8)$$

donde:

- C_t : concentración a tiempo t ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
- C_0 : concentración inicial ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)

Definiendo una constante cinética fotónica aparente:

$$k_0 = \phi_{app} I_0 A_{real} (1 - e^{-\alpha \delta}) \quad ec. (6.9)$$

la ecuación anterior se simplifica a:

$$C_t = C_0 - k_0 t \quad ec. (6.10)$$

Este modelo, no considera explícitamente:

- Dependencia espectral de la absorción.
- Dispersión múltiple de la radiación.

-
- Reflexiones internas.
 - Variaciones temporales de la irradiancia.
 - Gradientes locales de generación de pares electrón-hueco.
 - Resolución de la ecuación de transferencia radiativa.

Por ello, su principal utilidad radica en comparar el comportamiento relativo de diferentes películas fotocatalíticas bajo condiciones experimentales equivalentes.

7 Metodología

7.1 Materiales y métodos

7.1.1 Diagrama de flujo

A partir de los datos cinéticos adquiridos experimentalmente, se realizará la propuesta para la selección de modelos para reactor de placa plana, y así determinar su forma, la dirección de flujo y su capacidad de absorción de luz UV.

A continuación, se presenta el diagrama de flujo que se llevará a cabo en este proyecto.

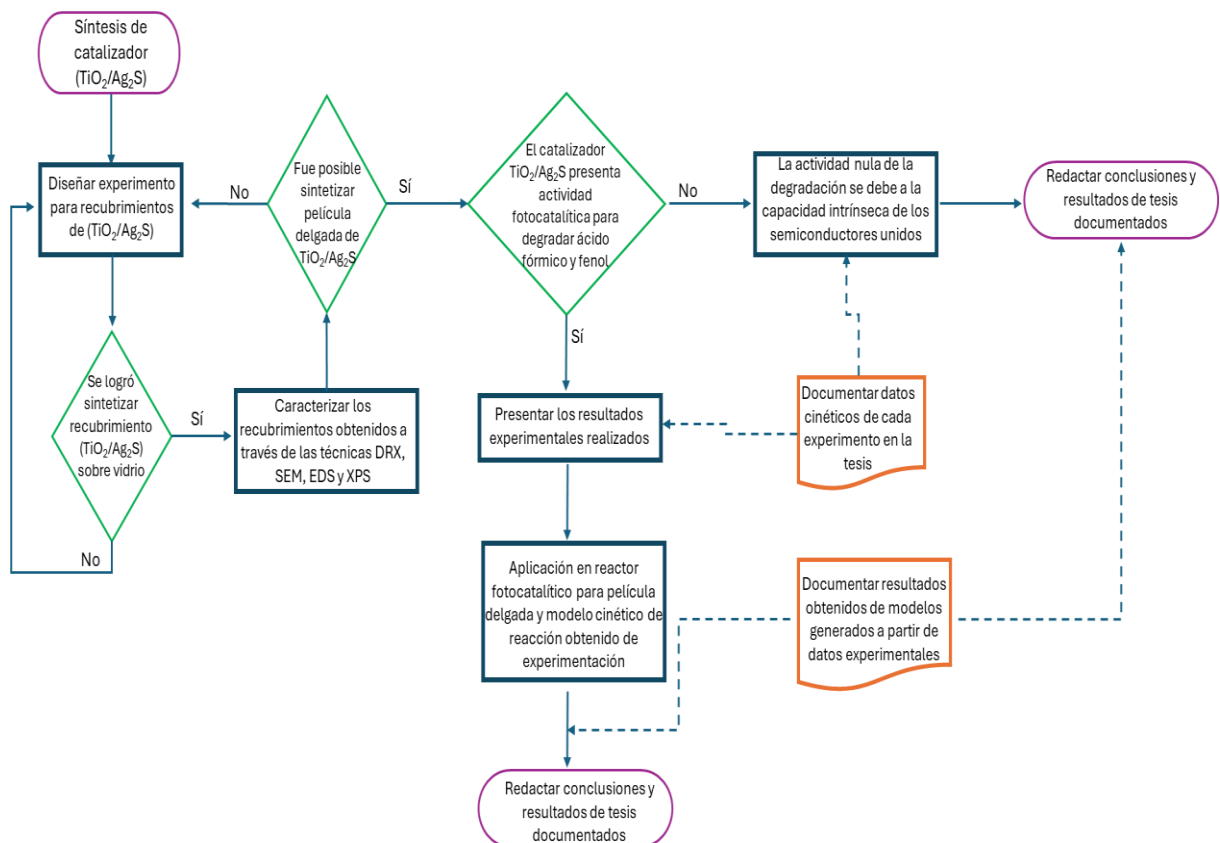


Figura 7.1. Diagrama de flujo

7.1.2 Proceso de síntesis de película de TiO_2

1. Para el depósito de TiO_2 , se utilizarán porta objetos de vidrio de aproximadamente 75x 25mm.
2. Estos portaobjetos serán limpiados por ultrasonido en el equipo Elmasonic X-tra, previamente a la depósito con una frecuencia de operación de 45kHz en etanol durante 15 minutos.
3. Posteriormente serán secados y montados en el soporte adecuado para el depósito.
4. El equipo marca DOMINO Mini de OERLIKON equipado con cuatro fuentes de arco catódico, un sistema de rotación de 3 ejes de 330 mm $\varnothing$ x 400 mm de alto volumen efectivo de recubrimiento y 120 kg de capacidad de carga será donde se llevará a cabo el recubrimiento por depósito físico de vapor.
5. Se espera insertar uno o dos cilindros de Ag al 98.7% de 5 mm $\varnothing$ y 9 mm de longitud en orificios previamente mecanizados en el objetivo de Ti de 100 mm $\varnothing$.
6. A continuación, se presentan las secuencias de las etapas a realizar en el proceso de recubrimiento

El proceso de recubrimiento se compone de múltiples procesos individuales (fases), además, cada etapa de proceso depende de una serie de parámetros. Las fases pueden ser programadas fácilmente a través del control de mando introduciendo los puntos de ajuste correspondientes. Las fases se ejecutarán en la secuencia programada, mientras que el cambio de una fase a la siguiente se logra al alcanzar ciertos valores de proceso, como: presión, temperatura, tiempo. Las fases podrán ser divididas de la siguiente manera: bombeado o evacuación por alto vacío, pruebas de voltaje de BIAS (polarización), calentamiento de las piezas de trabajo, limpieza y activación de los cubre objetos, proceso de recubrimiento y enfriamiento de los sustratos y de la cámara de recubrimiento.

- Bombeado o evacuación para alto vacío.

Una vez que se alcanza una presión de 2×10^{-4} mbar en cámara caliente, es decir, con agua caliente, se habilita el enfriamiento con agua fría, se continua generando vacío hasta alcanzar una presión de 4×10^{-5} mbar en la cámara se

inicia con el control de la estanqueidad de vacío, el cual consiste en aumentar la presión en un tiempo de 2 minutos y así corroborar que no existan fugas.

- Pruebas de voltaje de BIAS (polarización).

Parámetros de polarización (potencia, voltaje y corriente). Se designa un punto de ajuste de 250V; esperando hasta que el valor de voltaje real iguale al valor de voltaje nominal (punto de ajuste). El valor actual de corriente debe ser 0A en todo momento, si se muestra un valor de corriente de $I \neq 0A$, el alto voltaje debe apagarse, la evacuación debe ser interrumpida, la cámara ventilada y el error (conexión de la fuente de polarización a la cámara) se debe corregir antes de repetir y/o continuar la prueba.

- Calentamiento de las piezas de trabajo.

Las piezas de trabajo son calentadas por un calentador infrarrojo a 500°C (temperatura de todo el proceso). El calentamiento proporciona una limpieza adicional, evapora la humedad residual de la superficie de las piezas. En esta etapa se enciende el sistema rotatorio para una distribución uniforme de la temperatura.

- Limpieza y activación de los porta muestras.

Se utiliza el decapado con iones de Argón AEGD (“Arc Enhanced Glow Discharge” en español, es descarga luminiscente mejorada por arco) como proceso de limpieza simple pero efectivo. En el decapado AEGD se aceleran iones de argón positivos dirigidos hacia el soporte de sustrato negativo. Al chocar con la superficie de sustrato con fuertes energías de impacto, las superficies son limpiadas de polvo residual, óxidos y otras impurezas que podrían perjudicar la buena adhesión del recubrimiento. Se lleva a cabo a un voltaje de 250V con una frecuencia de 20/80 KHz y una corriente de 15A, el flujo de argón es de 270 sccm.

- Proceso de recubrimiento.

En la superficie de los sustratos se produce una reacción entre los iones generados por los cátodos y los iones de un gas de proceso en este caso oxígeno(O₂) con una pureza de 99.998%. El gas argón con una pureza de

99.999% (con una presión $\leq 5 \times 10^{-4}$ mbar) se utiliza para estabilizar mejor el arco eléctrico.

- Enfriamiento de los sustratos y de la cámara de recubrimiento.

Los soportes necesitan algún tiempo para enfriarse, lo cual aumenta la duración total del ciclo de proceso.

7.1.3 Incorporación de Ag_2S en película de TiO_2

7.1.3.1 Proceso de incorporación hidrotermal

Para la incorporación del Ag_2S se utilizó una autoclave de 50 ml, con capacidad de soportar 230°C , durante 24 horas, inicialmente se requieren los siguientes reactivos: tiourea ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$), nitrato de plata (AgNO_3).

Posteriormente, se sumergieron las películas de Ti en los sustratos de vidrio, para someter al proceso hidrotermal:

- AgNO_3 y $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ se mezclarán en 30 mL de agua de alta pureza en la proporción molar de 1:1.
- Se agitará la mezcla durante 30 min y después se transferirá a la autoclave de reacción de 50 mL, posteriormente se impregna el vidrio recubierto con los nanotubos de TiO_2 y se lleva la reacción a los 230°C durante 24 h.
- Por último, los productos se enjuagarán con etanol y agua de alta pureza y se secarán a 50°C durante 10 h para obtener placas de vidrio compuestas de Ag_2S - TiO_2 .

7.1.3.2 Proceso de impregnación SILAR para Ag_2S

La impregnación por este método se aplicó en dos películas como se presenta en la tabla 8.2.

En ambas películas se aplicaron 3 ciclos de 20 minutos cada uno por 1 hora, la diferencia entre cada una de ellas radica en que a la película TiO - Ag_2 no se le aplicó tratamiento térmico previo a la impregnación de 430°C .

7.2 Caracterización de película delgada de $\text{Ag}_2\text{S-TiO}_2$.

Los cubreobjetos se caracterizaron por:

- Microscopia electrónica de barrido (SEM) para el análisis superficial y morfología de las películas y espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS) para un análisis elemental.
- Difracción de rayos X (DRX) para identificar las fases cristalinas en el recubrimiento.
- XPS para identificación de estados de oxidación
- Perfilometría para determinación de topografía de la película, dimensiones de nanoestructura, formación y áreas potencialmente activas
- Refinamiento Rietveld

7.3 Estudio de la actividad catalítica del $\text{Ag}_2\text{S-TiO}_2$ en la degradación de ácido fórmico y el fenol

Posterior al depósito de $\text{Ag}_2\text{S-TiO}_2$ sobre vidrio se evaluará su actividad fotocatalítica, preparando solución estándar con una concentración de 50 ppm de ácido fórmico, con el fin de obtener una curva de calibración.

La reacción de degradación se llevó a cabo en un reactor por lotes de vidrio, se utilizó una lámpara UV tipo PL-L 18W 2G11 UVA, de marca Osram. Para la lámpara del espectro visible se utilizó lámpara de fabricación especial. En la siguiente figura se anexa la intensidad de las lámparas.

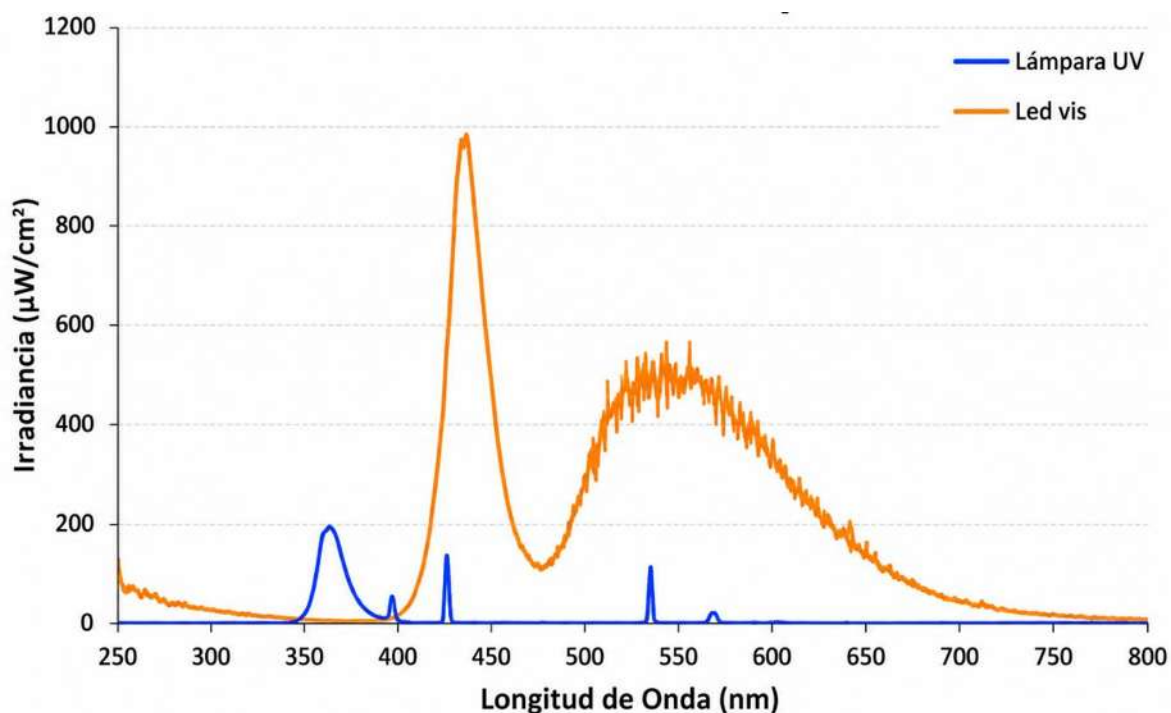


Figura 7.2. Curva de intensidades y longitud de onda de las lámparas utilizadas en proceso de degradación de contaminante

Las concentraciones de degradación se determinaron por medio de cromatografía líquida con el equipo HPLC SHIMADZU Prominence CBM20 (Shimadzu, Kyoto, Japan), Columna Coregel87H3 (polímero PSDVB-SO₃H = PolyStyreneDiVinylBenzene sulfonato) 300mm x7.8mm, tamaño de partícula 9 μm + guarda columna (San Jose, CA, USA). Fase móvil: H₂SO₄ 5mM en H₂O flujo 0.7ml/min a 30°C. Volumen de inyección 50 μL con auto muestreador. Detector DAD (diode array) 190-800nm @210nm.

Los datos obtenidos serán graficados para determinar el orden de reacción. Posteriormente, se calculan los parámetros cinéticos como la constante de velocidad de reacción y el tiempo de vida media. Esto, con la finalidad de evaluar la eficiencia fotocatalítica de cada juego de porta muestra recubiertos por Ag₂S-TiO₂.

8 Resultados

8.1 Síntesis de película delgada de $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TiO}_2$

8.1.1 Recubrimiento metálico de Titanio

La primera etapa en el proceso de síntesis del catalizador por medio de depósito físico de vapor.

En esta primera etapa, se caracterizaron previa de los materiales con los que se realizó la síntesis.

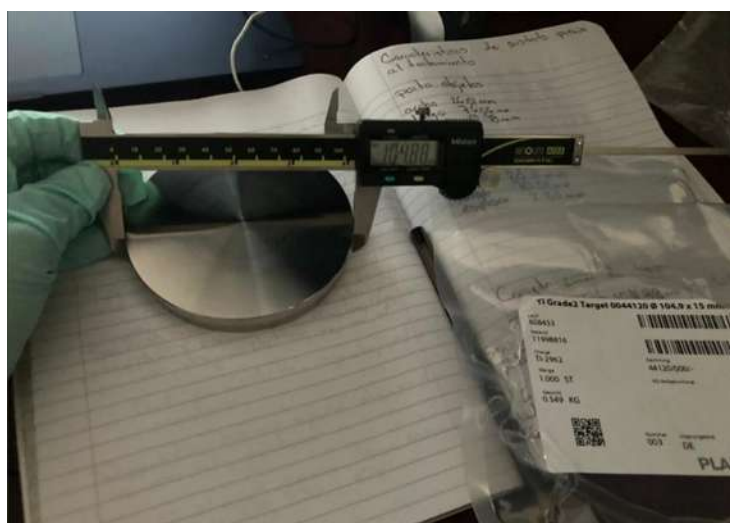


Figura 8.1. Target de Titanio.

Los materiales para el soporte fueron previamente caracterizados, en la tabla 8.1 se observa la información obtenida.

Tabla 8.1. Caracterización previa a depósito de recubrimiento en material de soporte

Sustrato	Espesor (mm)	Ancho (mm)	Largo (mm)	Peso (g)
vt-1	2.85	20.19	70.01	8.7223
vt-2	2.90	20.17	70.01	8.8988
vt-3	2.79	20.18	70.08	8.5960
vt-4	2.84	20.21	70.13	8.6484
vt-5	2.80	20.16	70.13	8.5695

vt-6	2.91	20.22	70.29	8.9889
vt-7	2.93	20.09	70.03	8.9042
vt-8	2.83	20.07	70.04	8.6542
vt-9	2.88	20.02	70.45	8.8027
vt-10	2.89	19.96	70.23	8.7854
Vp	0.98	26.00	76.03	4.75489

vt = vidrio templado vp= vidrio pyrex

El proceso de anodizado por arco catódico en PVD consiste en depositar capas de titanio metálico sobre un soporte, es decir, a través de precursores sólidos en fase vapor por enfoques físicos, seguido de la condensación de la fase de vapor sobre sustratos, el proceso consta de tres etapas: (1) evaporación de la fuente sólida, (2) transporte en fase de vapor desde la fuente a los sustratos, y (3) condensación de vapor en los sustratos (Yap, Y.K., Zhang, D. 2015). Las técnicas comunes de PVD incluyen la ablación con láser (György, G. et al. 2005; Brunella, M. et al. 2007), la pulverización catódica (Sahm, H. et al. 2004 and Heo, C. et al. 2005) y el arco catódico (Zhang, F. et al. 1998 and Leng, Y.X. et al. 2004). La estructura de las películas de titanio y sus propiedades dependen del método de depósito y de las temperaturas de operación para el recubrimiento del sustrato durante el crecimiento de la película y la energía de los iones involucrados, para este trabajo se realizó el recubrimiento a través de un equipo DOMINO Mini de OERLIKON.

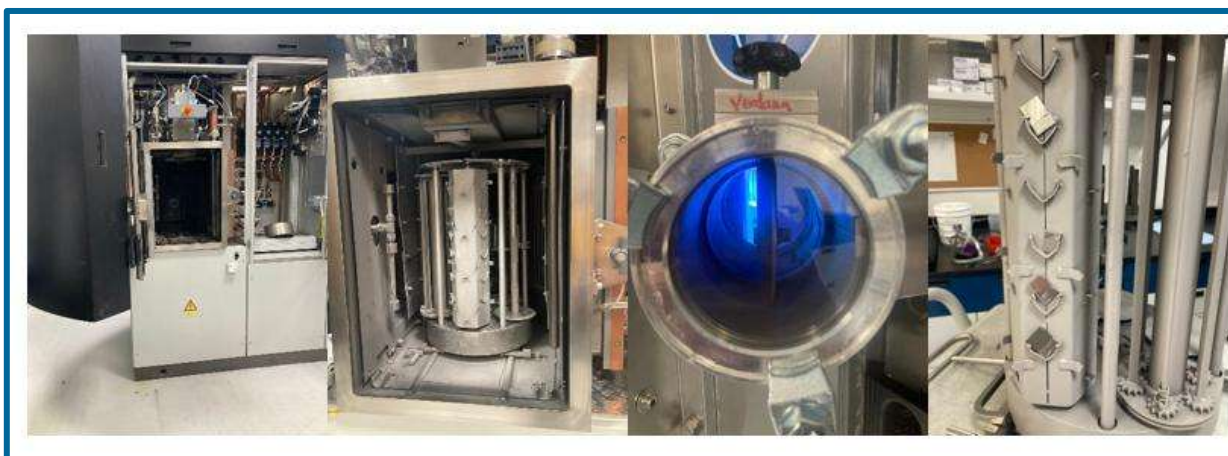


Figura 8.2. Equipo DOMINO Mini de OERLIKON.

Se obtuvieron recubrimientos con un espesor de 200 nm y 500 nm, con la técnica de pulverización por magnetrón, que recubre al sustrato con el mínimo de imperfecciones, como se observa en la figura 8.3.



Figura 8.3. Recubrimiento de Titanio metálico sobre soporte de vidrio de 200 a 500 nm.

Posteriormente se modificó el área del sustrato de $20 \times 70 \text{ mm}^2$ a $30 \times 30 \text{ mm}^2$, de esta manera se cumple un requisito para poder usar este soporte en un reactor por lotes para fotocatalisis, también se incrementa el espesor del titanio metálico depositado de 200-500 nm a $10 \mu\text{m}$, en estos nuevos sustratos y se cambió a la técnica de depósito físico a evaporación por arco, que a diferencia de pulverización por magnetrón la evaporación por arco presenta más imperfecciones o acumula mayor cantidad de granos en las superficies recubiertas, lo que provoca un cambio en su coloración con respecto a los recubrimientos de la figura 8.3.(Figura 8.4).



Figura 8.4. Nuevos soportes de vidrio de $30 \times 30 \text{ mm}^2$, con recubrimiento de Titanio metálico de $10 \mu\text{m}$, con la finalidad de cumplir el requisito para ser usados en fotoreactor por lote

8.1.2 Proceso de anodizado para la formación de nanotubos de TiO₂

Técnica utilizada para modificar la superficie de un material oxidándola y generando una capa sobre una superficie de un sustrato, promoviendo crecimiento de nanoestructuras, para producirlos se requiere una celda electrolítica en la cual se aplica una diferencia de potencial entre los electrodos. El metal o el semiconductor para oxidar actúan como electrodo positivo o ánodo, mientras que como cátodo se suele emplear un metal noble o cualquier conductor inerte (hierro, cobre, oro, paladio, plata, platino, etc.) (Evans, 2003), las capas de los nanotubos de TiO₂ se forman por una reacción de oxidación electroquímica de un sustrato (o superficie – recubrimiento) de titanio metálico en un conjunto específico de condiciones ambientales. Cuando los metales (M) están expuestos a una tensión anódica suficiente en una configuración electroquímica, se inicia una reacción de oxidación de la forma:



Para sintetizar los nanotubos de TiO₂, se empleó la metodología de anodización, el electrolito preparado y utilizado fue: una solución de etilenglicol (EG) (C₂H₆O₂) 98 vol. %, agua (H₂O) 2 vol. %, y Fluoruro de amonio (NH₄F) 0.3 wt. %. Se realizaron las anodizaciones para poder evaluar la técnica teniendo como parámetros variables de voltaje y el tiempo de síntesis, de 60 V y 2 horas. Condiciones en las que se obtuvo crecimiento de nanoestructuras de película de TiO₂ sobre la placa recubierta y por medio de caracterizaciones.

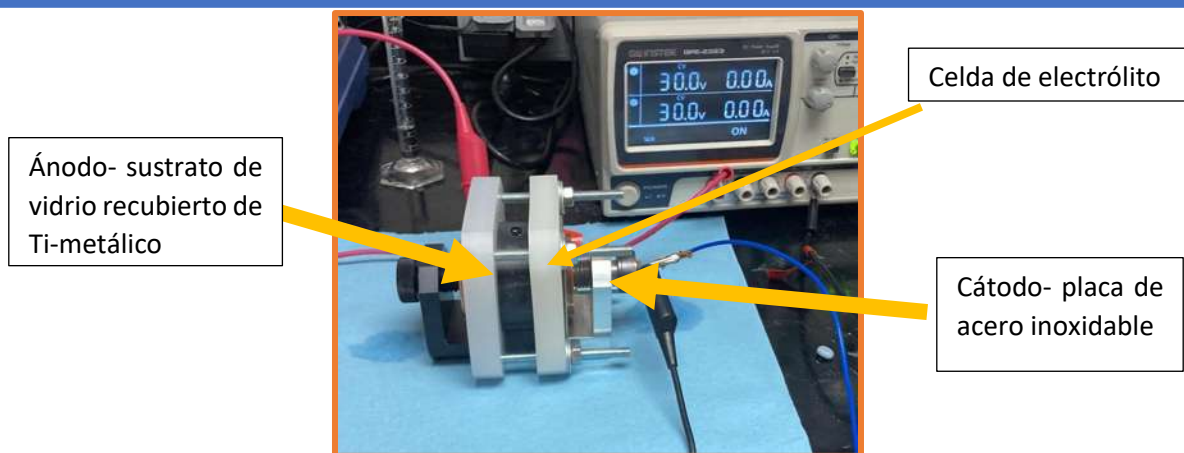


Figura 8.5. Celda de anodizado

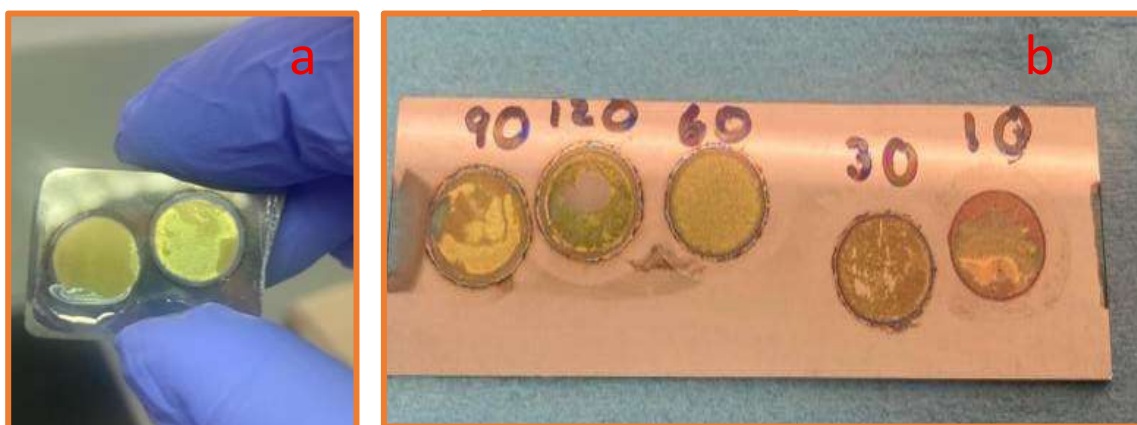


Figura 8.6. Anodizado de Ti-metálico en sustratos de 20 x70 mm² y con espesores de 200 y 500 nm de espesor de Ti-metálico a) Circunferencia de anodizado de ~1cm de diámetro. b) Diferentes tiempos de anodizado, donde se observó que se alcanzaba el sustrato

El anodizado mostrado en las figuras anteriores proporcionó información sobre el recubrimiento inicial generado, el cual posteriormente fue modificado.

Inicialmente, se utilizaron los recubrimientos metálicos de 200 y 500 nm, en los soportes de 20x70 mm², obteniendo circunferencias de anodizado de ~1 cm de diámetro, en estas pruebas se pudo observar que el recubrimiento metálico no era suficiente ya que, al incrementar el tiempo de anodizado, se podía llegar al sustrato y se perdía el titanio metálico. También se observó que el área obtenida era muy pequeña para poder emplearla en reacción fotocatalítica de degradación, incentivando a la modificación del área del sustrato (Figura 8.6).

A partir de lo observado fue necesario escalar y fabricar un nuevo reactor para llevar a cabo el proceso de anodización, con el objetivo de incrementar el crecimiento de nanotubos sin perder titanio metálico e incrementar el área de formación de las nanoestructuras, para poder ser usadas en fotoreactor por lotes para degradación de ácido fórmico y el fenol.



Figura 8.7. Nuevo reactor de anodizado para generar áreas de $30 \times 30 \text{ mm}^2$ de nanotubos

En la figura 8.8, se observa el soporte inicial de lado izquierdo, en el centro el soporte con recubrimiento de titanio metálico de $10 \mu\text{m}$ y en el extremo de la derecha el área anodizada, se pueden observar cada etapa con el cambio de coloración.



Figura 8.8. Etapas de síntesis de película de TiO_2

8.1.3 Incorporación de Ag_2S sobre nanotubos de TiO_2

La Figura 8.9 presenta un esquema conceptual del mecanismo fotoelectrónico propuesto para el sistema $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TiO}_2$ a escala nanométrica. Con base en la posición reportada de las bandas de energía de ambos semiconductores, se plantea la formación teórica de una heterounión tipo II, la cual favorecería la separación espacial de los pares electrón-hueco fotogenerados y reduciría los procesos de recombinación de carga. El material será sintetizado mediante un proceso combinado que incluye la deposición física en fase vapor (PVD) para la formación de películas de titanio, seguida de un proceso de anodización para obtener nanoestructuras de TiO_2 , y posteriormente un tratamiento hidrotérmal destinado al crecimiento controlado de cristales de Ag_2S sobre la superficie del semiconductor.

Bajo irradiación UV-visible, el sistema $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TiO}_2$ podría promover la transferencia de carga entre ambos materiales, favoreciendo la generación de especies reactivas de oxígeno tales como radicales superóxidos ($\cdot\text{O}_2^-$) y radicales hidroxilos ($\cdot\text{OH}$), responsables de los procesos de oxidación y reducción involucrados en la degradación de contaminantes orgánicos. Cabe señalar que el esquema representa un modelo teórico basado en la literatura especializada y que la naturaleza de la heterounión, así como las fases cristalinas efectivamente obtenidas durante la síntesis, deberán confirmarse experimentalmente mediante técnicas de caracterización estructural como difracción de rayos X (DRX) o microscopía electrónica.

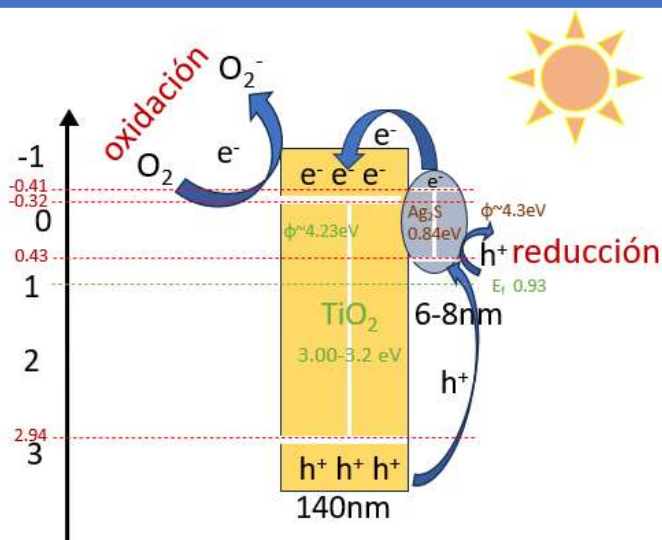


Figura 8.9. Diagrama preliminar propuesto para la formación de heterounión sintetizada de $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{S}$.

La incorporación de las nanoestructuras de Ag_2S se llevó a cabo mediante síntesis hidrotermal, empleando una solución precursora compuesta por nitrato de plata (AgNO_3) y tiourea ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$) en una relación molar 1:1. Para ello, se prepararon 30 mL de solución y se sometieron a agitación magnética durante 30 min con el fin de asegurar la homogenización de los reactivos. Posteriormente, la solución se transfirió a un reactor hidrotermal de teflón con capacidad de 50 ml, en el cual se colocaron las muestras de TiO_2 soportadas sobre vidrio. El tratamiento se realizó a 150 °C durante 24 h, condiciones que favorecen la formación y el crecimiento controlado de cristales de Ag_2S sobre la superficie del semiconductor. Este procedimiento permite establecer un contacto íntimo entre ambas fases, promoviendo la formación de una heterounión con potencial aplicación en procesos

fotocatalíticos bajo irradiación UV-visible (Dong et al., 2021) (Figura 8.12).

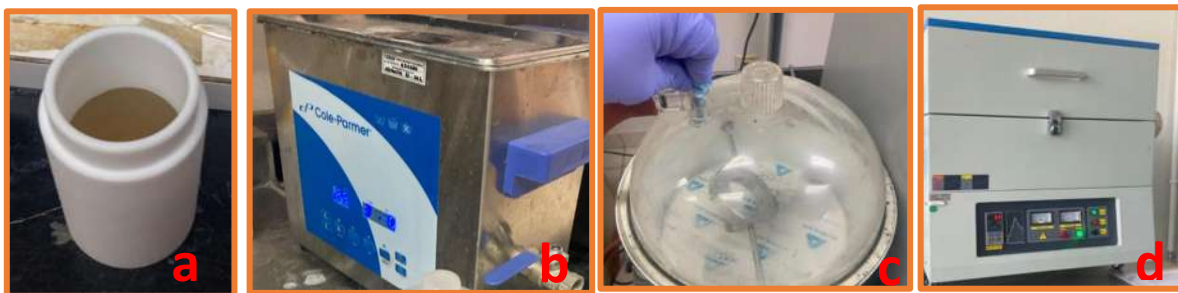


Figura 8.10. a) Mezcla de nitrato de plata y tiourea. b) agitación para mezclado. c) Vacío para limpieza de nanoestructuras. d) Proceso térmico

A la par, se realizaron la impregnación del Ag_2S , modificando las condiciones de operación a 550°C por 24 h con 5 mmol Ag_2S , (Figura 8.11), en estas condiciones se presentó un exceso de Ag_2S , lo que provocó inestabilidad del sulfuro sintetizado, causando una rápida oxidación en contacto con la atmósfera.



Figura 8.11. Síntesis a 550°C por 24 h y 5mmol Ag_2S

Las primeras pruebas de síntesis hidrotermal se realizaron utilizando las condiciones reportadas por Dong et al. (2021), consistentes en un tratamiento a 150°C durante 24 h con una concentración de 6 mmol de precursores de Ag_2S . No obstante, bajo estas condiciones no se obtuvo una adherencia adecuada de los cristales de Ag_2S sobre las películas de TiO_2 sintetizadas en este trabajo. Esta diferencia puede atribuirse a las características particulares del sustrato utilizado, así como a las diferencias morfológicas y químicas entre el soporte empleado por Dong et al. (2021) y las películas nanoestructuradas obtenidas mediante PVD y anodización. Por consiguiente, fue necesario modificar los parámetros de síntesis

hidrotermal para promover una interacción más efectiva entre ambas fases semiconductoras y favorecer la formación de una heterounión estable $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TiO}_2$.



Figura 8.12. Síntesis a 150°C por 24 h y 6mmol Ag_2S

A partir de los resultados obtenidos en ambos procedimientos de síntesis (Figuras 8.11 y 8.12), se planteó la necesidad de modificar la estrategia de incorporación de Ag_2S con el propósito de mejorar su adherencia, distribución superficial y estabilidad sobre las películas de TiO_2 .

Como primera modificación, se ajustaron las dimensiones de los sustratos de vidrio utilizados para el depósito de las películas, empleando soportes con un área superficial de 900 mm^2 ($30 \times 30\text{ mm}$). Este cambio permitió incrementar el área activa disponible para los procesos de síntesis, caracterización y evaluación fotocatalítica.

En segundo lugar, se modificaron las condiciones del proceso hidrotermal para la incorporación de Ag_2S , incrementando la temperatura de reacción hasta 230°C con el objetivo de favorecer la cristalización del semiconductor y promover un crecimiento más eficiente de las partículas sobre la superficie de TiO_2 . Adicionalmente, debido a interrupciones en el suministro eléctrico durante algunos experimentos y con la finalidad de mejorar la incorporación del Ag_2S , se decidió complementar la síntesis mediante la técnica de adsorción y reacción iónica sucesiva (SILAR, *Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction*), ampliamente utilizada para la obtención de películas delgadas semiconductoras. La combinación de ambos procedimientos permitió evaluar diferentes rutas de síntesis para optimizar la formación de la heterounión $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TiO}_2$ (Figura 8.13).

De esta manera, en el presente trabajo se emplearon dos métodos físicos y dos métodos químicos para la fabricación de las películas delgadas $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TiO}_2$. Los procedimientos correspondientes a la incorporación de Ag_2S se indican en color amarillo en la Figura 8.13, destacando las etapas involucradas en la formación de la heteroestructura.

La Tabla 8.3 presenta el listado de las muestras sintetizadas sobre sustratos de 30×30 mm, así como los tratamientos aplicados a cada una de ellas. Asimismo, con base en los resultados preliminares obtenidos mediante las diferentes técnicas de caracterización (véase el Capítulo de Resultados), se determinó la necesidad de incorporar un tratamiento térmico posterior al proceso de anodización. Esta etapa tuvo como finalidad mejorar la cristalinidad de las películas, promover la formación de fases fotoactivas del TiO_2 , particularmente anatasa, y preservar la integridad estructural de las nanoestructuras obtenidas. En la Figura 8.14 se muestran las películas resultantes después del tratamiento térmico realizado a 430°C .



Figura 8.13. Técnicas de depósito de películas delgadas.

Tabla 8.2. Lista de películas obtenidas con diferentes variantes termales para la incorporación del Ag₂S

Muestra	Semiconductor	Tratamiento térmico a 430 °C	SILAR	Tratamiento hidrotermal
TiO-A1	TiO ₂	Sí	No	No
TiO-Ag2	Ag ₂ S/TiO ₂	No	Por 1 h	No
TiO-Ag3	Ag ₂ S/TiO ₂	Sí	Por 1 h	No
TiO-Ag4	Ag ₂ S/TiO ₂	Sí	No	230°C por 1 h
TiO-Ag5	Ag ₂ S/TiO ₂	Sí	No	230°C por 2 h

En la Figura 8.14, se observan 4 de las 8 películas sintetizadas, todas recubiertas a 10 µm de titanio metálico por evaporación por arco o arco catódico y anodizados a 60 V y 0.46 A por 2 horas 30 minutos antes de la incorporación del Ag₂S, también se aplicó tratamiento, para garantizar nanoestructuras y formación cristalina de TiO₂.

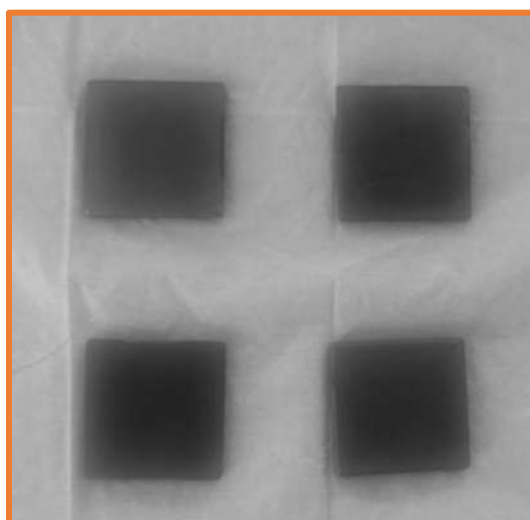


Figura 8.14. Nuevas películas sintetizadas en soporte de vidrio 30x30 mm², deposito en PVD con evaporación por arco y anodizada toda el área de recubrimiento metálico, finalmente con tratamiento térmico a 430°C, para garantizar estructura cristalina de TiO₂, previo a incorporación de Ag₂S.

8.1.4 Caracterización de película de $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TiO}_2$

8.1.4.1 Espectroscopía electrónica de barrido y espectroscopía de dispersión de película de $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TiO}_2$

En una primera etapa, se evaluó el depósito de películas metálicas de titanio mediante la técnica de pulverización catódica por magnetrón. Los recubrimientos obtenidos por este método exhibieron una superficie más uniforme y una distribución homogénea del material depositado, con una baja densidad de defectos superficiales, como se muestra en la Figura 8.15b. Por el contrario, las películas sintetizadas mediante evaporación por arco catódico (Figura 8.15a) presentaron una morfología más rugosa, caracterizada por la presencia de partículas, aglomerados y microgotas metálicas generadas durante el proceso de evaporación. Estas características pueden influir significativamente en las etapas posteriores de anodización y crecimiento de nanoestructuras, debido a que modifican la rugosidad inicial, la distribución de corriente y la uniformidad del óxido formado sobre la superficie del titanio.

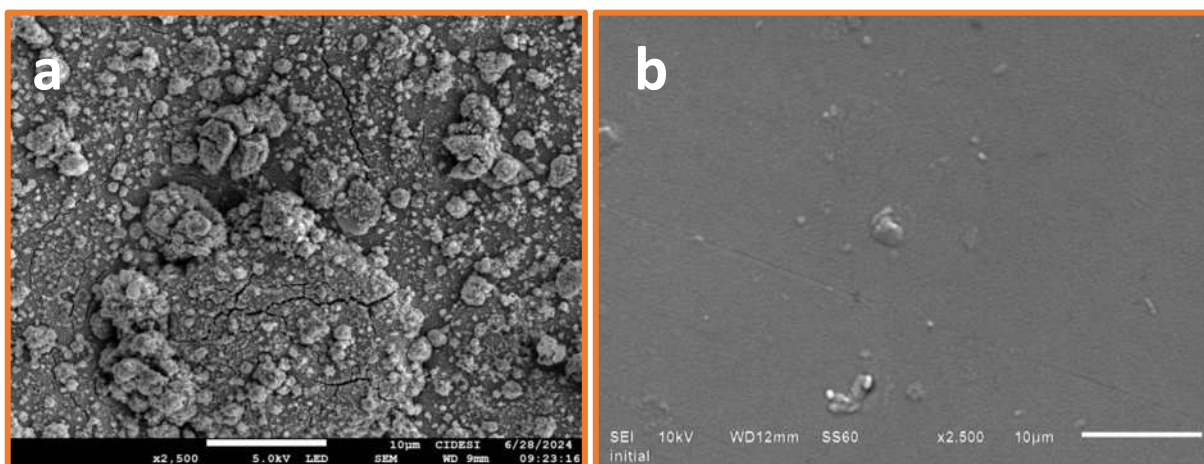


Figura 8.15. Se presentan imágenes de los recubrimientos. a) Recubrimiento metálico de Ti por la técnica de evaporación por arco, con mayor formación de granos. b) observación de recubrimiento liso, prácticamente limpio en sustrato de vidrio por la técnica de pulverización por magnetrón.

Las Figuras 8.16 a 8.18 presentan las micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) correspondientes a los anodizados preliminares realizados sobre las películas de titanio depositadas. En términos generales, las

imágenes muestran modificaciones superficiales asociadas al proceso de anodización, evidenciando cambios en la morfología del recubrimiento respecto al titanio metálico inicial. Sin embargo, bajo las condiciones evaluadas en esta etapa, no se observa la formación de estructuras nanotubulares bien definidas ni de una arquitectura superficial homogénea que permita confirmar el desarrollo de una capa nanoestructurada característica del TiO_2 anodizado.

En la Figura 8.16 se observa que la muestra anodizada durante 90 min presenta regiones donde el recubrimiento metálico parece haber sido consumido significativamente durante el proceso electroquímico, llegando incluso a exponer zonas del sustrato subyacente. Este comportamiento sugiere que el espesor inicial de la película de titanio fue insuficiente para soportar tiempos prolongados de anodización. Por otra parte, la muestra anodizada durante 60 min muestra evidencias de desprendimiento parcial de la capa superficial, así como la presencia de discontinuidades e irregularidades morfológicas distribuidas sobre la superficie. Aunque estas modificaciones indican que el proceso de oxidación anódica tuvo efecto sobre el recubrimiento, las características observadas no permiten afirmar la formación de nanotubos de TiO_2 ni de una nanoestructura ordenada. En consecuencia, los resultados obtenidos en esta etapa fueron utilizados como criterio para optimizar tanto el espesor de los recubrimientos de titanio como las condiciones de anodización empleadas en las etapas posteriores del trabajo.

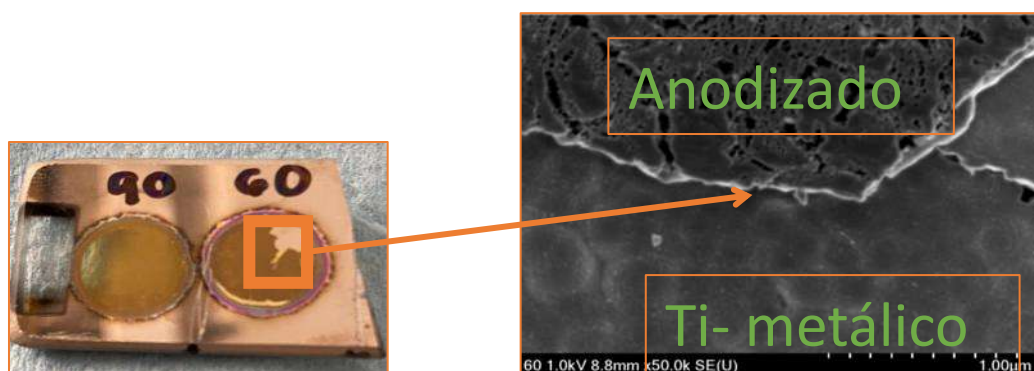


Figura 8.16. Anodizado de Ti-metalico preliminar sobre vidrio de 20x70 mm² de espesor

En la Figura 8.17 se aprecia la aparición de cavidades superficiales con diámetros aproximados de 90 nm en las regiones sometidas a anodización (~1 cm de diámetro). Estas características indican una modificación significativa de la superficie del recubrimiento como consecuencia del tratamiento electroquímico; sin embargo, la evidencia disponible no permite asociarlas de manera inequívoca con la formación de nanotubos de TiO_2 .

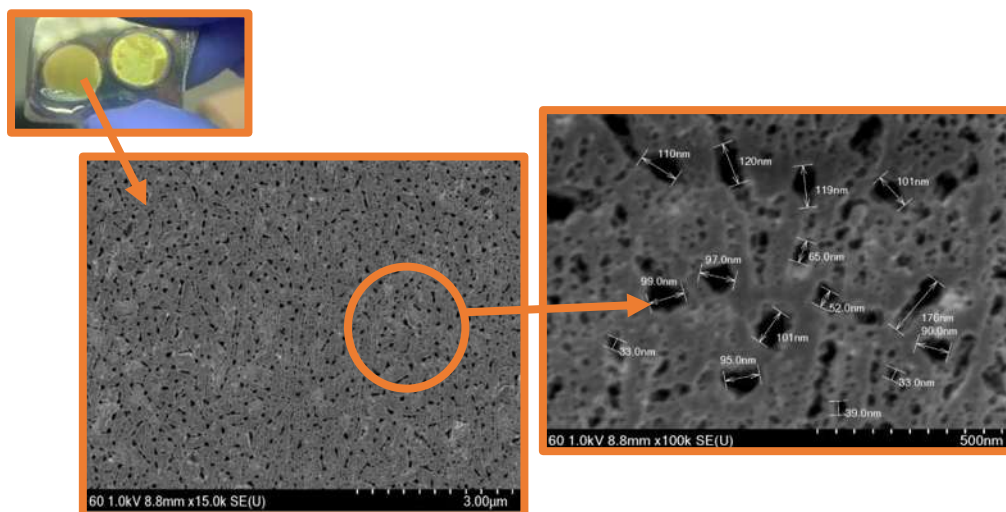


Figura 8.17. Condiciones iniciales de formación de cavidades superficiales con diámetros aproximados a 90 nm en las regiones sometidas a anodizado

Posteriormente, se llevó a cabo el proceso de incorporación de Ag_2S sobre los recubrimientos preliminares de TiO_2 . Las micrografías obtenidas mostraron la aparición de estructuras superficiales adicionales y un incremento significativo de la cobertura sobre la película, evidenciando cambios morfológicos respecto al material de partida. No obstante, es importante señalar que el análisis morfológico por sí solo no permite confirmar la naturaleza química de las especies observadas; por ello, la identificación de dichas estructuras como Ag_2S requirió posteriormente su corroboración mediante técnicas de caracterización elemental y composicional.

Los resultados observados sugieren que las condiciones de síntesis empleadas favorecieron una depósito excesivo de las estructuras atribuidas al Ag_2S sobre la superficie del TiO_2 . Este comportamiento indica que la concentración de los precursores utilizada durante la síntesis pudo haber sido superior a la necesaria para obtener una distribución homogénea de la fase depositada sobre la película

fotocatalítica. Diversos estudios han reportado que una carga excesiva de un semiconductor secundario sobre la superficie del TiO_2 puede provocar el recubrimiento parcial de sus sitios activos, reducir la penetración de la radiación incidente y desfavorecer la recombinación de los pares electrón-hueco fotogenerados, disminuyendo así la eficiencia fotocatalítica del sistema (Hoffmann et al., 1995; Chen & Mao, 2007).

En consecuencia, los resultados obtenidos evidenciaron la necesidad de optimizar la concentración de los precursores y las condiciones de crecimiento de las estructuras atribuidas al Ag_2S , con el propósito de favorecer una distribución más uniforme sobre la superficie del TiO_2 y maximizar la interacción interfacial entre ambas fases. Este aspecto resulta fundamental para promover una transferencia eficiente de carga en la heterounión $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TiO}_2$ y mejorar el desempeño fotocatalítico del material.

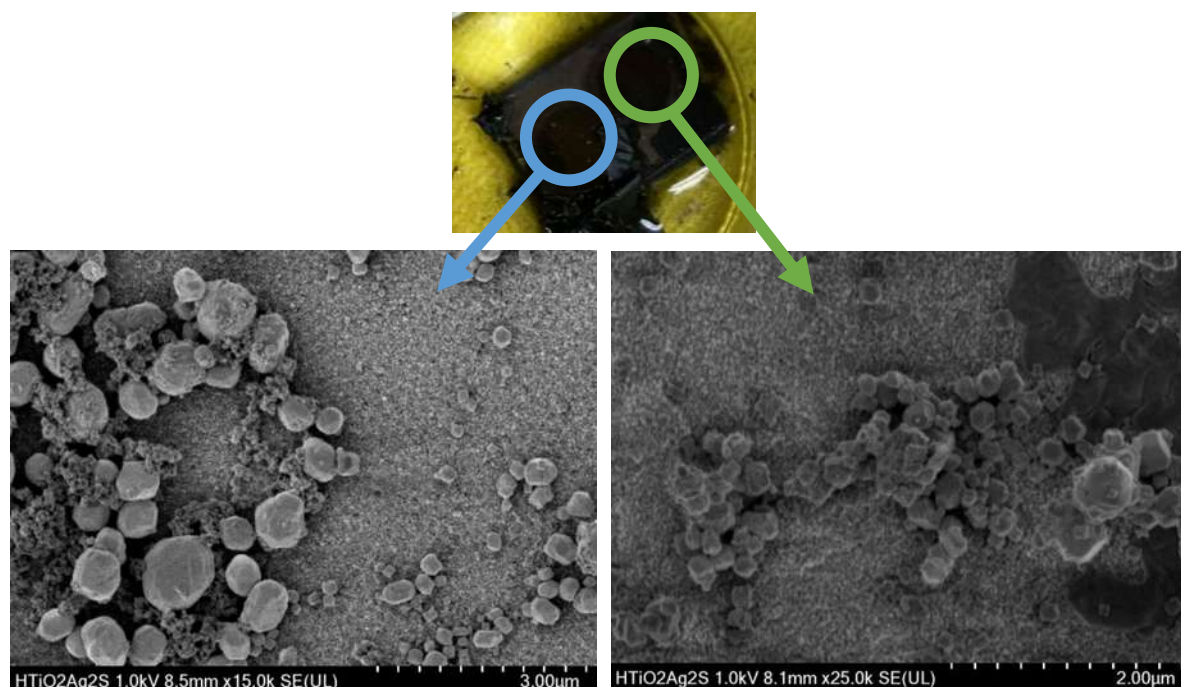


Figura 8.18. Síntesis completa $\text{Ag}_2\text{S}-\text{TiO}_2$, saturación completa de película por Ag_2S

Por otra parte, la combinación y superposición de los mapas elementales obtenidos mediante espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS) sobre las imágenes de microscopía electrónica proporciona información semicuantitativa

acerca de la distribución espacial de los elementos químicos presentes en los recubrimientos sintetizados. Esta herramienta permite identificar la localización relativa de cada elemento y evaluar la uniformidad de su distribución sobre la superficie analizada.

En la Figura 8.19 se observa la presencia de silicio proveniente del sustrato de vidrio, lo que indica que, en determinadas regiones, el análisis alcanzó el sustrato subyacente. Este resultado sugiere que el espesor del recubrimiento depositado fue insuficiente para cubrir completamente la superficie o resistir los tratamientos posteriores, evidenciando la necesidad de incrementar el espesor de la película de titanio en futuras síntesis, para las condiciones de este proyecto.

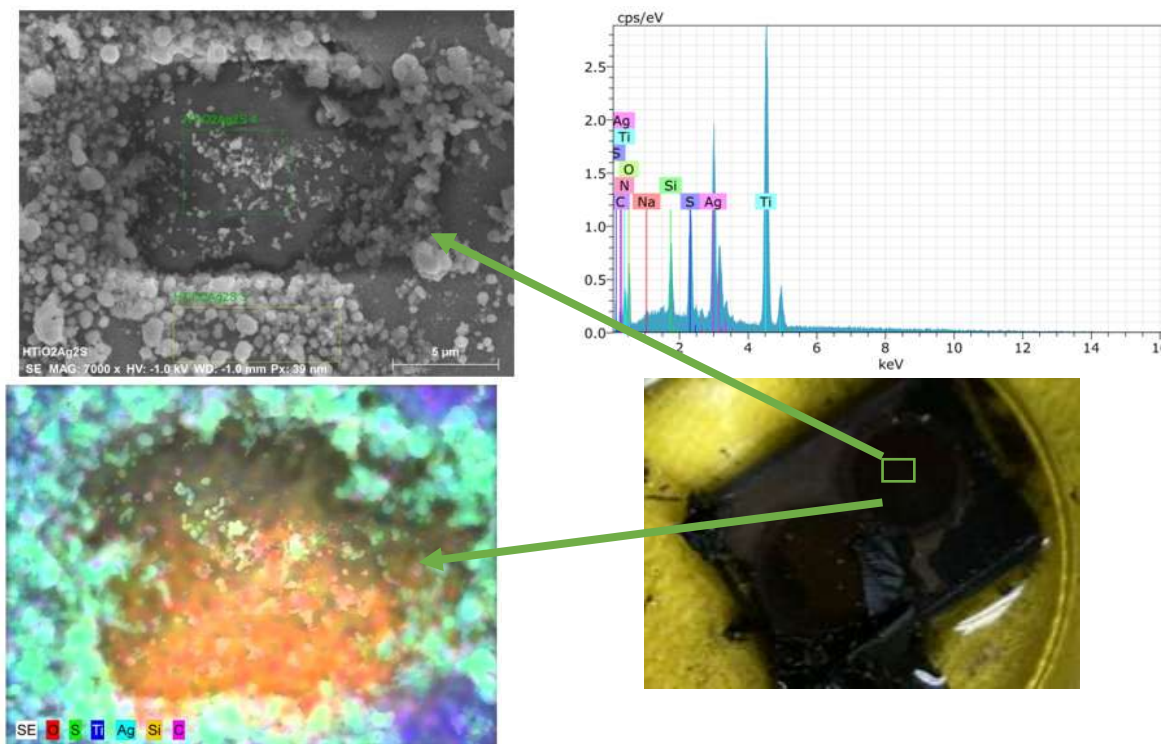


Figura 8.19. Vista en planta de recubrimiento $\text{Ag}_2\text{S-TiO}_2$, y mapa de colores en EDS.

En la Figura 8.20 se presentan los resultados obtenidos después de implementar diversas modificaciones al proceso de síntesis, las cuales se realizaron con el objetivo de mejorar el desarrollo de las nanoestructuras generadas durante la anodización de las películas de titanio. Las principales modificaciones consistieron en: i) sustituir la técnica de depósito por pulverización catódica por magnetrón por

la técnica de depósito por evaporación por arco catódico; ii) incrementar el espesor del recubrimiento de titanio hasta aproximadamente 10 μm ; y iii) aumentar el tiempo de anodización para favorecer la evolución morfológica de la superficie.

Esta figura permite comparar la influencia del método de depósito sobre la morfología obtenida después del proceso de anodización. En la Figura 8.20a, correspondiente a los recubrimientos depositados por magnetrón y posteriormente anodizados, se observa una superficie relativamente uniforme con un desarrollo limitado de estructuras nanotubulares. Por el contrario, la Figura 8.20b muestra la morfología obtenida a partir de recubrimientos depositados por evaporación por arco, donde se aprecia una modificación superficial más pronunciada y la presencia de estructuras tubulares mejor definidas. De manera consistente, las Figuras 8.20c y 8.20d, correspondientes a diferentes regiones de muestras obtenidas mediante evaporación por arco, evidencian un crecimiento más homogéneo y extendido de las nanoestructuras generadas durante la anodización.

Las diferencias observadas pueden atribuirse a las características microestructurales iniciales de los recubrimientos depositados por cada técnica. La evaporación por arco catódico genera un plasma altamente ionizado, cuyos iones llegan al sustrato con energías significativamente mayores que las típicamente alcanzadas en procesos de pulverización catódica por magnetrón. Como consecuencia, los recubrimientos obtenidos presentan una morfología superficial más rugosa, una estructura granular más desarrollada y mayores velocidades de depósito, lo que favorece la obtención de películas de mayor espesor (Anders, 2008). Estas características influyen directamente en la respuesta del material durante la anodización electroquímica.

La formación de nanotubos de TiO_2 ocurre como resultado de un equilibrio dinámico entre la oxidación electroquímica del titanio y la disolución localizada del óxido inducida por los iones fluoruro presentes en el electrolito. Durante este proceso, las irregularidades superficiales, límites de grano y defectos estructurales actúan como sitios preferenciales para la concentración del campo eléctrico, promoviendo la nucleación de poros. Conforme avanza la anodización, dichos poros evolucionan y

se autoorganizan hasta formar estructuras tubulares ordenadas (Mor et al., 2005; Grimes y Mor, 2009).

Adicionalmente, el mayor espesor de los recubrimientos obtenidos por evaporación por arco proporciona una mayor cantidad de titanio disponible para sostener simultáneamente los procesos de oxidación y disolución requeridos para el crecimiento de nanotubos. En contraste, recubrimientos más delgados pueden consumirse rápidamente durante la anodización, limitando el desarrollo completo de la estructura nanotubular. Por tanto, los resultados sugieren que la combinación de una mayor rugosidad superficial, una microestructura granular más desarrollada y un espesor superior favoreció la formación de nanotubos de TiO_2 más homogéneos y mejor definidos en las muestras depositadas por evaporación por arco.

Este comportamiento es consistente con los mecanismos de crecimiento reportados en la literatura, donde la disponibilidad de titanio, la distribución local del campo eléctrico y el balance entre formación y disolución del óxido constituyen factores determinantes en la generación de estructuras nanotubulares autoorganizadas de TiO_2 (Mor et al., 2005; Grimes y Mor, 2009).

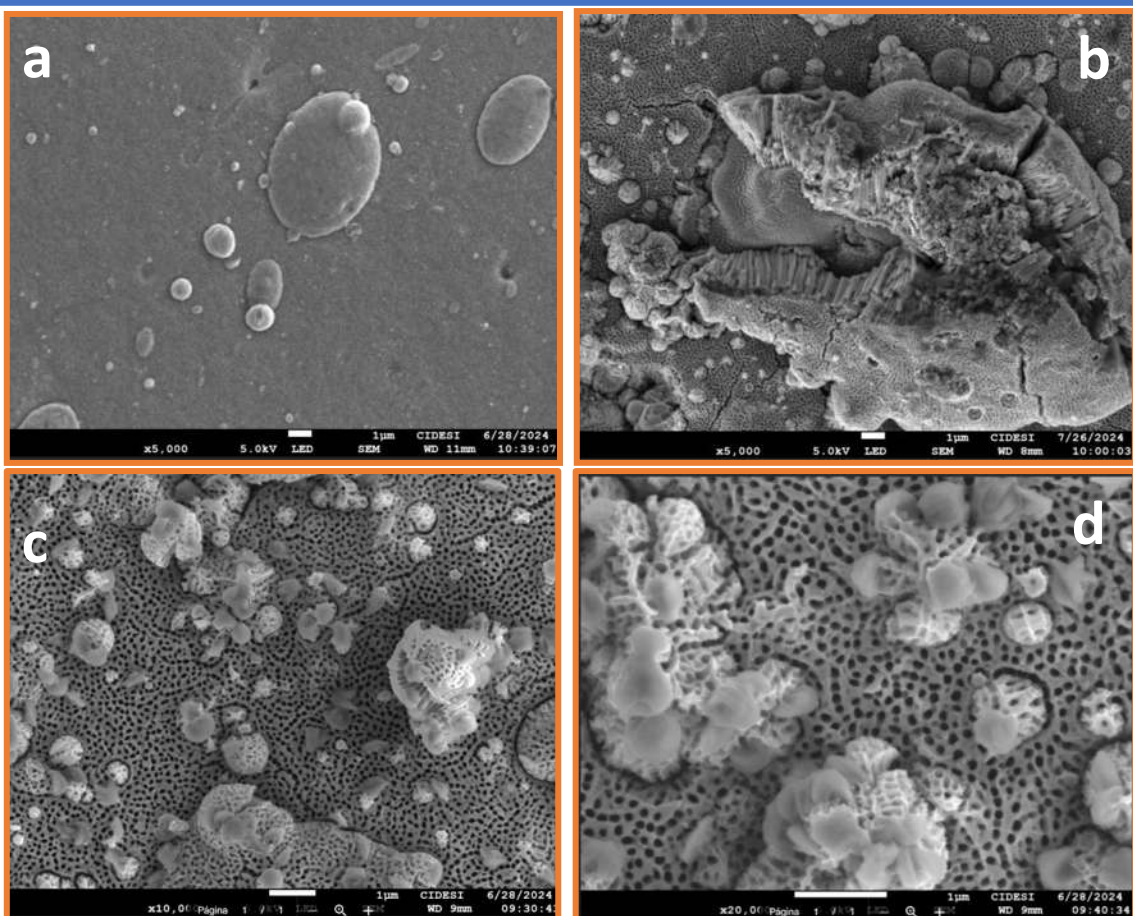


Figura 8.20. a) Micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) de las superficies anodizadas: a) morfología superficial observada después del anodizado de una película de titanio depositada por pulverización catódica por magnetrón, donde se aprecian cavidades superficiales y modificaciones asociadas al proceso de oxidación anódica; b) superficie anodizada de una película de titanio depositada por evaporación por arco, en la que se observa un mayor desarrollo de estructuras de geometría tubular y una morfología nanoestructurada más definida; c) vista en planta de las estructuras obtenidas tras el proceso de anodización. d) acercamiento de vista de planta.

La micrografía de perfil mostrada en la Figura 8.21 permite observar la morfología transversal de la capa anodizada, donde se aprecia el desarrollo de estructuras tubulares asociadas al proceso de anodización del titanio. A partir de la imagen, se estimó una longitud aproximada de 500 nm para dichas estructuras. La muestra

correspondiente, obtenida mediante deposición de titanio metálico, anodización y posterior tratamiento térmico, fue identificada con el código **TiO-A1**.

Es importante señalar que esta película no contiene el segundo semiconductor (Ag_2S), por lo que está constituida únicamente por la capa oxidada formada a partir del titanio depositado. La identificación de las fases cristalinas presentes se realizó posteriormente mediante difracción de rayos X (DRX). Asimismo, el refinamiento de los difractogramas permitió determinar con mayor precisión la composición de fases y las estructuras cristalinas presentes en la película, y con XPS se identifican los estados de oxidación presentes del titanio información que se discute en detalle en la sección de caracterización en resultados.

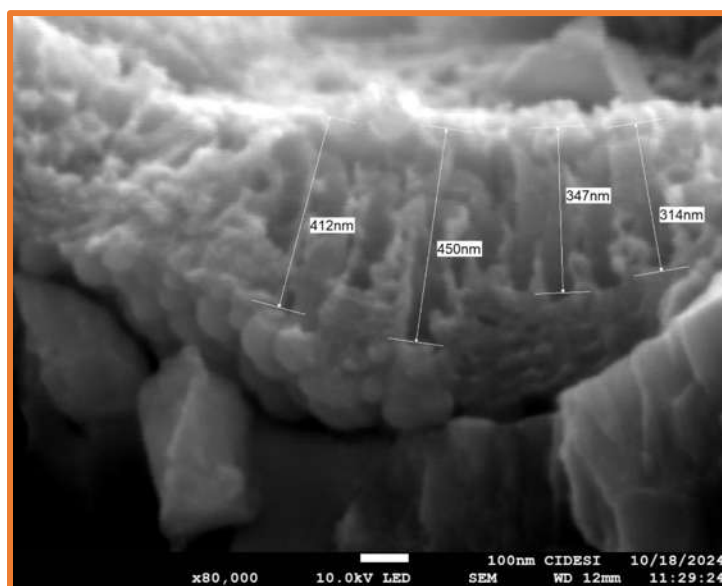


Figura 8.21. Formación de nanotubos de TiO_2

Asimismo, se observó la presencia de una fracción significativa de titanio metálico remanente que no fue completamente transformada durante el proceso de anodización. Este resultado sugiere que aún existe material precursor disponible para continuar los procesos de oxidación y crecimiento de las estructuras nanotubulares bajo condiciones de anodización adecuadas. Sin embargo, el incremento en la longitud de los nanotubos no ocurre de manera indefinida, ya que su crecimiento se encuentra controlado por el equilibrio dinámico entre la formación electroquímica del óxido y su disolución asistida por iones fluoruro presentes en el electrolito (Mor et al., 2005).

Diversos estudios han reportado que la longitud de los nanotubos de TiO_2 aumenta con el tiempo de anodización hasta alcanzar un valor límite, a partir del cual la velocidad de crecimiento disminuye significativamente debido al incremento de la resistencia al transporte iónico y a los procesos simultáneos de disolución química. En condiciones de anodización prolongadas, también puede producirse adelgazamiento de las paredes, pérdida de orden estructural e incluso colapso parcial de las nanoestructuras, comprometiendo su estabilidad mecánica y adherencia al sustrato (Macak et al., 2007; Grimes y Mor, 2009).

Por lo tanto, la presencia de titanio metálico residual representa una oportunidad para optimizar las condiciones de anodización con el fin de incrementar el desarrollo de las estructuras nanotubulares; no obstante, dicho crecimiento debe realizarse de manera controlada para evitar fenómenos de sobreanodización que puedan afectar la integridad estructural y funcional de la película fotocatalítica.

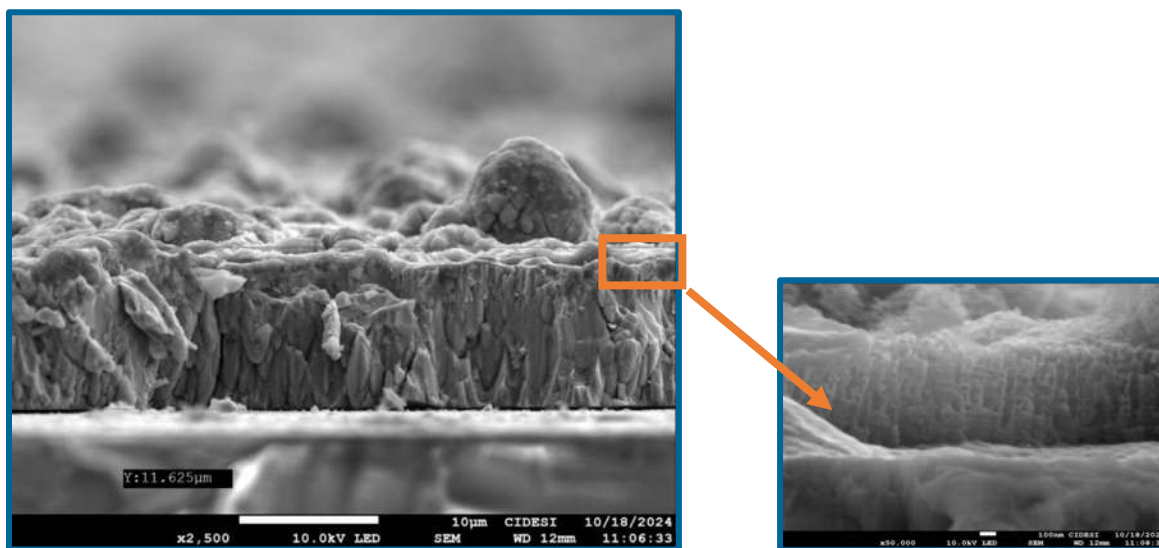


Figura 8.22. Espesor de recubrimiento metálico de titanio con un extracto de ubicación de nanotubos en superficie del recubrimiento.

En la Figura 8.23 se observa algunos diámetros de nanotubos obtenidos en la placa $\text{TiO}_2\text{-A1}$, la cual consiste sólo en TiO_2 , si incorporación de Ag_2S .

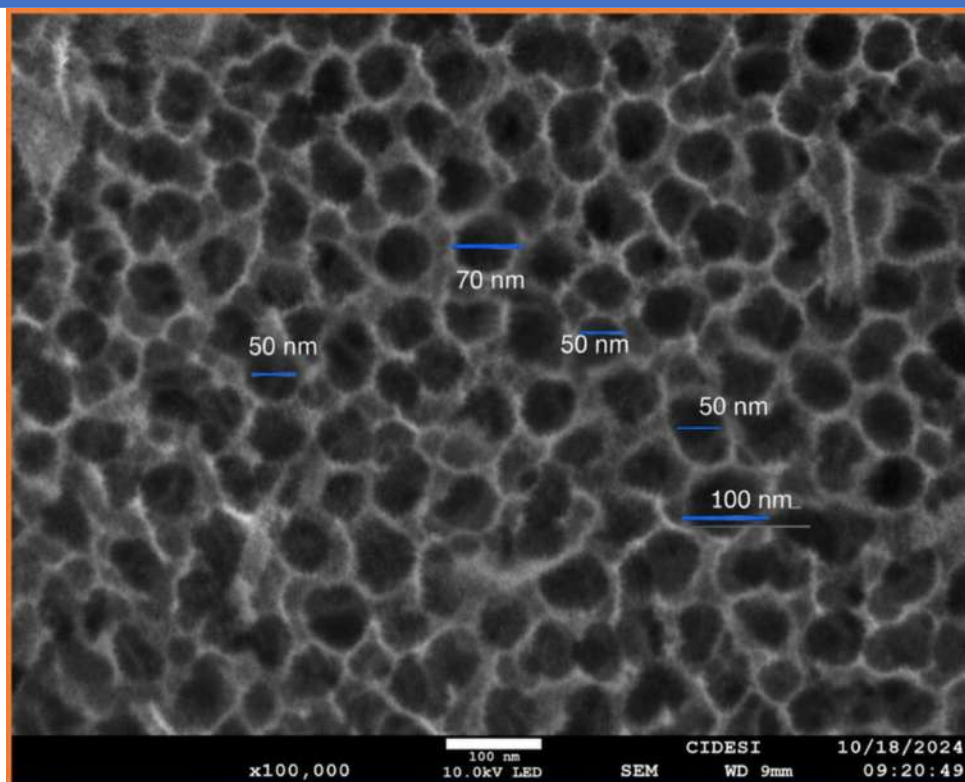


Figura 8.23. Diámetro aproximado de nanotubos de TiO_2 en película TiO-A1 . Vista de planta de las figuras 8.21 y 8.22

En la Figura 8.24, se observa la película **TiO-A1**, en vista de planta como en la Figura 8.23 y a través de microscopia de dispersión de energía (EDS), se puede observar mapa de colores la composición elemental consiste mayormente en titanio y oxígeno. Esta película no presenta proceso de incorporación de Ag_2S (ver tabla 8.2)

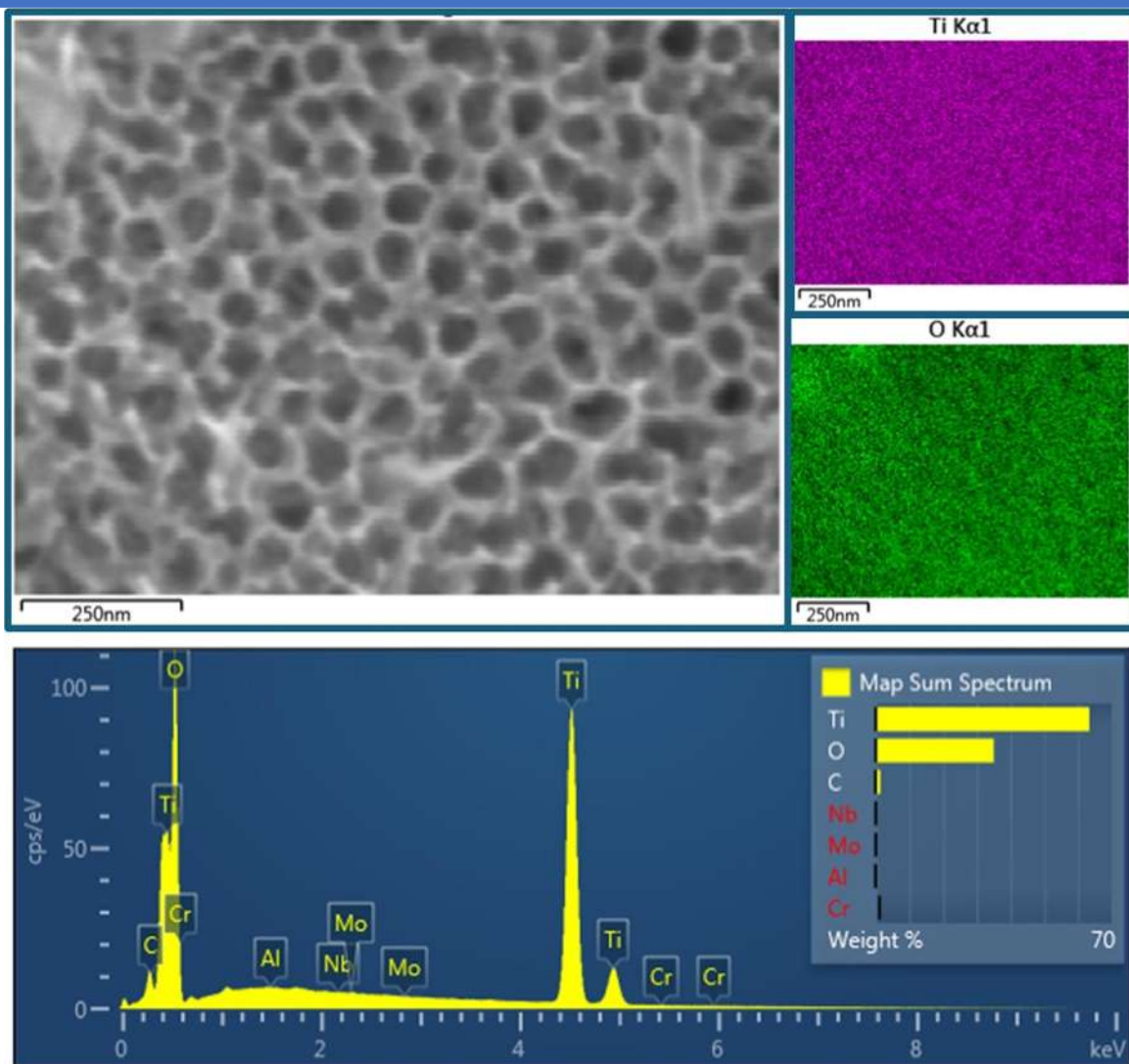


Figura 8.24. Análisis con EDS para película TiO-A1

La muestra **TiO-Ag2** evidenció que la incorporación hidrotermal de Ag_2S sobre películas anodizadas sin tratamiento térmico previo provoca una pérdida significativa de la morfología nanoestructurada originalmente generada durante la anodización. Bajo estas condiciones, las estructuras superficiales colapsan parcialmente y quedan recubiertas por una acumulación irregular de productos de reacción, dificultando la conservación de la arquitectura superficial. Por el contrario, las películas sometidas previamente a un tratamiento térmico de 430 °C conservaron de manera más efectiva su morfología y mostraron una incorporación más homogénea de Ag_2S . Estos resultados indican que el tratamiento térmico

previo desempeña un papel fundamental en la estabilización estructural de las nanoestructuras de TiO_2 y en el control del crecimiento posterior del segundo semiconductor.

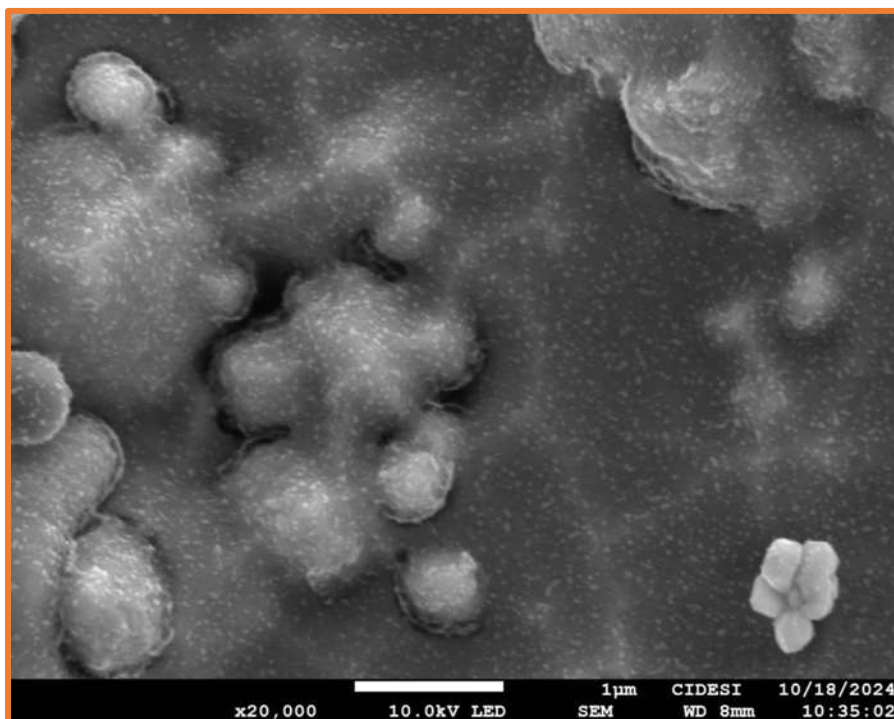


Figura 8.25. Película TiO-Ag_2 . La ausencia de un tratamiento térmico previo favoreció la pérdida de definición de las nanoestructuras obtenidas por anodización y promovió la formación de aglomerados superficiales asociados al crecimiento de Ag_2S durante el proceso hidrotermal.

En la Figura 8.26 se presenta la muestra **TiO-Ag3**, en la cual la incorporación de Ag_2S se realizó mediante la técnica SILAR (*Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction*). La micrografía muestra la conservación de las estructuras tubulares obtenidas durante la anodización, atribuida a la aplicación del tratamiento térmico previo, el cual contribuyó a estabilizar la morfología de la película antes de la incorporación del segundo semiconductor. Asimismo, se observa un ligero recubrimiento o taponamiento parcial de algunas estructuras, asociado al crecimiento de Ag_2S sobre la superficie.

Desde el punto de vista morfológico, la muestra TiO-Ag_3 presenta características similares a las observadas en la película TiO-A_1 , por lo que la incorporación del

Ag_2S no resulta evidente únicamente a partir de la imagen de microscopía electrónica de barrido (MEB). Sin embargo, los análisis de espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS) y los correspondientes mapas elementales confirman la presencia y distribución de plata (Ag) y azufre (S) sobre la superficie de la película, evidenciando la incorporación exitosa del segundo semiconductor.

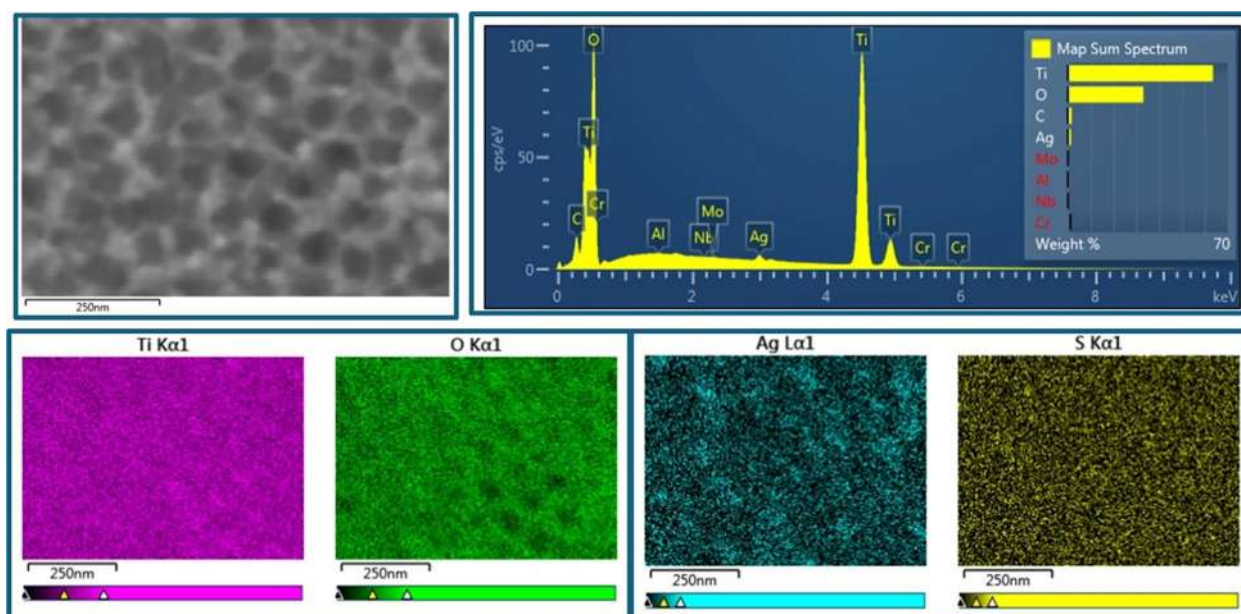


Figura 8.26. EDS para película TiO-Ag_3

En la Figura 8.27 se presenta la muestra **TiO-Ag4**, obtenida mediante la incorporación de Ag_2S por síntesis hidrotermal a 230°C durante 1 h. La micrografía revela el crecimiento de estructuras alargadas sobre la superficie de la película, las cuales, de acuerdo con los mapas elementales obtenidos por EDS, se encuentran enriquecidas en plata (Ag) y azufre (S), sugiriendo su asociación con la formación del segundo semiconductor.

Asimismo, se observa un crecimiento considerable de estas estructuras sobre la superficie del TiO_2 , lo que indica una incorporación significativa de Ag_2S . Debido a la densidad y distribución de dichas estructuras, es posible que parte de la superficie nanoestructurada del TiO_2 quede cubierta o parcialmente bloqueada, modificando el área activa disponible y la interacción entre ambos semiconductores. Sin

embargo, el efecto de esta morfología sobre el desempeño fotocatalítico deberá evaluarse mediante los ensayos de degradación de contaminantes.

Por otra parte, la elevada cantidad de Ag_2S presente en la superficie podría favorecer una mayor absorción de radiación en la región visible del espectro electromagnético, ampliando potencialmente el rango de respuesta fotoactiva del material. No obstante, el balance entre la mejora en la absorción de luz visible y la posible cobertura excesiva de las estructuras de TiO_2 será analizado posteriormente a partir de los resultados fotocatalíticos y de las técnicas complementarias de caracterización.

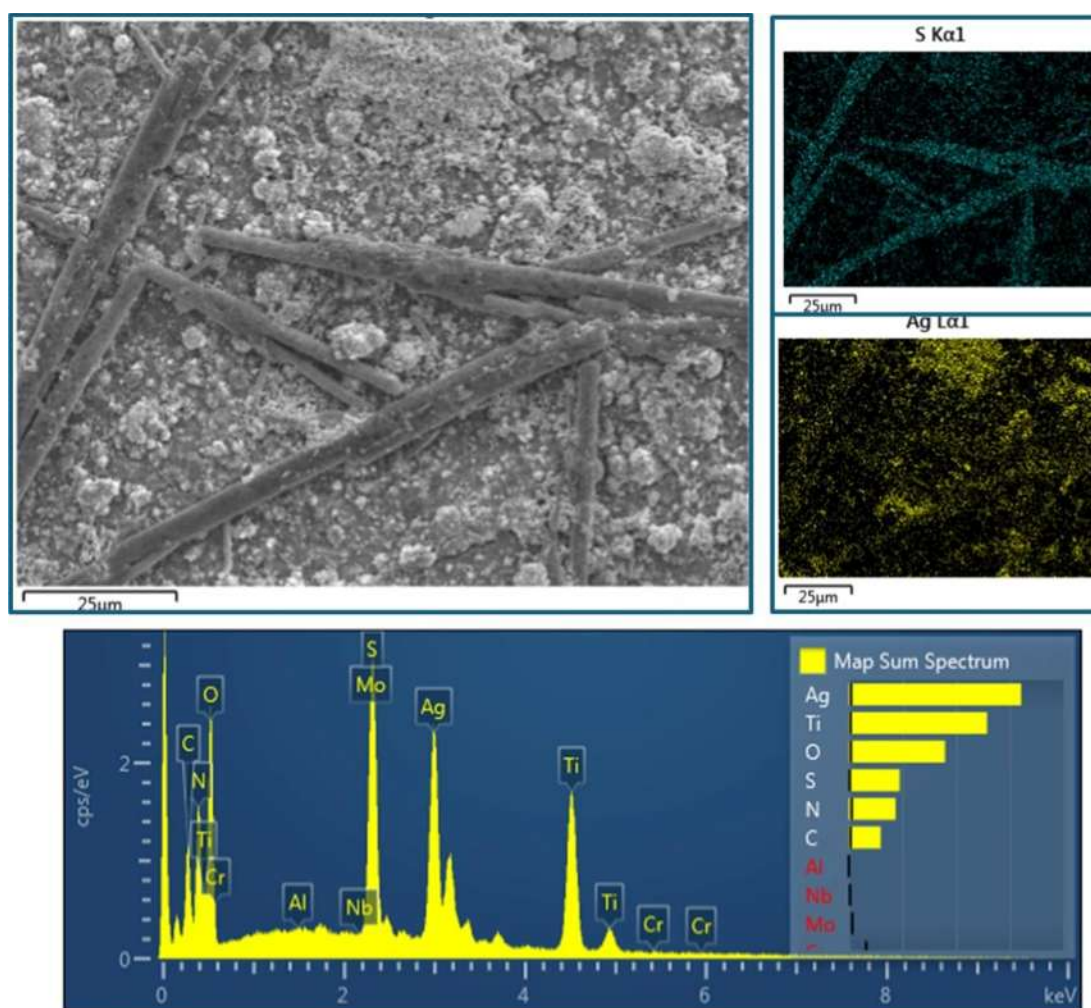


Figura 8.27. Película TiO-Ag4 análisis por EDS, con presencia de microvarillas.

En la Figura 8.28 se presenta la muestra **TiO-Ag5** , obtenida mediante la incorporación hidrotérmica de Ag_2S a **230 °C durante 2 h**. En comparación con la

muestra TiO-Ag4, sintetizada a la misma temperatura pero con un tiempo de reacción menor, se observan diferencias notables en la morfología superficial del material.

Las micrográficas revelan que las estructuras tubulares de TiO_2 permanecen identificables; sin embargo, también se aprecia una acumulación significativa de especies ricas en plata (Ag) y azufre (S) sobre la superficie. Estas especies forman agregados y estructuras secundarias distribuidas entre las nanoestructuras de TiO_2 , modificando la morfología observada respecto a las muestras obtenidas con tiempos de síntesis más cortos.

Durante los análisis por microscopía electrónica de barrido (MEB) y espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS), se observó que algunos de los agregados asociados al Ag_2S presentaban inestabilidad bajo la incidencia del haz de electrones, manifestada mediante desplazamientos o cambios locales durante la adquisición de las imágenes. Este fenómeno podría estar relacionado con una adhesión limitada de dichas estructuras a la superficie, con efectos de carga superficial o con la sensibilidad del material frente a la interacción con el haz electrónico.

Los resultados obtenidos indican que el incremento del tiempo de síntesis hidrotermal favorece una mayor incorporación y crecimiento de estructuras ricas en Ag_2S sobre la superficie del TiO_2 . No obstante, la presencia de agregados con aparente inestabilidad sugiere que tiempos prolongados de reacción pueden afectar la uniformidad y estabilidad de la distribución del segundo semiconductor, aspecto que será analizado posteriormente mediante las caracterizaciones estructurales y las pruebas fotocatalíticas.

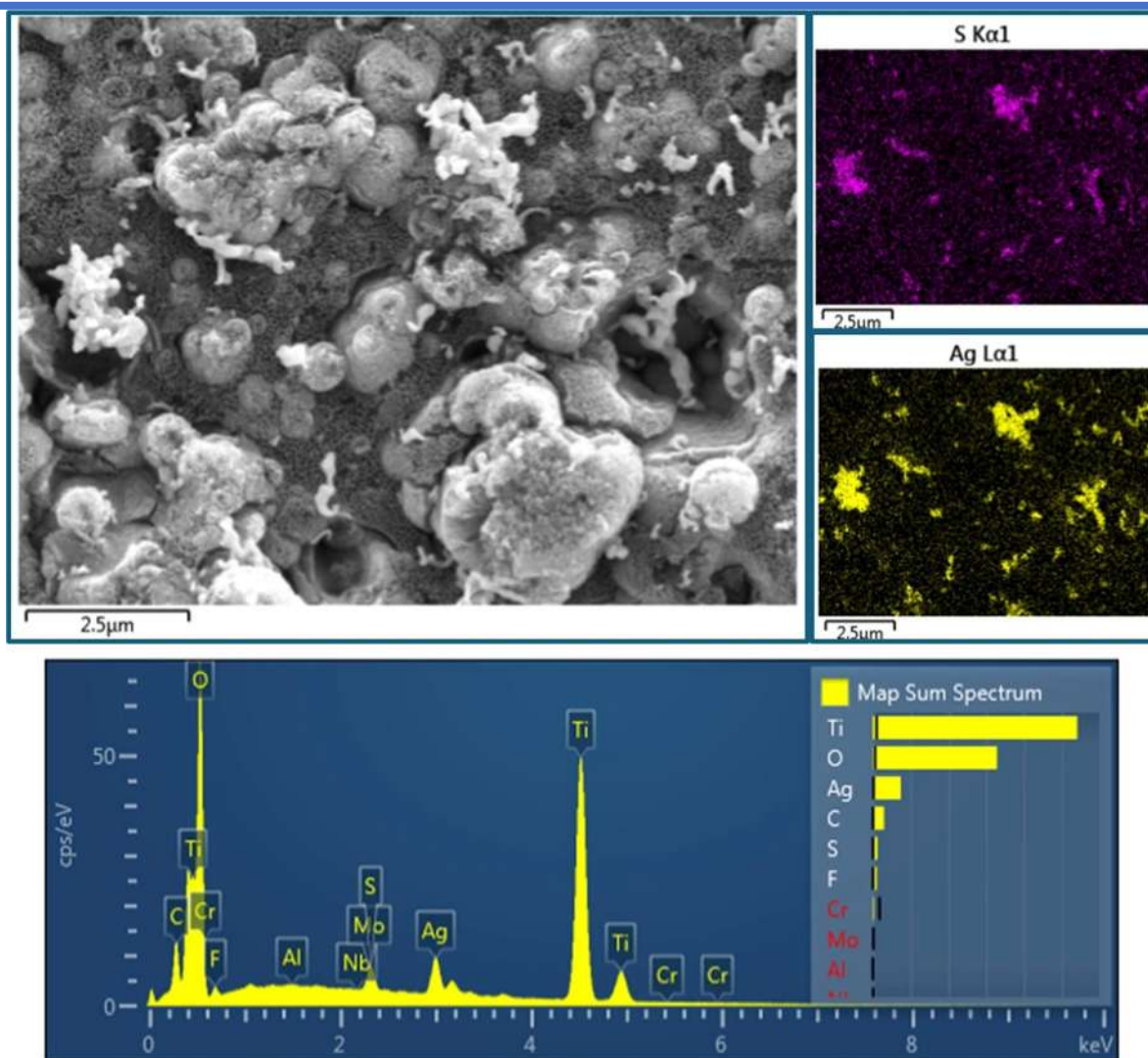


Figura 8.28. Película TiO-Ag5 observada en EDS.

8.1.4.2 Difracción de rayos X de película delgada

En la Figura 8.29, los análisis de difracción de rayos X adquiridos de las muestras TiO-A1, TiO-Ag2, TiO-Ag3, TiO-Ag4, estiman presencia de anatasa y rutilo principalmente. Sin embargo, la película TiO-Ag2 presenta menor intensidad en algunas señales y ausencia de señal en estructuras anatasa y por los datos obtenido en 2θ , se consideró que podría existir la presencia de rutilo. El análisis de estas muestras se realizó antes de la reacción fotocatalítica de degradación.

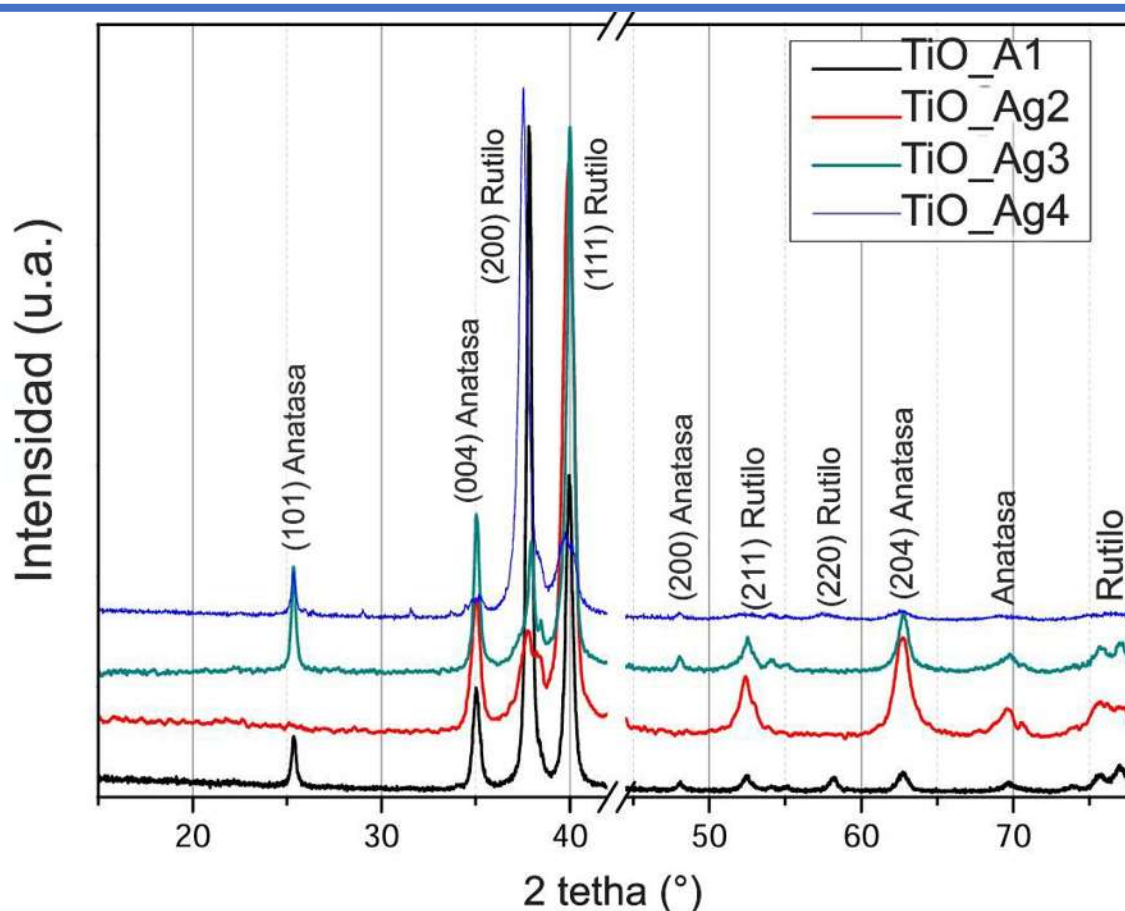


Figura 8.29. Difracción de rayos X en películas TiO-A1, TiO-Ag2, TiO-Ag3, TiO-Ag4, previo a degradación fotocatalítica. PDF #44-1294 para (Ti), PDF#71-1168 para (TiO₂ anatase), PDF # 00-021-1276 (TiO₂ rutile)

En la Figura 8.30, se presentan las estructuras presentes en las películas TiO-A1, TiO-Ag3, TiO-Ag4 y TiO-Ag5. Donde esta última presenta variantes en las señales y una formación diferente comparada con las otras películas de estructuras similares. En su mayoría presentan estructuras de anatasa y “rutilo” y con muy baja intensidad estructuras de Ag₂S e individualmente estructuras de plata.

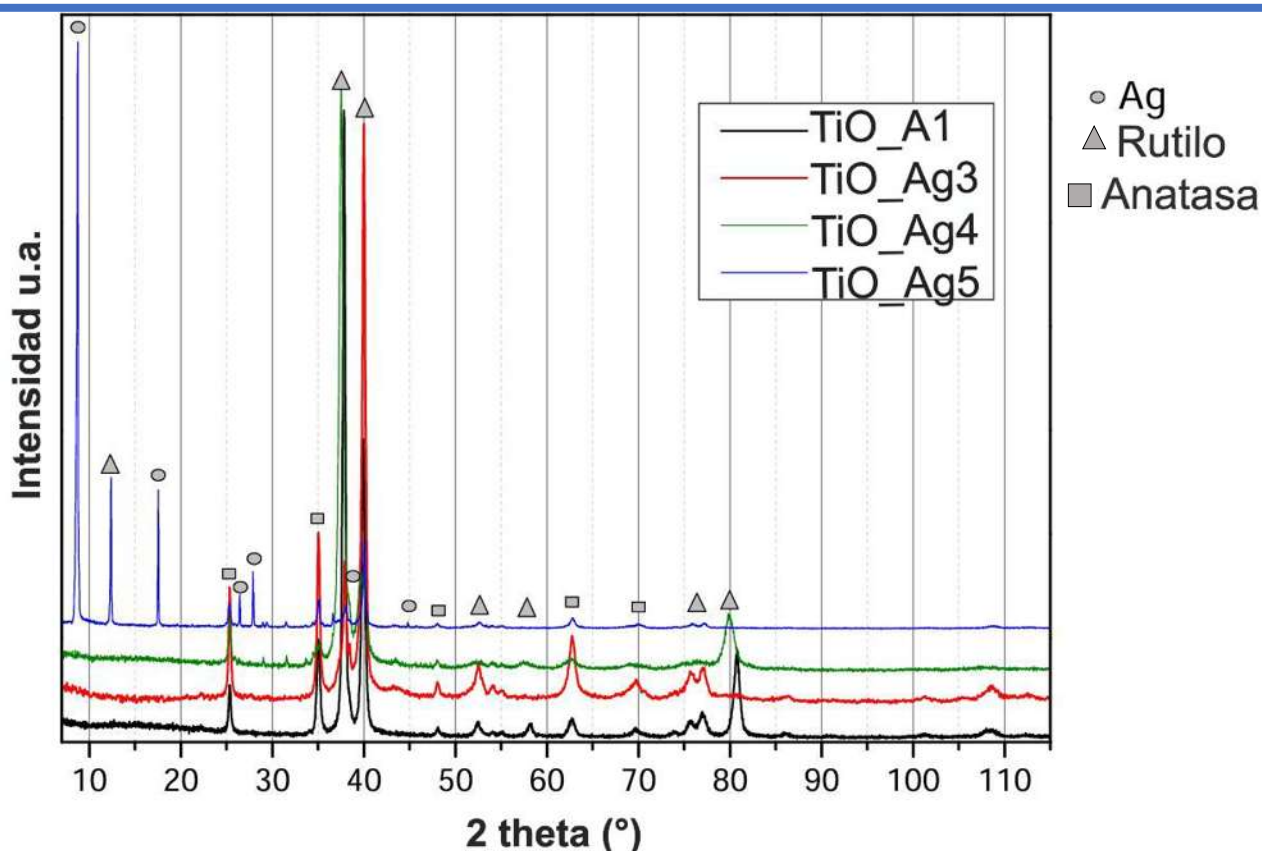


Figura 8.30. Se observa difractogramas de las películas TiO-A1, TiO-Ag3, TiO-Ag4, TiO-Ag5 previo a la degradación de contaminante

Se analizaron mediante difracción de rayos X las películas seleccionadas después de los ensayos de degradación fotocatalítica. La muestra TiO-Ag2 no fue incluida en esta etapa debido a que, a partir de las caracterizaciones morfológicas y estructurales previas, presentó una menor definición de las nanoestructuras superficiales y un menor grado de cristalinidad en comparación con las demás películas sintetizadas. Por ello, se consideró que dicha muestra no representaba una condición óptima para la evaluación fotocatalítica del sistema Ag₂S/TiO₂.

En la Figura 8.31 se presentan los difractogramas obtenidos después de los experimentos de degradación. En términos generales, las películas conservan las principales características estructurales observadas en los análisis iniciales, lo que sugiere una adecuada estabilidad de las fases cristalinas presentes durante el proceso fotocatalítico. Sin embargo, la muestra TiO-Ag5 presenta diferencias

respecto al difractograma registrado antes de la reacción, evidenciadas por ligeras variaciones en la posición e intensidad de algunas señales de difracción.

Estas modificaciones podrían estar relacionadas con cambios estructurales inducidos durante el proceso fotocatalítico o con alteraciones en la distribución del Ag_2S sobre la superficie del material. Esta hipótesis resulta consistente con las observaciones realizadas mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) y espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS), donde la muestra TiO-Ag5 fue la que presentó la mayor inestabilidad morfológica asociada a los agregados ricos en Ag_2S . Asimismo, el ligero corrimiento observado en algunas reflexiones podría indicar modificaciones locales en los parámetros de red cristalina o variaciones en el estado estructural del material; no obstante, la confirmación de estos cambios requeriría un análisis cristalográfico más detallado mediante refinamiento estructural.

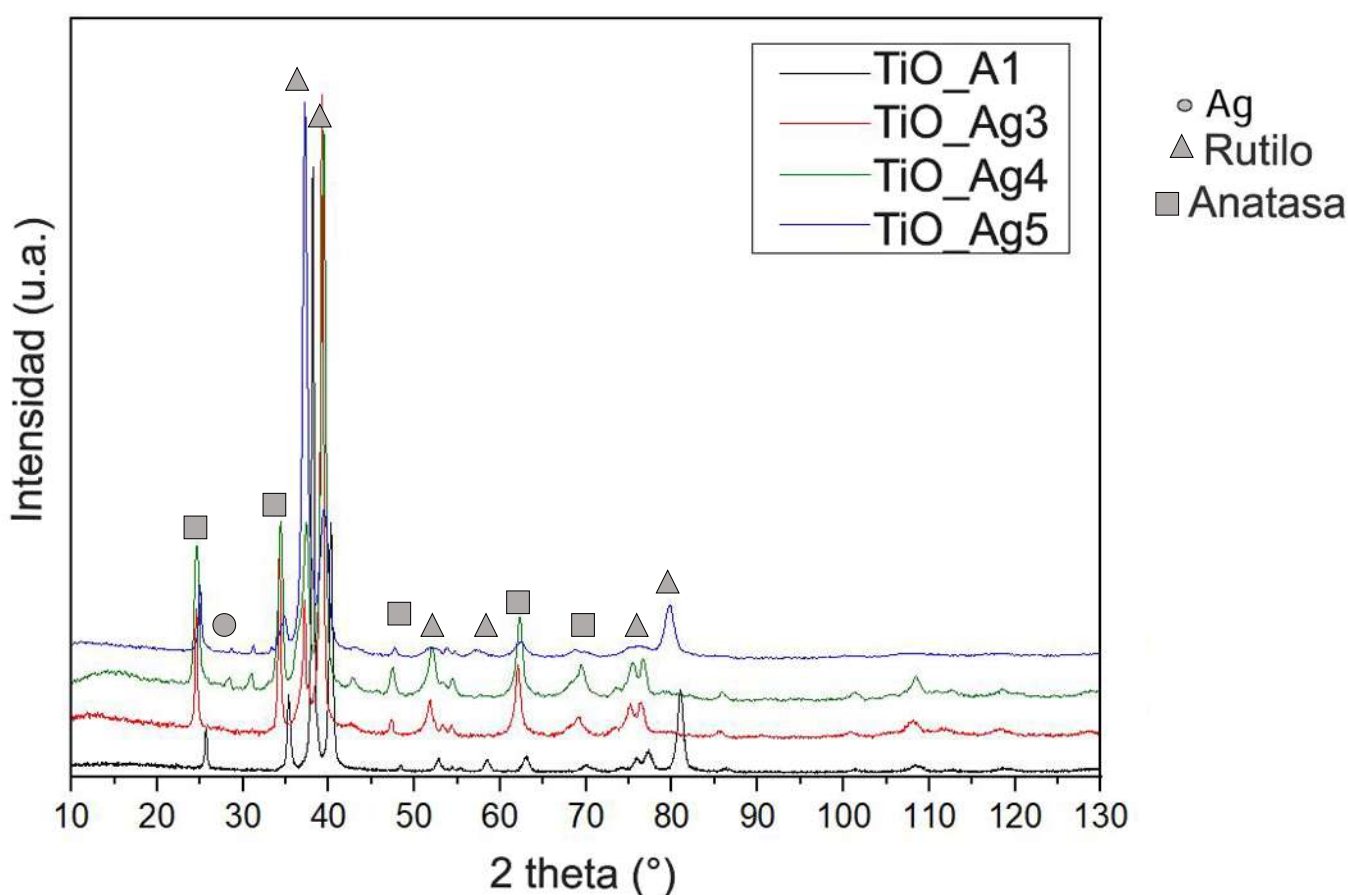


Figura 8.31. Difracción rayos X, posterior a reacción de degradación

8.1.4.3 Refinamiento en Rietveld para identificación de estructuras cristalinas y fases

Con el objetivo de identificar con mayor precisión las fases cristalinas presentes en las películas delgadas sintetizadas, se realizó un refinamiento estructural mediante el método de Rietveld. Esta metodología permite ajustar el patrón de difracción experimental utilizando modelos cristalográficos de referencia, proporcionando información cuantitativa sobre la composición de fases y los parámetros estructurales del material sin alterar ni comprometer la integridad de los datos originales obtenidos por difracción de rayos X.

Debido a las limitaciones de tiempo asociadas a la conclusión del presente proyecto, el refinamiento Rietveld se realizó únicamente para la muestra **TiO-A1**, correspondiente a la película de TiO_2 sin incorporación de Ag_2S . Esta muestra fue seleccionada como material de referencia para establecer la naturaleza cristalina de la fase obtenida después de los procesos de anodización y tratamiento térmico. El análisis de las demás películas, incluyendo aquellas que contienen Ag_2S , queda planteado como trabajo futuro, con el propósito de profundizar en la identificación de fases, cuantificar su contribución relativa y evaluar los posibles cambios estructurales inducidos por la formación de la heterounión $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TiO}_2$.

Se utilizó FullProf Suite software libre versión 7.4 January-2021-JRC, pseudoVoigt, aplicando el análisis con tres fases, se identificaron tres fases. En referencia al uso de las fichas cristalográficas que se utilizaron para el posicionamiento de Bragg, se partió de la información reportada por algunos autores donde presentan las dos primeras fases 1 y 2 (hexagonal $\text{Ti}\alpha$ y tetragonal anatasa TiO_2) consideradas en este trabajo, siguiendo el mismo proceso de recubrimiento de Ti metálico por depósito físico de vapor, con evaporación por arco catódico, posteriormente tratamiento por anodizado para formación de nanotubos de TiO_x y finalmente un tratamiento térmico para garantizar una estructura cristalina (Paz, Nancy et al. 2025). Se fueron ajustando para alcanzar un valor considerable en la bondad de ajuste, solo estas primeras dos fases, sin embargo el ajuste que se obtenía en esta

etapa del proceso estaba lejos de ser representativo al patrón de difracción original, por lo que fue necesario buscar alternativas para la inserción de una posible tercera fase, X. Meng, et al. (2025), reportan presencia de Ti_2O_3 , posterior a su proceso de anodizado, donde ellos buscaban reducir presencia de óxidos, contrario a este trabajo que se busca sintetizarlos, a partir de su información fue posible agregar una tercera fase al proceso de refinamiento. Xu, M et al. (2020), reporta que esta fase presenta una gran capacidad en aplicaciones para fotocátalisis al igual que la fase cristalina de la anatasa.

De esta manera para cada una de las fases se pudieron obtener sin alterar o haber comprometido el valor de χ^2 a partir del patrón de difracción original. La estrategia utilizada para el refinamiento fue el método de Le Bail, el cual suele ser utilizado para el ajuste de un perfil especialmente (forma y ancho de los picos), parámetros de la celda unitaria (parámetros de red), el fondo del patrón y el error de cero, es decir parámetros de red antes de intentar el refinamiento estructural en Rietveld, es útil cuando hay superposiciones severas de picos (McCusker et al., 1999; Young, 1995). Es particularmente útil si el modelo estructural disponible no está completo o es muy diferente del modelo objetivo (Paz, S. P. A., et al 2018). Los cif utilizados para el refinamiento fueron los siguientes: JCPDS sd_1612489 trigonal, 9008517 hexagonal, 7206075 tetragonal.

En la tabla 8.4, se presentan los valores iniciales para el proceso de refinamiento, comparándolos con los patrones obtenido a partir de dicho proceso.

Tabla 8.3. Compendio de datos de entrada y de salida de refinamiento en Rietveld

	Grupo espacia l	Posició n Wyckoff	Parámetros de entrada (obs) (Å)	Parámetros de salida (cal) (Å)	Volumen (obs Å ³)	Volumen (cal Å ³)	CIF (obs)	Orientación preferencial (cal)	χ^2
Fase 1. Hexagonal Metalica Ti	194 P63/m mc	2c	a = 2.950 $\alpha = 90^\circ$ b = 2.950 $\beta = 90^\circ$ c = 4.686 $\gamma = 120^\circ$	a = 2.963 $\alpha = 90^\circ$ b = 2.963 $\beta = 90^\circ$ c = 4.769 $\gamma = 120^\circ$	35.316	36.269	900851 7 [18]	002	2.490
Fase 2. Tetragonal Anatasa TiO₂	141 I41/am d	Ti 4a, O 8e	a = 3.785 $\alpha = 90^\circ$ b = 3.785 $\beta = 90^\circ$ c = 9.519 $\gamma = 90^\circ$	a = 3.791 $\alpha = 90^\circ$ b = 3.791 $\beta = 90^\circ$ c = 9.524 $\gamma = 90^\circ$	136.380	136.900	720607 5 [19]	004	2.500
Phase 3. Trigonal Ti₂O₃	167 R-3/c	Ti 12c, O 18e	a = 5.167 $\alpha = 90^\circ$ b = 5.167 $\beta = 90^\circ$ c = 14.015 $\gamma = 120^\circ$	a = 5.151 $\alpha = 90^\circ$ b = 5.151 $\beta = 90^\circ$ c = 13.604 $\gamma = 120^\circ$	324.042	312.657	sd_161 2489 [17]	006	2.500

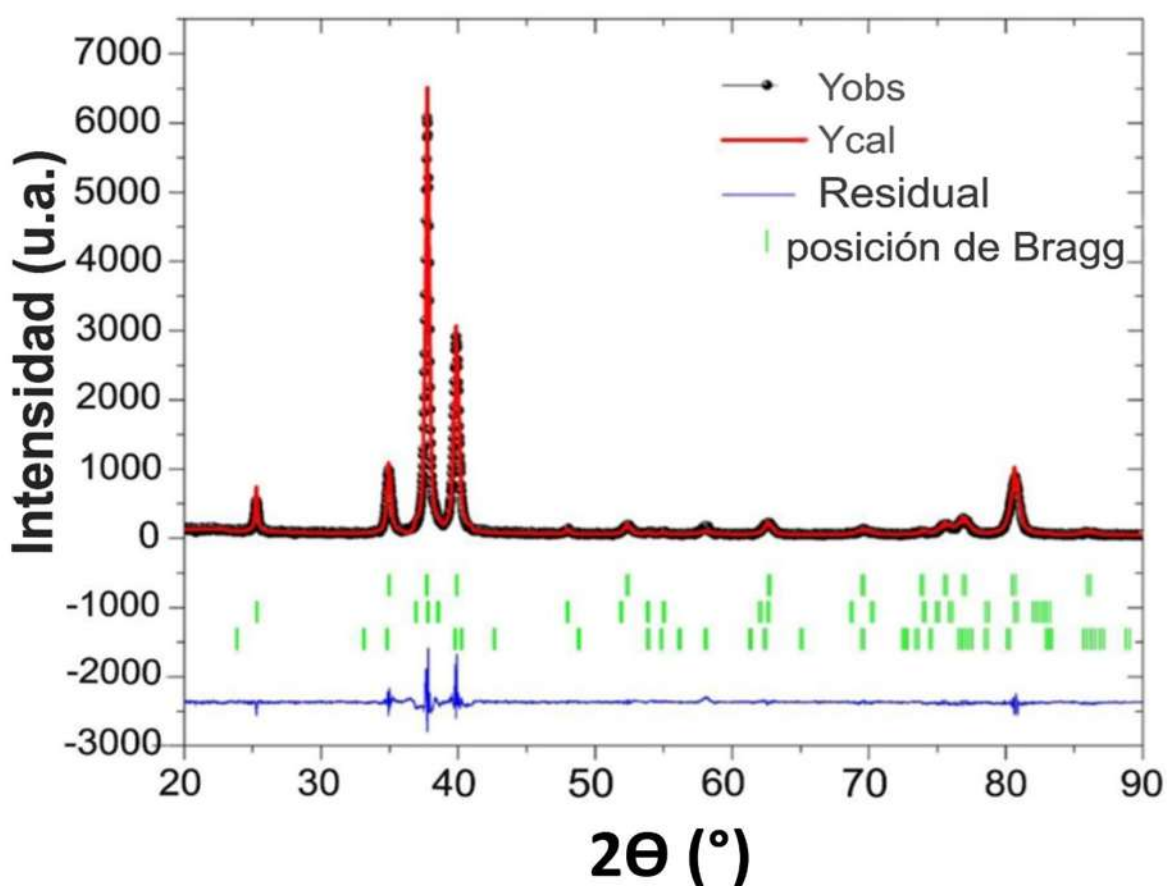


Figura 8.32. Resultado de refinamiento con incorporación de las tres fases presentes en la película sintetizada.

En la figura 8.33, se realiza la comparación del patrón de difracción original con la película TiO-A1 y las cartas de cada una de las fases encontradas e incluidas en el refinamiento Rietveld.

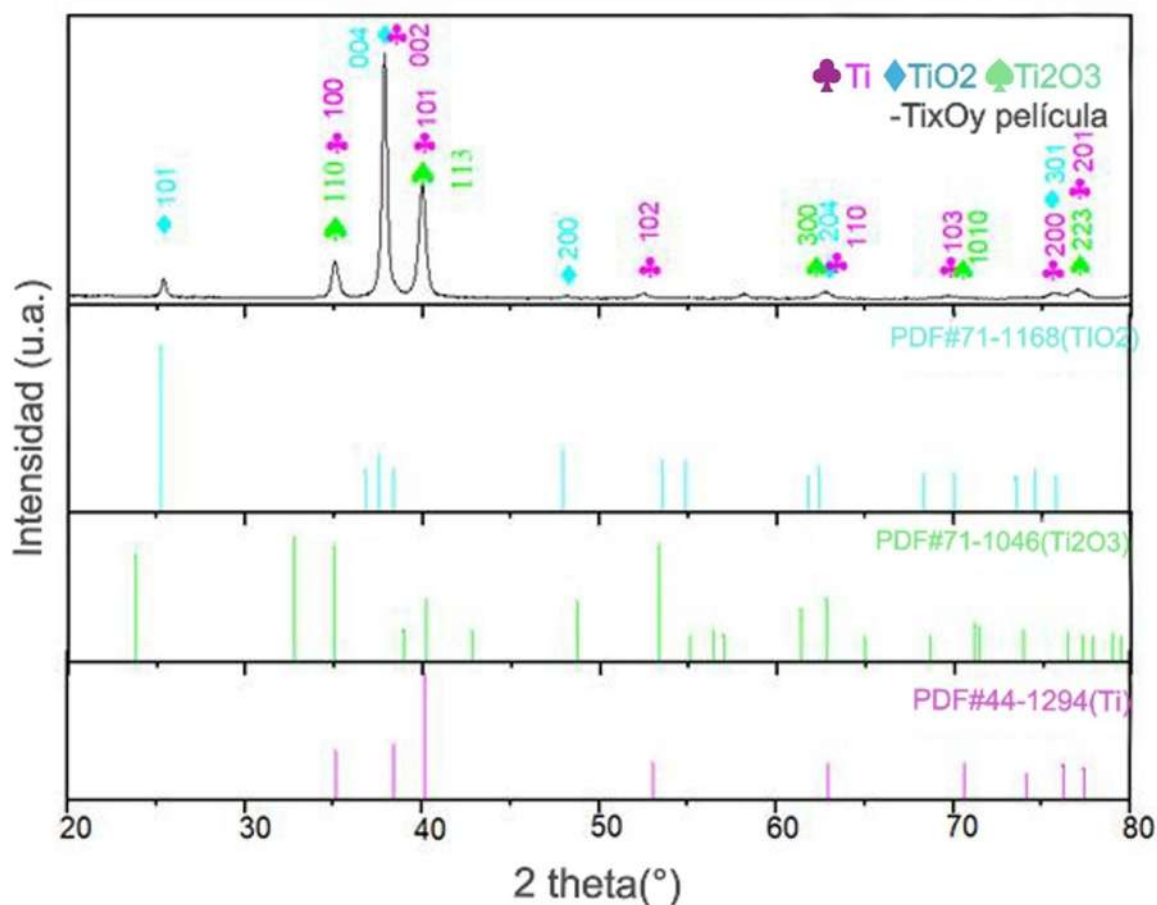


Figura 8.33. Patrón de difracción de rayos x original de película TiO-A1, comparada con las cartas de fases involucradas en su análisis de refinamiento.

Durante el proceso de preparación del manuscrito para su publicación científica, se realizaron diversas modificaciones derivadas de las observaciones de los revisores. Entre ellas, se profundizó en la identificación de los índices de Miller correspondientes a la muestra TiO-A1 y se mejoró el análisis de las fases cristalinas presentes en la película. Para ello, se llevó a cabo un ajuste más detallado del patrón de difracción mediante el método de Le Bail, lo que permitió una identificación más

precisa de las reflexiones cristalográficas y de las fases presentes en el material (Figura 8.34).

Es importante mencionar que los métodos de refinamiento cristalográfico se aplican principalmente a materiales policristalinos en forma de polvo. Sin embargo, debido a que en este trabajo se sintetizaron películas delgadas, fue necesario emplear estrategias de análisis adecuadas para este tipo de materiales. En este contexto, el método de Le Bail permitió realizar un ajuste satisfactorio del patrón de difracción experimental y obtener información estructural relevante sobre las fases cristalinas presentes en la película. Una descripción más detallada de la metodología empleada y de los resultados obtenidos puede consultarse en el artículo derivado de este trabajo (Estrada-Murillo et al., 2026).

Adicionalmente, en la Figura 8.35 se presenta el análisis realizado mediante perfilometría, el cual permitió caracterizar la topografía superficial de la película y obtener información sobre la morfología, dimensiones características y distribución de las estructuras presentes en el recubrimiento. Estos resultados complementan la caracterización estructural y contribuyen a una mejor comprensión de la relación entre la microestructura de la película y sus propiedades funcionales.

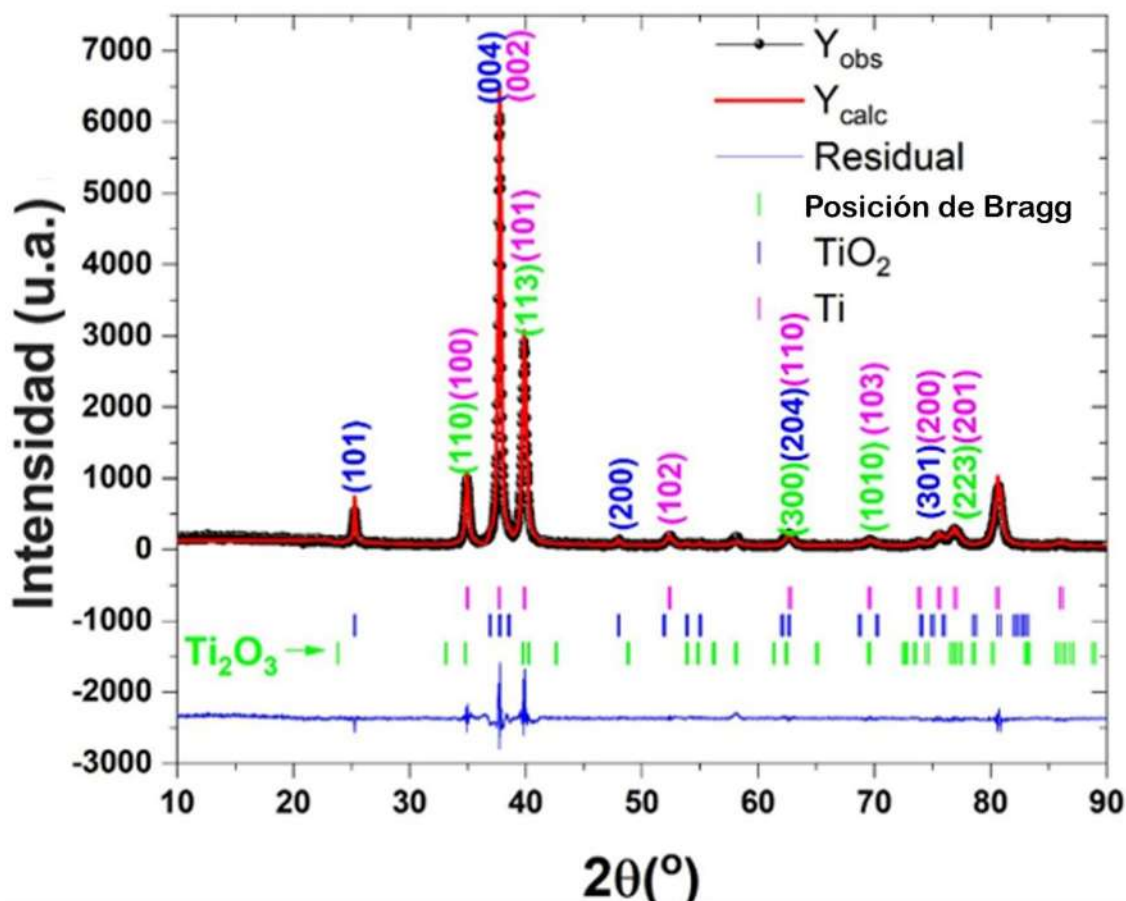


Figura 8.34. Análisis de Rietveld de los recubrimientos finos de Ti_xO_y aplicados mediante PVD de arco sobre un sustrato de vidrio y tratados térmicamente a 430 °C. Comparación entre el diagrama de difracción calculado y los datos experimentales

8.1.5 Caracterización por XPS

Se utilizó la técnica XPS para identificar la presencia de estados de valencia mixta del titanio (Ti^0 , Ti^{3+} y Ti^{4+}) en la región Ti^{2p} . La figura 8.37 muestra tres señales principales asociadas al pico $Ti^{2p}_{3/2}$ centrado en 458,4 eV, al pico $Ti^{2p}_{1/2}$ centrado en 464,3 eV y a los picos satélites. Durante la deconvolución obtenida toma en cuenta tres componentes etiquetados como Ti^0 (área rellena en rosa bajo la curva), Ti^{3+} (área rellena en verde bajo la curva) y Ti^{4+} (área en azul bajo la curva) para cada señal, lo que podría atribuirse a la existencia de las tres valencias diferentes en la película sintetizada. (figura 8.35)

A partir de la información obtenida mediante XPS, se elaboró un gráfico de distribución de fases (Figura 8.36) en el que se identifican las proporciones en las que cada valencia está presente en la película.

En la Figura 8.35 se muestran los espectros XPS del nivel de núcleo Ti 2p registrados en una película de Ti_xO_y . Como se ha mencionado anteriormente, se observó la presencia de valencias trivalentes en los espectros de la estructura del material. El pico Ti 2p^{3/2} del XPS se pudo resolver en tres componentes con energías de enlace (BE) de 453.9, 456.5 y 458.4 eV, que se identifican con las fracciones de Ti^0 ($\alpha\text{-Ti}$), Ti_2O_3 (Ti^{3+}) y TiO_2 (Ti^{4+}) en la película, respectivamente. Las posiciones de los componentes Ti 2p^{1/2} se desplazan +6,4, +6,4 y 5,9 eV para Ti, Ti_2O_3 y TiO_2 , respectivamente. A partir de las intensidades de los componentes desconvolucionados se observa que el estado superficial dominante es el estado de oxidación Ti^{4+} , un ion c.u.s., y en menor medida el Ti^{3+} . Los valores de BE de los componentes concuerdan con el trabajo de Carley et al. (1987) y Poilleau et al. (1997). En esta figura, se observa un buen ajuste de estos picos considerando tres estados de titanio de valencia asignados como Ti^0 , Ti^{3+} y Ti^{4+} , suponiendo perfiles de línea gaussianos en combinación con el criterio de fondo de Shirley. Se requirieron procedimientos de ajuste complejos para la separación spin-órbita de Ti 2p, ya que los parámetros de ajuste deben ajustarse a la diferencia en la BE para los componentes (Ti 2p^{3/2}, Ti 2p^{1/2}) (Wagner, C.D, et al. 1979). Según Okada et al. (1993), se observa la presencia de un pico ensanchado denominado «satélite» a una energía 13,4 eV superior a la del pico Ti 2p^{3/2}. Esta estructura XPS podría entenderse en el marco del mecanismo de transferencia de carga.

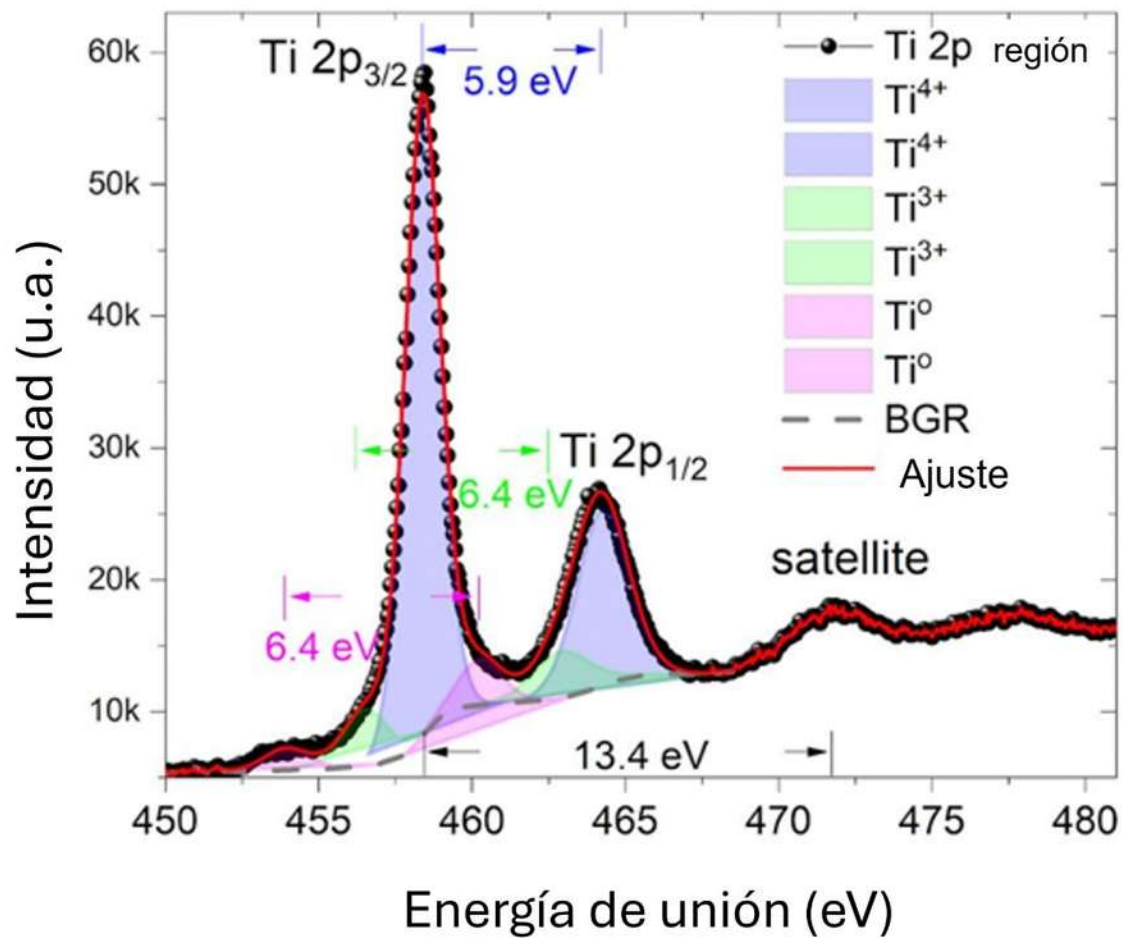


Figura 8.35. Ajuste de picos de componentes para la región Ti2p del XPS de la película de Ti_xO_y . La curva discontinua representa el fondo de Hirley. Las áreas de color situadas bajo las curvas corresponden a un ajuste gaussiano de picos múltiples de los estados Ti2p con tres componentes procedentes de los estados de valencia de Ti^0 (rosa), Ti^{3+} (verde) y Ti^{4+} (azul).

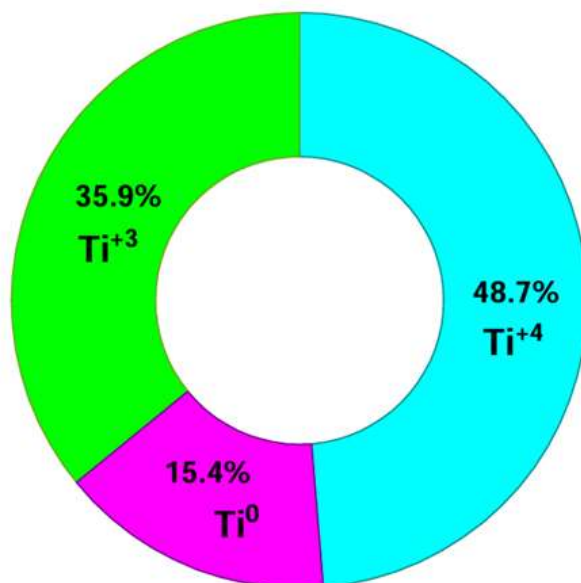


Figura 8.36. Diagrama que muestra la distribución de los estados de valencia del titanio presentes en la película.

8.1.6 Análisis de perfilometría de la película de TiO-A1

La Figura 8.37 presenta los resultados obtenidos mediante perfilometría tridimensional de la película TiO-A1. Las imágenes 3D (Figuras 8.37a y 8.37b) muestran una superficie altamente desarrollada, caracterizada por una distribución heterogénea de estructuras de tipo columnar o filamentoso orientadas predominantemente en dirección perpendicular al sustrato. La escala vertical indica variaciones topográficas comprendidas aproximadamente entre -3 y +3 μm , lo que evidencia una elevada rugosidad superficial y un importante desarrollo morfológico de la película.

La vista en perspectiva (Figura 8.37a) permite observar una superficie formada por múltiples estructuras con alturas variables, distribuidas de manera relativamente homogénea sobre toda el área analizada. No obstante, se identifican regiones localizadas con mayor elevación (zonas rojas) y depresiones superficiales (zonas azul-verde), indicando que el crecimiento del recubrimiento no fue completamente uniforme. Este comportamiento es consistente con procesos de depósito físico en

fase vapor seguidos por tratamientos electroquímicos, donde pequeñas variaciones locales en el espesor del recubrimiento o en la densidad de corriente pueden generar diferencias en el crecimiento de las estructuras superficiales.

La vista superior tridimensional (Figura 8.37b) confirma la elevada densidad de estructuras presentes en la superficie y muestra una distribución relativamente continua de los accidentes topográficos. Asimismo, se observan algunas regiones de mayor tamaño asociadas a agrupamientos o crecimiento preferencial de ciertas estructuras, posiblemente relacionadas con defectos superficiales, gotas metálicas remanentes del proceso de evaporación por arco o zonas de crecimiento diferencial durante la anodización.

La distribución de tamaños obtenida mediante el análisis estadístico de la perfilometría (Figura 8.37c) presenta un comportamiento aproximadamente unimodal, con un máximo centrado alrededor de 2.2–2.4 μm . Este resultado indica que la mayor parte de las estructuras superficiales poseen dimensiones similares, sugiriendo un proceso de crecimiento relativamente reproducible. La anchura de la distribución evidencia, sin embargo, la coexistencia de estructuras de diferentes tamaños, lo cual es consistente con la heterogeneidad observada en las imágenes tridimensionales.

Desde el punto de vista funcional, la elevada rugosidad y el desarrollo tridimensional de la superficie son características potencialmente favorables para aplicaciones fotocatalíticas, ya que incrementan el área superficial específica disponible para la adsorción de contaminantes y favorecen la interacción entre la radiación incidente y el material semiconductor. Además, la presencia de estructuras con dimensiones micrométricas distribuidas homogéneamente puede contribuir a incrementar la dispersión de la luz dentro de la película, aumentando la probabilidad de absorción fotónica y la generación de pares electrón-hueco.

En conjunto, los resultados de perfilometría indican que la película sintetizada presenta una superficie altamente texturizada y con una distribución relativamente homogénea de estructuras superficiales, características que pueden influir positivamente en el desempeño fotocatalítico del material al incrementar el área activa y favorecer los fenómenos de interacción luz-semiconductor.

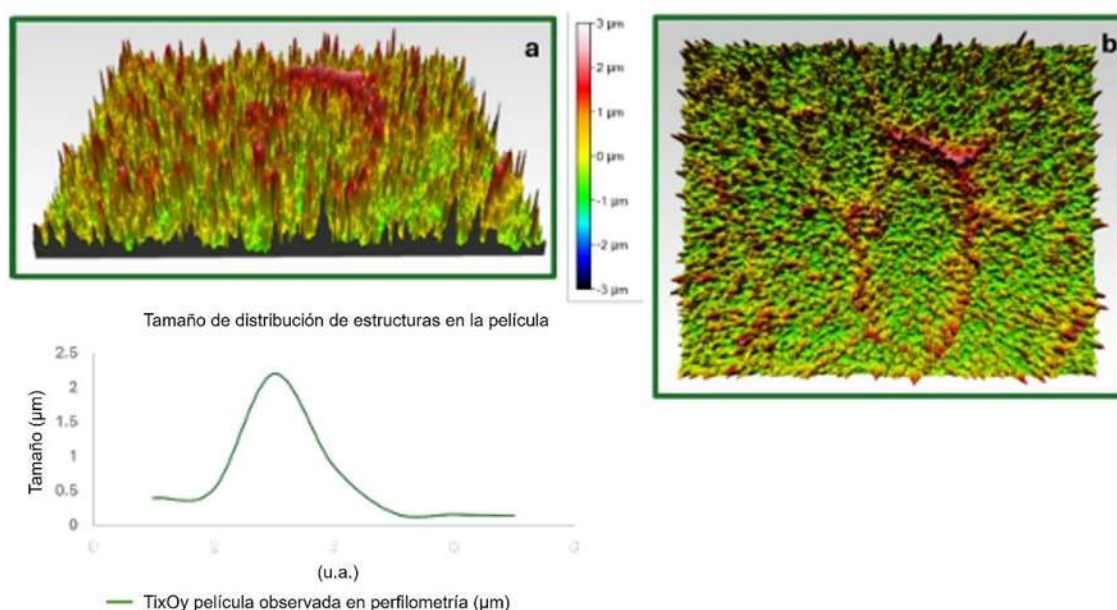


Figura 8.37. Medición del perfil: (a) vista en 3D de las estructuras de la película; (b) vista en planta en 2D de las estructuras observadas en la película; (c) distribución del tamaño de las estructuras de la película

A través del refinamiento realizado se empleó un software de visualización (VESTA) para densidades electrónicas de las estructuras cristalinas presentes, dando como resultado la figura 8.38, donde se puede interpretar la calidad del tipo de enlace presente en cada una de las estructuras, lo que favorece o no la movilidad electrónica dentro de la película.

8.1.7 Mapas de densidad electrónica

De acuerdo con la identificación cristalográfica realizada, las fases presentes en la película TiO-A1 se asociaron con las cartas JCPDS sd_1612489, correspondiente a una estructura trigonal; 9008517, correspondiente a una estructura hexagonal; y 7206075, correspondiente a una estructura tetragonal. A partir de estas fases se generaron los mapas de densidad electrónica mediante VESTA, con el propósito de visualizar la distribución electrónica en planos cristalográficos representativos.

El análisis cualitativo de la Figura 8.38 sugiere que las estructuras trigonal y hexagonal presentan una distribución electrónica más conectada en ciertas direcciones cristalográficas, lo que podría favorecer rutas de transporte de carga dentro de la película. Por su parte, la fase tetragonal, asociada comúnmente a TiO_2 anatasa, resulta relevante desde el punto de vista fotocatalítico debido a su reconocida capacidad para generar pares electrón-hueco bajo irradiación UV. En conjunto, la coexistencia de fases con diferente simetría cristalina puede favorecer la formación de interfaces internas dentro de la película, las cuales podrían contribuir a mejorar la separación de cargas fotogeneradas y disminuir parcialmente los procesos de recombinación.

No obstante, es importante señalar que los mapas de densidad electrónica obtenidos con VESTA no permiten determinar por sí solos cuál fase presenta mayor actividad fotocatalítica. La actividad final depende también de otros factores, como la energía de banda prohibida, la cristalinidad, los defectos estructurales, la morfología superficial, el espesor de la película y la estabilidad de las interfaces. Sin embargo, los resultados permiten proponer que el desempeño fotocatalítico observado en la muestra $\text{TiO}_2\text{-A1}$ podría estar relacionado con la naturaleza multifásica del sistema, donde la fase tetragonal de TiO_2 participa como fase fotoactiva principal, mientras que las fases trigonal y hexagonal podrían favorecer la transferencia electrónica y la conducción de carga dentro del recubrimiento.

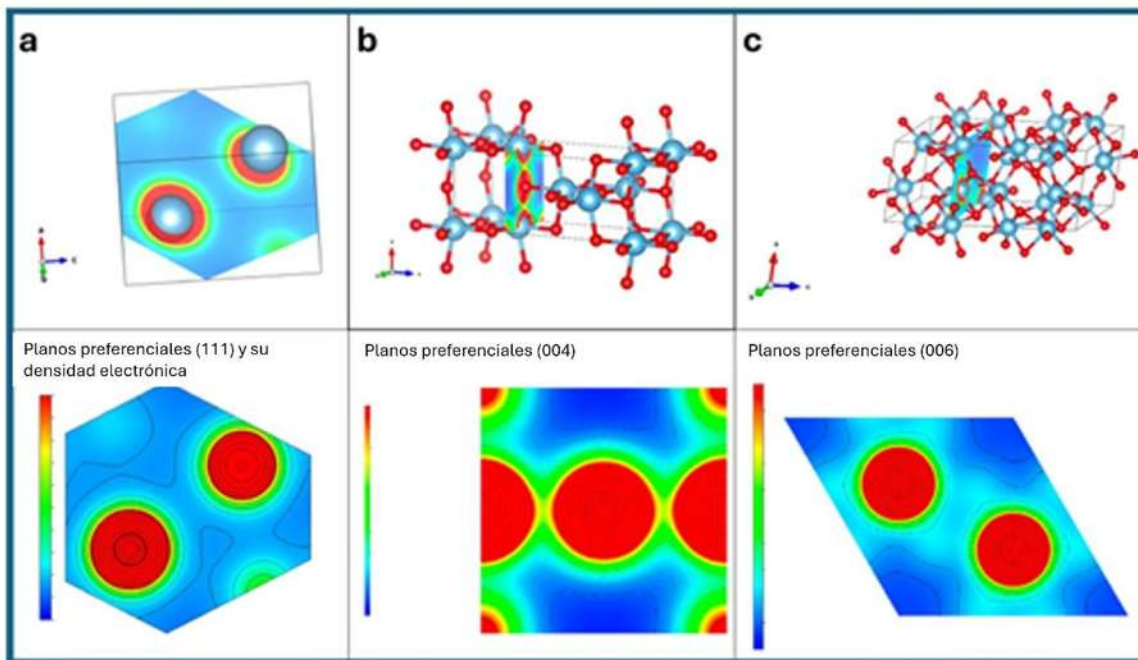


Figura 8.38. Se muestra la densidad electrónica de las tres fases presentes en la película delgada, donde se puede observar cómo se concentran las nubes de electrones de los átomos en cada una de las fases presentes. (a) La fase hexagonal α -Ti 1 se presenta con el plano (111), ya que el plano en la orientación preferida no permitía visualizar la interacción entre los átomos de Ti. (b) Fase tetragonal 2 de TiO_2 , y (c) fase trigonal 3 de Ti_2O_3 .

8.2 Degradación de ácido fórmico en reactor por lote con película de $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TiO}_2$ en el espectro UV-visible

Las películas fotocatalíticas fueron colocadas en un reactor por lote, orientando la superficie activa hacia la fuente de irradiación para maximizar la incidencia directa de la radiación sobre el material (Figura 8.39). Para los ensayos de degradación se emplearon 30 mL de una solución acuosa de ácido fórmico con una concentración inicial de $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (50 ppm).

La selección de esta concentración se realizó considerando tanto antecedentes reportados en la literatura como aspectos cinéticos y analíticos. El ácido fórmico es frecuentemente utilizado como compuesto modelo en estudios de fotocátalisis debido a que representa uno de los intermediarios finales generados durante la

oxidación avanzada de diversos contaminantes orgánicos y su degradación conduce directamente a la formación de CO_2 y H_2O (Hoffmann et al., 1995; Herrmann, 1999). Diversos trabajos han empleado concentraciones comprendidas entre 10 y 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para evaluar la actividad de materiales fotocatalíticos basados en TiO_2 , permitiendo comparar de manera adecuada la eficiencia de degradación y las constantes cinéticas aparentes obtenidas (Herrmann, 1999).

La concentración de 50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ se seleccionó por encontrarse dentro del intervalo comúnmente utilizado en estudios fotocatalíticos y por proporcionar una cantidad suficiente de contaminante para monitorear de manera confiable su evolución temporal mediante técnicas cromatográficas, sin exceder el rango donde pueden presentarse efectos asociados a la saturación de los sitios activos superficiales o limitaciones en la penetración de la radiación dentro del sistema. Bajo estas condiciones, la concentración empleada permite evaluar adecuadamente la respuesta fotocatalítica de las películas sintetizadas y comparar los resultados obtenidos con los reportados previamente para materiales similares.

La selección de las películas para el proceso de fotocatálisis se ajustó al analizar las señales presentadas en los cromatógrafos, ya que los detectores de dicho equipo llegaban a presentar señales de material suspendido no reconocido, por tal motivo se asumía que material de la película estaba siendo desprendido, siendo este el criterio para repetición de análisis o segregación de películas. Otro factor importante fue la selección del tiempo, ya que al ser una película se tomó en cuenta la velocidad de degradación de contaminante del ácido fórmico, para considerar el tiempo en el que el valor de la constante de reacción pudiera ser significativa, lo que provocó iniciar en tiempos de 240 min en las primeras rondas de operación y en los análisis subsecuentes disminuir el tiempo a 180 min. Se tomaba muestra cada 30 minutos. Los primeros 30 minutos se realizan en obscuridad, el tiempo 0 se considera cuando se enciende la lámpara y se toma la muestra en el primer momento en que interactúa la solución con el catalizador y la lámpara.

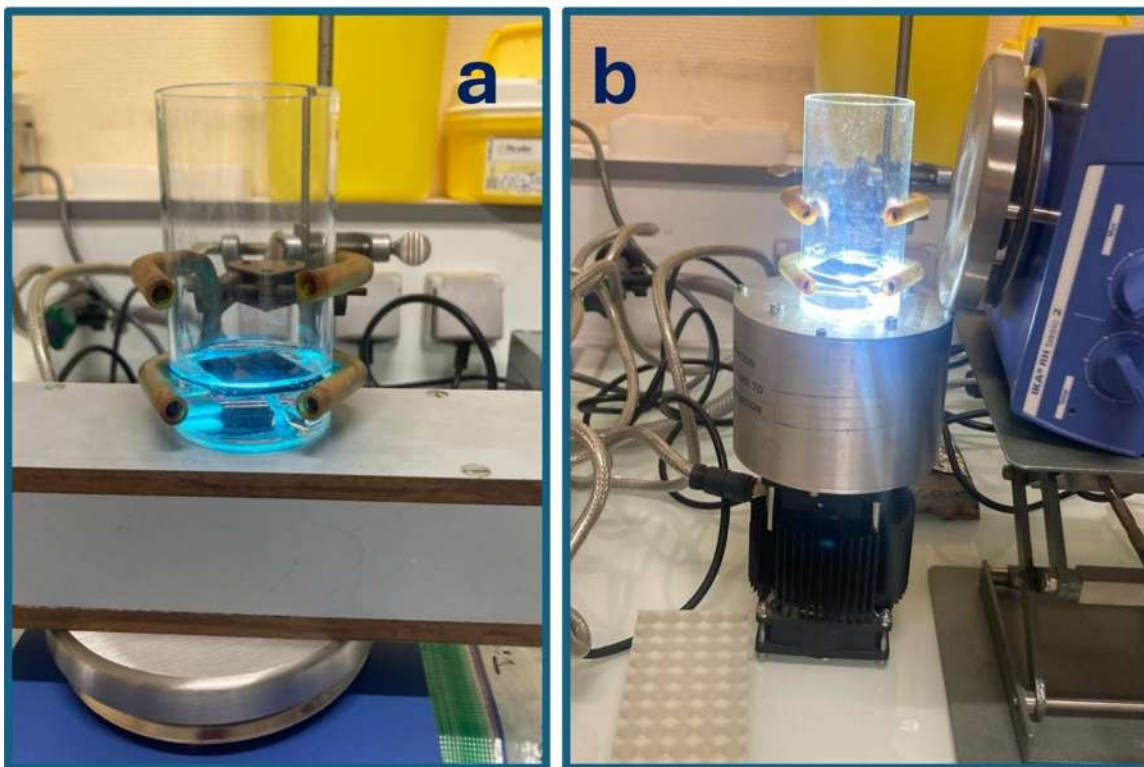


Figura 8.39. Reactor por lotes para degradación de contaminante con película sintetizada a) Fotoreacción es espectro UV. B) Fotoreacción es espectro visible.

Se llevaron a cabo 6 corridas para la degradación de ácido fórmico, las primeras dos se realizaron con la película TiO-A1a y TiO-A1b en el espectro UV por 240 minutos, manifestó un comportamiento similar en la película que contenía solo nanotubos de TiO_2 , posteriormente se analizó la película de TiO-Ag5a en 240 min, presentando menor degradación que en la película TiO-A1 en cualquiera de sus corridas, por lo que se decidió acotar el tiempo a 180 min para las películas que contenían Ag_2S .

La película TiO-Ag5b se evaluó nuevamente en 180 minutos, junto con al TiO-Ag4 y la TiO-Ag3, todas en el espectro UV. En estas tres el comportamiento fue similar en la degradación y comparándolas todas con la película TiO-A1. A partir de la información adquirida, fue posible estimar un comportamiento para el Ag_2S , el cual funciona como un bloqueo en comparación con la capacidad presentada de la actividad en la película que no lo contiene (Figura 8.40).

Las películas que se sometieron a degradación en el espectro visible fueron la TiO-A1 y la TiO-Ag3, se consideraron esta muestra para prueba en el espectro visible

por sus características de síntesis con la posibilidad de que funcionarán, ya que la estructura de Ti_2O_3 está presente en TiO-A1 , la cual es presumible que presente actividad en el espectro visible y la TiO-Ag3 que fue la que presentó mejor distribución de Ag_2S . Los resultados observados fueron no concluyentes ya que los cambios observados se encontraban fuera del límite de detección del equipo de análisis, proporcionando un comportamiento por debajo del límite de detección del equipo de análisis (Figura 8.41).

Es importante mencionar que las curvas no presentan un comportamiento lineal debido a que inicialmente se presenta un proceso de adsorción del contaminante en la película y si se encuentra en el periodo de incidencia de luz, comienza el proceso de reacción fotocatalítica, también es importante mencionar que, al ser un proceso experimental por lotes, se requiere una mayor cantidad de puntos para permitir un mayor suavizado en las curvas de degradación fotocatalítica.

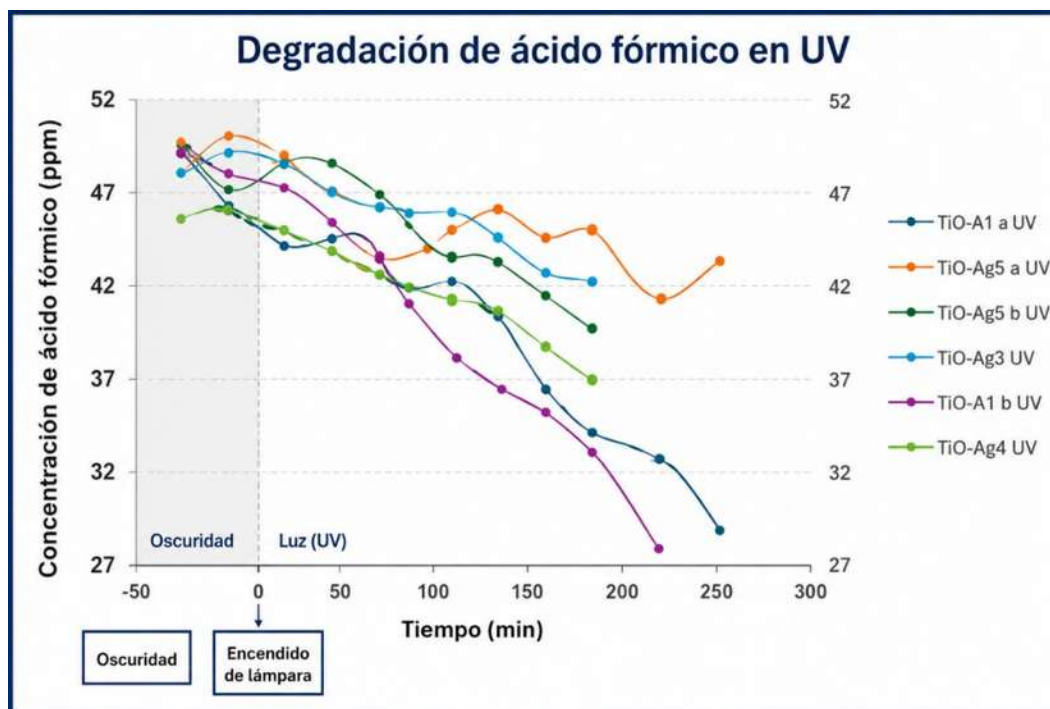


Figura 8.40. Degradación de ácido fórmico con películas delgadas sintetizadas. Actividad de degradación de películas corridas a 240min (TiO-A1 a , TiO-Ag5a) a 210 min (TiO-A1b) y la actividad de degradación de películas corridas a 180 minutos (TiO-Ag5b , TiO-Ag3 , TiO-Ag4).

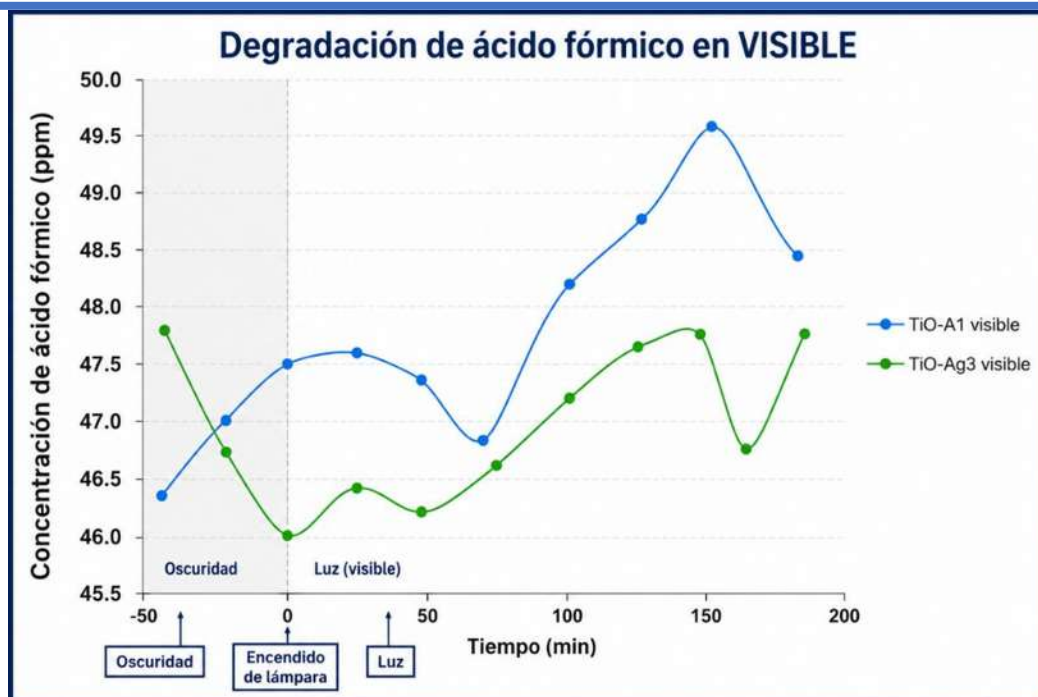


Figura 8.41. Degradación de ácido fórmico por debajo del límite de detección

En la Tabla 8.4 se presenta una compilación de las velocidades de degradación obtenidas para las diferentes películas sintetizadas. Los resultados muestran que la película TiO-A1 presentó las mayores velocidades de degradación del ácido fórmico, observándose además una adecuada reproducibilidad entre los ensayos realizados. Este comportamiento indica que la estructura obtenida después de la anodización y el tratamiento térmico fue capaz de promover eficientemente la generación y separación de cargas fotogeneradas durante el proceso fotocatalítico. Aunque la incorporación de Ag₂S se planteó inicialmente como una estrategia para ampliar la respuesta espectral del TiO₂ hacia la región visible y favorecer la separación de pares electrón-hueco, los resultados experimentales no evidenciaron una mejora significativa en la actividad fotocatalítica respecto a la película TiO-A1. Este comportamiento ha sido reportado previamente en sistemas heteroestructurados cuando la cantidad de semiconductor secundario excede el valor óptimo, provocando el recubrimiento parcial de los sitios activos del TiO₂, una menor penetración de la radiación incidente y un incremento en los procesos de recombinación de carga (Chen & Mao, 2007; Schneider et al., 2014).

Asimismo, las observaciones morfológicas realizadas en este trabajo mostraron que algunas de las películas modificadas presentaron una acumulación importante de estructuras atribuidas al Ag_2S sobre la superficie de los nanotubos. Bajo estas condiciones, el Ag_2S puede actuar como una barrera física para la absorción de radiación por parte del TiO_2 y limitar la transferencia eficiente de carga a través de la interfase. En consecuencia, el posible beneficio asociado a la formación de la heterounión puede verse contrarrestado por fenómenos de sombreado superficial y recombinación electrónica.

Por otra parte, los resultados sugieren que la elevada actividad observada en la película TiO-A1 podría estar relacionada con la coexistencia de fases de TiO_2 , Ti_2O_3 y titanio metálico identificadas mediante refinamiento estructural y análisis XPS. Diversos estudios han señalado que la presencia de óxidos subestequiométricos de titanio puede favorecer el transporte electrónico y disminuir la recombinación de cargas, mejorando la eficiencia fotocatalítica incluso en ausencia de sensibilizadores adicionales (Chen & Mao, 2007; Fujishima et al., 2008). Por lo tanto, los resultados obtenidos indican que la incorporación de Ag_2S no garantizó una mejora automática de la actividad fotocatalítica, sino que su efecto dependió de factores como la cantidad depositada, la distribución superficial y la calidad de la interfase formada con el TiO_2 .

Tabla 8.4. Compilación de velocidades de degradación de ácido fórmico en el espectro UV y visible de las películas sintetizadas

Muestra	Velocidad de degradación	
	ppm/min	ppm/h
<i>Ácido fórmico en UV</i>		
TiO-A1b	0.081	4.86
TiO-A1a	0.062	3.72
TiO-Ag5 b	0.046	2.76
TiO-Ag3	0.041	2.46
TiO-Ag4	0.041	2.46
<i>Ácido fórmico en visible</i>		
TiO-A1	0.013	0.78
TiO-Ag3	0.012	0.72

En la figura 8.42, se presenta la disminución en la concentración del ácido fórmico evaluada en HPLC con un detector PDA con un conjunto de cromatogramas registrados a diferentes tiempos de reacción (30, 60, 90, 120, 150, 180 y 240 min). Todos los cromatogramas presentan un pico principal centrado aproximadamente en un tiempo de retención de 11.8 min, el cual corresponde al ácido fórmico presente en la solución.

El detector PDA operó a una longitud de onda de 210 nm, región en la que el ácido fórmico presenta una respuesta analítica adecuada. La superposición de las señales permite observar claramente la evolución temporal de la concentración del contaminante durante el tratamiento fotocatalítico.

El aspecto más relevante de la figura es la disminución progresiva de la altura y del área del pico cromatográfico conforme aumenta el tiempo de irradiación. El cromatograma correspondiente al tiempo inicial presenta la mayor intensidad de señal, alcanzando aproximadamente 9000 unidades de absorbancia (μV), mientras que los cromatogramas obtenidos a tiempos posteriores muestran una reducción gradual de la respuesta analítica.

Dado que el área del pico cromatográfico es directamente proporcional a la concentración del compuesto analizado, la disminución observada indica que el ácido fórmico está siendo consumido durante el proceso fotocatalítico. Esta tendencia constituye una evidencia experimental directa de la degradación del contaminante.

Asimismo, el hecho de que el tiempo de retención permanezca prácticamente constante durante todo el experimento sugiere que el compuesto detectado sigue siendo el ácido fórmico y que no se presentan desplazamientos significativos atribuibles a cambios en las condiciones cromatográficas. Esto confirma la estabilidad del método analítico empleado.

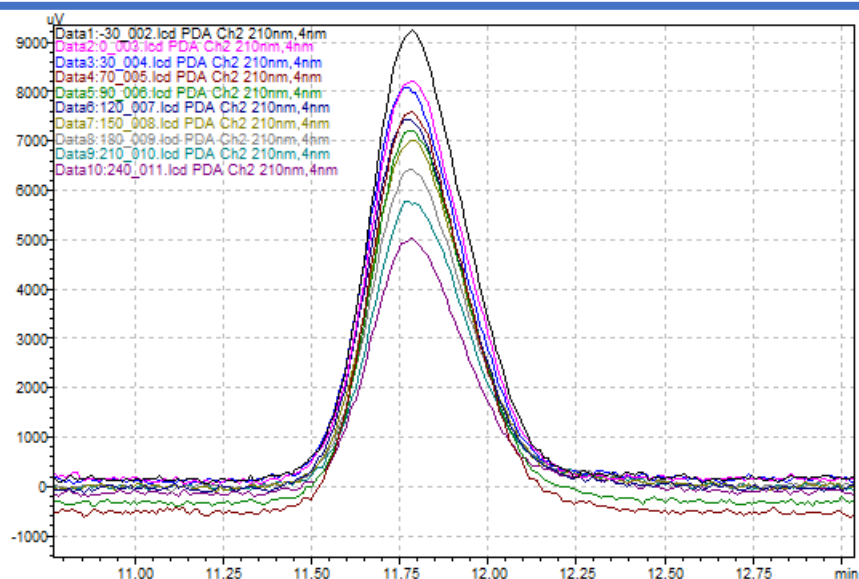


Figura 8.42. Concentración del ácido fórmico evaluada en HPLC con un detector PDA a una longitud de 210nm

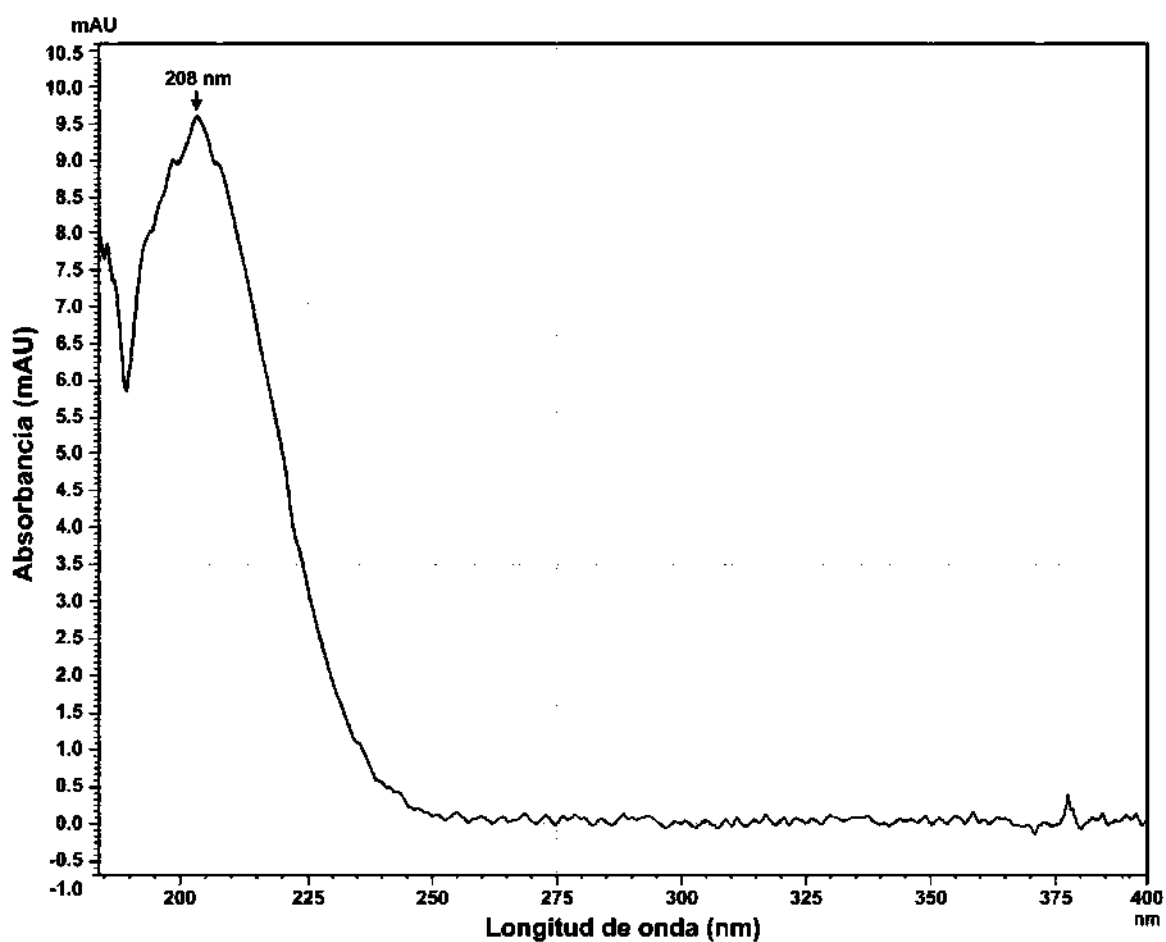


Figura 8.43. Espectro de absorción del ácido fórmico en PDA

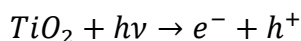
El espectro UV-Vis del ácido fórmico (Figura 8.43) presentó una banda de absorción intensa centrada en aproximadamente 208 nm, atribuida a transiciones electrónicas $\pi \rightarrow \pi^*$ asociadas al grupo carbonilo del ácido carboxílico. La absorbancia disminuyó rápidamente a longitudes de onda superiores a 220 nm, alcanzando valores cercanos a cero a partir de 250 nm. Este comportamiento indica que el ácido fórmico absorbe predominantemente radiación en la región UV profunda y presenta una absorción prácticamente nula en la región UVA. En consecuencia, bajo irradiación de 365 nm, la degradación observada puede atribuirse principalmente a la actividad fotocatalítica del semiconductor y no a fenómenos de fotólisis directa. La banda localizada en 208 nm constituye además una señal analítica adecuada para el seguimiento cuantitativo de la concentración del contaminante durante los experimentos de degradación fotocatalítica.

8.2.1 Modelo fotónico-cinético para la degradación de ácido fórmico

La degradación fotocatalítica del ácido fórmico mediante películas delgadas de TiO_2 puede interpretarse como un proceso fotoquímico superficial controlado principalmente por la absorción de radiación UV y la generación de especies oxidantes sobre la superficie del catalizador. En esta sección nos enfocamos en la película $\text{TiO}_2\text{-A1}$, ya que fue la película que presentó actividad en la degradación del ácido fórmico en el espectro UV.

En este sistema, el ácido fórmico (HCOOH) actúa como un compuesto orgánico relativamente simple y altamente oxidable, por lo que su degradación ocurre de manera más rápida y directa comparada con moléculas aromáticas más complejas como el fenol.

Cuando la película de TiO_2 absorbe radiación UV con energía suficiente:



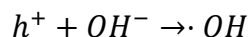
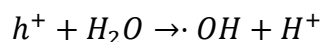
se generan:

Especie	Función
(e^-)	electrón en banda de conducción

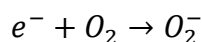
Especie	Función
(h^+)	hueco en banda de valencia

Especies altamente reactivas y producen radicales oxidantes.

Los huecos positivos reaccionan con agua o grupos hidroxilo adsorbidos:



Los electrones reaccionan con oxígeno:

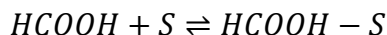


Los radicales:



son extremadamente oxidantes y atacan el ácido fórmico.

El modelo de Langmuir–Hinshelwood asume que el contaminante primero se adsorbe sobre la superficie:



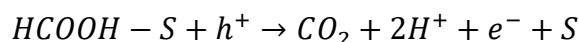
donde:



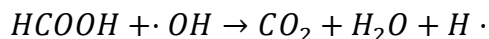
representa un sitio activo superficial del TiO_2 .

Debido a las características obtenidas en perfilometría la película TiO-A1 presenta rugosidad (figura 8.37) y se supone una alta área efectiva, al considerar activa toda la película a falta de análisis de área activa, probablemente existe una cantidad considerable de sitios activos disponibles, pero para estas películas se desconoce.

Una vez adsorbido, el ácido fórmico puede oxidarse directamente por huecos:



o indirectamente mediante radicales hidroxilos:



El ácido fórmico tiene una ruta de degradación relativamente sencilla.

Productos principales

CO_2 y H_2O

Por lo que la mineralización del ácido fórmico es casi completa.

Modelo cinético observado

De acuerdo con los datos obtenidos experimentalmente, se presentaron datos de actividad fotocatalítica relevante en el espectro de rayos UV mostrando un mejor ajuste a:

$$C_t = C_0 - k_0 t$$

lo que corresponde a: **un orden cero aparente**

Por lo descrito anteriormente la relación con Langmuir–Hinshelwood, nos permite ajustar de acuerdo con el proceso de adsorción que se lleva a cabo en la película sintetizada, por lo que el modelo general es:

$$r = \frac{k_r K_{ads} C}{1 + K_{ads} C}$$

Cuando:

$$K_{ads} C \gg 1$$

la superficie se encuentra suficientemente cubierta y la ecuación se simplifica:

$$r \approx k_r$$

por lo tanto:

$$-\frac{dC}{dt} = k_0$$

Al ser un modelo cinético de orden cero, significa que la velocidad no depende fuertemente de la concentración del ácido fórmico en solución, ya que está controlada principalmente por:

1. Radiación UV absorbida generando radicales.
2. Área activa (sitios activos)
3. Rugosidad
4. Producción constante de especies oxidantes derivadas del flujo fotónico
5. La morfología superficial interactúa con la luz en la superficie.

El modelo parte de:

Datos experimentales:

$C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$, $V = 0.030 \text{ L}$, $A = 9 \text{ cm}^2$, $\lambda = 365 \text{ nm}$, $I = 3.97 \text{ mW cm}^{-2}$, $t = 180 \text{ min}$, $M_{\text{HCOOH}} = 46.025 \text{ g mol}^{-1}$.

1. Modelo cinético de orden cero

$$C_t = C_0 - k_0 t$$

donde k_0 corresponde a la velocidad experimental en $\text{mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$.

2. Potencia incidente total

$$P = IA = (3.97 \text{ mW cm}^{-2})(9 \text{ cm}^2) = 35.73 \text{ mW}$$

$$P = 0.03573 \text{ W}$$

$$A_{\text{aparente}} = 9 \times 1.5 = 13.5 \text{ cm}^2$$

$$P = 0.05359 \text{ W}$$

3. Energía de un fotón

donde: h es la constante de Planck y c la velocidad de la luz

$$E_{\text{fotón}} = \frac{hc}{\lambda}$$

$$E_{\text{fotón}} = \frac{(6.626 \times 10^{-34})(2.998 \times 10^8)}{365 \times 10^{-9}}$$

$$E_{\text{fotón}} = 5.44 \times 10^{-19} \text{ J}$$

4. Flujo fotónico incidente

$$N_{\text{fotones}} = \frac{P}{E_{\text{fotón}}}$$

$$N_{\text{fotones}} = 9.8511 \times 10^{16} \text{ fotones s}^{-1}$$

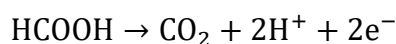
$$\Phi_{\text{fotónica}} = \frac{9.8511 \times 10^{16}}{6.022 \times 10^{23}} = 1.6358 \times 10^{-7} \text{ mol fotones s}^{-1}$$

5. Velocidad molar de degradación

$$r_{\text{HCOOH}} = \frac{k_0 V}{M_{\text{HCOOH}}}$$

6. Rendimiento cuántico aparente

Para el ácido fórmico:



por tanto:

$$AQY(\%) = \frac{2r_{\text{HCOOH}}}{\Phi_{\text{fotónica}}} \times 100$$

Muestra	Luz	k_0 (ppm/min)	k_0 (ppm/h)	Remoción a 180 min (%)	r_{HCOOH} (mol/s)	AQY (%) sin rugosidad
TiO-A1b	UV	0.081	4.86	29.16	8.8×10^{-10}	1.61
TiO-A1a	UV	0.062	3.72	22.32	6.74×10^{-10}	1.24
TiO-Ag5b	UV	0.046	2.76	16.56	5.0×10^{-10}	0.92
TiO-Ag3	UV	0.041	2.46	14.76	4.45×10^{-10}	0.82
TiO-Ag4	UV	0.041	2.46	14.76	4.45×10^{-10}	0.82

8.3 Degradación de fenol en reactor por lote con película de $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TiO}_2$ en el espectro UV-visible

Las películas también fueron colocadas en el reactor por lote (mismo sistema que para el ácido fórmico), con la parte activa del soporte hacia abajo donde la luz de las lámparas pudiera incidir directamente sobre ellas (Figura 8.39). Se colocaron en 30 ml de solución de 20ppm de fenol en agua. Se considera esta concentración ya que a mayor concentración el catalizador se satura, lo que impide identificar los cambios de degradación con relación al tiempo.

Se trabajó por 180 min en las corridas, donde se tomaba muestra cada 30 minutos. Los primeros 30 minutos se realizan en obscuridad, el tiempo 0 se considera cuando se enciende la lámpara y se toma la muestra desde que se coloca la película en el reactor (-30 min) y comienza la agitación inclusive si no hay luz incidente.

Se llevaron a cabo 5 corridas para la degradación de fenol, las primeras dos se realizaron con la película TiO-A1b y TiO-Ag5 en el espectro UV por 180 minutos, se observó un comportamiento similar que con el ácido fórmico en la película que contenía solo nanotubos de TiO₂ (TiO-A1b), y en la película de TiO-Ag5 (que también se utilizó en la degradación del ácido fórmico), se observó menor degradación que en la película TiO-A1.

En la película TiO-Ag5b se observó que el Ag₂S funciona más como un bloqueo en comparación con la capacidad presentada de la actividad en la película que no lo contiene (Figura 8.43a).

Las películas que se sometieron a degradación en el espectro visible fueron la TiO-A1a y TiO-Ag3 se consideraron estas películas ya que fueron las mismas utilizadas en la prueba de degradación del ácido fórmico. Los resultados observados fueron no concluyentes, de igual manera que en la prueba realizada en la degradación del ácido fórmico, ya que los cambios observados se encontraban fuera del límite de detección del equipo de análisis, proporcionando un comportamiento en las curvas errático por debajo del límite de detección del equipo de análisis (Figura 8.43b).

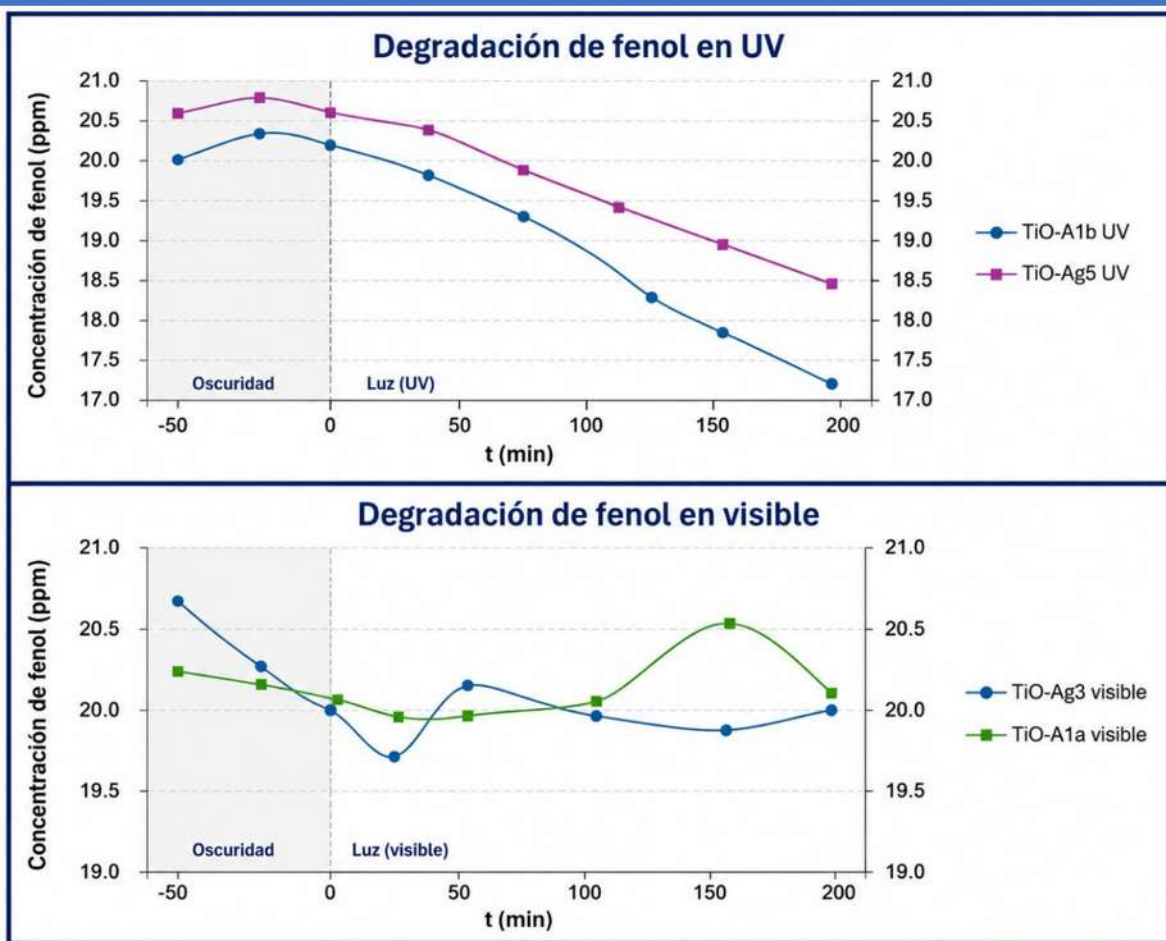


Figura 8.44. Degradación de fenol con películas delgadas sintetizadas. a) Actividad de degradación de películas a 180min con lámpara UV. b) Actividad de degradación de películas con lámpara visible en 180 minutos.

En la Tabla 8.5, se hace una compilación de velocidades de degradación de cada una de las actividades en las películas sintetizadas, para la degradación del fenol. Donde se observa que la película de TiO-A1b presenta una velocidad de degradación mayor, siendo la misma película con mejores resultados para la degradación del ácido fórmico, ambos en el espectro UV.

Tabla 8.5. Compilación de velocidades de degradación de fenol en el espectro UV y visible de las películas sintetizadas.

Muestra	Velocidad de degradación	
	ppm/min	ppm/h
<i>Fenol en UV</i>		
TiO-A1b	0.013	0.78
TiO-Ag5	0.009	0.54
<i>Fenol en visible</i>		
TiO-Ag3	0.002	0.12
TiO-A1a	4.00E-05	0.0024

En la figura 8.44, se presenta la disminución en la concentración del fenol evaluada en HPLC con un detector PDA 210 nm obtenidos durante el seguimiento de la degradación fotocatalítica del fenol bajo irradiación UV, con la película TiO-A1. En todos los casos se observa un pico cromatográfico principal localizado alrededor de un tiempo de retención de **13.6 min**, el cual corresponde al fenol. La superposición de las señales evidencia que el tiempo de retención permanece prácticamente constante durante todo el experimento, indicando que no existen cambios significativos en las condiciones cromatográficas ni desplazamientos atribuibles a interferencias analíticas.

Se observa una disminución progresiva en la altura y área del pico principal conforme aumenta el tiempo de irradiación, lo que indica una reducción gradual de la concentración de fenol en solución. Este comportamiento confirma que el proceso fotocatalítico promueve la oxidación del fenol, aunque la velocidad de degradación observada es relativamente moderada.

Un aspecto importante es que no se identifican picos secundarios claramente definidos con intensidades comparables al pico principal. Esto sugiere que los posibles productos intermedios generados durante la reacción, tales como catecol ($C_6H_6O_2$), hidroquinona ($C_6H_6O_2$), p-benzoquinona ($C_6H_4O_2$) o ácidos carboxílicos de bajo peso molecular, se encuentran en concentraciones bajas, presentan tiempos de retención fuera de la región mostrada o están por debajo del límite de detección. Este comportamiento es consistente con los mecanismos de degradación reportados para el fenol sobre TiO_2 , donde la oxidación inicial ocurre

mediante el ataque de radicales hidroxilos ($\cdot OH$) al anillo aromático, seguido por procesos sucesivos de hidroxilación, apertura de anillo y formación de compuestos orgánicos más simples antes de alcanzar la mineralización a CO_2 y H_2O (Hoffmann et al., 1995; Schneider et al., 2014)

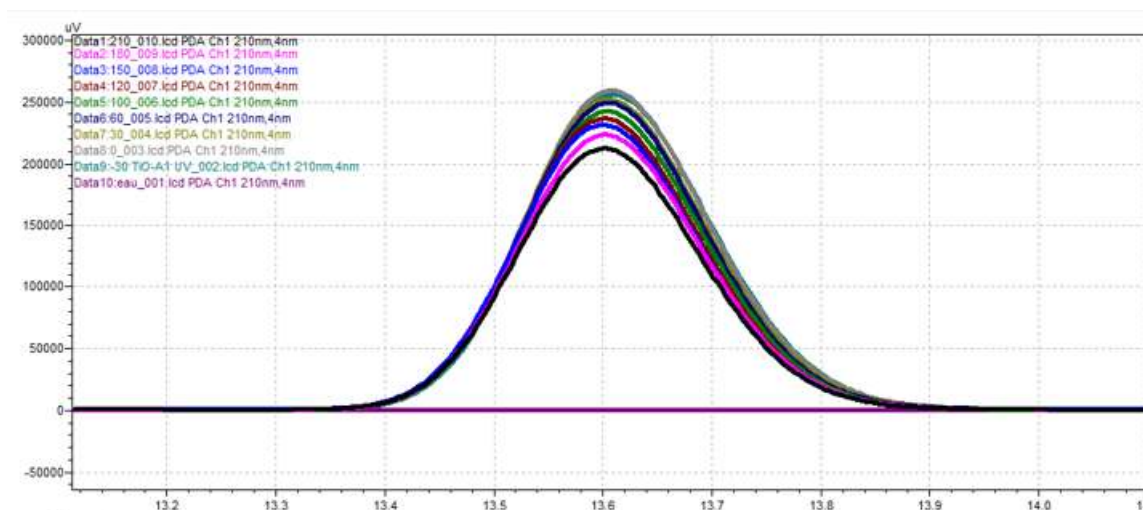


Figura 8.45. Señal obtenida en HPLC con detector PDA 210nm en la degradación de fenol

La Figura 8.45 muestra el espectro UV-Visible obtenido mediante el detector PDA para el pico cromatográfico localizado a un tiempo de retención de 13.693 min. Se observan máximos de absorción aproximadamente en 205, 211 y 270 nm, característicos del fenol y asociados a transiciones electrónicas $\pi \rightarrow \pi^*$ del sistema aromático y a la influencia electrónica del grupo hidroxilo unido al anillo bencénico. La coincidencia entre estos máximos de absorción y los reportados en la literatura confirma la identidad del compuesto monitoreado durante los experimentos de fotodegradación. Al comparar estos resultados con los cromatogramas obtenidos a diferentes tiempos de irradiación, se observa que la firma espectral permanece invariable mientras disminuye progresivamente el área del pico cromatográfico, indicando que la reducción observada corresponde a una disminución real de la concentración de fenol en solución. La ausencia de señales espectrales adicionales de intensidad significativa sugiere una baja acumulación de intermediarios detectables bajo las condiciones analíticas empleadas, aunque no descarta la

formación transitoria de especies aromáticas hidroxiladas y ácidos orgánicos de bajo peso molecular reportados como intermediarios en la degradación fotocatalítica del fenol sobre TiO_2 .

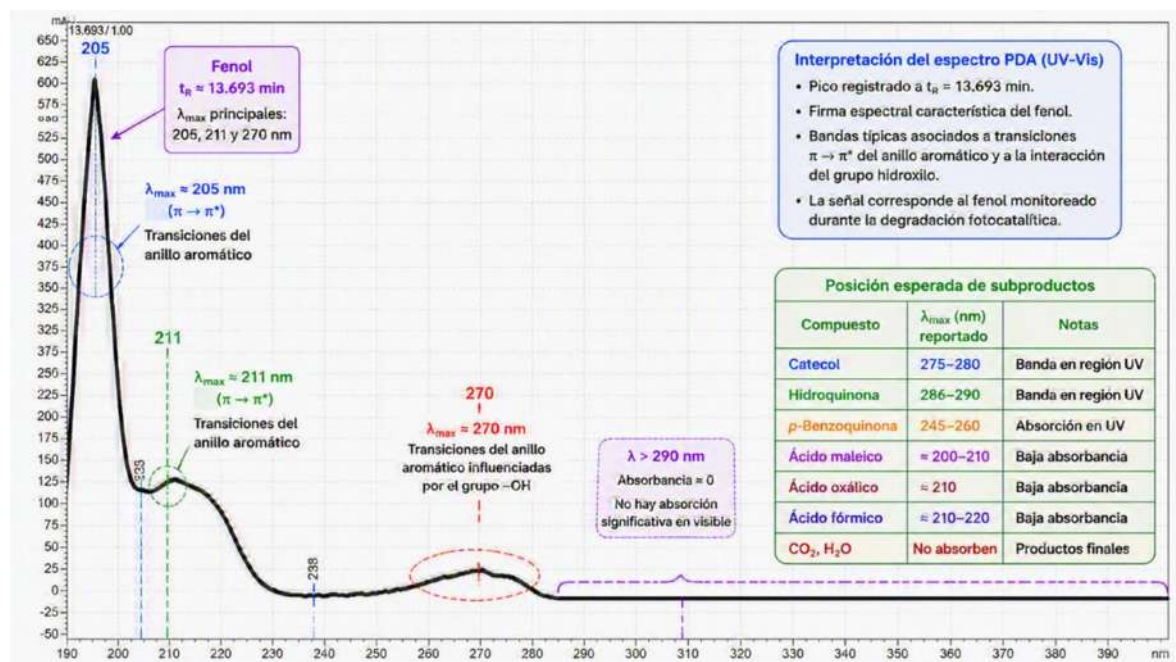


Figura 8.46 Espectro generado con detector PDA en HPLC, en tiempo de retención para identificación de fenol

8.3.1 Modelo fotónico-cinético para la degradación de fenol

Modelo cinético observado

De acuerdo con los datos obtenidos experimentalmente, consideramos las mismas condiciones cinéticas utilizadas en la degradación del ácido fórmico, donde fue relevante el espectro de rayos UV mostrando un mejor ajuste a:

$$C_t = C_0 - k_0 t$$

lo que corresponde a: **un orden cero aparente**

Por lo descrito anteriormente la relación con Langmuir–Hinshelwood, nos permite ajustar de acuerdo con el proceso de adsorción que se lleva a cabo en la película sintetizada, por lo que el modelo general es:

$$r = \frac{k_r K_{ads} C}{1 + K_{ads} C}$$

Cuando:

$$K_{ads}C \gg 1$$

la superficie se encuentra suficientemente cubierta y la ecuación se simplifica:

$$r \approx k_r$$

por lo tanto:

$$-\frac{dC}{dt} = k_0$$

Al ser un modelo cinético de orden cero, significa que la velocidad no depende fuertemente de la concentración del fenol, ya que está controlada principalmente por:

1. Radiación UV absorbida generando radicales.
2. Área activa (sitios activos)
3. Rugosidad
4. Producción constante de especies oxidantes derivadas del flujo fotónico
5. La morfología superficial interactúa con la luz en la superficie.

El modelo parte de:

Datos experimentales:

$C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $V = 0.030 \text{ L}$, $A = 9 \text{ cm}^2$, $\lambda = 365 \text{ nm}$, $I = 3.97 \text{ mW cm}^{-2}$, $t = 180 \text{ min}$, $M_{fenol} = 94.11 \text{ g mol}^{-1}$.

1. Modelo cinético de orden cero

$$C_t = C_0 - k_0 t$$

donde k_0 corresponde a la velocidad experimental en $\text{mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$.

2. Potencia incidente total

$$P = IA = (3.97 \text{ mW cm}^{-2})(9 \text{ cm}^2) = 35.73 \text{ mW}$$

$$P = 0.03573 \text{ W}$$

3. Energía de un fotón a 365nm

donde: h es la constante de Planck y c la velocidad de la luz

$$E_{\text{fotón}} = \frac{hc}{\lambda}$$

$$E_{\text{fotón}} = \frac{(6.626 \times 10^{-34})(2.998 \times 10^8)}{365 \times 10^{-9}}$$

$$E_{\text{fotón}} = 5.44 \times 10^{-19} \text{ J}$$

4. Flujo fotónico incidente

$$N_{\text{fotones}} = \frac{P}{E_{\text{fotón}}}$$

$$N_{\text{fotones}} = 6.57 \times 10^{16} \text{ fotones s}^{-1}$$

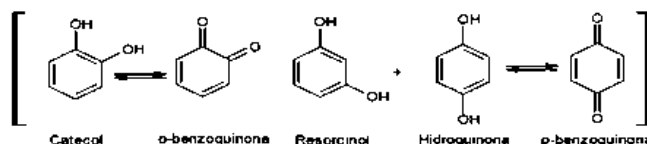
$$\Phi_{\text{fotónica}} = \frac{6.57 \times 10^{16}}{6.022 \times 10^{23}} = 1.09 \times 10^{-7} \text{ mol fotones s}^{-1}$$

5. Velocidad molar de degradación

$$r_{\text{fenol}} = \frac{k_0 V}{M_{\text{fenol}}}$$

6. Rendimiento cuántico aparente

Para el fenol:



por tanto:

$$AQY(\%) = \frac{2r_{\text{fenol}}}{\Phi_{\text{fotónica}}} \times 100$$

Si se considera la mineralización completa del fenol, entonces puede calcularse un rendimiento cuántico aparente equivalente en electrones. Sin embargo, este último valor debe interpretarse con cautela, ya que solo representa mineralización completa si se confirma mediante carbono orgánico total (TOC), el cual no fue posible determinarlo en este proyecto.

Película	Luz	k_0 (ppm/min)	k_0 (ppm/h)	C_t a 180 min	Remoción a 180 min	r_{fenol} (mol/s)	AQY _{mol}	AQY _{e-}
TiO-A1b	UV	0.013	0.78	17.66 ppm	11.70 %	6.91×10^{-11}	0.063 %	1.77 %
TiO-Ag5	UV	0.009	0.54	18.38 ppm	8.10 %	4.78×10^{-11}	0.044 %	1.23 %
TiO-Ag3	Visible	0.002	0.12	19.64 ppm	1.80 %	1.06×10^{-11}	—	—
TiO-A1a	Visible	4x10	0.0024	19.993 ppm	0.036 %	2.13×10^{-13}	—	—

8.4 Validación de cinética propuesta

Para complementar la validación de los resultados, se realizó una **comparación externa** con literatura.

Tabla 8.6. Comparación de tendencias relevantes sobre comportamiento de películas sintetizada

Sistema fotocatalítico	Configuración	Contaminante	Condición experimental	Parámetro reportado	Resultado
TiO-A1b (este trabajo)	Película Ti/Ti ₂ O ₃ /TiO ₂	Ácido fórmico	UV 365 nm	k_0	$0.081 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
TiO-A1a (este trabajo)	Película Ti/Ti ₂ O ₃ /TiO ₂	Ácido fórmico	UV 365 nm	k_0	$0.062 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
TiO-Ag5b (este trabajo)	Película Ag ₂ S/TiO ₂	Ácido fórmico	UV 365 nm	k_0	$0.046 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
TiO-Ag3 (este trabajo)	Película Ag ₂ S/TiO ₂	Ácido fórmico	UV 365 nm	k_0	$0.041 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
TiO-Ag4 (este trabajo)	Película Ag ₂ S/TiO ₂	Ácido fórmico	UV 365 nm	k_0	$0.041 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
TiO-A1b (este trabajo)	Película Ti/Ti ₂ O ₃ /TiO ₂	Ácido fórmico	UV 365 nm	AQY	1.61 %
TiO-A1a (este trabajo)	Película Ti/Ti ₂ O ₃ /TiO ₂	Ácido fórmico	UV 365 nm	AQY	1.24 %

Sistema fotocatalítico	Configuración	Contaminante	Condición experimental	Parámetro reportado	Resultado
TiO-Ag5b (este trabajo)	Película Ag ₂ S/TiO ₂	Ácido fórmico	UV 365 nm	AQY	0.92 %
McMurray et al. (2004)	Película nanocristalina TiO ₂	Ácido fórmico	UVA, O ₂	ϕ_{app}	9.0 %
McMurray et al. (2004)	Película nanocristalina TiO ₂	Ácido fórmico	UVB, O ₂	ϕ_{app}	20.3 %
McMurray et al. (2004)	Película nanocristalina TiO ₂	Ácido fórmico	UVB vs UVA	Incremento de velocidad	+30 %
Rahim et al. (2022)	Membrana TiO ₂	Ácido fórmico	UV	k ₁	3.9 x10 ⁻³ min ⁻¹
Rahim et al. (2022)	Membrana Ag/TiO ₂ (óptimo)	Ácido fórmico	UV	k ₁	7.8 x10 ⁻³ min ⁻¹
Rahim et al. (2022)	Membrana Ag/TiO ₂ (exceso Ag)	Ácido fórmico	UV	k ₁	4.8–5.0 x10 ⁻³ min ⁻¹
TiO-A1b (este trabajo)	Película Ti/Ti ₂ O ₃ /TiO ₂	Fenol	UV 365 nm	k ₀	0.013 mg·L ⁻¹ ·min ⁻¹
TiO-Ag5 (este trabajo)	Película Ag ₂ S/TiO ₂	Fenol	UV 365 nm	k ₀	0.009 mg·L ⁻¹ ·min ⁻¹
TiO-A1b (este trabajo)	Película Ti/Ti ₂ O ₃ /TiO ₂	Fenol	UV 365 nm	AQY (molecular)	0.063 %
TiO-Ag5 (este trabajo)	Película Ag ₂ S/TiO ₂	Fenol	UV 365 nm	AQY (molecular)	0.044 %
Mino et al.(2016)	TiO ₂ P25	Fenol	UV	k ₁	3 constantes que dependen de la hidratación 0.0015 ± 0.0005 min ⁻¹ solo trazas 0.0057 ± 0.0006 min ⁻¹ cuando

Sistema fotocatalítico	Configuración	Contaminante	Condición experimental	Parámetro reportado	Resultado
					monocapa es adsorbe agua y fenol 0.0111 ± 0.0015 min-1 a 10 mbar de H ₂ O en equilibrio con el gas
Yilleng et al. (2018)	TiO ₂ P25	Fenol	UV/O ₂	Conversión	64.5 %
Yilleng et al. (2018)	1 % Pd/TiO ₂	Fenol	UV/O ₂	Conversión	86.4 %

La Tabla 8.7 presenta una comparación entre los resultados obtenidos en este trabajo y diversos sistemas fotocatalíticos reportados en la literatura para la degradación de ácido fórmico y fenol. Aunque las condiciones experimentales no son idénticas entre los diferentes estudios, la comparación permite identificar tendencias relevantes sobre el comportamiento de las películas sintetizadas y evaluar su desempeño relativo frente a materiales fotocatalíticos ampliamente estudiados.

En el caso de la degradación de ácido fórmico bajo irradiación UV, la película TiO-A1b presentó la mayor actividad fotocatalítica, alcanzando una constante aparente de orden cero de $k_0 = 0.081 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$, seguida por TiO-A1a con $k_0 = 0.062 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$. Estos resultados indican que las películas basadas únicamente en TiO₂ y óxidos subestequiométricos de titanio mostraron una mayor capacidad para promover la oxidación del ácido fórmico que aquellas modificadas con Ag₂S. De hecho, las películas TiO-Ag3, TiO-Ag4 y TiO-Ag5b presentaron reducciones de entre 25 y 49 % respecto al mejor material obtenido, lo que sugiere que la incorporación de Ag₂S no favoreció la separación de cargas fotogeneradas bajo las condiciones evaluadas.

Este comportamiento contrasta con lo reportado por Rahim et al. (2022), quienes observaron que una incorporación controlada de plata sobre membranas de TiO₂

incrementó la constante cinética de pseudo-primer orden desde ($3.9 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) hasta ($7.8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$), equivalente a una mejora cercana al 100 %. Sin embargo, dichos autores también reportaron que concentraciones excesivas de plata reducen la actividad fotocatalítica hasta valores cercanos a ($5.0 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$). Este resultado es particularmente relevante para interpretar los hallazgos obtenidos en el presente trabajo, ya que las micrografías SEM mostraron una acumulación importante de estructuras atribuidas al Ag_2S sobre la superficie de los nanotubos, lo que probablemente ocasionó el bloqueo parcial de sitios activos, un incremento en la recombinación de portadores de carga y una disminución en la absorción efectiva de radiación por parte del TiO_2 .

Los valores de rendimiento cuántico aparente (AQY) calculados para las películas desarrolladas en este trabajo también permiten establecer una comparación con sistemas reportados previamente. La película TiO-A1b alcanzó un AQY de 1.61 %, mientras que TiO-A1a y TiO-Ag5b presentaron valores de 1.24 % y 0.92 %, respectivamente. Aunque estos valores son inferiores a los reportados por McMurray et al. (2004), quienes obtuvieron rendimientos cuánticos aparentes de 9.0 % bajo irradiación UVA y 20.3 % bajo UVB para películas nanocristalinas de TiO_2 , la comparación debe interpretarse con cautela debido a las diferencias en las condiciones experimentales. McMurray empleó películas específicamente optimizadas para estudios fotoelectroquímicos y condiciones controladas de irradiación, mientras que en este trabajo se utilizaron películas obtenidas mediante depósito físico, anodización y posterior modificación superficial, con una geometría y distribución de radiación distintas.

No obstante, ambos estudios muestran una tendencia común: la actividad fotocatalítica aumenta al emplear radiación de mayor energía. McMurray observó un incremento aproximado del 30 % al pasar de UVA a UVB, mientras que en el presente trabajo las velocidades de degradación obtenidas bajo irradiación UV fueron significativamente superiores a las registradas bajo luz visible. Esta diferencia puede explicarse por la energía de los fotones incidentes. La radiación UV a 365 nm posee una energía aproximada de 3.40 eV, superior al ancho de banda prohibida de la anatasa (3.2 eV), permitiendo la generación eficiente de pares

electrón-hueco. En contraste, la radiación visible presenta una menor capacidad para promover transiciones electrónicas en TiO_2 , limitando la generación de especies reactivas de oxígeno responsables de la degradación de los contaminantes.

Respecto a la degradación de fenol, los resultados muestran una disminución considerable de la actividad fotocatalítica en comparación con el ácido fórmico. La película $\text{TiO}_2\text{-A1b}$ alcanzó una velocidad de degradación de apenas ($0.013 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$), aproximadamente seis veces menor que la observada para el ácido fórmico. Esta diferencia es consistente con la naturaleza química de ambos compuestos. Mientras que el ácido fórmico es una molécula sencilla que representa uno de los productos finales de oxidación de numerosos contaminantes orgánicos, el fenol posee un anillo aromático altamente estable cuya degradación requiere múltiples etapas de hidroxilación, apertura de anillo y formación de compuestos intermedios antes de alcanzar la mineralización completa.

La comparación con estudios realizados sobre fenol también confirma esta tendencia. Diversos autores han reportado constantes cinéticas de pseudo-primer orden del orden de (10^{-3} min^{-1}) para TiO_2 P25 y materiales modificados, así como conversiones entre 60 y 90 % después de varias horas de irradiación. En particular, Yilleng et al. (2018) reportaron conversiones de 64.5 % para TiO_2 P25 y 86.4 % para Pd/TiO_2 . Sin embargo, estos estudios emplearon catalizadores en suspensión, los cuales presentan áreas superficiales específicas mucho mayores que las películas inmovilizadas utilizadas en este trabajo. Esta diferencia constituye una de las principales limitaciones de los sistemas basados en películas delgadas, donde la masa activa disponible es considerablemente menor.

A pesar de ello, las películas inmovilizadas ofrecen ventajas tecnológicas importantes, como la eliminación de etapas de separación sólido-líquido, una mayor facilidad de recuperación y una mejor integración en sistemas continuos de tratamiento de agua. Por esta razón, la evaluación de la actividad fotocatalítica no debe basarse exclusivamente en la velocidad de degradación, sino también en aspectos relacionados con la estabilidad mecánica, reutilización, facilidad de operación y potencial de escalamiento industrial.

En conjunto, los resultados obtenidos indican que la película TiO-A1b presentó el mejor desempeño fotocatalítico entre los materiales desarrollados, mientras que la incorporación de Ag₂S no produjo la mejora esperada. Esto sugiere que la eficiencia de una heterounión no depende únicamente de la presencia de un segundo semiconductor, sino de factores más complejos relacionados con la cantidad depositada, la calidad de la interfase, la transferencia efectiva de carga y la preservación de la superficie activa del TiO₂. Asimismo, la comparación con la literatura confirma que las películas sintetizadas poseen actividad fotocatalítica medible y reproducible, aunque todavía existe margen para optimizar la eficiencia cuántica y la respuesta espectral del sistema.

9. Conclusiones

En la presente investigación se desarrolló y validó una metodología integral para la síntesis, modificación y caracterización de películas delgadas fotocatalíticas basadas en TiO_2 y heterouniones $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TiO}_2$ soportadas sobre vidrio, mediante la combinación de técnicas de depósito físico por evaporación por arco catódico, anodización electroquímica, tratamientos térmicos controlados y métodos de incorporación química del semiconductor sensibilizador. Los resultados obtenidos demostraron que la evolución morfológica, estructural y funcional de las películas depende de manera crítica de las condiciones de síntesis, particularmente del espesor inicial del recubrimiento de titanio, los parámetros de anodización, la etapa de cristalización térmica y las condiciones empleadas para la incorporación del Ag_2S .

El análisis morfológico mediante microscopía electrónica de barrido permitió establecer que el incremento del espesor del recubrimiento de titanio y el uso de evaporación por arco favorecieron significativamente la formación de estructuras nanoorganizadas más desarrolladas respecto a los recubrimientos obtenidos por magnetrón. Asimismo, se comprobó que el tratamiento térmico previo a la incorporación del segundo semiconductor constituye una etapa indispensable para preservar la integridad estructural de las nanoestructuras formadas durante la anodización. La caracterización por perfilometría evidenció además una superficie altamente rugosa, con variaciones topográficas lo que incrementa el área superficial disponible para la adsorción de contaminantes y la interacción con la radiación incidente.

Los resultados obtenidos mediante DRX, refinamiento de Rietveld y espectroscopía XPS permitieron identificar la formación de un sistema multifásico constituido principalmente por $\alpha\text{-Ti}$, TiO_2 anatasa y Ti_2O_3 . La presencia simultánea de estas fases sugiere la existencia de interfaces semiconductoras capaces de favorecer procesos de separación y transporte de carga, contribuyendo al desempeño fotocatalítico observado. Por otra parte, aunque la incorporación de Ag_2S fue corroborada mediante análisis composicional y elemental, los resultados mostraron

que la cantidad y distribución del material depositado ejercen una influencia determinante sobre el comportamiento final del sistema. En particular, las condiciones empleadas promovieron la formación de acumulaciones superficiales y agregados que probablemente redujeron la disponibilidad de sitios activos, limitaron la penetración de la radiación incidente y favorecieron procesos de recombinación de portadores de carga.

La evaluación fotocatalítica que utilizó ácido fórmico y fenol como contaminantes modelo permitió establecer diferencias claras en el comportamiento de los materiales desarrollados. Para el ácido fórmico, la película TiO-A1b presentó la mayor actividad fotocatalítica bajo irradiación UV, alcanzando una velocidad de degradación de ($0.081 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$) y un rendimiento cuántico aparente (AQY) de 1.61 %, mientras que las películas modificadas con Ag_2S mostraron reducciones de entre 25 y 49 % respecto a dicho valor. De manera similar, en la degradación de fenol la película TiO-A1b exhibió el mejor desempeño, alcanzando una velocidad de degradación de ($0.013 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$), superior a la observada en las películas sensibilizadas. Estos resultados demuestran que, bajo las condiciones experimentales evaluadas, la incorporación de Ag_2S no produjo la mejora fotocatalítica inicialmente esperada.

La comparación con estudios reportados en la literatura permitió contextualizar los resultados obtenidos. Mientras que algunos autores han reportado incrementos significativos en la actividad fotocatalítica mediante la incorporación controlada de plata o semiconductores sensibilizadores, también se ha demostrado que una carga excesiva de estos materiales puede provocar efectos de sombreado, bloqueo de sitios activos y aumento de velocidad de recombinación electrónica. Los resultados obtenidos en este trabajo son consistentes con dichas observaciones y evidencian que la eficiencia de una heterounión no depende únicamente de la presencia de una segunda fase semiconductor, sino de la calidad de la interfase formada, la distribución espacial de los componentes y la capacidad real de promover una transferencia eficiente de carga.

Desde el punto de vista científico, uno de los hallazgos más relevantes de esta investigación fue demostrar que el sistema multifásico $\text{Ti/Ti}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ obtenido

mediante evaporación por arco, anodización y tratamiento térmico presentó una actividad fotocatalítica superior a la de las heterouniones $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TiO}_2$ sintetizadas bajo las condiciones evaluadas. Este resultado pone de manifiesto la importancia de las fases subestequiométricas de titanio y de las interfaces internas generadas durante el proceso de síntesis, las cuales podrían contribuir significativamente a la separación de cargas fotogeneradas y a la reducción de los procesos de recombinación.

Finalmente, esta investigación aporta una base experimental y metodológica sólida para el desarrollo de películas fotocatalíticas soportadas orientadas a aplicaciones de remediación ambiental. Los resultados obtenidos permiten concluir que la optimización futura del sistema $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TiO}_2$ deberá enfocarse en el control preciso de la carga superficial del sensibilizador, la preservación de la morfología nanotubular, la mejora de la estabilidad química del Ag_2S y la maximización de la transferencia interfacial de carga. Asimismo, el trabajo establece criterios claros para correlacionar la síntesis, la estructura cristalina, la morfología superficial, las propiedades ópticas y el desempeño fotocatalítico, contribuyendo al entendimiento de los mecanismos que gobiernan la degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos y al diseño de materiales más eficientes para el aprovechamiento de la radiación UV-visible en procesos avanzados de oxidación para tratamiento de agua.

10.Recomendaciones

- Incrementar tiempo de anodizado de 2 horas 30 minutos a 4 horas, buscando mayor crecimiento de nanotubos y aprovechar más recubrimiento metálico. Disminución de concentración de Ag_2S , para permitir transmisión de luz.
- Realizar proceso de refinamiento en Rietveld para películas $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TiO}_2$
- Cambiar proceso de incorporación de segundo semiconductor, para que ambos semiconductores formen un mismo tiempo de enlace.
- Cambiar segundo semiconductor por CuO .

11. Referencias bibliográficas

1. Constitución política de los Estados Unidos Mexicanos. Artículo 4°.
2. Programa Nacional Hídrico 2020-2024.
3. PNUD. Programa de las Naciones Unidas para el Desarrollo One United Nations Plaza, Nueva York, NY 10017 www.undp.org. Apoyo del PNUD a la implementación del objetivo de desarrollo sostenible 6° gestión sostenible del agua y el saneamiento.
4. Khaled A. Mahmoud, Bilal Mansoor, Ali Mansour, Marwan Khraisheh (2015). Functional graphene nanosheets: The next generation membranes for water desalination, *Desalination*, Vol. 356, Pages 208-225, ISSN 0011-9164, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.10.022>.
5. Wang, D., Mueses, M. A., Márquez, J. A. C., Machuca-Martínez, F., Grčić, I., Peralta Muniz Moreira, R., & Li Puma, G. (2021). Engineering and modeling perspectives on photocatalytic reactors for water treatment. *Water Research*, 202, 117421. doi: 10.1016/j.watres.2021.117421.
6. Chong Meng Nan, Bo Jin, Christopher W.K. Chow, Chris Saint (2010). Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review, *Water Research*, Volume 44, Issue 10, Pages 2997-3027, ISSN 0043-1354.
7. Hoffmann, Michael R.; Martin, Scot T.; Choi, Wonyong.; Bahnemann, Detlef W. (1995). Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. 95(1), 69–96. doi:10.1021/cr00033a004.
8. Konstantinou IK, Albanis TA (2004) TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: A review. *Appl Catal B Environ* 49:1–14.
9. Khanna, Ankita; Shetty K, Vidya (2013). Solar photocatalysis for treatment of Acid Yellow-17 (AY-17) dye contaminated water using Ag@TiO₂ core–shell structured nanoparticles.
10. Mustakim, Nurul Syafiqah Mohamed; Sepeai, Suhaila; Ludin, Norasikin Ahmad; Mat Teridi, Mohd Asri; Ibrahim, Mohd Adib (2019). Properties of

-
- Nanostructured Rutile Titanium Dioxide (TiO₂) Thin Film Deposited with Silver Sulfide (Ag₂S) Quantum Dots as Photoanode for Solar Photovoltaic. *Solid State Phenomena*, 290, 329–335.
11. Lei Zhu; Zeda Meng; Ghosh Trisha; Won-Chun Oh (2012). Hydrothermal Synthesis of Porous Ag₂S Sensitized TiO₂ Catalysts and Their Photocatalytic Activities in the Visible Light Range. *33(2-3)*, 254–260.
 12. M.C. Neves, J.M.F. Nogueira, T. Trindade, M.H. Mendonça, M.I. Pereira, O.C. Monteiro (2009). Photosensitization of TiO₂ by Ag₂S and its catalytic activity on phenol photodegradation, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Volume 204, Issues 2–3, Pages 168–173.
 13. Márcia C. Neves; Olinda C. Monteiro; Rolf Hempelmann; Artur M. S. Silva; Tito Trindade (2008). From Single-Molecule Precursors to Coupled Ag₂S/TiO₂ Nanocomposites. *(28)*, 4380–4386.
 14. Vallejo, W., Díaz-Urbe, C., Navarro, K., Valle, R., William, A. J., Romero, E. 2016. Estudio de la actividad antimicrobiana de películas delgadas de dióxido de titanio modificado con plata. *Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas*. Vol. 40(154): 69-74.
 15. Vogel R, Hoyer P, Weller H. *J Phys Chem*, 1994, 98: 3183.
 16. Kryukov A I, Kuehmii S Ya, Pokhodenko V D. *Theor Exp Chem*, 2000, 36: 63.
 17. Akamatsu K, Takei S, Mizuhata M, Kajinami A, Deki S, Takeoka S, Fujii M, Hayashi S, Yamamoto K. *Thin Solid Films*, 2000, 359: 55.
 18. Zhu, Lei; Meng, Ze-Da; Oh, Won-Chun (2012). MWCNT-Based Ag₂S-TiO₂ Nanocomposites Photocatalyst: Ultrasound-Assisted Synthesis, Characterization, and Enhanced Catalytic Efficiency. *Journal of Nanomaterials*, 2012(), 1–10.
 19. R.A. Wagh, A.N. Kulkarni, S.P. Roy, D.B. Salunkhe, V.S. Baviskar, M.S. Shinde, S.R. Navale, P.K. Baviskar, R.S. Patil. 2022. Simple chemical route synthesized TiO₂/Ag₂S heterostructure towards efficient semiconductor sensitized solar cells. *Optical Materials*. Volume 125.
-

-
20. Xiaodong Hu, Weizhe Xu, Chong Chen, Furui Tan, Weifeng Zhang.
2017. Fabrication of Ag₂S quantum dots decorated TiO₂ nanorod arrays
for organic/inorganic hybrid solar cells. *Materials Letters*. Volume 204.
Pages 125-128.
 21. Li, Y., Li, L., Gong, Y. et al. Towards full-spectrum photocatalysis:
Achieving a Z-scheme between Ag₂S and TiO₂ by engineering energy
band alignment with interfacial Ag. *Nano Res.* 8, 3621–3629 (2015).
 22. Thaylan P. Araujo, Jhon Quiroz, Eduardo C.M. Barbosa, Pedro H.C.
Camargo (2019). Understanding plasmonic catalysis with controlled
nanomaterials based on catalytic and plasmonic metals. *Current Opinion
in Colloid & Interface Science*. Volume 39. Pages 110-122.
 23. Sadia Khan, Tayyaba Noor, Naseem Iqbal, and Lubna Yaqoob.
Photocatalytic Dye Degradation from Textile Wastewater: A Review *ACS
Omega* 2024 9 (20), 21751-21767. DOI: 10.1021/acsomega.4c00887.
 24. F. Harrelkas, A. Paulo, M.M. Alves, L. El Khadir, O. Zahraa, M.N. Pons,
F.P. van der Zee. Photocatalytic and combined anaerobic–photocatalytic
treatment of textile dyes, *Chemosphere*, Volume 72, Issue 11, 2008,
Pages 1816-1822, ISSN 0045-6535.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.05.026>.
 25. C.G. Granqvist. Transparent conductors as solar energy materials: A
panoramic review. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 91 (2007), p. 1529.
 26. Mor GK, Varghese OK, Paulose M, Mukherjee N, Grimes CA (2003)
Fabrication of tapered,
conical-shaped titania nanotubes. *J Mater Res* 18:2588–2593.
 27. Varghese OK, Gong D, Paulose M, Ong KG, Grimes CA, Dickey EC
(2003) Crystallization and high-temperature structural stability of titanium
oxide nanotube arrays. *J Mater Res* 18:156–165.
 28. Allam NK, Shankar K, Grimes CA (2008) A general method for the
anodic formation of crystalline metal oxide nanotube arrays without the
use of thermal annealing. *Adv Mater* 20:3942–3946.

-
29. Paz, Y., Luo, Z., Rabenberg, L., & Heller, A. (1995). Photooxidative self-cleaning transparent titanium dioxide films on glass. *Journal of Materials Research*, 10(11), 2842–2848. doi:10.1557/jmr.1995.2842.
30. Raya-Tapia A.Y. (2021). Desinfección de efluente de tratamiento secundario por fotocátalisis heterogénea utilizando TiO₂ inmovilizado sobre anillos Raschig de borosilicato para la eliminación de coliformes fecales. Tesis para obtener grado de maestra en ciencias en Ingeniería Química. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo.
31. Kisch, H. (2015). *Semiconductor photocatalysis: Principles and applications*. Wiley-VCH.
32. Wardle, B. (2009). *Principles and applications of photochemistry*. Wiley.
33. Augugliaro, V., Bellardita, M., Loddo, V., Palmisano, G., Palmisano, L., & Yurdakal, S. (2012). Overview on oxidation mechanisms of organic compounds by TiO₂ in heterogeneous photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 13(3), 224–245.
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2012.04.003>
34. Navarro Segura María Edith (2016). Assessment Antibacterial Behavior TiO₂-Ag Composite Using Staphylococcus aureus And Escherichia coli. Universidad de La Ciénega Estado de Michoacán de Ocampo. P.p. 50-55.
35. Comisión Nacional del Agua (Conagua) (2016) Estadísticas del agua en México. p.124. Situación del subsector Agua Potable. Drenaje y Alcantarillado, p.15.
36. Inegi, búsqueda estadística en su sitio bajo Población/Mortalidad/Principales causas/Total 2015.
37. Conagua (2011) Agenda del agua 2030, p. 6, 17.
38. Glaze, W.H. *Environ. Sci. Technol.*, 21,224, (1987).
39. Glaze, W. H., Kang, J. W., & Chapin, D. H. (1987). *The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation*. *Ozone: Science & Engineering*, 9(4), 335–352.
-

-
40. Fujishima, A., Rao, T. N., & Tryk, D. A. (2000). *Titanium dioxide photocatalysis*. Journal of Photochemistry and Photobiology C, 1(1), 1–21.
 41. Fujishima, A., Zhang, X., & Tryk, D. A. (2008). *TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena*. Surface Science Reports, 63(12), 515–582.
 42. Pera-Titus, M., García-Molina, V., Baños, M. A., Giménez, J., & Esplugas, S. (2004). *Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes*. Applied Catalysis B: Environmental, 47, 219–256.
 43. Hashimoto, K., Irie, H., & Fujishima, A. (2005). *TiO₂ photocatalysis: A historical overview and future prospects*. Japanese Journal of Applied Physics, 44, 8269–8285.
 44. Chong, M. N., Jin, B., Chow, C. W. K., & Saint, C. (2010). *Recent developments in photocatalytic water treatment technology*. Water Research, 44, 2997–3027.
 45. Schneider, J., Matsuoka, M., Takeuchi, M., Zhang, J., Horiuchi, Y., Anpo, M., & Bahnemann, D. W. (2014). *Understanding TiO₂ photocatalysis: Mechanisms and materials*. Chemical Reviews, 114, 9919–9986.
 46. Rehman, S., Ullah, R., Butt, A. M., & Gohar, N. D. (2009). *Strategies of making TiO₂ and ZnO visible light active*. Journal of Hazardous Materials, 170, 560–569.
 47. Low, J., Yu, J., Jaroniec, M., Wageh, S., & Al-Ghamdi, A. A. (2017). *Heterojunction photocatalysts*. Advanced Materials, 29, 1601694.
 48. Sharma, K., Dutta, V., & Sharma, S. (2018). *Ag₂S/TiO₂ heterostructures for visible-light photocatalysis*.
 49. Ratanatawanate, C., Tao, Y., & Balkus, K. J. (2014). *Visible-light-active Ag₂S/TiO₂ photocatalysts and enhanced charge separation*. ACS Applied Materials & Interfaces, 6, 10738–10745.
 50. Domènech, Xavier & Jardim, Wilson & Litter, Marta. (2004). *Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes*. Colección Documentos.

-
51. Prier, C. K., Rankic, D. A., & MacMillan, D. W. C. (2013). Visible Light Photoredox Catalysis with Transition Metal Complexes: Applications in Organic Synthesis. *Chemical Reviews*, 113(7), 5322–5363. doi:10.1021/cr300503r.
 52. Kim, H., Kim, J., Kim, W., & Choi, W. (2011). Enhanced Photocatalytic and Photoelectrochemical Activity in the Ternary Hybrid of CdS/TiO₂/WO₃ through the Cascadal Electron Transfer. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(19), 9797–9805. doi:10.1021/jp1122823.
 53. Guarín Llanes, Caroly Yaneth e Mera Benavides, Adriana Consuelo. Fotocatálisis Heterogénea con TiO₂ para el tratamiento de desechos líquidos con presencia del indicador verde de bromocresol. *Rev. ing. univ. Medellín* [online]. 2011, vol.10, n.19, pp.79-88. ISSN 1692-3324.
 54. Orozco S.L., Diseño de un reactor solar híbrido para la detoxificación de agua. Tesis de doctor en ingeniería. Centro de Investigación en energía. UNAM. 2009.
 55. <https://www.zschimmer-schwarz-ceramco.it/es/zs-lab/sabias-que/plata-dioxido-de-titanio-y-superficies-antibacterianas-desde-el-punto-de-vista-de-la-quimica>.
 56. Villafán Vidales Heide Isabel. Tesis de maestría. Estudio de la degradación fotocatalítica de un colorante textil en un colector solar tipo CPC. 2005. UNAM. Facultad de ingeniería.
 57. Villafán Vidales Heide Isabel. Tesis de doctorado. Reactor termoquímico para un concentrador solar de alto flujo radiativo. 2009. UNAM. Facultad de ingeniería.
 58. Löbl, P., Huppertz, M., & Mergel, D. (1994). Nucleation and growth in TiO₂ films prepared by sputtering and evaporation. *Thin Solid Films*, 72-79.
 59. Albella, J., Cintas, A., Miranda, T., & Serratosa, J. (1993). Introducción a la ciencia de materiales: Técnicas de preparación y caracterización. Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC).

-
60. J. M. Albella, M. (2003). Láminas delgadas y recubrimientos: preparación, propiedades y aplicaciones. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Madrid.
61. INECOL 1975-2021.
62. Pacheco, D., Rico, J., Díaz, J. H., & Espitia, M. J. (2014). Estudio DFT de propiedades estructurales y electrónicas del óxido de titanio en sus fases: rutilo, anatasa y brookita. *Revista Colombiana de Materiales*, 179-185.
63. Ochoa, Y., Ortegón, Y., Vargas, M., & Páez, J. R. (2009). Síntesis de TiO₂, fase anatasa, por el método Pechini. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 931-937.
64. Malato, S., Fernández-Ibáñez, P., Maldonado, M., Blanco, J., & Gernjak, W. (2009). Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends. *Catal Today*, 147(1), 1-59.
65. Kubelka, P., & Munk, F. (1931). Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche (Contribution to the optic of paint). *Zeitschrift fur technische Physik*, 12, 593-601.
66. Huang, N., Xiao, Z., Huang, D., & Yuan, C. (1998). Photochemical disinfection of *Escherichia coli* with a TiO₂ colloid solution and a self-assembled TiO₂ thin film. *Supramol Sci*, 559–564.
67. Gupta, S., M., & Tripathi, M. (2011). A review of TiO₂ nanoparticles. *Chinese Science Bulletin*, 1639.
68. D. M., M. (2010). Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing. Oxford: Elsevier Science [distributor].
69. Cassaignon, S., Colbeau-Justin, C., & Durupthy, O. (2013). Titanium dioxide in photocatalysis. En *Nanomaterials: A Danger or a Promise?* (págs. 153-188). London: Springer.
70. Banerjee, S., Gopal, J., Muraleedharan, P., Tyagi, A., & Raj, B. (2006). Physics and chemistry of photocatalytic titanium dioxide: visualization of bactericidal activity using atomic force microscopy. *Curr Sci*, 1378–1383.

-
71. Alfano, Orlando M; Cassano, Alberto E. (2008). Photoreactor Modeling: Applications to Advanced Oxidation Processes. 6(1), 0–0. doi:10.2202/1542-6580.1617.
72. Cassano, A.E., Martín, C.A., Brandi, R.J., Alfano, O.M. (1995) “Photoreactor analysis and design: Fundamentals and applications”, Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 34, 2155-2201.
73. Imoberdorf, G.E., Irazoqui, H.A., Cassano, A.E., Alfano, O.M. (2005). “Photocatalytic degradation of tetrachloroethylene in gas phase on TiO₂ films: A kinetic study”, Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 44, 6075-6085 (2005).
74. Ballari, María de los Milagros; Satuf, María Lucila; Alfano, Orlando M. (2019). Photocatalytic Reactor Modeling: Application to Advanced Oxidation Processes for Chemical Pollution Abatement. Topics in Current Chemistry, 377(5), 22–. doi:10.1007/s41061-019-0247-2.
75. Environmental Science and Pollution Research, 20(8), 5692–5707. doi:10.1007/s11356-013-1582-4.
76. Malato S, Blanco J, Vidal A, Richter C (2002) Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview. Appl Catal B Environ 37:1–15.
77. Gernjak W, Maldonado MI, Malato S, Cáceres J, Krutzler T, Glaser T, Bauer R (2004) Pilot-plant treatment of olive mill wastewater (OMW) by solar TiO₂ photocatalysis and solar photo-Fenton. Sol Energy 77:567–572.
78. Bahnemann D (2004) Photocatalytic water treatment: solar energy applications. Sol Energy 77:445–459.
79. Chan AH, Chan CK, Barford JP, Porter JF (2003) Solar photocatalytic thin film cascade reactor for treatment of benzoic acid containing wastewater. Water Res 37:1125–1135.
80. Singh C, Chaudhary R, Thakur RS (2011) Performance of advanced photocatalytic detoxification of municipal wastewater under solar radiation—a mini review. Int J Energy Environ 2:337–350.
-

-
81. Romero M, Blanco J, Snshez B, Vidal A, Malato S, Cardona AI, Garcia E (1999) Solar photocatalytic degradation of water and air pollutants: challenges and perspectives. *Sol Energy* 66:169–182.
 82. Laplaza Guerra, A. Hernando Castro, S. (2013) La fotoctlisis en los materiales de construcción base cemento: fundamentos, métodos de medida y ejemplos de aplicación. *Revista técnica Cemento Hormign*. ISSN: 0008-8919. PP:12-22.
 83. Lin, X., Li, J., Ma, S., Liu, G., Yang, K., Tong, M., Lin, D. 2014. Toxicity of TiO₂ Nanoparticles to Escherichia Coli: Effects of Particle Size, Crystal Phase and Water Chemistry. *PLoS One.*, Vol. 9 (10): 110-247. <https://journals.plos.org/plosone/article?id=10.1371/journal.pone.0110247>
 84. Cheng B, Le Y, Yu J (2010) Preparation and enhanced photocatalytic activity of Ag@TiO₂ core–shell nanocomposite nanowires. *J Hazard Mater* 177:971–977.
 85. Wang P, Wang D, Xie T, Li H, Yang M, Wei X (2008a) Preparation of monodisperse Ag/Anatase TiO₂ core–shell nanoparticles. *Mater Chem Phys* 109:181–183.
 86. Wang W, Zhang J, Chen F, He D, Anpo M (2008b) Preparation and photocatalytic properties of Fe³⁺-doped Ag@TiO₂ core–shell nanoparticles. *J Colloid Interface Sci* 323:182–186
 87. Khaled A. Mahmoud, Bilal Mansoor, Ali Mansour, Marwan Khraisheh, Functional graphene nanosheets: The next generation membranes for water desalination, *Desalination*, Vol. 356, 2015, Pages 208-225, ISSN 0011-9164, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.10.022>.
 88. Herman, J.M. 1999. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. Elsevier. Vol. 53: 115-129.
 89. Hietala, Jukka (2000). *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* || Formic Acid. 1–22.

-
90. Turki, Asma; Kochkar, Hamed; Guillard, Chantal; Berhault, Gilles; Ghorbel, Abdelhamid (2013). Effect of Na content and thermal treatment of titanate nanotubes on the photocatalytic degradation of formic acid. *Applied Catalysis B: Environmental*, 138-139(), 401–415.
 91. Bird R, Stewart W, Lightfoot E. *Transport Phenomena*. John Wiley and Sons: New York, editor. 2nd, ed. 2002.
 92. Li puma G, Lock P. A laminar falling film slurry photocatalytic reactor. Part I-model development. *Chemical Engineering Science* 1998;53(16):2993-3006.
 93. Yap, Y.K.; Zhang, D. Physical Vapor Deposition. In *Encyclopedia of Nanotechnology*; Bhushan, B., Ed.; Springer: Dordrech, The Netherlands, 2015; pp. 1–8.
 94. György, G.; Socol, E.; Axente, I.N.; Mihailescu, C.; Ducu, C.; Ciuca, S. Anatase phase TiO₂ thin films obtained by pulsed laser deposition for gas sensing applications. *Appl. Surf. Sci.* 2005, 247, 429–433.
 95. Brunella, M.; Diamanti, M.; Pedferri, M.; Fonzo, F.; Casari, C.; Bassi, A. Photocatalytic behavior of different titanium dioxide layers. *Thin Solid Film*. 2007, 515, 6309–6313.
 96. Sahm, H.; Zywitzki, O.; Glöß, D.; Modes, T.; Frach, P.; Goedicke, K. Structure and properties of crystalline titanium oxide layers deposited by reactive pulse magnetron sputtering. *Surf. Coat. Technol.* 2004, 180, 538–543.
 97. Heo, C.; Lee, S.; Boo, J. Deposition of TiO₂ thin films using RF magnetron sputtering method and study of their Surface characteristics. *Thin Solid Film*. 2005, 475, 183–188.
 98. Zhang, F.; Wang, X.; Li, C.; Wang, H.; Chen, L.; Liu, X. Rutile-type titanium oxide films synthesized by filtered arc deposition. *Surf. Coat. Technol.* 1998, 110, 136–139.

-
99. Leng, Y.X.; Chen, J.Y.; Sun, H.; Yang, P.; Wan, G.J.; Wang, J.; Huang, N. Properties of titanium oxide synthesized by pulsed metal vacuum arc deposition. *Surf. Coat. Technol.* 2004, 176, 141–147.
100. A.I. Kryukov, S.Y. Kuehmii, V.D. Pokhodenko. Energetics of electron processes in semiconductor photocatalytic systems. *Theor. Exp. Chem.*, 36 (2000), pp. 63-81.
101. Paz, Nancy; Estrada-Murillo, Aurora ; Huirache-Acuña, Rafael ; Camacho, Nayeli ; Mondragón-Rodríguez, Guillermo. (2025). Scaling-Up the Growth of TiO₂ Nanostructures on Ti Arc-PVD Coatings Deposited at a Semi-Industrial Scale. *Processes*. 13. 3692. 10.3390/pr13113692
102. Estrada-Murillo, A. M., García-Ruiz, D. L., Herrera, G. M., Mondragón-Rodríguez, G. C., Boutinguiza, M., & Huirache-Acuña, R. (2026). Rietveld Refinement and Structural Analysis of TiO₂ Nanotubes Growth by Anodization of Ti° Coatings Deposited by Cathodic Arc. *Processes*, 14(7), 1068. <https://doi.org/10.3390/pr14071068>
103. X. Meng, J. Wu, Y. Lin, et al., “Microstructural Characterization and Electrochemical Corrosion Behavior of TiO_x Coatings Prepared by Anodization and Magnetron Sputtering,” *Materials and Corrosion* 0 (2025): 1-12. <https://doi.org/10.1002/maco.70052>.
104. Xu, M., Zada, A., Yan, R., Li, H., Sun, N., & Qu, Y. (2020). Ti₂O₃/TiO₂ heterophase junctions with enhanced charge separation and spatially separated active sites for photocatalytic CO₂ reduction. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 22(8), 4526–4532. <https://doi.org/10.1039/c9cp05147c>
105. McCusker, L.B.; Von Dreele, R.B.; Cox, D.E.; Louër, D.; Scardi, P. (1999). *J. Appl. Cryst.* 32, 36-50.
106. *The Rietveld Method*. Edited by R. A. Young, Oxford University Press, Oxford (1995).
107. Paz, S. P. A., Kahn, H., & Angélica, R. S. (2018). A proposal for bauxite quality control using the combined Rietveld – Le Bail – Internal Standard
-

-
- PXRD Method – Part 1: hkl model developed for kaolinite. *Minerals Engineering*, 118, 52–61. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.01.006>.
108. Carley, A.F.; Chalker, P.R.; Riviere, J.C.; Roberts, M.W. The identification and characterisation of mixed oxidation states at oxidised titanium surfaces by analysis of X-ray photoelectron spectra. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases* 1987, 83, 351–370.
109. Pouilleau, J.; Devilliers, D.; Groult, H.; Marcus, P. Surface study of a titanium-based ceramic electrode material by X-ray photoelectron spectroscopy. *J. Mater. Sci.* 1997, 32, 5645–5651.
110. Wagner, C.D.; Riggs, W.M.; Davis, L.E.; Moulder, J.F.; Muilenberg, G.E. *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*; Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corporation: Eden Prairie, MN, USA, 1979; p. 38.
111. Okada, K.; Uozumi, T.; Kotani, A. Charge-Transfer Satellites in Ti 2p XAS and XPS of Ti Compounds. *Jpn. J. Appl. Phys.* 1993, 32, 113.
112. Rizza, R.; Fitzmaurice, D.; Hearne, S.; Hughes, G.; Spoto, G.; Ciliberto, E.; Kerp, H.; Schropp, R. Self-Assembly of Monolayers of Semiconductor Nanocrystallites. *Chem. Mater.* 1997, 9, 2969–2982.
113. Ollis, D. F., Pelizzetti, E., & Serpone, N. (1991). Photocatalyzed destruction of water contaminants. *Environmental Science & Technology*, 25(9), 1522–1529. <https://doi.org/10.1021/es00021a001>
114. Herrmann, J. M. (1999). Heterogeneous photocatalysis: Fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*, 53(1), 115–129. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00107-8](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00107-8)
115. Minero, C., Mariella, G., Maurino, V., & Pelizzetti, E. (2000). Photocatalytic transformation of organic compounds in the presence of inorganic anions. 1. Hydroxyl-mediated and direct electron-transfer reactions of phenol on a titanium dioxide-fluoride system. *Langmuir*, 16(6), 2632–2641. <https://doi.org/10.1021/la991013j>
-

-
116. McMurray, T. A., Byrne, J. A., Dunlop, P. S. M., Winkelman, J. G. M., Eggins, B. R., & McAdams, E. T. (2004). Intrinsic kinetics of photocatalytic oxidation of formic and oxalic acid on immobilised TiO₂ films. *Applied Catalysis A: General*, 262(1), 105–110. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2003.12.014>
117. Kisch, H. (2015). *Semiconductor photocatalysis: Principles and applications*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH.
118. Pichat, P. (Ed.). (2013). *Photocatalysis and water purification: From fundamentals to recent applications*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH.
119. Augugliaro, V., Bellardita, M., Loddo, V., Palmisano, G., Palmisano, L., & Yurdakal, S. (2012). Overview on oxidation mechanisms of organic compounds by TiO₂ in heterogeneous photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 13(3), 224–245. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2012.04.003>
120. Schneider, J., Matsuoka, M., Takeuchi, M., Zhang, J., Horiuchi, Y., Anpo, M., & Bahnemann, D. W. (2014). Understanding TiO₂ photocatalysis: Mechanisms and materials. *Chemical Reviews*, 114(19), 9919–9986. <https://doi.org/10.1021/cr5001892>
121. Mino, L., Spoto, G., Ferrari, A. M., & Cerrato, G. (2018). Phenol photocatalytic oxidation on TiO₂ P25: Role of water in oxidation mechanism. *Applied Surface Science*, 441, 222–231. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.01.238>
122. Chen, D., Cheng, Y., Zhou, N., Chen, P., Wang, Y., Li, K., Huo, S., Cheng, P., Peng, P., Zhang, R., Wang, L., Liu, H., Liu, Y., & Ruan, R. (2020). Photocatalytic degradation of organic pollutants using TiO₂-based photocatalysts: A review. *Journal of Cleaner Production*, 268, 121725. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121725>
123. Boule, P., Bahnemann, D. W., Robertson, P. K. J., & Dillert, R. (Eds.). (2005). *Environmental photochemistry*. Berlin, Germany: Springer.
-

-
124. Bahnemann, D. W. (2004). Photocatalytic semiconductor materials and processes. En P. Pichat (Ed.), *Photocatalysis and water purification: From fundamentals to recent applications* (pp. 19–39). Wiley-VCH.
 125. Montgomery, D. C., Peck, E. A., & Vining, G. G. (2021). *Introduction to linear regression analysis* (6th ed.). Hoboken, NJ: Wiley.
 126. Motulsky, H., & Christopoulos, A. (2004). *Fitting models to biological data using linear and nonlinear regression*. Oxford, United Kingdom: Oxford University Press.
 127. Wardle, B. (2009). *Principles and applications of photochemistry*. Chichester, United Kingdom: Wiley.

12. ANEXOS

Formato de Declaración de Originalidad y Uso de Inteligencia Artificial

Coordinación General de Estudios de Posgrado
Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo



A quien corresponda,

Por este medio, quien abajo firma, bajo protesta de decir verdad, declara lo siguiente:

- Que presenta para revisión de originalidad el manuscrito cuyos detalles se especifican abajo.
- Que todas las fuentes consultadas para la elaboración del manuscrito están debidamente identificadas dentro del cuerpo del texto, e incluidas en la lista de referencias.
- Que, en caso de haber usado un sistema de inteligencia artificial, en cualquier etapa del desarrollo de su trabajo, lo ha especificado en la tabla que se encuentra en este documento.
- Que conoce la normativa de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, en particular los Incisos IX y XII del artículo 85, y los artículos 88 y 101 del Estatuto Universitario de la UMSNH, además del transitorio tercero del Reglamento General para los Estudios de Posgrado de la UMSNH.

Datos del manuscrito que se presenta a revisión		
Programa educativo	DOCTORADO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA	
Título del trabajo	SÍNTESIS DE PELÍCULA DELGADA FOTOCATALÍTICA (Ag ₂ S/TiO ₂) Y SU EVALUACIÓN EN LA DEGRADACIÓN DE ÁCIDO FÓRMICO Y FENOL	
	Nombre	Correo electrónico
Autor/es	AURORA MARIA ESTRADA MURILLO	aurora.estrada@umich.mx
Director	RAFAEL HUIRACHE ACUÑA	rafael.huirache@umich.mx
Codirector	MICHEL ALEJANDRO RIVERO CORONA	mrivero@materiales.unam.mx
Coordinador del programa	JAVIER LARA ROMERO	lararom@umich.mx

Uso de Inteligencia Artificial		
Rubro	Uso (sí/no)	Descripción
Asistencia en la redacción	sí	Apoyo en la redacción para correcto uso de lenguaje técnico.

Formato de Declaración de Originalidad y Uso de Inteligencia Artificial

Coordinación General de Estudios de Posgrado
Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo



Uso de Inteligencia Artificial		
Rubro	Uso (sí/no)	Descripción
Traducción al español	no	
Traducción a otra lengua	no	
Revisión y corrección de estilo	no	
Análisis de datos	si	Mejora en presentación de datos
Búsqueda y organización de información	no	
Formateo de las referencias bibliográficas	no	
Generación de contenido multimedia	si	Optimización de imágenes representativas
Otro	no	

Datos del solicitante	
Nombre y firma	AURORA MARIA ESTRADA MURILLO
Lugar y fecha	MORELIA, MICHOACAN 15 DE JUNIO DEL 2026

Aurora María Estrada Murillo

Síntesis de película delgada fotocatalítica (Ag₂STiO₂) y su evaluación en la degradación de ácido fórmico y fenol.pdf

 Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo

Detalles del documento

Identificador de la entrega

trmold::3117600512958

Fecha de entrega

16 jun 2026, 8:56 a.m. GMT-6

Fecha de descarga

16 jun 2026, 9:02 a.m. GMT-6

Nombre del archivo

Síntesis de película delgada fotocatalítica (Ag₂STiO₂) y su evaluación en la degradación de ácido ...pdf

Tamaño del archivo

5.6 MB

130 páginas

27.857 palabras

166.342 caracteres

10% Similitud general

El total combinado de todas las coincidencias, incluidas las fuentes superpuestas, para ca...

Filtrado desde el informe

- ▮ Texto citado
- ▮ Texto mencionado
- ▮ Coincidencias menores (menos de 10 palabras)

Fuentes principales

- 10%  Fuentes de Internet
- 2%  Publicaciones
- 0%  Trabajos entregados (trabajos del estudiante)

Marcas de integridad

N.º de alertas de integridad para revisión

-  **Caracteres reemplazados**
37 caracteres sospechosos en N.º de páginas
Las letras son intercambiadas por caracteres similares de otro alfabeto.
-  **Texto oculto**
7 caracteres sospechosos en N.º de páginas
El texto es alterado para mezclarse con el fondo blanco del documento.

Los algoritmos de nuestro sistema analizan un documento en profundidad para buscar inconsistencias que permitan distinguirlo de una entrega normal. Si advertimos algo extraño, lo marcamos como una alerta para que pueda revisarlo.

Una marca de alerta no es necesariamente un indicador de problemas. Sin embargo, recomendamos que preste atención y la revise.