

UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO USFQ

Colegio de Posgrados

Diseño y evaluación de materiales avanzados de BiFeO_3 para catálisis multimodal: Fotocatálisis, Piezocatálisis y Piezo-fotocatálisis

Defensa del Proyecto Integrador Maestría en Ingeniería Circular

Gabriel Alejandro Vaca Medrano

**Thomas Cadenbach. Dr. rer. nat.
Director de Trabajo de Titulación**

Trabajo de titulación de posgrado presentado como requisito
para la obtención del título de Magíster en Ingeniería Circular

Quito, 22 de julio de 2025

UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO USFQ
COLEGIO DE POSGRADOS

HOJA DE APROBACIÓN DE TRABAJO DE TITULACIÓN

Diseño y evaluación de materiales avanzados de BiFeO_3 para catálisis multimodal: Fotocatálisis, Piezocatálisis y Piezo-fotocatálisis

Gabriel Alejandro Vaca Medrano

Nombre del Director del Programa:	Frank Alexis
Título académico:	PhD
Director del programa de:	Maestría en Ingeniería Circular
Nombre del Decano del colegio Académico:	Eduardo Alba
Título académico:	PhD
Decano del Colegio:	Colegio de Ciencias e Ingenierías
Nombre del Decano del Colegio de Posgrados:	Darío Niebieskikwiat
Título académico:	PhD

Quito, julio 2025

© DERECHOS DE AUTOR

Por medio del presente documento certifico que he leído todas las Políticas y Manuales de la Universidad San Francisco de Quito USFQ, incluyendo la Política de Propiedad Intelectual USFQ, y estoy de acuerdo con su contenido, por lo que los derechos de propiedad intelectual del presente trabajo quedan sujetos a lo dispuesto en esas Políticas.

Asimismo, autorizo a la USFQ para que realice la digitalización y publicación de este trabajo en el repositorio virtual, de conformidad a lo dispuesto en la Ley Orgánica de Educación Superior del Ecuador.

Nombre del estudiante: Gabriel Alejandro Vaca Medrano

Código de estudiante: 00343071

C.I.: 1725349078

Lugar y fecha: Quito, 22 de julio de 2025.

ACLARACIÓN PARA PUBLICACIÓN

Nota: El presente trabajo, en su totalidad o cualquiera de sus partes, no debe ser considerado como una publicación, incluso a pesar de estar disponible sin restricciones a través de un repositorio institucional. Esta declaración se alinea con las prácticas y recomendaciones presentadas por el Committee on Publication Ethics COPE descritas por Barbour et al. (2017) Discussion document on best practice for issues around theses publishing, disponible en <http://bit.ly/COPETheses>.

UNPUBLISHED DOCUMENT

Note: The following graduation project is available through Universidad San Francisco de Quito USFQ institutional repository. Nonetheless, this project – in whole or in part – should not be considered a publication. This statement follows the recommendations presented by the Committee on Publication Ethics COPE described by Barbour et al. (2017) Discussion document on best practice for issues around these publishing available on <http://bit.ly/COPETheses>.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco de manera especial al doctor Thomas Cadenbach por su orientación, apoyo académico y compromiso durante el desarrollo de este trabajo. Su guía fue fundamental para la consolidación de esta investigación. Expreso mi reconocimiento a los profesores María José Benítez y Alexis Debut, por haber facilitado el acceso a los recursos, equipos y espacios necesarios para la realización de los experimentos y análisis relativos a la caracterización de materiales. Por su valiosa participación, son reconocidos como coautores de este estudio. Agradezco también a Esteban Ponguillo, Camila Ruiz, Freddy Quijano y Carlos Alegría quienes participaron activamente en el trabajo experimental y contribuyeron significativamente a la obtención de los resultados. Finalmente, extendiendo mi gratitud a la doctora Valeria Ochoa-Herrera, Richard Puente y a los profesores del programa de la Maestría en Ingeniería Circular, cuyo apoyo administrativo o técnico hizo posible la culminación de esta etapa académica.

RESUMEN

En esta investigación se sintetizaron materiales basados en ferrita de bismuto (BiFeO_3), no dopados y dopados con Co, La, Nd y Gd, mediante los métodos de auto combustión (para un material de redes porosas) y sol-gel (para nanopartículas). La caracterización estructural confirmó la incorporación de dopantes y la formación de morfologías diferenciadas según el método de síntesis. Se evaluó la eficiencia catalítica de los materiales en la degradación del contaminante orgánico Rodamina B (RhB), bajo condiciones de fotocatálisis, piezocatálisis y piezo-fotocatálisis. Los resultados mostraron que el acoplamiento de los procesos piezo-fotocatalítico produjeron una sinergia positiva que mejoró notablemente la eficiencia de degradación. Además, la piezocatálisis en ausencia de luz fue más eficiente que la fotocatálisis. Las nanopartículas dopadas con Co (1 % y 3 %) sintetizadas por sol-gel alcanzaron hasta un 86 % de degradación en 90 minutos bajo irradiación (427 – 440 nm) y sonicación constante (45 kHz y 35 W). Mientras que las nanopartículas de BiFeO_3 sin dopaje y las redes porosas dopadas con La (1% y 3%) y Nd 1% consiguieron degradaciones completas en 240 minutos bajo las mismas condiciones piezo-fotocatalíticas. Este trabajo destacó el potencial de la piezo-fotocatálisis y la influencia del dopaje y la morfología en la eficiencia de los catalizadores en el desencadenamiento de reacciones de oxidación avanzada.

Palabras clave: piezo-fotocatálisis; materiales nanoestructurados; catálisis heterogénea semiconductores; reacciones de oxidación avanzada; ferrita de bismuto; materiales avanzados, dopaje metálico.

ABSTRACT

In this research, materials based on bismuth ferrite (BiFeO_3), both undoped and doped with Co, La, Nd, and Gd, were synthesized using the auto-combustion (for a porous network material) and sol-gel methods (for nanoparticles). Structural characterization confirmed the incorporation of dopants and the formation of differentiated morphologies depending on the synthesis method. The catalytic efficiency of the materials was evaluated in the degradation of the organic pollutant Rhodamine B (RhB) under photocatalytic, piezocatalytic, and piezo-photocatalytic conditions. The results showed that the coupling of piezo-photocatalytic processes produced positive synergy that significantly improved the degradation efficiency. Furthermore, piezocatalysis in the absence of light was more efficient than photocatalysis. The Co-doped nanoparticles (1% and 3%) synthesized by sol-gel reached up to 86% degradation in 90 minutes under irradiation (427–440 nm) and constant sonication (45 kHz and 35 W). Meanwhile, the undoped BiFeO_3 nanoparticles and the porous networks doped with La (1% and 3%) and Nd 1% achieved complete degradation in 240 minutes under the same piezo-photocatalytic conditions. This work highlighted the potential of piezo-photocatalysis and the influence of doping and morphology on the efficiency of the catalysts in triggering advanced oxidation reactions.

Key words: piezo-photocatalysis; nanostructured materials; heterogeneous catalysis; semiconductors; advanced oxidation reactions; bismuth ferrite; advanced materials; metal doping.

TABLA DE CONTENIDO

Resumen.....	6
Abstract.....	7
Introducción	13
Antecedentes	13
Justificación	16
Fotocatálisis	17
Piezocatálisis.....	19
Piezo-fotocatálisis	22
Ferrita de Bismuto como material Piezo-Fotocatalítico	23
Revisión de la literatura	28
Metodología y diseño de la investigación.....	29
Síntesis	29
Método de Autocombustión.....	29
Método Sol-Gel.....	29
Técnicas y equipos de caracterización.....	30
Experimentos de Degradación	31
Análisis de datos	32
Redes porosas.....	32
Evaluación de la actividad catalítica.....	53
Degradación de RhB mediante fotocatalisis	54
Evaluación preliminar del montaje experimental para la degradación de RhB mediante piezo-fotocatálisis	62
Degradación de RhB mediante piezocatálisis.....	67
Degradación de RhB mediante piezo-fotocatálisis	68
Conclusiones	73
Referencias.....	76

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Porcentaje de remoción (%) de Rodamina B después de 4 horas de irradiación usando catalizadores basados en BiFeO ₃ sintetizados por el método de auto combustión.	57
Tabla 2. Porcentaje de degradación (%) de Rodamina B después de 4 horas de irradiación usando catalizadores basados en BiFeO ₃ sintetizados por el método de sol-gel	59
Tabla 3. Redes porosas de BiFeO ₃ – Después de 4 horas de degradación	71
Tabla 4. Nanopartículas de BiFeO ₃ – Después de 4 horas de degradación	71

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estimación de las muertes anuales atribuidas a agua contaminada por 100 00 personas. Fuente. (Ritchie et al., 2019).....	14
Figura 2. Regiones con escasez de agua potable. Fuente. (Ayt Ougougdal et al., 2020)	14
Figura 3. Mecanismo general de fotocátalisis heterogénea.	19
Figura 4. (a) Estructura molecular de BiFeO_3 . (b) Polarización en la molécula bajo compresión. (c) Mecanismo general de piezocátalisis heterogénea.	21
Figura 5. Acoplamiento sinérgico de los mecanismos foto y piezocatalítico.....	23
Figura 6. Resumen del proceso de síntesis de BiFeO_3 por método de auto combustión.....	33
Figura 7. Patrón de difracción de rayos X de la muestra de BiFeO_3 sin dopajes sintetizada por método de auto combustión.	34
Figura 8. Materiales de BiFeO_3 sintetizados por autocombustión. (a) Difractogramas de las muestras dopadas con 1,3 y 5% de Gd. (b) Difractograma de las muestras dopadas con 1,3 y 5% La. (c) Difractograma de las muestras dopadas con 1,3 y 5% de Nd.....	35
Figura 9. Patrones de difracción de rayos X de las muestras de BiFeO_3 dopadas con 5 y 10% de Co sintetizadas por auto combustión.....	37
Figura 10. Patrón de difracción de rayos X de las muestra de BFO – Gd 1% después de un lavado de 10 minutos con ácido acético glacial.....	38
Figura 11. (a) Patrones de difracción de rayos X del segundo set de muestras sintetizado por auto combustión con un exceso del 3% de Bi y dopadas con Gd al 1%. (b) Patrones de difracción de rayos X del segundo set de muestras sintetizado por auto combustión con	39
Figura 12. Patrones de difracción de rayos X del segundo set de muestras sintetizadas por auto combustión. (a) Dopaje del 5% con La al 5%. (b) Dopaje con Gd al 5%	41
Figura 13. Imágenes del análisis de microscopía electrónica de barrido de las muestras de ferrita de bismuto dopadas con Gd (1,3 y 5 % - de arriba hacia abajo) a diferentes escalas...42	
Figura 14. Espectroscopia de rayos X por dispersión de energía de una muestra pura de ferrita de bismuto producida por auto combustión.	43
Figura 15. Espectroscopia de rayos X por dispersión de energía de una muestra pura de ferrita de bismuto dopada con 1% de G y producida por auto combustión.....	44
Figura 16. Espectroscopia de rayos X por dispersión de energía de una muestra pura de ferrita de bismuto dopada con 3% de G y producida por auto combustión.....	45
Figura 17. Espectroscopia de rayos X por dispersión de energía de una muestra pura de ferrita de bismuto dopada con 5% de G y producida por auto combustión.....	45

Figura 18. Esquema de las etapas que tienen lugar en el proceso de síntesis por método de sol-gel.....	47
Figura 19. Patrón de difracción de rayos X de la muestra de BiFeO_3 sin dopajes sintetizada por método de sol-gel.....	48
Figura 20. Patrones de difracción de rayos X de las muestras de BiFeO_3 dopadas con 1 y 3% de Gd, La y Nd sintetizadas por el método de sol-gel. (a) Dopaje con Gd. (b) Dopaje con La. Y (c) Dopaje con Nd.....	50
Figura 21. Patrones de difracción de rayos X de la muestra de BiFeO_3 dopadas con 1 y 3% de Co sintetizadas por el método de sol-gel.	52
Figura 22. Análisis de microscopía electrónica de transmisión de una muestra de BiFeO_3 dopada con Gd.	53
Figura 23. a) Espectro de Absorción de RhB a diferentes concentraciones. b) Curva de calibración de RhB.....	55
Figura 24. (a) Esquema experimental de fotocátalisis con materiales de ferrita de bismuto bajo lámparas led de luz azul (427 y 440 nm). (b). Montaje experimental real.	56
Figura 25. Resultados del análisis de foto degradación para todos los materiales basados en ferrita de bismuto sintetizados mediante el método de autocombustión después de 4 horas de irradiación.	57
Figura 26. Resultados del análisis de foto degradación para todos los materiales basados en ferrita de bismuto sintetizados mediante el método de sol-gel después de 4 horas de irradiación.	59
Figura 27. Ensamblaje experimental del primer ensayo de piezo-fotocátalisis.....	62
Figura 28. Primer ensayo – evaluación del montaje experimental utilizando la muestra BFO – Nd 1% producida por el método de autocombustión.....	63
Figura 29. Montaje del ensayo comparativo de piezocátalisis. (a). Equipo de baño ultrasónico Biobase de 13 L de capacidad. (b). Equipo de baño ultrasónico Shenzhen Micro-Electric de 200 mL de capacidad.....	65
Figura 30. Espectros de absorción del ensayo comparativo de degradación piezo-fotocatalítica utilizando la muestra BFO - La 1% y dos equipos ultrasónicos distintos (Shenzhen Micro-Electric y Biobase).....	66
Figura 31. Montaje experimental para los ensayos de piezocátalisis en ausencia de luz.....	67
Figura 32. Resultados del estudio de piezocátalisis en ausencia de luz después de 4 horas de irradiación, sonicación y agitación constante para las 6 muestras seleccionadas en el estudio de cribado.....	68

Figura 33. (a) Espectro de absorción de la solución de RhB sometida a degradación en condiciones piezo-fotocatalíticas en función del tiempo utilizando la muestra BFO – Co 1% sol – gel. (b) Decaimiento de la concentración de RhB en función del tiempo.....69

Figura 34. Cinéticas de degradación de 4 horas bajo condiciones piezo-fotocatalíticas para todas las muestras seleccionadas en el estudio de cribado.70

INTRODUCCIÓN

Antecedentes

El agua es un recurso vital tanto para procesos biológicos como químicos e industriales; sin embargo, la creciente demanda de agua de alta calidad, combinada con la disminución de la disponibilidad de fuentes no contaminadas, se ha convertido en un problema global (Schwarzenbach et al., 2010) (Ram Mahala, 2025). Se estima que más del 80% de las aguas residuales urbanas e industriales son vertidas al medio ambiente sin ningún tipo de tratamiento, lo que compromete gravemente la calidad de los ecosistemas acuáticos y representa una amenaza directa para la salud humana (Ram Mahala, 2025). En este sentido, el impacto sanitario es alarmante: la contaminación del agua contribuye a la propagación de más de 50 enfermedades, (L. Lin et al., 2022) y se estima que alrededor de 829.000 personas mueren anualmente por enfermedades causadas por la falta de acceso a agua potable, incluidos casi 300.000 niños menores de cinco años (L. Lin et al., 2022) (Haseena et al., 2017; Owa, 2013). Por otro lado, la escasez de agua, impulsada principalmente por la urbanización (Biswas et al., 2025), afecta actualmente al 40% de la población mundial. De hecho, en 2016, 933 millones de personas —equivalentes al 32.5% de la población urbana global— residían en zonas con escasez de agua, incluidos 359 millones en condiciones críticas (C. He et al., 2021). Asimismo, desde el año 2000, más de 2.400 millones de personas han vivido en países con estrés hídrico, y se proyecta que para finales de 2025 esta cifra alcance los 4.800 millones (Ayt Ougougdal et al., 2020; C. He et al., 2021). (Más información relativa a esta problemática puede observarse en las Figuras 1 y 2).

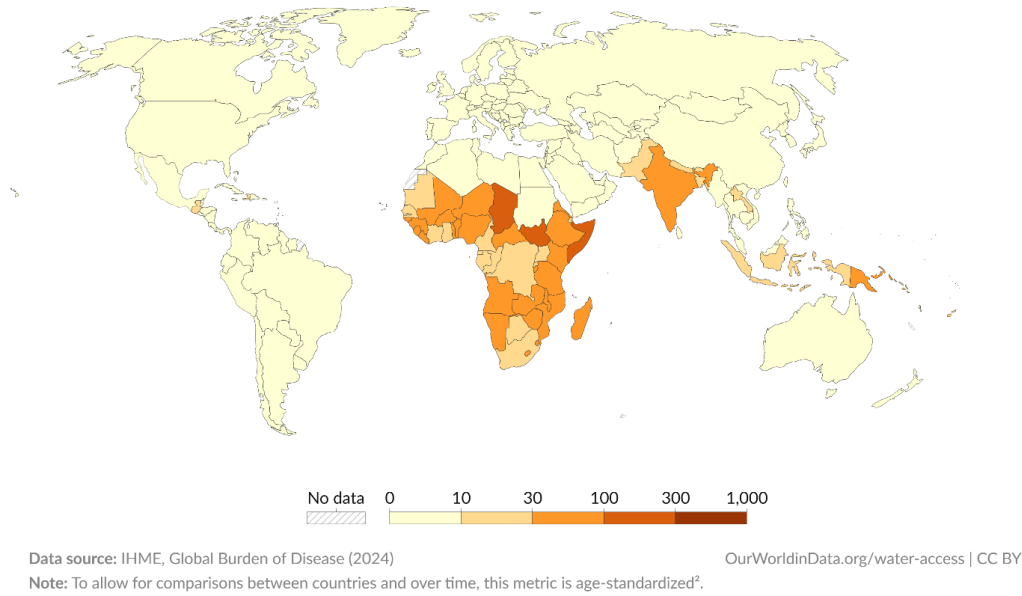


Figura 1. Estimación de las muertes anuales atribuidas a agua contaminada por 100 00 personas. **Fuente.** (Ritchie et al., 2019)

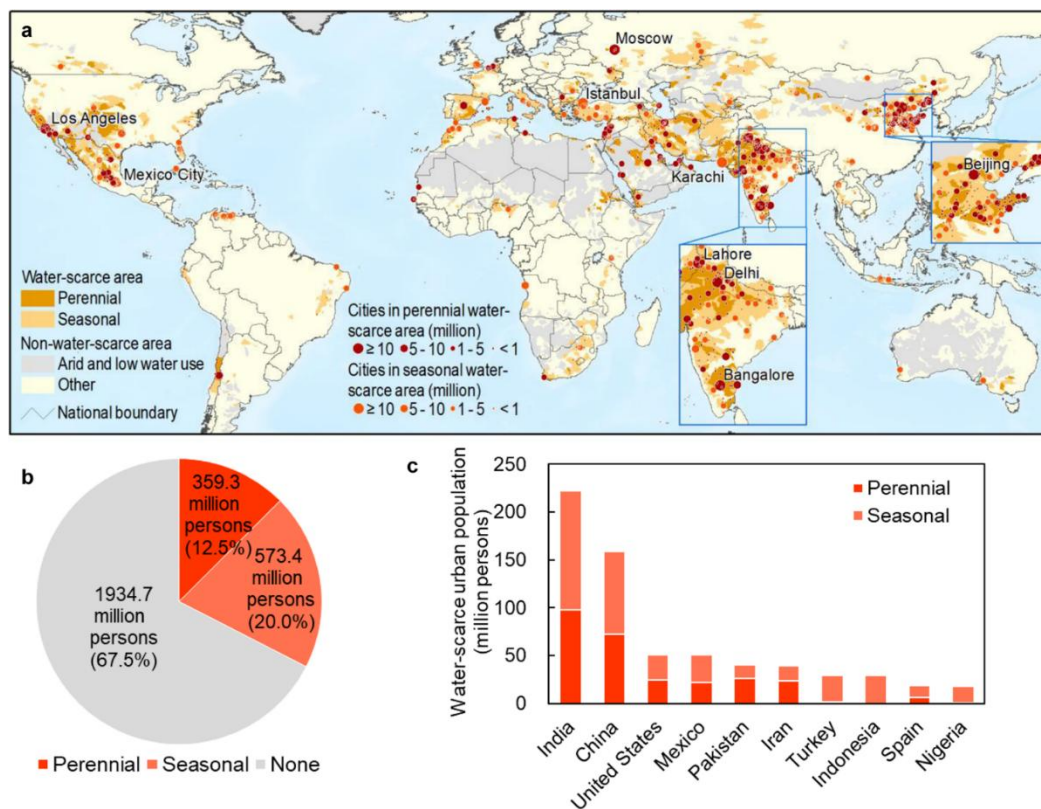


Figura 2. Regiones con escasez de agua potable. **Fuente.** (Ayt Ougougdal et al., 2020)

En consecuencia, la contaminación de los recursos hídricos representa uno de los desafíos ambientales más urgentes en la actualidad, ya que la rápida industrialización, la intensificación agrícola y la expansión urbana han introducido una amplia gama de contaminantes en los sistemas acuáticos (Amdouni et al., 2023a; Saxena et al., 2020), muchos de los cuales son persistentes, tóxicos y carcinogénicos. En este sentido, los contaminantes orgánicos persistentes (COPs) constituyen un grupo de compuestos químicos de alta preocupación sanitaria y ambiental, definidos por el Convenio de Estocolmo de 2001 por su persistencia, bioacumulación, toxicidad y capacidad de transporte a largas distancias (Secretariat of the Stockholm Convention, n.d.). Su resistencia a la degradación natural les permite permanecer en el ambiente durante décadas, acumulándose en suelos, cuerpos de agua, cadenas alimentarias y tejidos biológicos (Guillotin & Delcourt, 2022; Rokni et al., 2023). Estas sustancias, originadas principalmente por actividades antropogénicas, incluyen: plaguicidas, específicamente plaguicidas organoclorados como el diclorodifeniltricloroetano (DDT) y sus subproductos; productos químicos industriales que comprenden bifenilos policlorados (PCB), perfluorooctanosulfonatos (PFOS) y éteres difenílicos polibromados (PBDE); subproductos resultantes de procesos industriales, como hidrocarburos poliaromáticos (HAP), dibenzofuranos policlorados (PCDF) y dibenzo-p-dioxinas policloradas (PCDD). (W. Guo et al., 2019)

Además de los efectos ambientales, los COPs generan un amplio espectro de problemas para la salud humana; se han asociado con enfermedades cardiovasculares, endocrinas, neurológicas, reproductivas y diversos tipos de cáncer (Alharbi et al., 2018; W. Guo et al., 2019; Kogevinas, 2001; Qing Li et al., 2006; Rokni et al., 2023). Adicionalmente, la exposición crónica a estas sustancias puede alterar la metilación del ADN, comprometer el sistema inmunológico, aumentar la susceptibilidad a infecciones y enfermedades crónicas, alterar la

expresión génica, inducir la sobreproducción de enzimas, interferir con el sistema endocrino y afectar el sistema nervioso (Carpenter, 2011; Paz-y-Miño et al., 2004).

En términos cuantitativos, la magnitud de su uso y liberación global resulta particularmente alarmante. Se estima que, hasta el año 2020, se habían producido más de 31 000 kt de COPs en todo el mundo, de las cuales aproximadamente 20 348 kt fueron emitidas al ambiente. Entre estos, las parafinas cloradas de cadena corta destacaron como los COP de mayor volumen de producción acumulada (8 795 kt). No obstante, estos datos solamente cuantifican la emisión de COPs que son producidos industrialmente, y no aquellos que se producen de forma accidental por reacciones secundarias, por lo que el problema podría ser incluso más alarmante (Li et al., 2023).

En este contexto, el tratamiento eficiente y sostenible de las aguas servidas se ha convertido en una prioridad global. Los métodos convencionales de tratamiento, aunque ampliamente implementados, presentan limitaciones en la eliminación de contaminantes orgánicos persistentes como fármacos, productos de cuidado personal, pesticidas y colorantes sintéticos, que suelen ser resistentes a procesos biológicos y químicos tradicionales como la fotólisis directa o indirecta, hidrólisis, coagulación - floculación y transformación microbiana (Negrete-Bolagay et al., 2021; Xiao et al., 2013), es decir, las plantas de tratamiento de aguas residuales convencionales no son suficientes para la remoción total de este tipo de sustancias. (Katsoyiannis & Samara, 2005).

Justificación

En respuesta a esta situación, recientemente se ha propuesto a los procesos de oxidación avanzada (AOPs por sus siglas en inglés) como una alternativa eficiente para el tratamiento de este tipo de efluentes, dada su capacidad para mineralizar compuestos orgánicos mediante reacciones químicas radicalarias (Satyam & Patra, 2025).

Los procesos de oxidación avanzada (AOPs) se definen generalmente como procesos que utilizan radicales altamente reactivos generados in situ para la degradación oxidativa de contaminantes. La especie química más comúnmente producida en AOPs es el radical hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) pero además otras especies reactivas como el oxígeno singlete, superóxido, radicales derivados de persulfato, carbonato o nitrato, así como electrones solvatados y varios compuestos inorgánicos disueltos, pueden participar en los AOPs (Hübner et al., 2024), siendo altamente efectivas en degradar compuestos orgánicos complejos en subproductos menos dañinos o inertes.

No obstante, a pesar de su efectividad, los procesos de oxidación avanzada como Fenton y foto-Fenton presentan limitaciones importantes en aplicaciones prácticas (Ahmed et al., 2025). Estos métodos requieren el manejo y dosificación precisa de reactivos como peróxido de hidrógeno y sales de hierro, lo que puede incrementar los costos operativos y generar residuos secundarios difíciles de tratar. Además, su eficiencia depende fuertemente del pH, lo que implica la utilización de reactivos *buffer* adicionales y limita su aplicabilidad en aguas con características variables.

Por este motivo, las investigaciones más recientes se han enfocado especialmente en procesos catalíticos activados por fuentes de energía renovables como la radiación solar, con el objetivo de reducir la dependencia de reactivos adicionales y reducir el consumo energético. Entre las soluciones más prometedoras destacan los sistemas fotocatalíticos activados por luz visible y los materiales piezoeléctricos con capacidad catalítica. En particular, el uso de materiales multifuncionales que integran propiedades fotocatalíticas y piezocatalíticas ha abierto nuevas vías para la remediación ambiental.

Fotocatálisis

Entre los AOPs, la fotocátalisis con luz visible, impulsada por materiales semiconductores, ha surgido como una solución innovadora para enfrentar la contaminación del agua (Huang et al.,

2023; K. M. Lee et al., 2016; Schneider et al., 2014; H. Wang et al., 2022). Esta técnica aprovecha las propiedades de algunos materiales semiconductores para iniciar reacciones fotoquímicas, permitiendo la degradación efectiva de una amplia variedad de contaminantes, entre ellos, desechos farmacéuticos, tintes orgánicos y pesticidas (Thakur et al., 2024).

El mecanismo de la fotocatalisis heterogénea se basa en la activación de un material semiconductor mediante la absorción de energía luminosa, lo que da lugar a una serie de procesos foto-inducidos capaces de generar especies reactivas con alto poder oxidante y reductor. Cuando un fotocatalizador es irradiado con luz cuya energía ($h\nu$) es igual o superior a la energía de su banda prohibida, se promueve la transición o “salto” de un electrón desde la banda de valencia (BV) hacia la banda de conducción (BC), dejando tras de sí una vacante o "hueco" de carga positiva (Chan et al., 2011; Chen et al., 2010), (Cadenbach et al., 2024; Djurišić et al., 2014; El Nemr et al., 2019; Hassaan et al., 2023; Pelizzetti & Minero, 1994). Este proceso da lugar a la formación de un par electrón “excitado”-hueco electrónico (e^-h^+), cuya separación y migración efectiva hacia la superficie del fotocatalizador es fundamental para el éxito del proceso fotocatalítico.(Chakravorty & Roy, 2024)

Una vez generados los electrones en la banda de conducción (e^-_{BC}) y los huecos electrónicos en la banda de valencia (h^+_{BV}) participan en reacciones redox con las especies adsorbidas en la superficie del fotocatalizador.(Skillen et al., 2021) (Chan et al., 2011). Los electrones promovidos tienen suficiente energía para reducir especies aceptoras de electrones, como el oxígeno disuelto (O_2), generando radicales superóxido ($\bullet O_2^-$), los cuales pueden a su vez formar otras especies reactivas como el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) o radicales hidroxilo ($\bullet OH$) tras una serie de reacciones secundarias. Paralelamente, los huecos electrónicos generados en la banda de valencia son altamente oxidantes y pueden reaccionar con moléculas de agua (H_2O) o aniones hidroxilo (OH^-) adsorbidos para producir directamente radicales hidroxilo ($\bullet OH$),

considerados los principales agentes oxidantes en la degradación de contaminantes orgánicos persistentes. (Skillen et al., 2021) (Fig. 3).

El éxito de la fotocatalisis depende, en gran medida, de la eficiente separación de los portadores de carga (e^-/h^+), ya que su recombinación reduce significativamente la eficiencia del proceso, dado que, a su vez, reduce la disponibilidad de pares (e^-h^+) que pueden participar en reacciones redox (Pan et al., 2020). Por este motivo, se han desarrollado diversas estrategias para mejorar la producción, vida media y movilidad de los pares e^-h^+ , incluyendo el dopado con elementos metálicos y no metálicos (Cadenbach et al., 2021), la formación de heteroestructuras tipo esquema-Z,(Sudrajat & Nobatova, 2025), el acoplamiento con materiales conductores como el grafeno (Karim & Selvaraj, 2021), y la modificación superficial (en términos de tamaño y estructura del material), (Roques-Carmes et al., 2020).

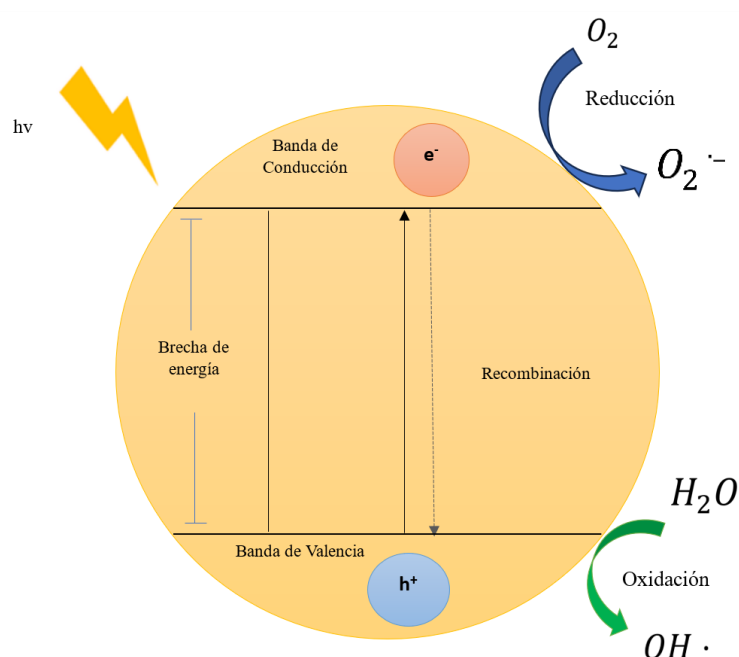


Figura 3. Mecanismo general de fotocatalisis heterogénea.

Piezocatalisis

De manera similar, otro mecanismo catalítico capaz de promover la oxidación avanzada de especies orgánicas es la piezocatalisis. Este proceso consiste en la capacidad de ciertos materiales para convertir energía mecánica en energía química (E. Lin et al., 2019). Numerosos

materiales piezoeléctricos han sido documentados como potenciales catalizadores efectivos en la degradación de contaminantes orgánicos cuando son sometidos a vibraciones ultrasónicas o de baja frecuencia. Los materiales piezoeléctricos han evolucionado desde el cuarzo monocristalino hasta incluir perovskitas como BaTiO_3 y PbTiO_3 , ZnO , materiales como el disulfuro de molibdeno y polímeros orgánicos como polifluoruro de vinilideno (PVDF). (J. He et al., 2023; Ma et al., 2021; Z.-X. Wang & Liao, 2022).

En el caso de compuestos inorgánicos, la piezoelectricidad surge como resultado de un desplazamiento relativo de especies iónicas (Cafarelli et al., 2021). Debido a la estructura cristalina no centro simétrica de los materiales piezoeléctricos, los centros de carga positiva y negativa dentro de la celda unidad se desalinean bajo la aplicación de una fuerza mecánica externa, conduciendo a la formación de un momento dipolar neto (Fig. 4). Cuando estos momentos dipolares se alinean de forma ordenada, se genera un campo eléctrico incorporado macroscópico, conocido comúnmente como campo de despolarización. (Meng et al., 2023), (Y. Cheng et al., 2023).

Las ondas ultrasónicas pueden utilizarse para activar mecánicamente a los materiales piezoeléctricos, generando cargas eléctricas locales donde el voltaje producido en la superficie del catalizador es proporcional al radio y presión de la onda mecánica (Cafarelli et al., 2021).

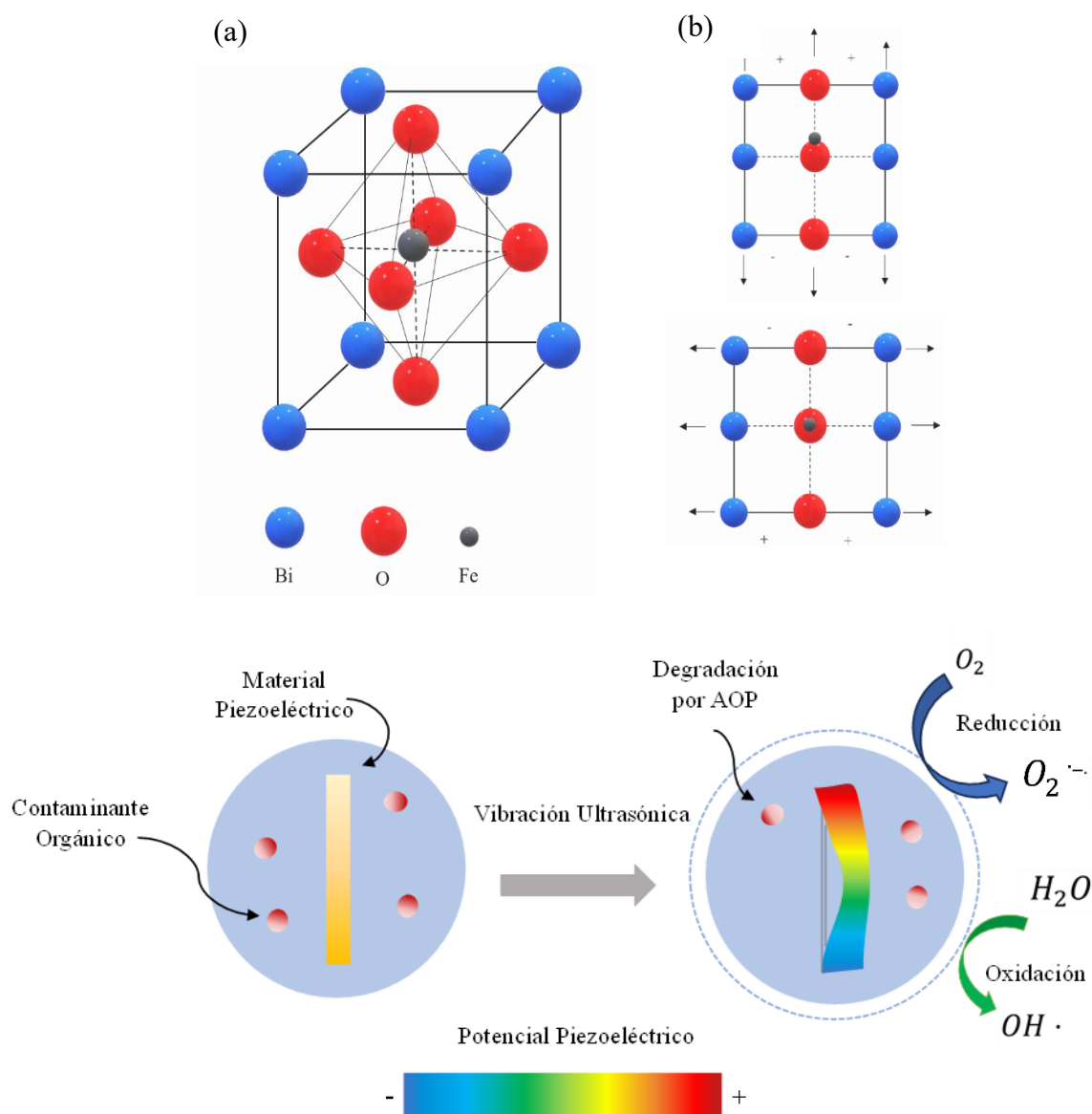


Figura 4. (a) Estructura molecular de BiFeO₃. (b) Polarización en la molécula bajo compresión. (c) Mecanismo general de piezocatálisis heterogénea.

Por otro lado, la frecuencia de vibración influye significativamente en el desempeño de los sistemas catalíticos piezoeléctricos. La conversión óptima de la energía de vibración mecánica es especialmente eficiente cuando la frecuencia de la onda inducida coincide con las frecuencias naturales del material (J. He et al., 2022), (Starr et al., 2012). Sin embargo, la mayoría de las investigaciones en piezocatálisis se han basado en vibraciones acústicas de baja

potencia (alrededor de 40 kHz). (X. Cheng et al., 2023; Dong et al., 2022; Kalhori et al., 2022; Ma et al., 2022; A. Zhang et al., 2020a)

No obstante, también existen mecanismos capaces de aumentar la velocidad de las reacciones químicas utilizando energía mecánica. Por ejemplo, en sonoquímica, los efectos fisicoquímicos surgen de las burbujas de cavitación. Estas burbujas se forman durante la fase de rarefacción (o ciclo de presión negativa) de las ondas sonoras, donde el líquido se estira en sitios de nucleación. Estos sitios típicamente contienen pequeñas cantidades de impurezas gaseosas, llevando a la creación de vacíos (Thompson & Doraiswamy, 1999).

En este sentido, dos teorías principales explican cómo la ultra sonicación inicia reacciones químicas. Según la teoría del punto caliente, las burbujas de cavitación producen micro zonas capaces de alcanzar temperaturas y presiones extremas, excediendo los 5000 K y 500 atm al momento del colapso de la burbuja (Thompson & Doraiswamy, 1999). Por otro lado, la teoría eléctrica sugiere que las burbujas de cavitación generan una carga eléctrica en su superficie, resultando en intensos gradientes de campo eléctrico a través de la burbuja. Estos gradientes pueden causar la ruptura de enlaces químicos cuando las burbujas colapsan (Thompson & Doraiswamy, 1999).

Piezo-fotocatálisis

Algunos materiales pueden comportarse simultáneamente como piezo y fotocatalizadores de forma sinérgica, y, por lo tanto, el efecto piezo-fototrónico se ha convertido en un enfoque altamente efectivo para mejorar la eficiencia catalítica general en los AOPs. El efecto piezo-fototrónico representa un acoplamiento triple de propiedades piezoeléctricas, fotoeléctricas y semiconductoras (Fig. 5).

Al aplicar una deformación mecánica, materiales piezoeléctricos como BiFeO_3 desarrollan un campo piezoeléctrico interno producto de su estructura cristalina, lo que genera una

distribución de potencial eléctrico a través del cristal (J. He et al., 2023; Meng et al., 2023), este mecanismo acoplado al efecto fotoeléctrico que promueve electrones desde la banda de valencia hacia la banda de conducción del material permite optimizar las vías de transferencia de carga y mejorar la separación de portadores tanto dentro como en las superficies del catalizador, generando así un entorno altamente favorable para las reacciones redox (Pan et al., 2020). Este campo interno actúa como una fuerza impulsora para separar espacialmente los portadores de carga, reduciendo significativamente la tasa de recombinación e^-/h^+ . (Pan et al., 2020). Además, se ha demostrado que la tensión piezoeléctrica puede inducir una deformación de la estructura de bandas electrónicas, modificando la energía de los niveles VB y CB, lo cual favorece la transferencia de carga hacia los sitios activos en la superficie de los materiales semiconductores (A. Zhang et al., 2020b).

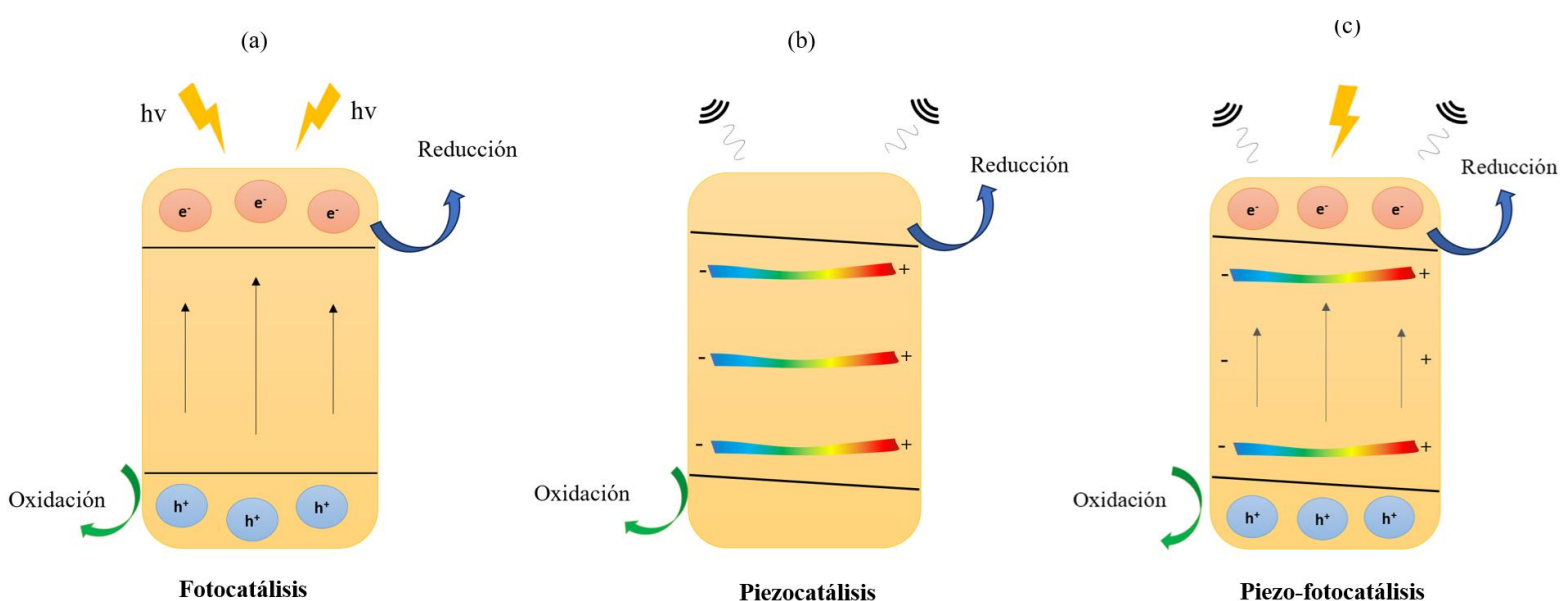


Figura 5. Acoplamiento sinérgico de los mecanismos foto y piezocatalítico.

Ferrita de Bismuto como material Piezo-Fotocatalítico

La ferrita de bismuto (BiFeO_3) se ha consolidado como un material multifuncional de gran interés para aplicaciones en catálisis heterogénea debido a su estructura tipo perovskita, su

conveniente banda prohibida (2.0–2.8 eV), adecuada para la absorción de luz visible, su alta estabilidad química, y la coexistencia de propiedades ferroeléctricas, ferromagnéticas y piezoeléctricas a temperatura ambiente (Amdouni et al., 2023b; Cadenbach et al., 2021; R. Guo et al., 2010; Paillard et al., 2016). Estas características la convierten en un catalizador atractivo para aplicaciones en fotocátalisis, piezocátalisis y, más recientemente, en piezo-fotocátalisis.

La activación simultánea de la BiFeO_3 mediante estímulos lumínicos (fotones) y mecánicos (como vibraciones ultrasónicas o compresión alternante) facilita la generación eficiente de pares (e^-/h^+). La eficaz separación de estas cargas se ve favorecida por las propiedades intrínsecas del material, en particular su elevada polarizabilidad ($\sim 100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) y notable respuesta piezoeléctrica ($\sim 100 \text{ pm}/\text{V}$), lo que reduce significativamente la recombinación de portadores de carga y potencia la formación de especies reactivas como los radicales superóxido e hidroxilo (Amdouni et al., 2023b; Cadenbach et al., 2024).

Sin embargo, la eficiencia catalítica de BiFeO_3 puede variar significativamente en función de su composición química y morfología. Diversos estudios han demostrado que el dopaje con metales de tierras raras, como el gadolinio (Gd^{3+}), puede alterar favorablemente las propiedades ópticas, estructurales y electrónicas del material. En particular, (R. Guo et al., 2010) observaron que la incorporación de Gd en la estructura de BiFeO_3 (en un porcentaje molar de alrededor del 10%) induce una transición de fase de romboédrica a ortorrómbica, lo cual se asocia con una mejora sustancial en la actividad fotocatalítica bajo luz visible, debido a la reducción de la banda prohibida. Estos efectos también se han vinculado con la capacidad del Gd^{3+} de actuar como centro de captura de cargas, disminuyendo la probabilidad de recombinación (e^-/h^+) y favoreciendo la migración de los portadores de carga hacia la superficie del catalizador. Por otro lado, (Cadenbach et al., 2021) demostraron que estructuras porosas tridimensionales de BiFeO_3 dopadas con tierras raras (La, Gd, Nd) no solo presentan elevada actividad fotocatalítica en la degradación de Rodamina B, sino que además muestran una notable

estabilidad estructural y una absorción de luz visible comparable a la de nanopartículas de BiFeO_3 con tamaños inferiores a 10 nm.

Por otro lado, las características morfológicas de los materiales basados en BiFeO_3 influyen de manera significativa en sus propiedades físicas y en su eficiencia fotocatalítica. Por ejemplo, (Cadenbach et al., 2020) emplearon técnicas de *nanocasting* con moldes de sílice mesoporosa (SBA-15) para obtener nanopartículas mono dispersas de BiFeO_3 de tan solo 5.5 nm, las más pequeñas reportadas hasta esa fecha por métodos químicos. Estas nanopartículas presentaron no solo una elevada área superficial, sino también una marcada reducción en el valor de la banda prohibida y una mejora significativa en la actividad fotocatalítica bajo luz visible. En comparación, en el trabajo de (Betancourt-Cantera et al., 2020), las partículas de $\text{BiFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ obtenidas por molienda de alta energía presentaron una morfología irregular y un tamaño mixto (micro/nano), lo cual limitó la eficiencia fotocatalítica, a pesar del efecto beneficioso del dopaje con Ni^{2+} . Por su parte, (Wu et al., 2024) sintetizaron nanocristales de BiFeO_3 de aproximadamente 590 nm decorados con nanopartículas de Au (~ 8.5 nm), generando una heteroestructura que favoreció la separación de cargas sin modificar significativamente el tamaño base, lo cual mejoró notablemente la degradación de contaminantes. Finalmente, (Cadenbach et al., 2021) también desarrollaron redes porosas micrométricas de BiFeO_3 mediante un método de combustión, logrando una morfología con alta porosidad que incrementó la superficie activa y facilitó el transporte de masa.

Estas observaciones demuestran que tanto la morfología como el dopaje son factores clave en el diseño de fotocatalizadores piezoeléctricos eficientes. Las nanopartículas ofrecen una mayor cantidad de sitios activos debido a su alta área superficial, mientras que las redes macro porosas favorecen la difusión de reactivos y la separación de cargas gracias a su arquitectura interconectada.

Entonces, este estudio se centra en evaluar el desempeño piezo-fotocatalítico de materiales de ferrita de bismuto dopados con Gd, Nd y La (cuando el dopaje se realiza en el sitio del bismuto) o Co (cuando el dopaje se realiza en el sitio del hierro) en la degradación de Rodamina B como contaminante orgánico tipo con el fin de evaluar i) qué proceso es más eficiente para mineralizar contaminantes orgánicos. ii) qué metal de dopaje resulta más eficiente para evitar la recombinación de cargas, y iii) qué influencia tiene la forma y tamaño del material en su eficiencia catalítica en la degradación de Rodamina B. De esta manera, se plantea como hipótesis que la combinación sinérgica de los procesos piezocatalítico y fotocatalítico permitirá incrementar de forma significativa la eficiencia en la degradación de contaminantes orgánicos al emplear ferrita de bismuto como material catalizador.

Con el fin de demostrar la hipótesis planteada, se sintetizarán dos *sets* de muestras de BiFeO_3 dopadas con diferentes metales a diferentes concentraciones; un *set* mediante el método de autocombustión y uno mediante sol-gel con el fin de modificar el tamaño y forma del material. Posteriormente, se caracterizará los materiales sintetizados en términos de su cristalinidad, homogeneidad del dopaje, forma y tamaño y área superficial. Se realizarán ensayos de degradación utilizando Rodamina B bajo diversas condiciones para determinar eficiencias y cinéticas de reacción.

Finalmente, la presente investigación se enmarca en el esfuerzo global por encontrar soluciones más eficientes, sostenibles y adaptables para la degradación de contaminantes orgánicos. En este contexto, se debe destacar que la fotocatálisis es un campo ampliamente estudiado dentro de la catálisis heterogénea, particularmente en lo que respecta al uso de materiales activados por radiación ultravioleta. No obstante, la fotocatálisis asistida por luz visible ha recibido menos atención, y la piezocatálisis ha sido aún menos explorada. Sin embargo, la combinación de ambos procesos – la piezo-fotocatálisis- representa una tecnología emergente con gran potencial, que ha demostrado en estudios recientes una eficiencia significativamente mejorada

en comparación con los procesos individuales. Esta sinergia ha convertido a la piezo-fotocatálisis en un tema de creciente interés científico en los últimos años.

Sin embargo, a pesar de su potencial, este campo carece aún de estudios sistemáticos que analicen con detalle aspectos fundamentales como la influencia de la morfología del catalizador y los efectos del dopaje sobre el rendimiento catalítico. En respuesta a estas brechas de conocimiento, el presente estudio propone una evaluación comparativa entre dos morfologías marcadamente distintas: redes macroporosas tridimensionales y nanopartículas planas circulares. La elección de estas morfologías se basa en criterios estructurales y funcionales: las redes ofrecen una arquitectura continua que favorece la transferencia de cargas y la difusión de especies reactivas, mientras que las nanopartículas, debido a su elevada área superficial, proporcionan un mayor número de sitios activos para la reacción. Esta consideración resulta crucial, ya que la piezo-fotocatálisis, como proceso de catálisis heterogénea, depende fuertemente de la interacción entre la superficie del catalizador y los contaminantes presentes en el medio.

En conjunto, los resultados de este trabajo contribuirán a ampliar la comprensión de los mecanismos que rigen esta tecnología emergente, ofreciendo lineamientos para el diseño de materiales catalíticos más eficientes y funcionales, y reforzando su potencial aplicación en el tratamiento de aguas contaminadas.

REVISIÓN DE LA LITERATURA

La revisión de literatura de este estudio se desarrolló bajo un enfoque técnico y temático, con énfasis en artículos científicos revisados por pares publicados en revistas indexadas de alto impacto, principalmente en bases de datos como Scopus, Web of Science y ScienceDirect. También se consultaron capítulos de libros especializados en catálisis avanzada, fotocatálisis, piezocatálisis y tratamiento de aguas residuales, así como artículos de conferencias internacionales relevantes al campo de la ingeniería química y ciencia de materiales. Se descartaron fuentes no arbitradas, contenido de divulgación general y literatura no técnica con el fin de mantener un nivel académico riguroso.

La selección de temas se realizó a través de una metodología iterativa basada en palabras clave extraídas de artículos relevantes, como *“visible-light photocatalysis”*, *“piezoelectric catalysis”*, *“advanced oxidation processes”*, *“BiFeO₃ nanoparticles”*, entre otras. Estas palabras clave fueron refinadas mediante búsquedas sucesivas y sugerencias de profesores con experiencia en catálisis y tratamiento de aguas. Asimismo, se aplicó el método de revisión en "bola de nieve", siguiendo las referencias citadas en artículos fundamentales para identificar fuentes adicionales.

La revisión se estructuró temáticamente, abordando en primer lugar los fundamentos de la contaminación del agua y sus desafíos asociados; luego, se analizaron los mecanismos y avances en procesos de oxidación avanzada, incluyendo los principios fisicoquímicos de la fotocatálisis y piezocatálisis por separado. Finalmente, se integraron estudios que describen el efecto sinérgico piezo-fotocatalítico, con énfasis en los materiales dopados de BiFeO₃, para ofrecer un marco teórico sólido que sustente la hipótesis de este trabajo.

METODOLOGÍA Y DISEÑO DE LA INVESTIGACIÓN

Síntesis

Método de Autocombustión

Todos los reactivos químicos utilizados en estos experimentos fueron de grado analítico, sin purificación adicional. Los materiales $\text{Bi}_{1-x}\text{M}_x\text{FeO}_3$ ($\text{M} = \text{La}, \text{Gd}, \text{Nd}; x = 0, 1\%, 3\% \text{ y } 5\%$) y $\text{BiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$; $\text{M} = \text{Co}; x = 1\%, 3\%$) se prepararon siguiendo una adaptación de las metodologías propuestas por diversos autores en estudios previamente publicados. En una síntesis típica se disolvieron $4-x$ mmol de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y 4 mmol de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, x mmol de $\text{M}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}$) en el caso de que el dopaje se haya realizado en el sitio del Bismuto y 4 mmol de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y $4-x$ mmol de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, x mmol de $\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 2.8 mL de HNO_3 al 64 %, bajo agitación magnética a temperatura ambiente hasta que todas las especies hayan sido disueltas. Posteriormente se añadieron 40 mL de agua desionizada y 8 mmol de glicina a la solución original. La mezcla resultante se agitó durante 1 hora a temperatura ambiente y luego se calentó en una plancha de agitación a 150 °C hasta que todo el solvente se evaporara permitiendo una reacción de combustión violenta. El material obtenido se secó en la misma plancha caliente durante 1 hora y posteriormente se calcinó en aire a 500 °C durante 1 hora, con una meseta intermedia a 350 °C durante 1 hora (con una tasa de calentamiento de 3 °C/min). Durante esta reacción, se observó la formación de un complejo de coordinación entre los iones metálicos y la glicina, seguido de la reducción del complejo a óxidos metálicos correspondientes al aplicar calor. (Cadenbach et al., 2021) Cabe destacar que no se realizó un co-dopaje, es decir, solamente se dopó el material sintetizado en el sitio del bismuto o del hierro de forma excluyente (es decir, solamente con tierras raras o con Cobalto).

Método Sol-Gel

Todos los reactivos químicos utilizados en estos experimentos fueron de grado analítico, sin purificación adicional. Los materiales $\text{Bi}_{1-x}\text{M}_x\text{FeO}_3$ ($\text{M} = \text{La}, \text{Gd}, \text{Nd}; x = 0, 1\% \text{ y } 3\%$) y $\text{BiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$; $\text{M} = \text{Co}; x = 1\%, 3\%$) se prepararon siguiendo una adaptación de las metodologías propuestas por diversos autores en estudios previamente publicados (N. Zhang et al., 2016a; Zhou et al., 2019). En una síntesis típica se disolvieron $4-x$ mmol de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y 4 mmol de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, x mmol de $\text{M}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}$) en el caso de que el dopaje se haya realizado en el sitio del bismuto y 4 mmol de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y $4-x$ mmol de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, x mmol de $\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en el caso del dopaje en el sitio del hierro, en 100 mL de etilenglicol. Se añadió ácido tartárico, en una proporción estequiométrica 1:1 respecto a los nitratos metálicos, a la solución anterior para obtener un sol homogéneo. Posteriormente, el sol se calentó hasta aproximadamente 80°C hasta obtener un gel seco, que luego se pulverizó. Finalmente, los polvos obtenidos se calcinaron a 550°C durante 2 horas para obtener las nanopartículas de BiFeO_3 .

Técnicas y equipos de caracterización

La estructura y la pureza de fase de los materiales sintetizados se caracterizaron mediante un difractómetro de rayos X Bruker D2 Phaser con un tubo de cobre de $1,54184 \text{ \AA}$. Con el software Match 4, se realizó un análisis semicuantitativo del patrón de difracción para identificar las fases secundarias. El análisis morfológico de las muestras sintetizadas mediante el método de autocombustión se realizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés). Para ello, se utilizó un microscopio electrónico de emisión de campo MIRA 3 de TESCAN, equipado con un detector Bruker X-Flash 6 30 con una resolución de 123 eV en $\text{Mn K}\alpha$. Mientras que el análisis morfológico de las muestras sintetizadas por método sol-gel se realizó mediante un estudio de microscopía electrónica de transmisión utilizando un microscopio electrónico de transmisión FEI Tecnai G2 Spirit Twin con filamento LaB6

operado a 80 kV. Las isothermas de adsorción-desorción se registraron en un analizador Anton Paar Nova 600. La ecuación de Brunauer-Emmett-Teller (BET) se utilizó para determinar las áreas superficiales específicas, además se empleó el método de la teoría del funcional de la densidad (DFT) para derivar la distribución del tamaño de poro.

Experimentos de Degradación

Se evaluó la actividad fotocatalítica de las muestras de BiFeO_3 a temperatura ambiente utilizando rodamina B como colorante modelo, con una concentración inicial de 5 mg/L a pH 7. En un experimento estándar de determinación de cinética, se añadieron 80 mg de la muestra de BiFeO_3 a 80 mL de la solución de colorante. Posteriormente, las muestras se irradiaron con dos lámparas Kessil a 440 nm (PR160-440 nm) y dos lámparas Kessil a 427 nm (PR160-427 nm), ubicadas aproximadamente a 10 cm del centro de la mezcla de reacción. Cada 30 min, los catalizadores se separaron de la mezcla mediante centrifugación a 5000 rpm durante 7 min. La concentración de colorante a lo largo del tiempo se determinó midiendo la absorbancia en la intensidad máxima del pico de absorción mediante la ecuación de Lambert-Beer. El espectro de absorción de la rodamina B se midió con un espectrofotómetro UV-Vis GENESYS 30TM con una fuente de luz de tungsteno-halógeno y un detector de fotodiodo de silicio.

ANÁLISIS DE DATOS

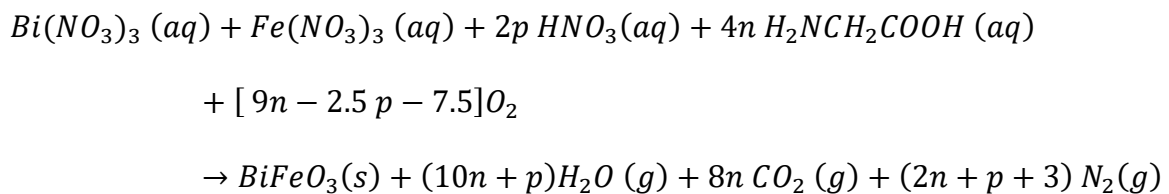
Redes porosas

Se realizó la síntesis de un set de muestras por el método de autocombustión descrito anteriormente, variando el sitio de dopaje, el metal dopante y su concentración.

El método de autocombustión, también conocido como método de combustión asistida por solución, es una técnica ampliamente utilizada para la síntesis de óxidos metálicos, (Ravichandran et al., 2018) debido a su simplicidad, bajo costo y eficiencia energética. Este método pertenece a la categoría de métodos de síntesis en solución, y se basa en una reacción redox altamente exotérmica entre un combustible orgánico (como urea, glicina o ácido cítrico) y nitratos metálicos que actúan como oxidantes (Mazouzi et al., 2024; Mhamad et al., 2022; Ravichandran et al., 2018).

En esta investigación en concreto se empleó glicina como combustible para llevar a cabo la síntesis, formando un sistema glicina-nitrato (GNP), (descrito en la ecuación (1)). Entre las principales ventajas del método GNP frente a otros combustibles como la carbohidrazida, el ácido cítrico o la urea, destacan su breve tiempo de combustión, el elevado calor liberado durante la reacción y la rápida emisión de una gran variedad de gases. (Cadenbach et al., 2021)

Ec (1)



(Cadenbach et al., 2021)

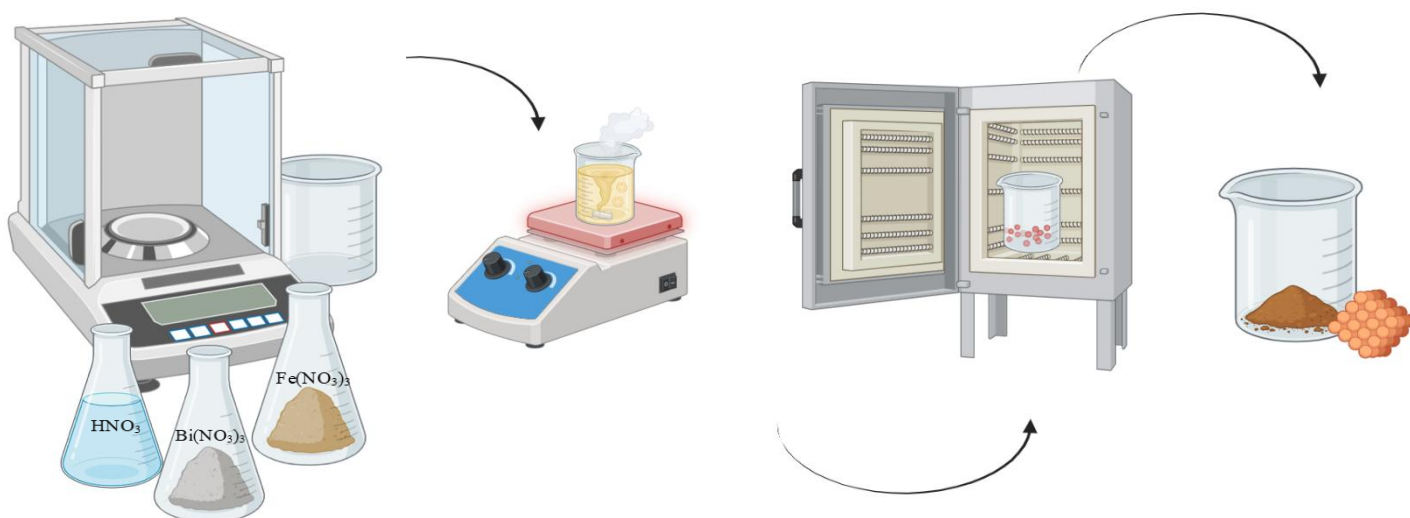


Figura 6. Resumen del proceso de síntesis de BiFeO₃ por método de auto combustión.

Para llevar a cabo la síntesis, en primer lugar, se pulverizó el nitrato de bismuto y el nitrato férrico, posteriormente se pesaron las cantidades requeridas y se procedió a disolver los nitratos metálicos en ácido nítrico concentrado (Fig. 6). Una vez que la solución se homogenizó, se la diluyó con agua desionizada y se agregó glicina. La solución estuvo en agitación durante una hora antes de comenzar la etapa de calentamiento, la misma que daría lugar a una combustión violenta donde se produjeron óxidos de bismuto y hierro. Se calcinó el material para finalmente producir ferrita de bismuto.

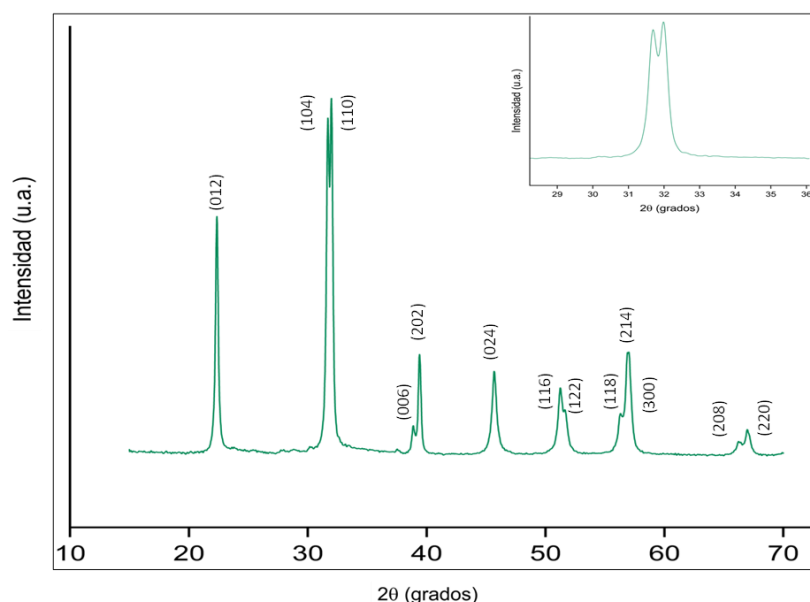


Figura 7. Patrón de difracción de rayos X de la muestra de BiFeO₃ sin dopajes sintetizada por método de auto combustión.

El difractograma de la BiFeO₃ muestra la formación de una estructura romboédrica (grupo espacial R3c, con etiqueta JCPDS No. 86-1518) que puede ser identificada fácilmente por la separación típica de los picos 104 y 110. Además, la ausencia de picos adicionales correspondientes a fases secundarias comunes como Fe₂O₃, Bi₂O₃, Bi₂Fe₂O₃, etc., demostró la eficiencia del método en la síntesis de BiFeO₃ pura (Fig. 7).

Posteriormente, con el fin de mejorar la respuesta fotocatalítica del material, tomando como base estudios anteriores, (Cadenbach et al., 2021; R. Guo et al., 2010; N. Zhang et al., 2016b) se decidió realizar la síntesis de BiFeO₃ dopada en la posición atómica del bismuto con metales de tierras raras (Gd, La y Nd). Cabe destacar que se seleccionó estos metales debido a su radio atómico, similar al del bismuto, y carga (+3, la misma que el catión Bi⁺³). Los patrones de difracción de rayos X de los materiales Bi_{1-x}M_xFeO₃ (M = La, Gd, Nd; x = 0, 1%, 3%, 5%;) sintetizados se muestran en la Figura 8.

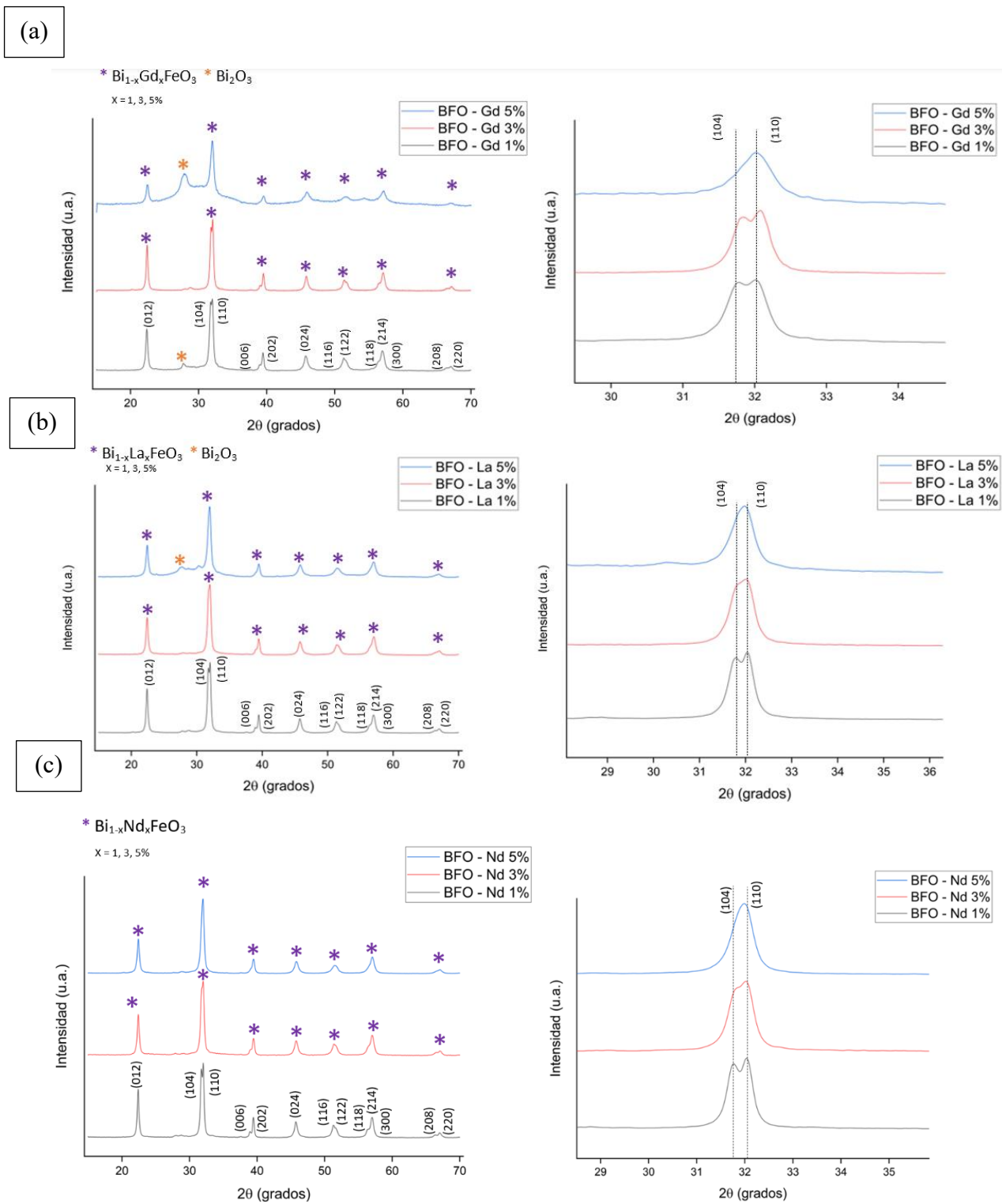


Figura 8. Materiales de BiFeO_3 sintetizados por autocombustión. (a) Difractogramas de las muestras dopadas con 1,3 y 5% de Gd. (b) Difractograma de las muestras dopadas con 1,3 y 5% La. (c) Difractograma de las muestras dopadas con 1,3 y 5% de Nd

Las primeras dos imágenes muestran los patrones de difracción de rayos X para las tres muestras dopadas con Gd, las estrellas de color morado muestran los picos característicos de la ferita de bismuto mientras que los picos de color anaranjado muestran la presencia de una fase secundaria (Bi_2O_3). Como observación relevante, se distingue en el difractograma de la muestra BFO – Gd 5% una ligera curvatura entre los 25 y 30°. Asimismo, las figuras siguientes (en la mitad) muestran los respectivos patrones de difracción para la muestra dopada con La a diferentes concentraciones, las estrellas de diferentes colores también muestran las respectivas fases. Se tiene la misma información para el caso del dopaje con Nd.

Al igual que en la muestra sin dopaje, existió predominancia de la fase esperada (BiFeO_3) y formación de una estructura romboédrica, evidenciada por la separación de los picos 104 y 110. Por lo que, en general las muestras tuvieron una alta pureza. Sin embargo, se identificó la presencia de una pequeña cantidad de otras especies químicas correspondientes a la fase secundaria Bi_2O_3 , especialmente en las muestras con más altos porcentajes de dopaje (Gd y La 5%). En particular, la muestra BFO – Gd 5% presentó gran cantidad de impurezas no solo de la fase secundaria antes mencionada, sino también debido a la contribución de fases amorfas. Por otro lado, se pudo observar que un aumento en la concentración de dopantes resultó en un desplazamiento de los picos de difracción 104 y 110, inicialmente separados, hacia ángulos 2θ más altos, y una superposición de estos mismos picos de difracción (Fig. 8 sección izquierda). Esto se puede explicar por la incorporación de átomos dopantes de menor tamaño a la red cristalina y la consiguiente distorsión de la estructura romboédrica inicial de la BiFeO_3 , que conduce a un desplazamiento del pico de Bragg hacia ángulos mayores (Cadenbach et al., 2021; Reddy et al., 2018). Probablemente por la transformación de la fase parcial de la estructura romboédrica a una estructura ortorrómbica, lo que permite un desplazamiento iónico polar en la dirección 010 (Hu et al., 2017).

Se investigó también el efecto del dopaje de la ferrita de bismuto también en el sitio del Fe, dado que, estudios previos han sugerido que reemplazar átomos de hierro por Co induce deformación reticular e incrementa las vacancias de oxígeno, mejorando la respuesta fotocatalítica del material (Hu et al., 2017). Entonces, se optó únicamente por la síntesis de dos muestras con concentraciones molares de cobalto del 5 y 10% con el fin de evaluar mediante dispersión de rayos x el efecto de la sustitución de átomos de Fe en la estructura del material. Los resultados pueden observarse en la Figura 9.

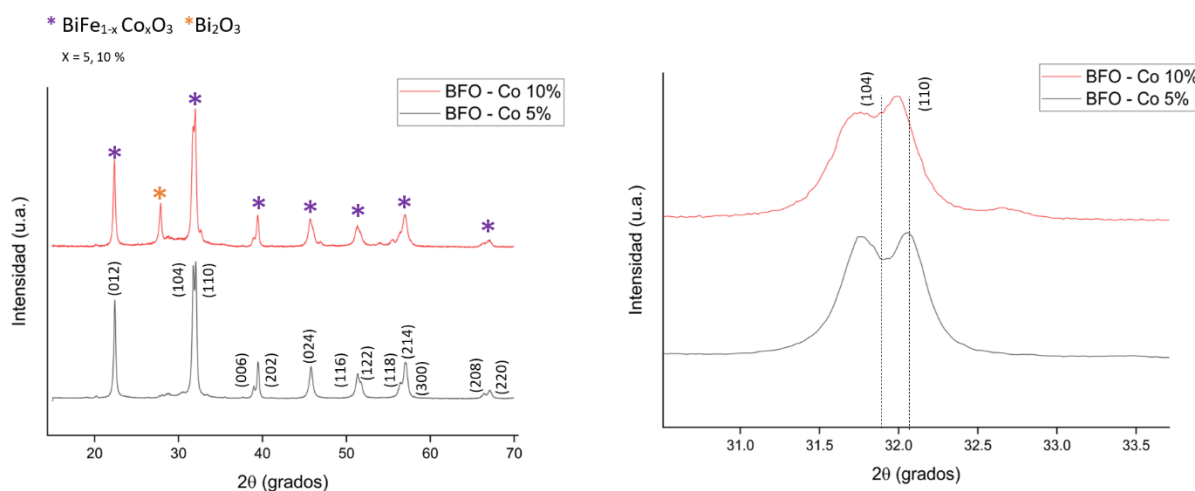


Figura 9. Patrones de difracción de rayos X de las muestras de BiFeO₃ dopadas con 5 y 10% de Co sintetizadas por auto combustión.

Al igual que en las muestras dopadas en el sitio del bismuto, se puede observar en la Figura 9 los difractogramas de ambas muestras (a la izquierda) y la respectiva ampliación hacia los 32° (a la derecha). Además, las estrellas de distintos colores muestran la fase principal (BiFeO₃) y secundaria (Bi₂O₃)

Luego, se observó la formación de BiFeO₃ como fase predominante, aunque también se produjo Bi₂O₃, especialmente cuando la concentración molar de Co fue relativamente alta (10%). Adicionalmente, se observó un ligero desplazamiento y reducción de la separación de

los picos 104 y 110, no obstante, en este caso no puede asegurarse solo mediante esta observación que el dopaje haya sido exitoso, pues el cambio de estructura de romboédrica a ortorrómbica, evidenciado por la unión de estos dos picos solamente se da cuando se logra de manera satisfactoria la sustitución de átomos de Bi.

Para reducir el contenido de impurezas producto de fases secundarias se seleccionó la muestra BFO – Gd 1% para someterla a un lavado con ácido acético glacial y probar la eficacia del tratamiento dada su conocida eficiencia disolviendo Bi_2O_3 (Reddy et al., 2018), pero, en este caso, el tratamiento no resultó satisfactorio, por lo que, finalmente, se decidió no realizar ningún lavado adicional.

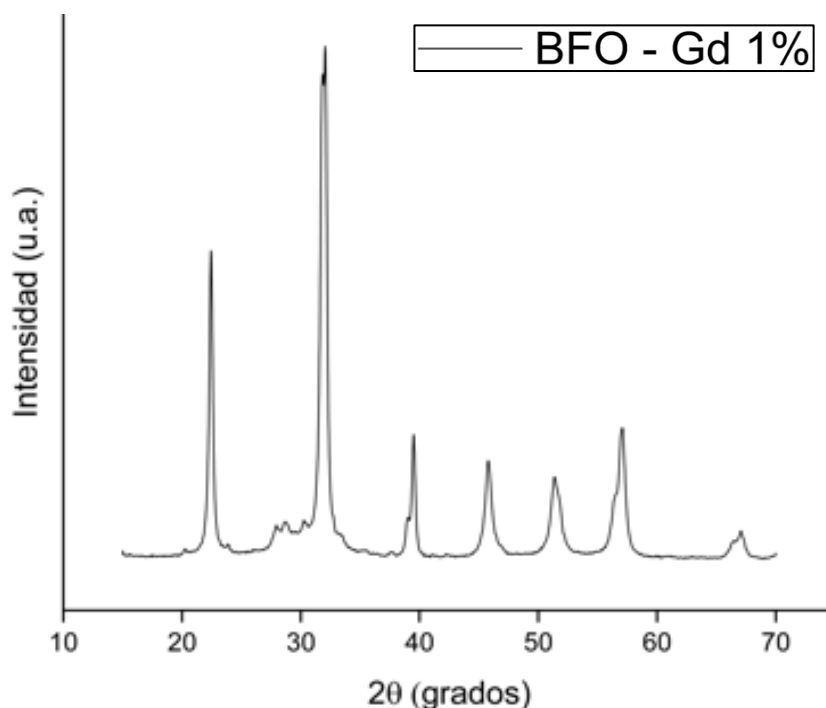


Figura 10. Patrón de difracción de rayos X de la muestra de BFO – Gd 1% después de un lavado de 10 minutos con ácido acético glacial.

Como se observa en la Fig. 10, después del tratamiento de lavado, no hubo una reducción efectiva en la cantidad de impurezas presentes en la muestra, tal como se observa entre los 20 y 30° del difractograma. Entonces, dado que el lavado ácido no resultó efectivo en la eliminación de fases secundarias, se optó por sintetizar nuevamente algunas muestras con el

fin de obtener materiales más puros. Por lo que, en primer lugar, se adicionó un exceso de 3% molar de nitrato de bismuto. El Bi es un metal volátil a altas temperaturas (Verma et al., 2021), por lo que, potencialmente las etapas de calentamiento pueden provocar la vaporización del metal y, en consecuencia, generar un desbalance estequiométrico que da lugar a la formación de fases no deseadas. Añadir un exceso de su respectivo nitrato metálico compensaría la fracción de Bi perdida por evaporación estabilizando nuevamente la proporción estequiométrica.

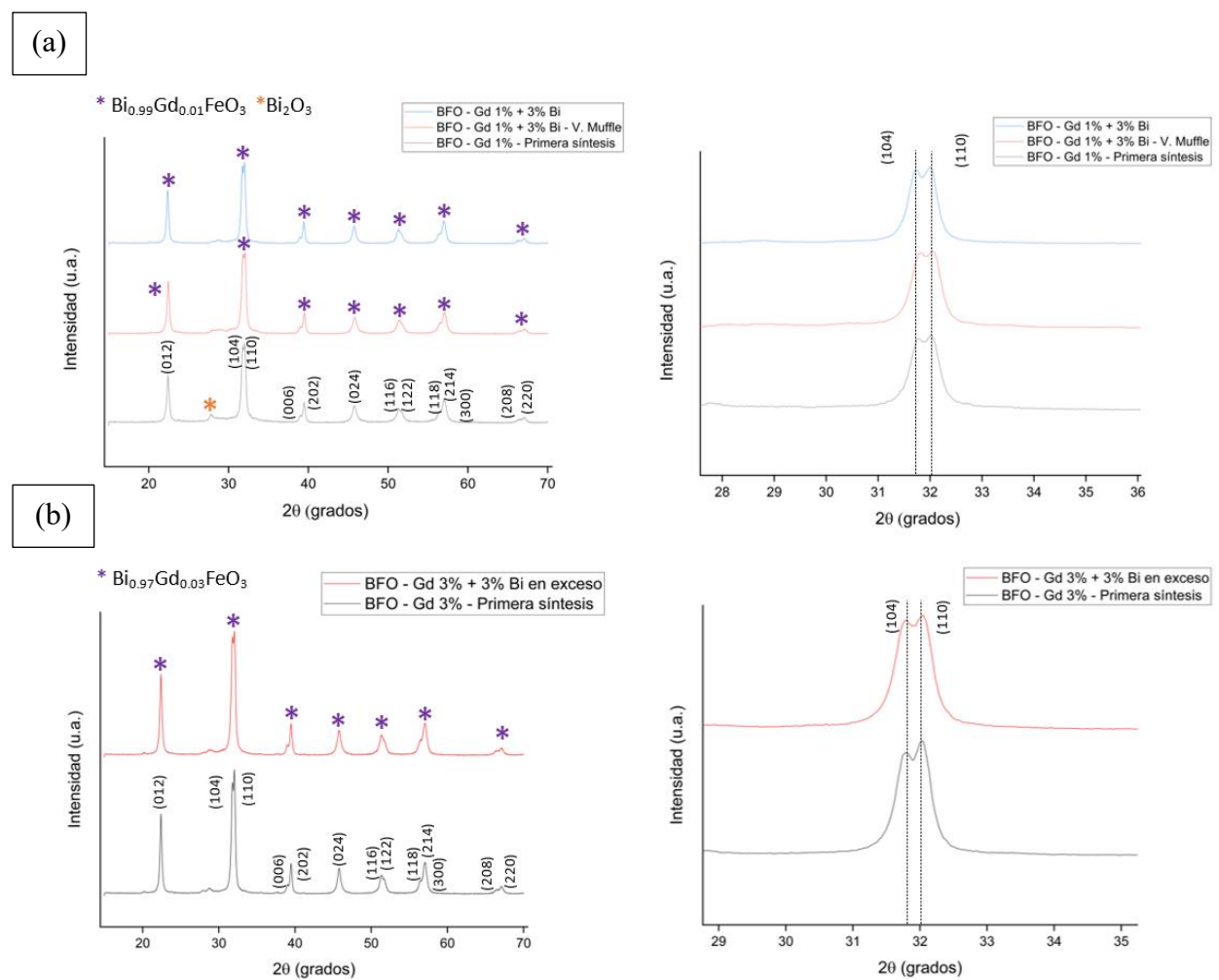


Figura 11. (a) Patrones de difracción de rayos X del segundo set de muestras sintetizado por auto combustión con un exceso del 3% de Bi y dopadas con Gd al 1%. (b) Patrones de difracción de rayos X del segundo set de muestras sintetizado por auto combustión con

Asimismo, en una de las nuevas síntesis se utilizó un horno tipo mufla distinto, ya que la ferrita de bismuto se forma a partir de óxidos metálicos de Fe y Bi en la etapa de calcinación, siendo esta un paso crucial en la producción del material.

En la Fig. 11 se puede observar que, en ambos casos, el exceso de nitrato de bismuto tuvo un efecto ligeramente positivo al reducir la formación de fases secundarias. Si se observan los dos gráficos entre los 20 y 30°C los picos de fases secundarias se muestran menos pronunciados. También se puede ver que no existió un efecto significativo al realizar la calcinación con una mufla distinta pues en ningún caso se observa una diferencia clara en la cantidad de impurezas producidas.

También, se experimentó con un tratamiento adicional de secado, previo a la etapa de calcinación. Esta etapa de secado duró aproximadamente 12 horas a una temperatura de 150 °C, en un intento de reducir el contenido de agua y glicina que pudiera no haberse consumido en la fase previa y así evitar reacciones adicionales de combustión indeseadas. (Cadenbach et al., 2023). Los resultados se muestran en la Figura 12.

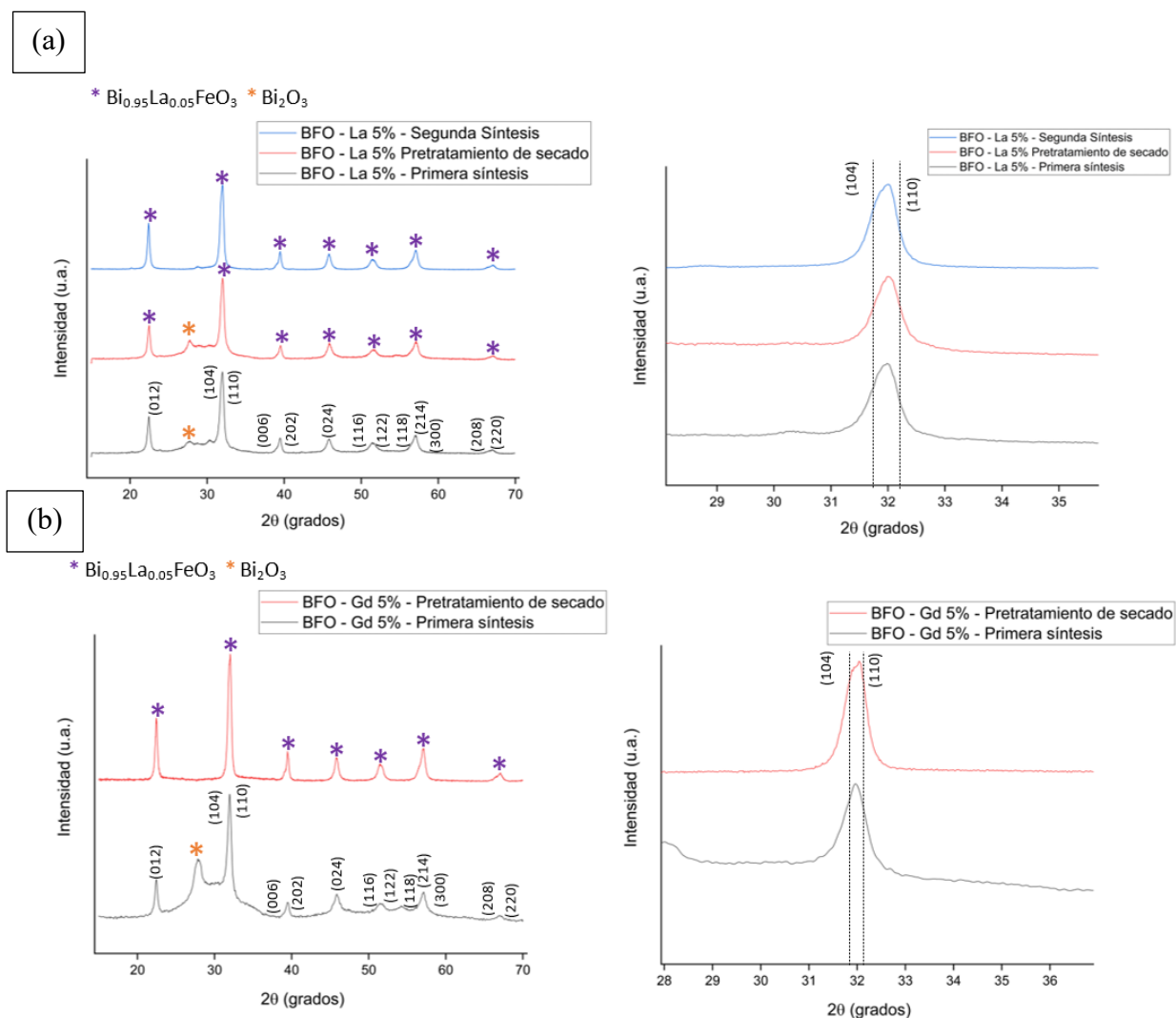


Figura 12. Patrones de difracción de rayos X del segundo set de muestras sintetizadas por auto combustión. (a) Dopaje del 5% con La al 5%. (b) Dopaje con Gd al 5%

En el caso de las muestras dopadas con La al 5%, añadir una etapa de secado adicional tuvo un efecto negativo, pues produjo una cantidad importante de impurezas (Bi_2O_3) y también la formación fases amorfas. A diferencia de la muestra dopada con Gd al 5% donde el secado adicional mejoró de forma significativa la pureza del material. En la parte inferior de la Figura 12 se observa claramente la presencia de una curvatura entre los 25 y 30° que demuestran la presencia de sólidos amorfos. Por lo tanto, este pretratamiento no es concluyente. Por otro lado,

la muestra BFO – La 5% Segunda Síntesis resultó mucho más pura y en este caso solamente se utilizó un lote nuevo de HNO_3 .

Ahora bien, con el fin de evaluar que el material producido tuviera la forma y tamaño esperados, tomando en cuenta que, al tratarse de un proceso de catálisis heterogénea, tanto la morfología como el área superficial son relevantes, se optó por realizar un análisis visual mediante imágenes de microscopio electrónico de barrido, (SEM por sus siglas en inglés), imágenes que se muestran en la Figura 13.

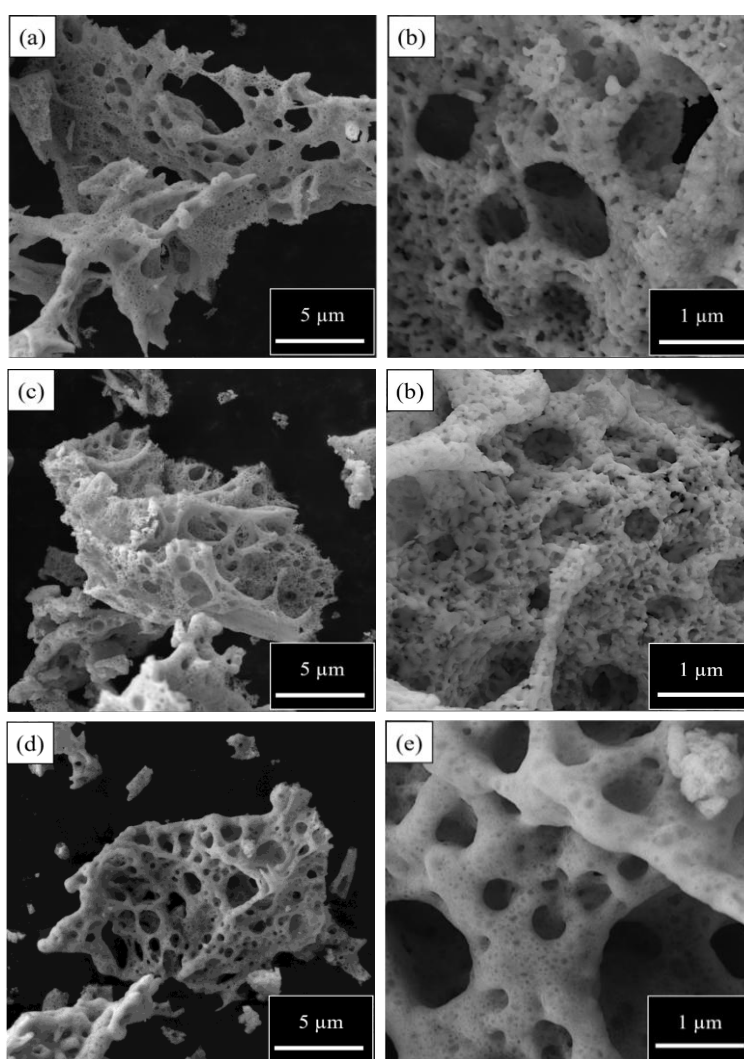


Figura 13. Imágenes del análisis de microscopía electrónica de barrido de las muestras de ferrita de bismuto dopadas con Gd (1,3 y 5 % - de arriba hacia abajo) a diferentes escalas.

El análisis SEM indicó que el proceso de síntesis resultó en la formación de redes porosas de escala micrométrica con porosidades irregulares y una distribución muy amplia en cuanto al tamaño de poro (entre la escala micro y nanométrica).

Asimismo, se determinó la homogeneidad del dopaje en las muestras mediante espectroscopia de rayos X por dispersión de energía (EDS por sus siglas en inglés). La Fig. 14 muestra la presencia de todas las especies químicas esperadas bien distribuidas, y, por lo tanto, se presume que el dopaje se realizó con éxito. Mediante el mismo análisis también se obtuvo la concentración aproximada de cada uno de los elementos. Los resultados se muestran desde la Figura 14 hasta la Figura 17.

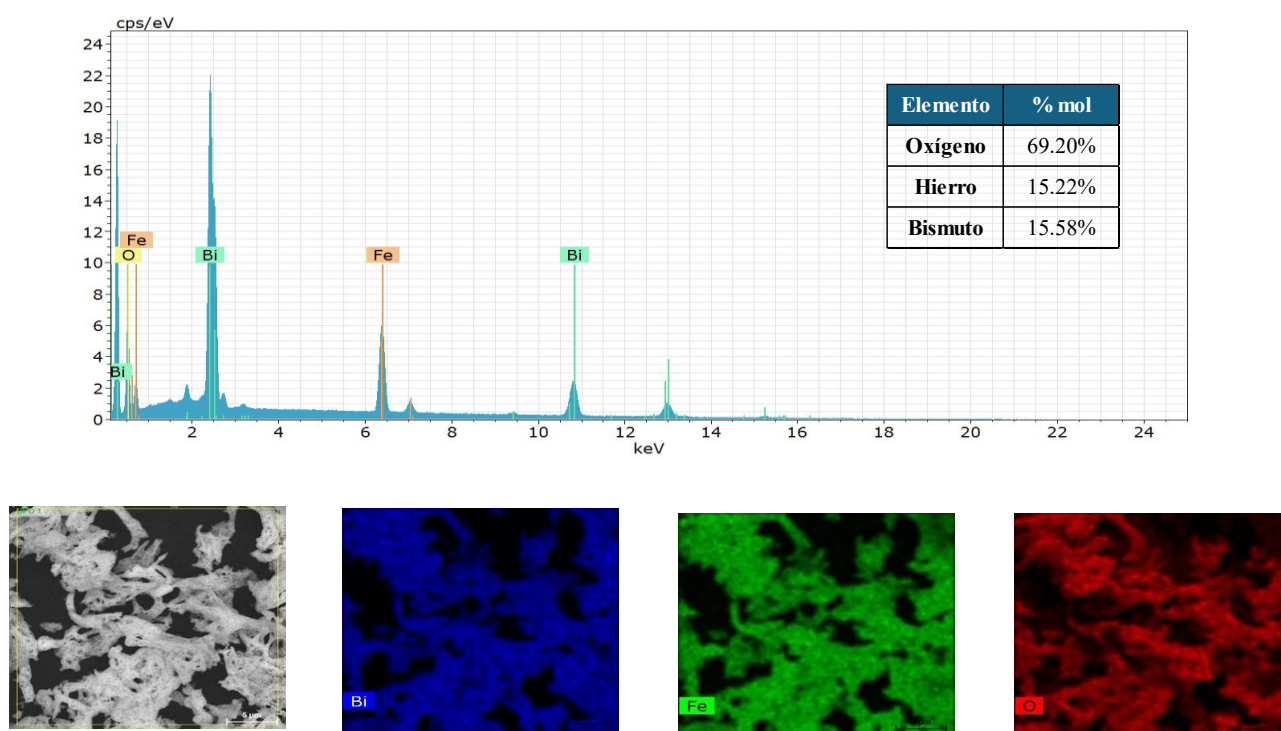


Figura 14. Espectroscopia de rayos X por dispersión de energía de una muestra pura de ferrita de bismuto producida por auto combustión.

En la parte inferior izquierda de la Figura 14 se puede observar la imagen previa al procesamiento de datos. En color azul, se observa la presencia de Bi, en verde la presencia de

Fe y en rojo la presencia de O. En cada caso, las zonas en color negro muestran ausencia del material.

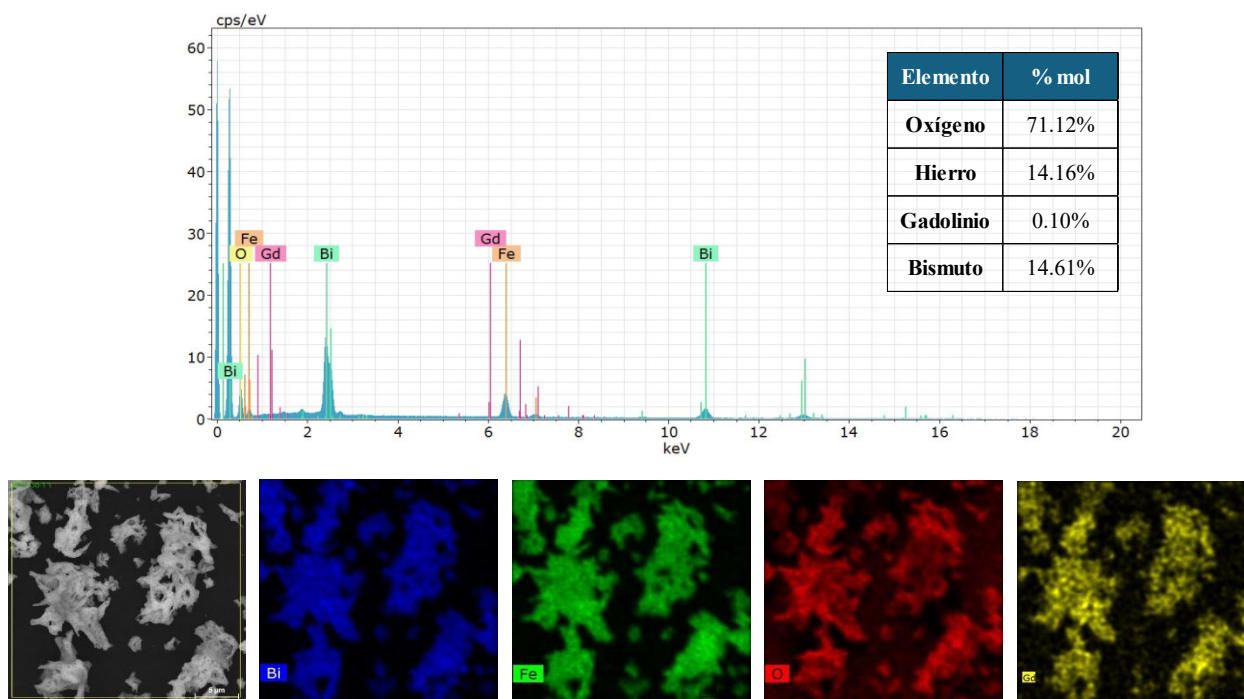


Figura 15. Espectroscopia de rayos X por dispersión de energía de una muestra pura de ferrita de bismuto dopada con 1% de G y producida por auto combustión.

Se obtuvo la misma información para el caso de la muestra dopada con Gd al 1%. De izquierda a derecha en la parte inferior de la Figura 15 se puede observar la imagen previa al procesamiento de datos, la presencia de Bi (en color azul), en verde la presencia de Fe, en rojo la presencia de O y en amarillo la presencia de Gd.

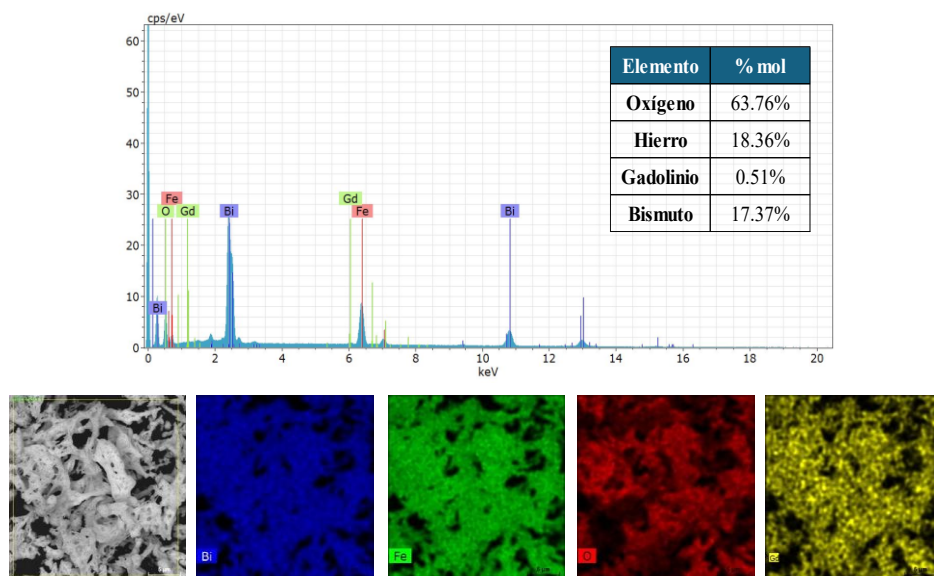


Figura 16. Espectroscopia de rayos X por dispersión de energía de una muestra pura de ferrita de bismuto dopada con 3% de G y producida por auto combustión.

La Figura 16 muestra la misma tendencia que en los caso anteriores, mostrando un porcentaje molar aproximado de Gd más elevado, de manera que sigue el patrón esperado.

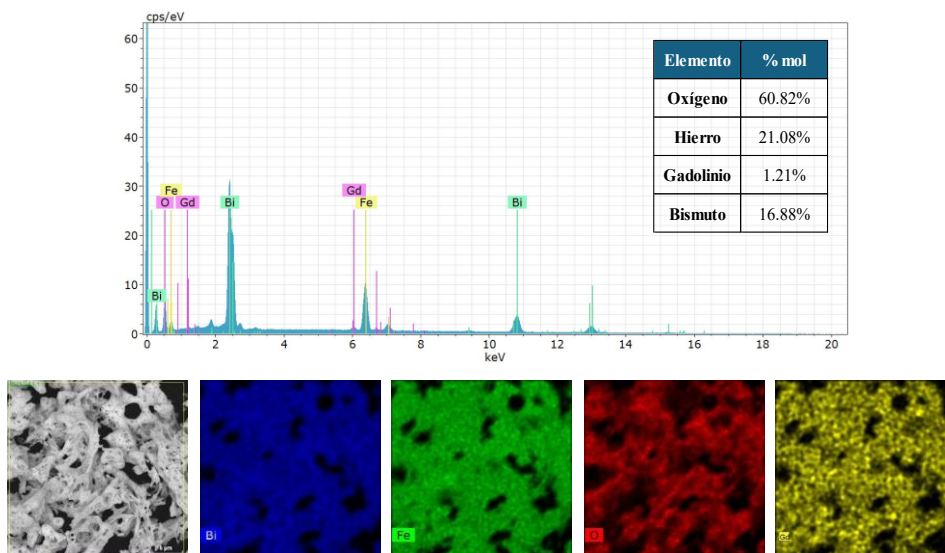


Figura 17. Espectroscopia de rayos X por dispersión de energía de una muestra pura de ferrita de bismuto dopada con 5% de G y producida por auto combustión.

En la parte inferior izquierda de la Figura 17 se puede observar una distribución de átomos muy similar a la de los casos anteriores más un incremento en la concentración de Gd, siguiendo la tendencia esperada.

Si bien la técnica no es suficientemente precisa como para determinar la composición exacta del material (Kato et al., 2025), sí se logró observar una tendencia en el porcentaje molar de Gd en función del incremento teórico de material dopante en la síntesis, por lo tanto, la síntesis y el dopaje se consideraron satisfactorios, aun así, mediante este método no se puede determinar la masa exacta de cada elemento en el material.

Nanopartículas

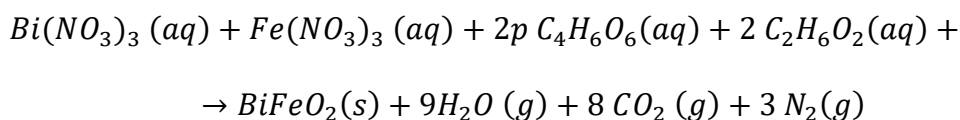
Posteriormente, se realizó la síntesis de un nuevo set de muestras mediante el método de sol-gel antes descrito. Se varió el sitio de dopaje, el metal dopante y su concentración de forma similar que para las redes porosas. En este caso se disolvieron los nitratos metálicos en etilenglicol, paso seguido, se añadió ácido tartárico y se procedió a calentar la solución en un horno ventilado hasta obtener un gel seco que posteriormente fue pulverizado y calcinado.

En este sentido, el método de sol-gel (que se muestra en la Figura 18) es una técnica química ampliamente utilizada para la síntesis de materiales inorgánicos nanoestructurados debido a su gran eficiencia en la mezcla de componentes, lo que garantiza la homogeneidad del producto final, por lo que ha sido utilizado durante los últimos 30 años en la preparación de vidrios y cerámicas (Jose et al., 2019).

Este método se caracteriza por la conversión de precursores moleculares en solución líquida hacia una red sólida mediante reacciones de hidrólisis y condensación a temperaturas relativamente bajas (Kirsch et al., 2025; S. W. Lee & Kim, 2006), y resulta particularmente eficaz en procesos de dopaje de materiales. (Jose et al., 2019)



Figura 18. Esquema de las etapas que tienen lugar en el proceso de síntesis por método de sol-gel



(EC 2)

Un “sol” se define como una dispersión coloidal estable de partículas sólidas o polímeros en un solvente líquido, donde las partículas pueden ser amorfas o cristalinas. En contraste, un “gel” consiste en una red tridimensional continua que encierra una fase líquida, formada por la aglomeración de partículas coloidales o mediante enlazamiento de cadenas poliméricas (Navas et al., 2021).

El solvente es un componente fundamental en los métodos de síntesis húmeda, pues su elección afecta directamente a la distribución de precursores, asegurando la completa disolución de los nitratos metálicos, influye en la cinética de reacción, sobre todo en la velocidad de la hidrólisis y la condensación, afectando la formación y crecimiento de la red, y, por lo tanto, también determina el tamaño de partícula, la morfología y la densidad de defectos del material obtenido.

Los solventes más comunes en la síntesis de BiFeO_3 son: etilenglicol, 2-metoxietanol, ácido acético, ácido cítrico, entre otros. (Baqiah et al., 2018; Hasan et al., 2016; Mhamad et al., 2022b; Tahir et al., 2020).

Adicionalmente, los agentes quelantes desempeñan un papel fundamental en la formación de complejos metálicos estables y en la cinética de gelificación. En este contexto, el ácido tartárico ha demostrado ser especialmente efectivo para obtener BiFeO_3 de alta pureza, produciendo nanopartículas con tamaño promedio de 20.8 nm y banda prohibida de 1.91 eV. (Jhansi & Swaminathan, 2024). Su capacidad de gelificación se atribuye a la formación de una red polinuclear hetero metálica bien organizada.

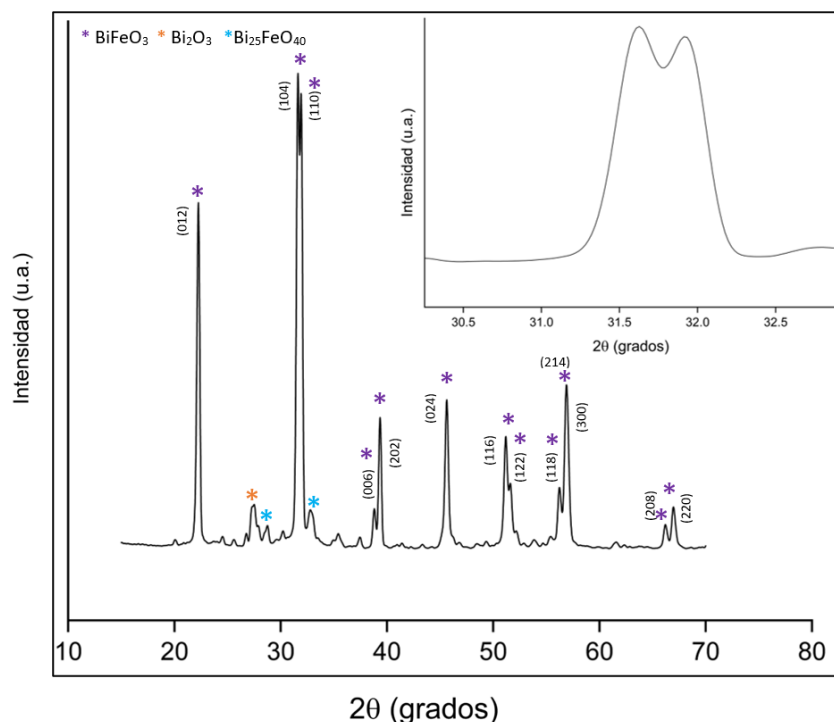


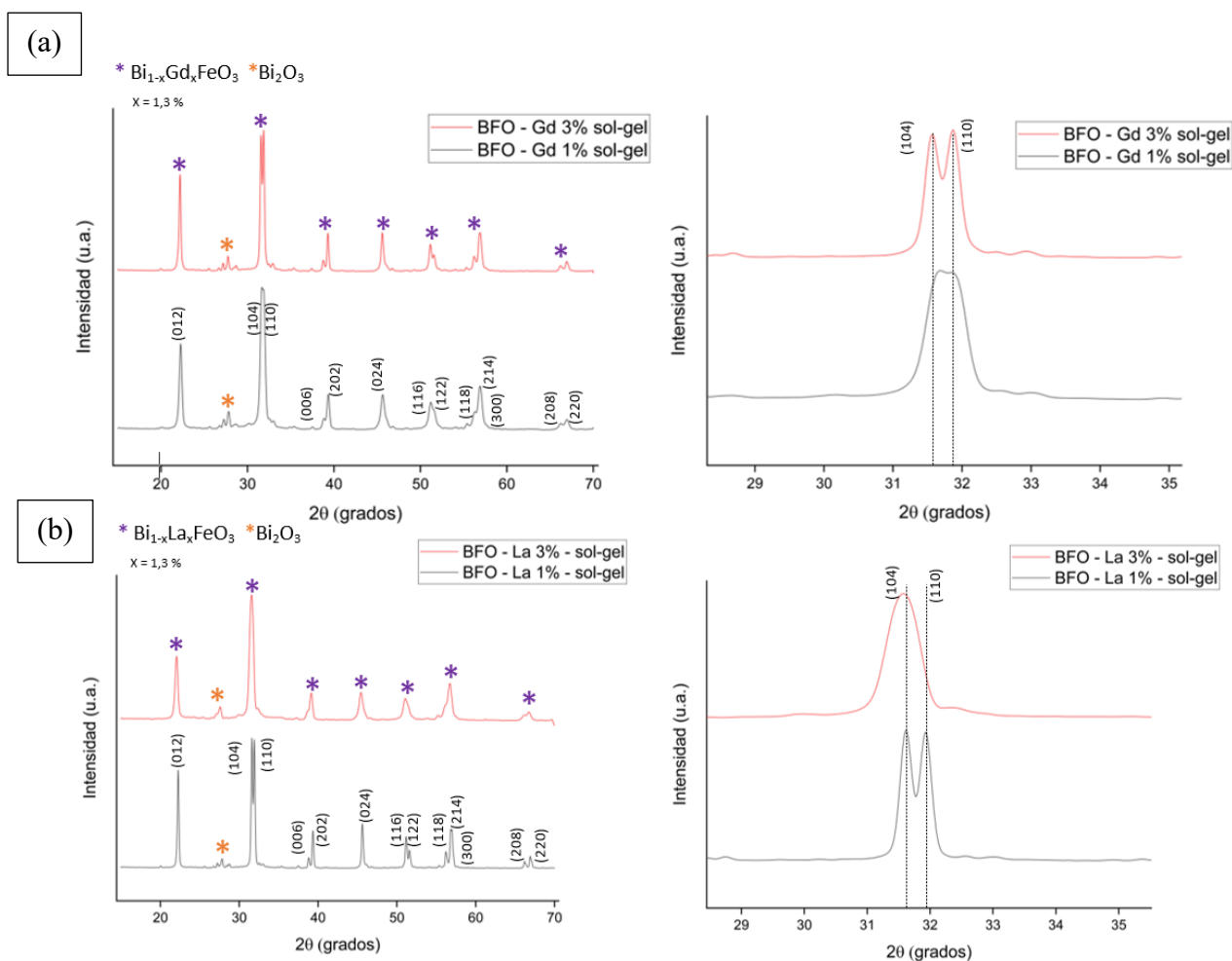
Figura 19. Patrón de difracción de rayos X de la muestra de BiFeO_3 sin dopajes sintetizada por método de sol-gel.

En la Figura 19 se observa entre los 25 y 30° la presencia de varios picos adicionales, así como entre los 30 y 40°. Estos picos han sido marcados con estrellas de color anaranjado para el Bi_2O_3 y en estrellas de color celeste para el $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$. No obstante, se observan también otros picos que no lograron ser identificados con claridad que probablemente corresponden a otras

fases ricas en bismuto u oxígeno. Aun así, en esta ocasión no se intentó ningún tipo de posprocesamiento destinado a la reducción de impurezas

Ahora bien, el difractograma mostró la formación de una estructura romboédrica con una etiqueta (JCPDS n.º 86-1518) de manera similar que las muestras sintetizadas por el método de autocombustión.

Ahora bien, con el fin de obtener materiales comparables entre métodos y evaluar la respuesta catalítica determinada únicamente por la morfología y tamaño del material, también se decidió producir BiFeO_3 dopada en el sitio del bismuto con metales de tierras raras (Gd, La y Nd). Los patrones de difracción de rayos X de los materiales $\text{Bi}_{1-x}\text{M}_x\text{FeO}_3$ ($\text{M} = \text{La}, \text{Gd}, \text{Nd}$; $x = 0, 1\%, 3\%$) sintetizados se muestran en la Fig. 20



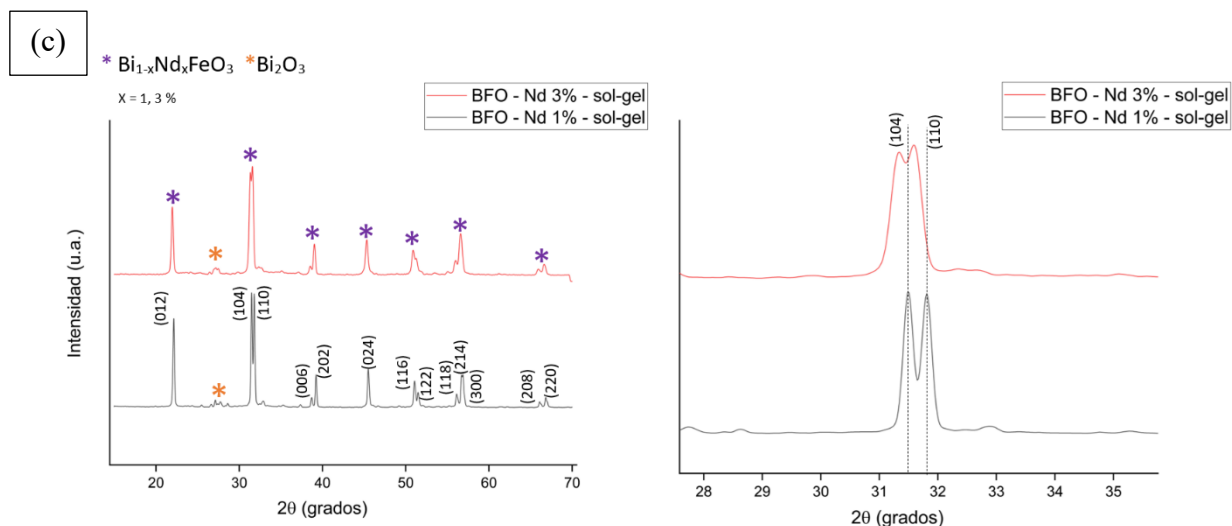


Figura 20. Patrones de difracción de rayos X de las muestras de BiFeO_3 dopadas con 1 y 3% de Gd, La y Nd sintetizadas por el método de sol-gel. (a) Dopaje con Gd. (b) Dopaje con La. Y (c) Dopaje con Nd

Siguiendo el esquema de las muestras sintetizadas mediante autocombustión, las imágenes muestran los difractogramas de todas las muestras dopadas (a la izquierda) y un acercamiento a los 32° del difractograma en la derecha para todos los casos. Las primeras dos imágenes muestran los patrones de difracción de rayos X para las dos muestras dopadas con Gd, las estrellas de color morado muestran los picos característicos de la ferita de bismuto mientras que los picos de color anaranjado muestran los picos de la fase secundaria (Bi_2O_3). Asimismo, las figuras siguientes (en la mitad) muestran los respectivos patrones de difracción para la muestra dopada con La a diferentes concentraciones, las estrellas de diferentes colores también muestran las respectivas fases. Se tiene la misma información para el caso del dopaje con Nd. En todos los casos, entre los 25 y 30° se puede observar varios picos adicionales a los esperados correspondientes a impurezas. Cabe mencionar que en este caso tampoco se pudieron identificar todas las fases adicionales. Aun así, no se observó una curvatura inusual en ningún difractograma, por lo tanto, se descarta la presencia de sólido amorfo.

Es así como se evidenció la predominancia de la fase esperada (BiFeO_3) y formación de una estructura romboédrica, pues se dio la respectiva separación de los picos 104 y 110. Por lo que, en general las muestras tuvieron una alta pureza.

Se pudo observar además que un aumento en la concentración de dopantes resultó en el esperado desplazamiento de los picos de difracción 104 y 110 y una superposición de estos mismos picos de difracción demostrando, al igual que en el método sintético anterior, que el dopaje fue realizado exitosamente. Excepto en el caso del dopaje con Gd, donde la tendencia resultó contraria a la esperada, lo cual podría deberse a un error de etiquetado o un dopaje no satisfactorio en la muestra BFO – Gd 3% sol-gel.

Por otro lado, se investigó el efecto del dopaje de la ferrita de bismuto también en el sitio del Fe y se optó por producir dos muestras con concentraciones molares de cobalto de 1 y 3%. Su difractograma se muestra en la Fig. 21, donde se observa que, al igual que en los casos de las muestras dopadas en la posición atómica del Bi, existen varios picos no correspondientes a la ferrita de bismuto entre los 25 y 30°, de los cuales, solamente se lograron identificar dos fases secundarias; Bi_2O_3 y $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$.

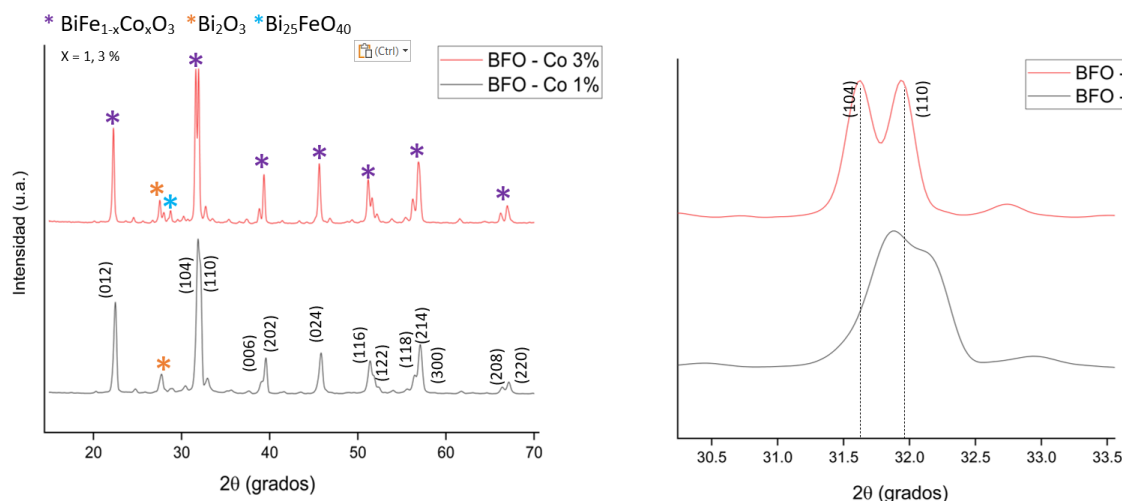


Figura 21. Patrones de difracción de rayos X de la muestra de BiFeO_3 dopadas con 1 y 3% de Co sintetizadas por el método de sol-gel.

Se observó la formación de BiFeO_3 como fase predominante con una ligera presencia de Bi_2O_3 y $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ como fases secundarias. Se observó además la separación de los picos 104 y 110 al incrementar la concentración de Co, sin esto significar un dopaje poco satisfactorio.

Con el fin de evaluar que el material producido tuviera la forma y tamaño esperados, se optó por realizar un análisis de microscopía electrónica de transmisión, (Fig. 22) dado que se esperaba un tamaño de partícula considerablemente más pequeño que en el caso del material producido por autocombustión.

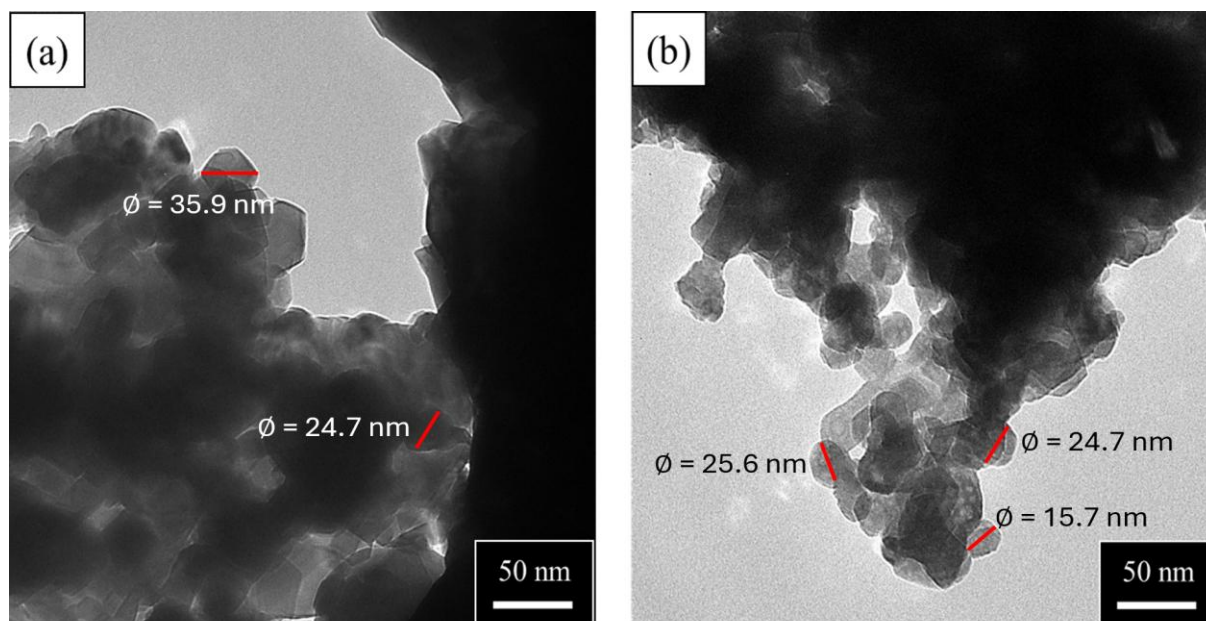


Figura 22. Análisis de microscopía electrónica de transmisión de una muestra de BiFeO_3 dopada con Gd.

La Figura 22 muestra las imágenes obtenidas por EDS además de una escala nanométrica de referencia. En ambos casos se pueden distinguir pocas partículas individuales debido a la aglomeración de las mismas. En este sentido, el análisis indicó que el proceso de síntesis resultó en la formación nanopartículas en forma de disco que presentaron aglomeración entre sí. Estas estructuras tuvieron diámetros de entre ~ 15 y ~ 36 nm por lo que el método de síntesis se consideró exitoso.

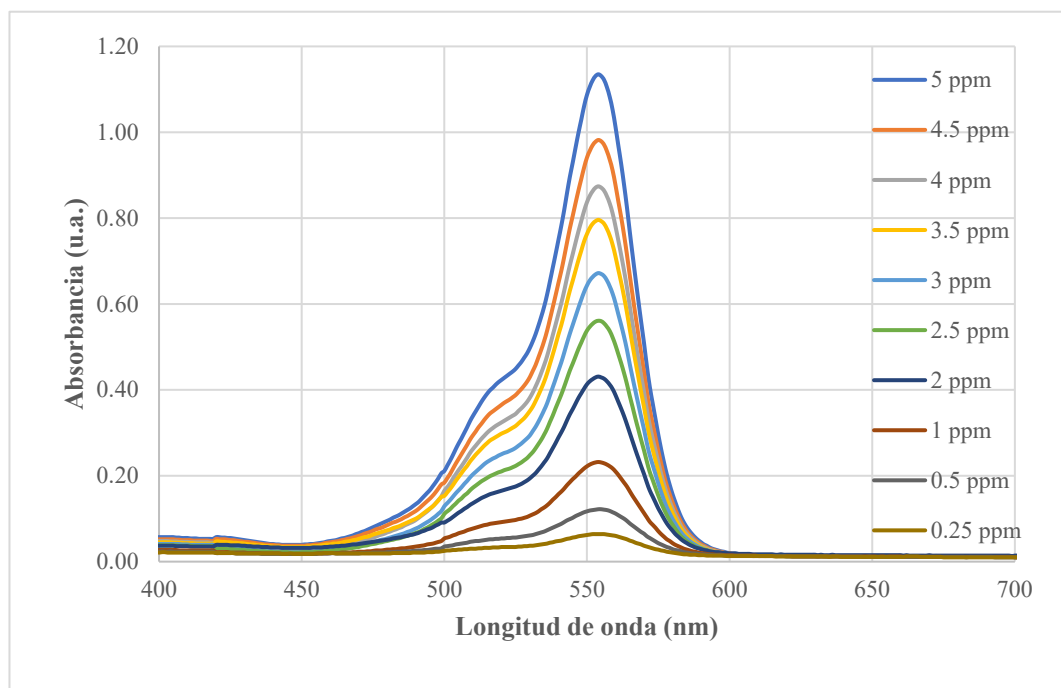
Evaluación de la actividad catalítica

Puesto que una gran cantidad de estudios previos (descritos en la introducción) han demostrado que la ferrita de bismuto en presencia de luz visible actúa como un fotocatalizador eficiente en la degradación de contaminantes orgánicos, se decidió realizar un estudio de cribado con todas las muestras sintetizadas para evaluar las mejores respuestas catalíticas y determinar qué materiales serían después sometidos a ensayos asistidos por sonicación.

Degradación de RhB mediante fotocátalisis

La actividad fotocatalítica de las muestras se examinó a través de la degradación de rodamina B (RhB) bajo iluminación con luz visible, empleando una fuente LED de alta potencia con una longitud de onda superior a 420 nm. Entonces, en un experimento típico se dispersaron 50 mg de los diferentes materiales de $\text{Bi}_{1-x}\text{M}_x\text{FeO}_3$ o $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ en 50 mL de una solución acuosa de RhB con una concentración de 5 mg/L. Antes de iniciar la irradiación, la mezcla se agitó magnéticamente en ausencia de luz durante una hora, con el fin de alcanzar un equilibrio entre los procesos de adsorción y desorción entre el fotocatalizador, la RhB y el agua. Cabe destacar que esto se realizó solamente para dos muestras, pues, en esencia, la adsorción depende del tamaño y morfología del material, y no había mayores diferencias morfológicas o de tamaño entre los materiales de redes porosas. Durante el experimento, se intentó mantener la temperatura medianamente constante. Después de 4 horas de irradiación, se centrifugó la solución a 5000 rpm por 7 minutos en la oscuridad para separar el catalizador del líquido. Posteriormente, se registró la intensidad del pico de absorción máximo de la RhB. Dado que, para las concentraciones utilizadas, esta intensidad es proporcional a la concentración del colorante. Según la ley de Beer-Lambert, los espectros de absorbancia UV-VIS permitieron determinar la relación entre la concentración en cada momento y la concentración inicial.

(a)



(b)

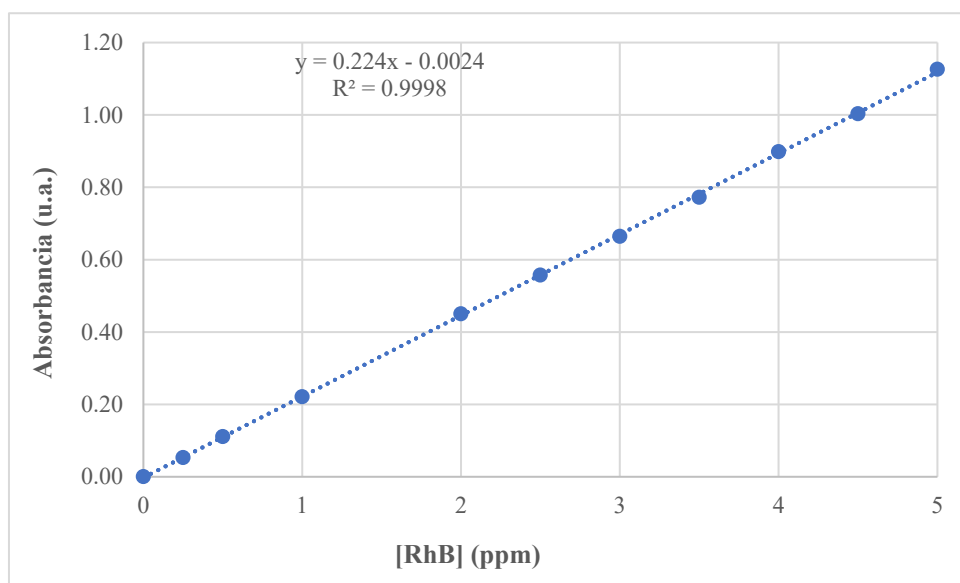


Figura 23. a) Espectro de Absorción de RhB a diferentes concentraciones. b) Curva de calibración de RhB.

En la Fig. 23 se observa el espectro de absorción de la Rodamina B a diferentes concentraciones entre los 400 y los 700 nm. El pico de absorbancia en todas las concentraciones se encuentra en los 554 nm. Asimismo, la curva de calibración (Figura 23. b)) muestra una tendencia lineal

en todo el rango de concentraciones evaluado. Por otro lado, el montaje experimental para los ensayos de fotocatalisis se muestra en la Figura 24.

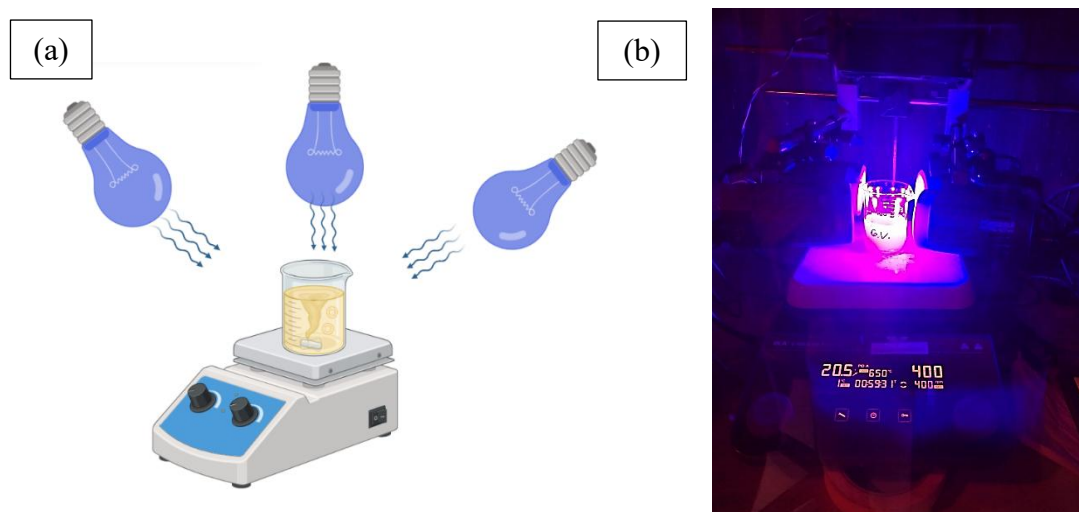


Figura 24. (a) Esquema experimental de fotocatalisis con materiales de ferrita de bismuto bajo lámparas led de luz azul (427 y 440 nm). (b). Montaje experimental real.

El estudio de cribado tuvo por objetivo determinar las 3 muestras con mejores respuestas fotocatalíticas después de 4 horas de iluminación constante como se observa en la Figura 25.

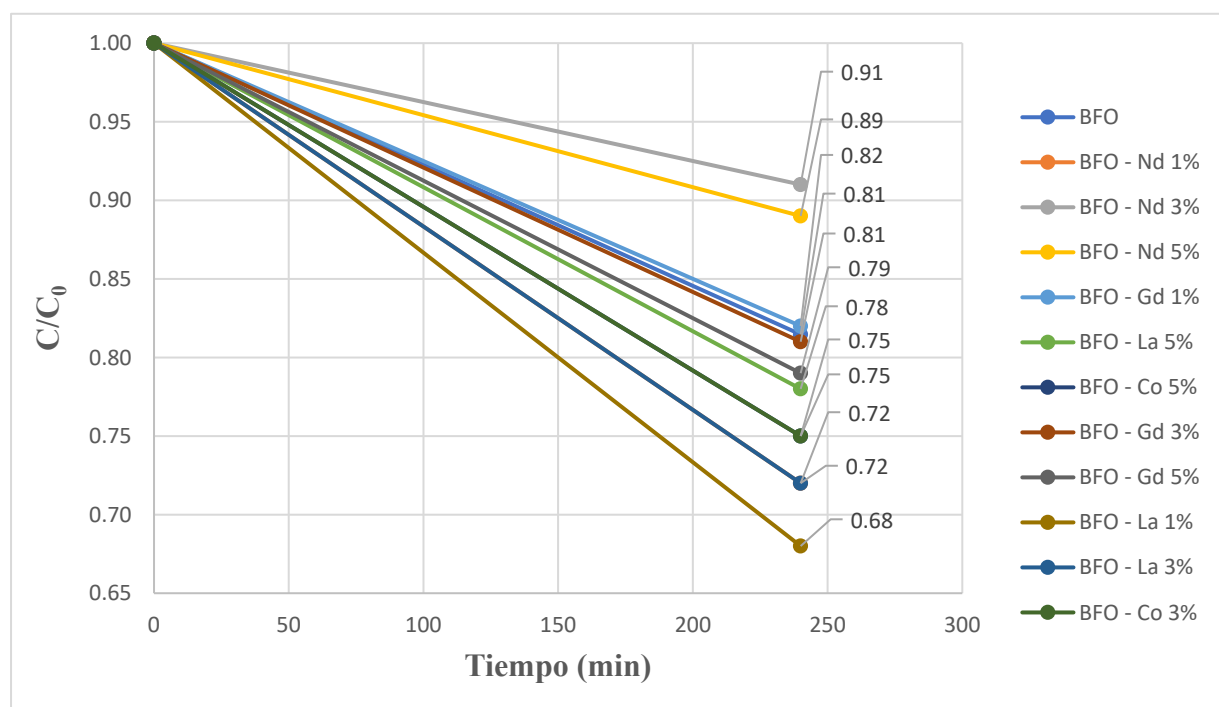


Figura 25. Resultados del análisis de foto degradación para todos los materiales basados en ferrita de bismuto sintetizados mediante el método de autocombustión después de 4 horas de irradiación.

La eficiencia de degradación se evaluó mediante la representación gráfica de la relación C/C_0 , donde C_0 y C representan la concentración máxima obtenida a partir de la intensidad máxima en función del tiempo de iluminación. Tal como se observa en la Fig. 25, se tuvo un rango muy amplio en cuanto a respuestas catalíticas. Por ejemplo, la muestra BFO – Nd 3% resultó la peor en este estudio de cribado ($C/C_0 = 0.91$) mientras que el material BFO – La 1% tuvo el mejor desempeño ($C/C_0 = 0.68$)

Tabla 1. Porcentaje de remoción (%) de Rodamina B después de 4 horas de irradiación usando catalizadores basados en BiFeO_3 sintetizados por el método de auto combustión.

Muestras sintetizadas por el método de autocombustión después de 4 horas de irradiación (fotocatálisis)													
Muestra	BFO	Gd 1%	Gd 3%	Gd 5%	La 1%	La 3%	La 5%	Nd 1%	Nd 3%	Nd 5%	Co 3%	Co 5%	BFO pH = 1.6
Degradación %	18.54	17.64	18.98	20.68	31.66 (6.69)	28.36	21.93	28.45 (6.23)	9.07	11.04	24.96	24.61	99.07 (después de 2h)

En la Tabla 1 se muestran los porcentajes de degradación después de 4 horas de irradiación de las muestras de redes porosas, se encuentran resaltadas aquellas que tuvieron los mejores porcentajes de degradación, y entre paréntesis el porcentaje de remoción obtenido como resultado de la adsorción. Todos los materiales presentaron actividad fotocatalítica, pues la reducción de la concentración de la rodamina en la solución se estaría dando por mecanismos

oxidativos tal como se esperaba. Solamente del 6 al 7% del colorante fue removido por adsorción (como se observa en las muestras dopadas con 1 % de La y Nd), lo cual indica que el proceso de adsorción no varía significativamente entre muestras, ya que este depende del área superficial, la cual es similar entre las muestras sintetizadas por el mismo método.

En cuanto a los efectos de los dopantes, se encontró que el dopado con Gd no tiene impacto apreciable sobre la actividad catalítica, mientras que el dopado con La, Nd y Co sí la mejora. Particularmente, la muestra dopada con 1 % de La mostró ser el mejor catalizador en general. En el caso del Nd, la eficiencia catalítica disminuye abruptamente al aumentar el contenido del dopante. Además, se observó que valores de pH inferiores al pKa del colorante Rodamina B favorecen la actividad catalítica.

No se identificaron diferencias claras en la eficiencia fotocatalítica entre las muestras dopadas con 1 % y 3 % de La, ni entre aquellas con 3 % y 5 % de Nd o de Co. Pero, el dopado en el sitio del hierro presumiblemente sí produce una mejora en la actividad catalítica.

Además, mediante este estudio se logró determinar que los 3 mejores fotocatalizadores fueron BFO – La 3%, BFO – Nd 1% y BFO – La 1% con eficiencias de degradación del 28% para los dos primeros y del 32% para el último.

Se siguió el mismo procedimiento para el estudio de cribado con las nanopartículas. Los resultados se muestran en la Figura 26.

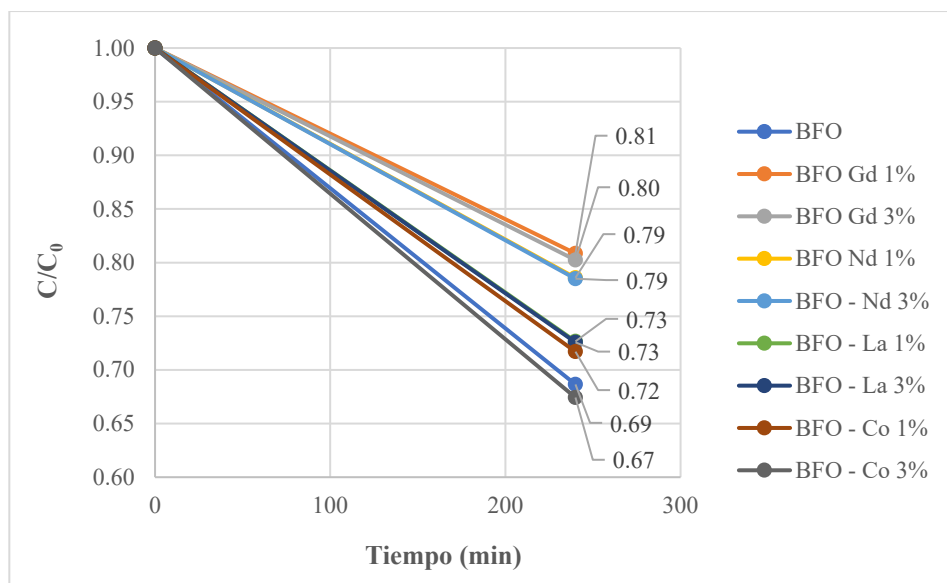


Figura 26. Resultados del análisis de foto degradación para todos los materiales basados en ferrita de bismuto sintetizados mediante el método de sol-gel después de 4 horas de irradiación.

En este ensayo, las propiedades fotocatalíticas de las muestras también se evaluaron mediante reacciones de foto degradación utilizando rodamina B (RhB). La eficiencia de degradación se determinó mediante la representación gráfica de la relación C/C_0 . En este caso, Tal como se tuvo un rango amplio en cuanto a respuestas catalíticas (aunque ligeramente más pequeño que en el caso de las redes porosas), por ejemplo, la muestra BFO – Gd 1% resultó la peor ($C/C_0 = 0.81$) mientras que el material BFO – Co 3% tuvo el mejor desempeño ($C/C_0 = 0.67$).

Tabla 2. Porcentaje de degradación (%) de Rodamina B después de 4 horas de irradiación usando catalizadores basados en BiFeO_3 sintetizados por el método de sol-gel

Muestras sintetizadas por el método de sol-gel después de 4 horas de irradiación (fotocatálisis)									
Muestra	BFO	Gd – 1%	Gd – 3%	La – 1%	La – 3%	Nd – 1%	Nd – 3%	Co – 1%	Co – 3%
Degradación %	31.35	19.15	19.76	27.34	27.43	21.41	21.5	28.3	32.57

En la Tabla 2 se muestran los porcentajes de degradación después de 4 horas de irradiación de las nanopartículas, se encuentran resaltadas aquellas que tuvieron los mejores porcentajes de degradación. Cabe señalar que no se realizaron ensayos de adsorción.

En el caso de los materiales sintetizados mediante el método sol-gel, las muestras dopadas con 3 % de cobalto (Co) y la muestra no dopada (BFO) demostraron ser los catalizadores más eficientes en términos generales. Se observó que el dopado en el sitio del bismuto tiende a tener un efecto negativo sobre el desempeño fotocatalítico, lo cual podría deberse a alteraciones estructurales desfavorables. Por otro lado, el dopado en el sitio del hierro no mostró un impacto significativo en la eficiencia de la fotocatalisis. En consecuencia, en este caso se seleccionaron las muestras: BFO, BFO – Co 1% y BFO – Co 3% para ensayos posteriores.

Al comparar los materiales obtenidos mediante auto combustión y sol-gel (redes porosas y nanopartículas), se observó una diferencia significativa entre las muestras no dopadas de cada morfología, siendo las nanopartículas fotocatalizadores más eficiente. Esta diferencia podría atribuirse, en parte, a la presencia de una pequeña cantidad de impurezas en las muestras de sol-gel, evidenciada por análisis de difracción de rayos X. La coexistencia de BiFeO_3 con fases secundarias como Bi_2O_3 pudo favorecer la formación de hetero uniones, las cuales mejoran la separación de cargas entre huecos electrónicos y electrones excitados, incrementando así la eficiencia fotocatalítica.(Song et al., 2024). Además, las muestras sintetizadas por el método de sol-gel presentan tamaños de partícula más pequeños, lo que se traduce en un aumento del área superficial específica, ofreciendo más sitios activos para el proceso fotocatalítico y promoviendo una mayor generación de especies reactivas. Por otro lado, en las muestras dopadas con bismuto, se observa que la eficiencia de degradación es similar en ambos métodos de síntesis, lo que sugiere que el dopado compensa el efecto de la ruta sintética. Finalmente, el dopado con cobalto, correspondiente al sitio del hierro, muestra un efecto más marcado en las muestras de auto combustión en comparación con las de sol-gel.

Estos resultados son interesantes, dado que (Cadenbach et al., 2021) en un estudio previo sintetizó ferrita de bismuto en redes porosas por el mismo método y obtuvo eficiencias de degradación para RhB notablemente mejores, incluso cuando los dopajes fueron similares, por ejemplo, después de 4 horas de irradiación, su muestra de BiFeO_3 dopada con 5% de Gd logró una eficiencia de degradación del 72%, en comparación con el 20.68% reportado en este estudio, de igual manera, en el estudio antes mencionado, con un catalizador de ferrita de bismuto dopado al 5% con Nd se obtuvo una degradación del 69% del contaminante, mientras que en este estudio solamente se obtuvo un 11.04%. Dado que el método de síntesis, la morfología de los materiales, los metales de dopaje, sus concentraciones y las condiciones de reacción son similares, se atribuye esta diferencia en la respuesta catalítica a la pureza del material. A pesar de que se consideró que se obtuvieron materiales con altos niveles de pureza, presumiblemente las fases secundarias podrían estar actuando como recolectores de cargas y promoviendo la recombinación de electrones excitados y huecos electrónicos, en consecuencia, disminuyendo drásticamente la actividad fotocatalítica. Por otro lado, Zhang y colaboradores sintetizaron BiFeO_3 dopada 1,3 y 5% de Gd mediante el método de sol-gel, obteniendo resultados también mejores a los reportados en la presente investigación (34.2, 56.8 y 42.1 % respectivamente después de 270 minutos de irradiación), mientras que la muestra de ferrita de bismuto pura solamente logró un 22.3 %. (N. Zhang et al., 2016a). En este caso, las diferencias también podrían ser atribuidas a la pureza de los materiales.

En contraste, en un estudio conducido por Guo y colaboradores también se sintetizaron materiales basados en ferrita de bismuto mediante el método de sol-gel dopados con Gd hasta concentraciones molares del 15%. En este estudio también se evaluó la actividad fotocatalítica mediante la degradación de RhB a un pH de 2.04. Tras 120 min de iluminación la eficiencia de degradación alcanzó un 79 %, un 83 % y un 94 % para los materiales dopados con 0, 5 y 10% respectivamente. (R. Guo et al., 2010). Si bien es cierto, estos resultados parecen mejores

que los obtenidos en este estudio, no obstante, en esta reacción la eficiencia de degradación es dependiente del pH, y en medio ácido ($\text{pH} = 1.6$), en el mismo tiempo las redes porosas de ferrita de bismuto pura sintetizadas en esta investigación lograron una degradación completa de RhB.

Evaluación preliminar del montaje experimental para la degradación de RhB mediante piezo-fotocatálisis

Se decidió realizar un primer ensayo de degradación piezo-fotocatalítica con el fin de evaluar que la disposición y organización específicas de equipos, materiales y procedimientos utilizados sean adecuados (montaje experimental). Es así como, se realizó un primer ensayo utilizando un equipo limpiador ultrasónico *Biobase Ultrasonic Cleaner Double Adjustable Frequencies Type* Modelo UC-30SDG de 13 L, 300 W y frecuencia ajustable entre 45 y 80 kHz (a pesar de que solamente se trabajó a 45 kHz). El equipo estuvo conectado a un termostato *S&G Industrial Chiller CW-3000 T- series* y utilizando una gradilla impresa en 3D que fue sumergida en el agua del ultrasonido. Además, se utilizaron varias celdas de cuarzo con el fin de tomar alícuotas cada 30 minutos y así evaluar la cinética de degradación. Se debe mencionar que para este experimento no se mantuvo la muestra bajo agitación constante debido a la carencia de una plancha de agitación sumergible. El ensamblaje experimental se muestra en la Figura 27.

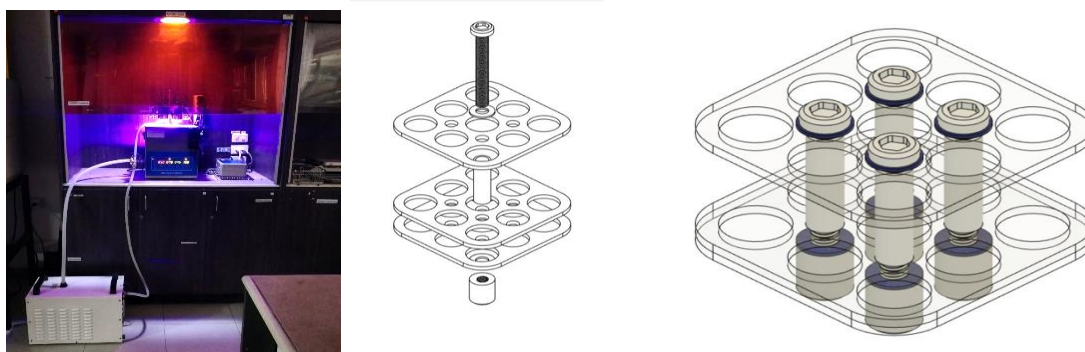


Figura 27. Ensamblaje experimental del primer ensayo de piezo-fotocatálisis.

Como se observa en la Fig.27 con el fin de evaluar la respuesta piezo-fotocatalítica se sometió a las celdas de cuarzo llenas de la solución de RhB y las redes porosas de la muestra BFO – Nd 1% a 4 horas de irradiación y sonicación constante empleando una fuente LED de alta potencia con una longitud de onda superior a 420 nm en el baño ultrasónico Biobase que operaba a 45 kHz y 300 W con un volumen de trabajo de aproximadamente 10 L en ausencia de agitación magnética. Para ello, se dispersaron 10 mg de la muestra de redes porosas BFO – Nd 1% en 10 mL de una solución acuosa de RhB con una concentración de 5 mg/L en cada uno de los viales, con un total de 8 viales en la gradilla. Durante el experimento, se intentó controlar la temperatura mediante el uso del termostato. En intervalos de tiempo definidos (30 minutos), se extrajeron periódicamente los viales llenos de la suspensión, luego, se centrifugó la solución a 5000 rpm por 7 minutos en la oscuridad para separar el catalizador. Se registró la intensidad del pico de absorción máximo de la RhB y se obtuvo su respectiva concentración. Los resultados se muestran en la Figura 28.

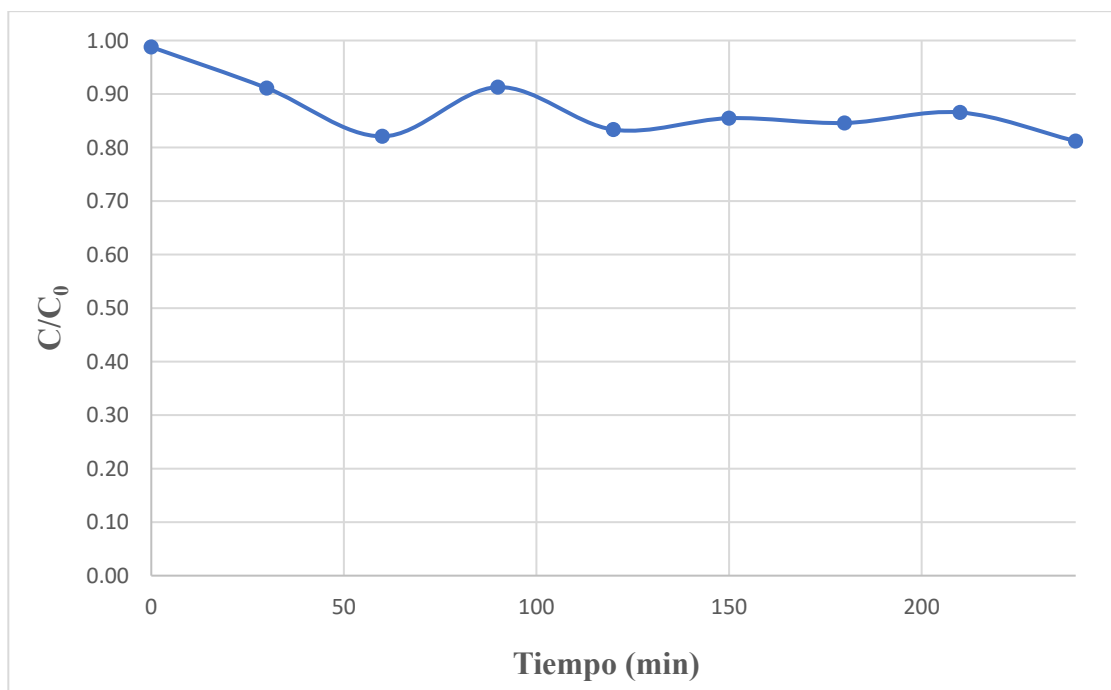


Figura 28. Primer ensayo – evaluación del montaje experimental utilizando la muestra BFO – Nd 1% producida por el método de autocombustión

La Figura 28 muestra un decaimiento de la concentración de RhB entre la primera y tercera medición, (es decir, durante la primera hora del experimento). Sin embargo, a los 90 minutos aparentemente la concentración de RhB incrementa nuevamente para después mantenerse aproximadamente constante durante el resto del tiempo que duró el experimento. Este comportamiento, además de revelar que la catálisis no fue satisfactoria, puede explicarse por errores experimentales tales como la dilución de las muestras debido a gotas de agua destilada provenientes del equipo de baño ultrasónico, o efectos de reconcentración de las muestras debido al incremento de temperatura. Ahora bien, la degradación no resultó satisfactoria, teniendo resultados incluso peores que en el ensayo de foto degradación estricta. Esto se explica, en primer lugar, debido a la carencia de agitación y la consiguiente acumulación del catalizador al fondo de los viales, efecto que resulta relevante puesto que en reacciones catalizadas por sólidos porosos, las moléculas del fluido pueden entrar en contacto con los sitios activos del catalizador únicamente difundiéndose primero a través de la capa de fluido que rodea la partícula del catalizador y luego a través de la red porosa dentro de la partícula, de esta forma, la velocidad de reacción global puede verse fuertemente afectada por la velocidad de difusión (Forni, 1999), y, en este caso en concreto, resulta especialmente relevante incrementar las tasas de difusión, puesto que la reacción global de degradación depende de la colisión de las moléculas de rodamina y los radicales formados, los cuales, a su vez, dependen de la colisión entre las moléculas de agua y otras especies químicas con los pares e^-/h^+ , los mismos que, en última instancia están limitados por la tasa de recombinación electrónica. Es decir, si el material no se encuentra bien disperso en la solución, las escasas especies radicalarias que logren formarse en la superficie porosa del catalizador no tendrán tiempo suficiente para colisionar con moléculas del contaminante debido a su inestabilidad y alta reactividad.

Adicionalmente, para evitar la evaporación del agua, y consigo la reconcentración de la rodamina, se cerraron los viales con *Parafilm*, lo que probablemente redujo la cantidad de luz que estaba siendo efectivamente absorbida por el material, y por consiguiente, reduciendo aún más la respuesta catalítica.

Por lo que se hipotetizó que, a pesar de que el ultrasonido Biobase puede producir ondas ultrasónicas de 45 kHz y trabajar con 300 W de potencia al requerir de aproximadamente 10 L de agua para su correcto funcionamiento, en términos de potencia ponderada por volumen, esta estaría resultando insuficiente, de manera que se realizó una prueba comparativa entre el equipo antes mencionado y un limpiador ultrasónico de menor volumen: *Ultrasonic Cleaner Shenzhen Micro-Electric* modelo WD – QX06 con capacidad de 200 mL, frecuencia única de 45 kHz y 35 W de potencia. Las diferencias entre ambos equipos pueden visualizarse en la Figura 29.

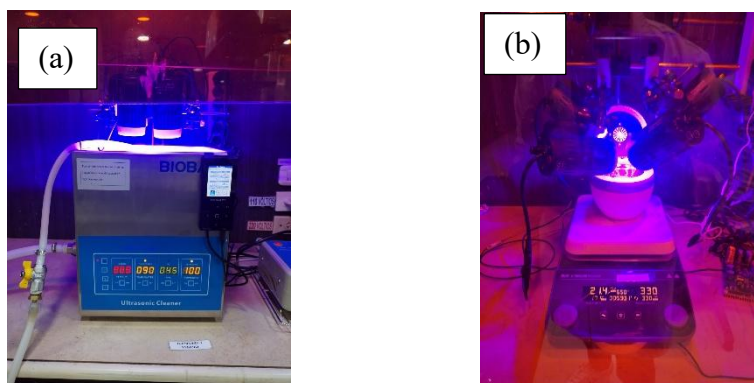


Figura 29. Montaje del ensayo comparativo de piezocatálisis. (a). Equipo de baño ultrasónico Biobase de 13 L de capacidad. (b). Equipo de baño ultrasónico Shenzhen Micro-Electric de 200 mL de capacidad

Para efectos del ensayo comparativo se examinó la actividad piezo-fotocatalítica de una de las muestras más prometedoras de entre las redes porosas (BFO – La 1%) a través de la degradación del mismo colorante tipo bajo iluminación y se probaron los dos baños ultrasónicos mencionados anteriormente en condiciones de agitación constante (mediante una

plancha de agitación convencional en el caso del ultrasonido Shenzhen Micro-Electric y una plancha de agitación impermeabilizada para el ultrasonido Biobase). En términos del análisis de degradación se siguió el mismo proceso descrito anteriormente, sin embargo, el ensayo duró solamente 2 horas. El espectro de absorción para ambas muestras después de la degradación puede verse en la Figura 30.

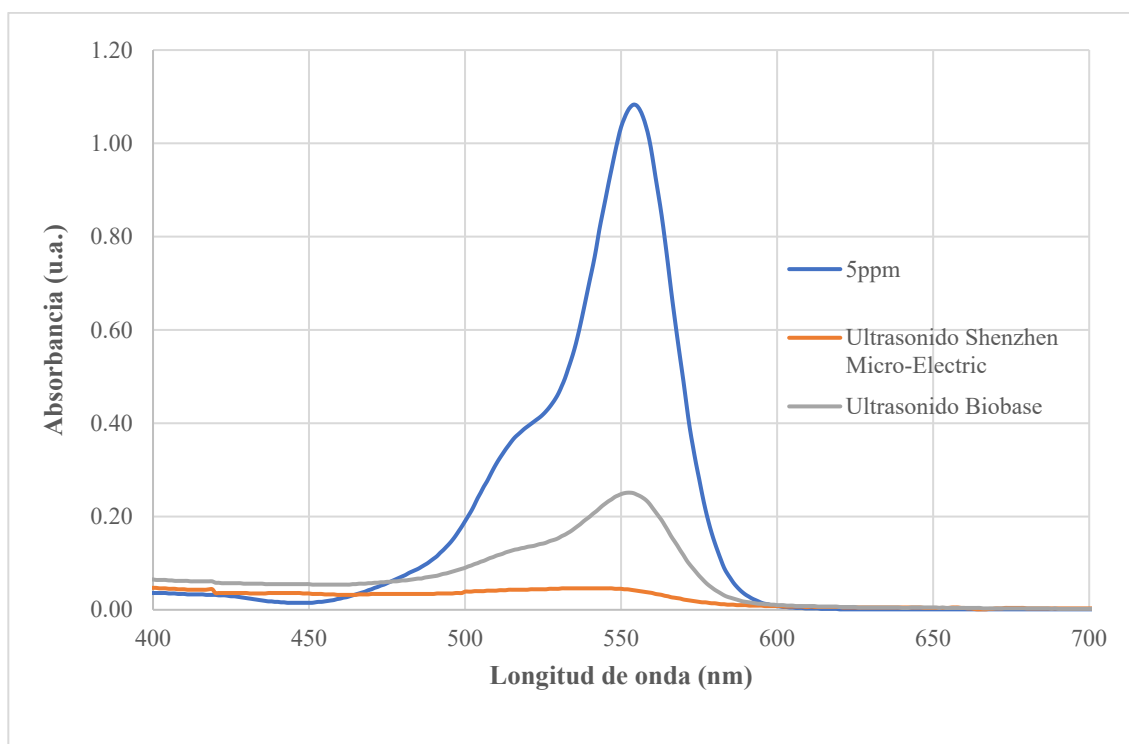


Figura 30. Espectros de absorción del ensayo comparativo de degradación piezo-fotocatalítica utilizando la muestra BFO - La 1% y dos equipos ultrasónicos distintos (Shenzhen Micro-Electric y Biobase)

Se puede observar claramente que, después de 120 minutos, la concentración de RhB todavía presente en la solución es significativamente mayor al utilizarse el equipo ultrasónico Biobase (el cual obtuvo una eficiencia de degradación del 74.9 %) en comparación con la concentración final obtenida al utilizar el baño ultrasónico Shenzhen Micro-Electric, el mismo que obtuvo una eficiencia de degradación del 95.5 %.

Dado que el equipo ultrasónico Shenzhen Micro-Electric de 200 mL de capacidad mostró ser más eficiente en la activación catalítica de la ferrita de bismuto, se optó por continuar los ensayos de piezocatálisis con este equipo.

Degradación de RhB mediante piezocatálisis



Figura 31. Montaje experimental para los ensayos de piezocatálisis en ausencia de luz

Con el fin de que el estudio siga siendo sistemático se examinó la actividad piezocatalítica en ausencia de luz en ensayos de degradación de RhB bajo sonicación constante (45 kHz y 35 W), bajo un protocolo muy similar a los descritos para ensayos previos. Para ello, se dispensaron también 50 mg de los diferentes materiales en 50 mL de la misma solución de RhB en un vaso de precipitación de cuarzo. Para este estudio, solamente se testearon las 3 muestras con mejores respuestas fotocatalíticas para cada morfología. Durante este experimento también se intentó mantener la temperatura medianamente constante reemplazando el agua del ultrasonido periódicamente.

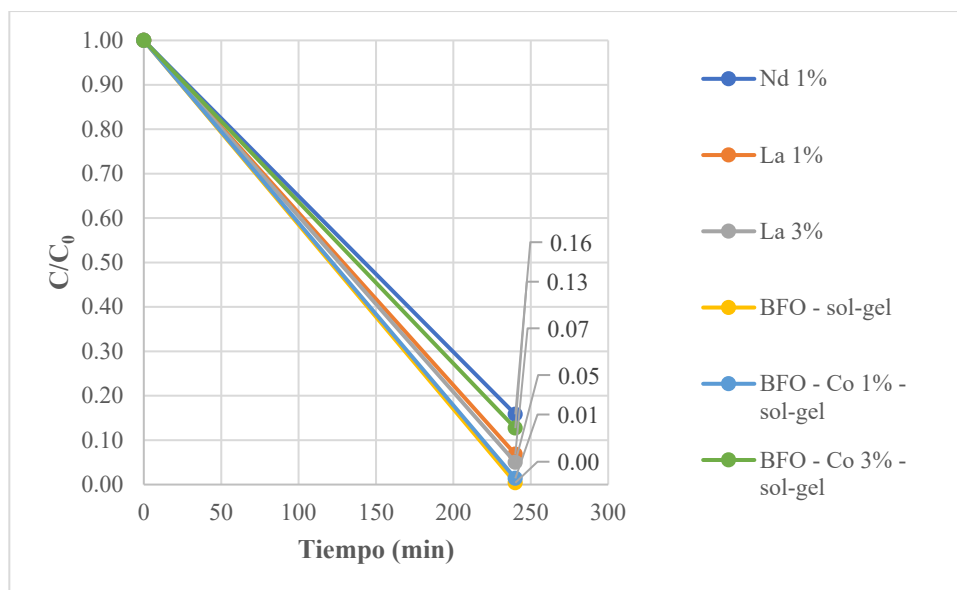


Figura 32. Resultados del estudio de piezocatálisis en ausencia de luz después de 4 horas de irradiación, sonicación y agitación constante para las 6 muestras seleccionadas en el estudio de cribado.

La Fig.32 muestra claramente que la respuesta piezo catalítica en todos los casos fue considerablemente más importante que la respuesta fotocatalítica, dado que se lograron eficiencias de degradación de entre el 84% en el peor de los casos (con la muestra BFO – Nd 1% perteneciente al set de muestras de redes porosas) y el 100% (en el caso de la muestra BFO que pertenece a las nanopartículas sintetizadas por el método de sol -gel) en el tiempo de estudio (4h).

Degradación de RhB mediante piezo-fotocatálisis

Finalmente, con el objetivo de evaluar la sinergia entre los procesos piezo y fotocatalíticos se degradó la misma solución de RhB con los mismos 6 catalizadores seleccionados previamente, bajo condiciones de iluminación constante (427 – 440 nm), asistidos por sonicación (45 kHz y 35 W) utilizando el equipo Shenzhen Micro-Electric en agitación constante. Para ello, se dispensaron 80 mg de los diferentes materiales en 80 mL de la misma solución de RhB en un vaso de precipitación de cuarzo. Se tomaron alícuotas cada 30 minutos durante un total de 4

horas y se separó el catalizador de la matriz líquida mediante centrifugación con el fin de determinar la cinética de degradación. Posteriormente, se midió la concentración final del contaminante. Durante el experimento se intentó controlar la temperatura de reacción mediante el uso de ventiladores y reemplazando el agua del baño ultrasónico periódicamente (cada 30 minutos).

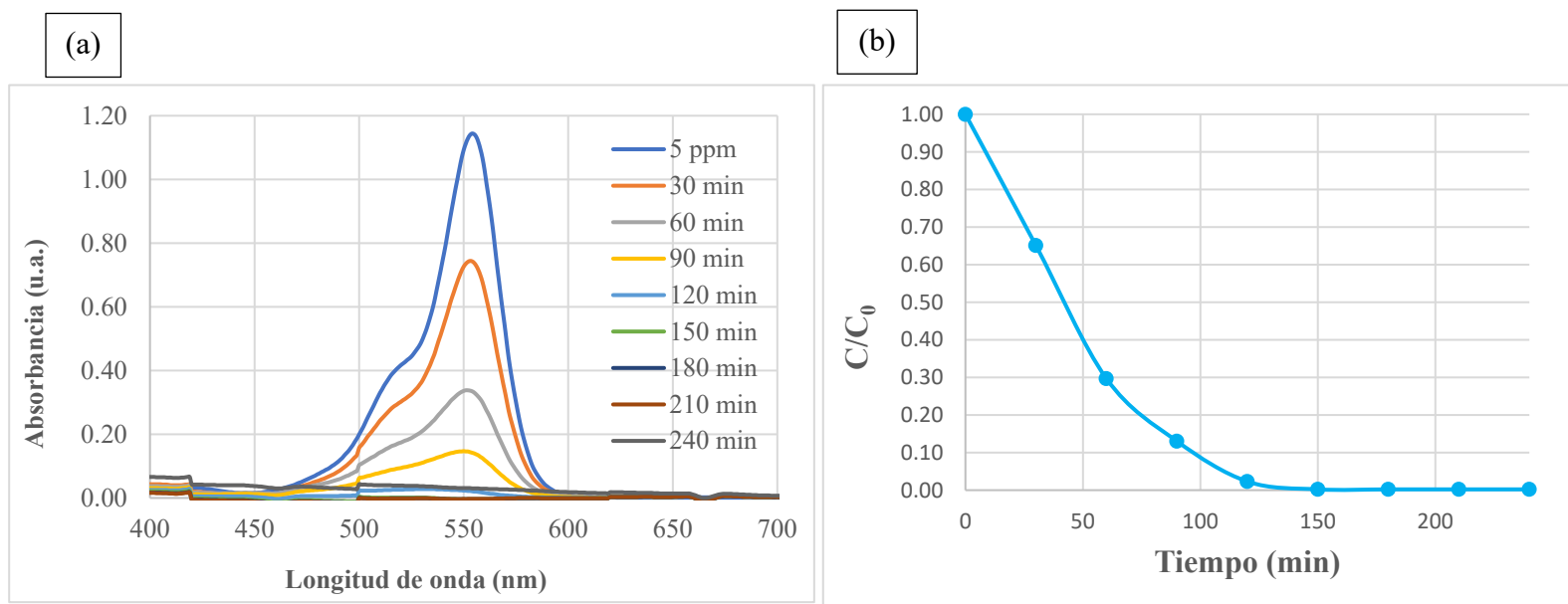


Figura 33. (a) Espectro de absorción de la solución de RhB sometida a degradación en condiciones piezofotocatalíticas en función del tiempo utilizando la muestra BFO – Co 1% sol – gel. (b) Decaimiento de la concentración de RhB en función del tiempo.

La Figura 33 permite apreciar la cinética de reacción de uno de los ensayos de degradación en condiciones de irradiación, sonicación y agitación constante. Se aprecia que después de los 120 minutos, prácticamente la solución de RhB estuvo completamente degradada. Por otro lado, se debe mencionar que se intentó realizar una linealización, ajustando los datos a una cinética de decaimiento de primer o segundo orden, sin embargo, no hubo un ajuste para ninguna de las dos, por lo que la cinética a la que estaría obedeciendo esta reacción en particular, sería más compleja que una cinética simple.

En todos los casos, los experimentos piezo-fotocatalíticos muestran que la RhB se degradó en presencia de los catalizadores seleccionados, ya que la intensidad del pico máximo de absorbancia de la RhB a 554 nm disminuyó con el tiempo, como se evidencia en la Figura 33. Además, se observó un desplazamiento al azul del pico máximo de absorbancia de 554 a 548 nm, debido a la eliminación inicial de los grupos etilo y a la escisión del cromóforo conjugado (Merka et al., 2011; Yao et al., 2011).

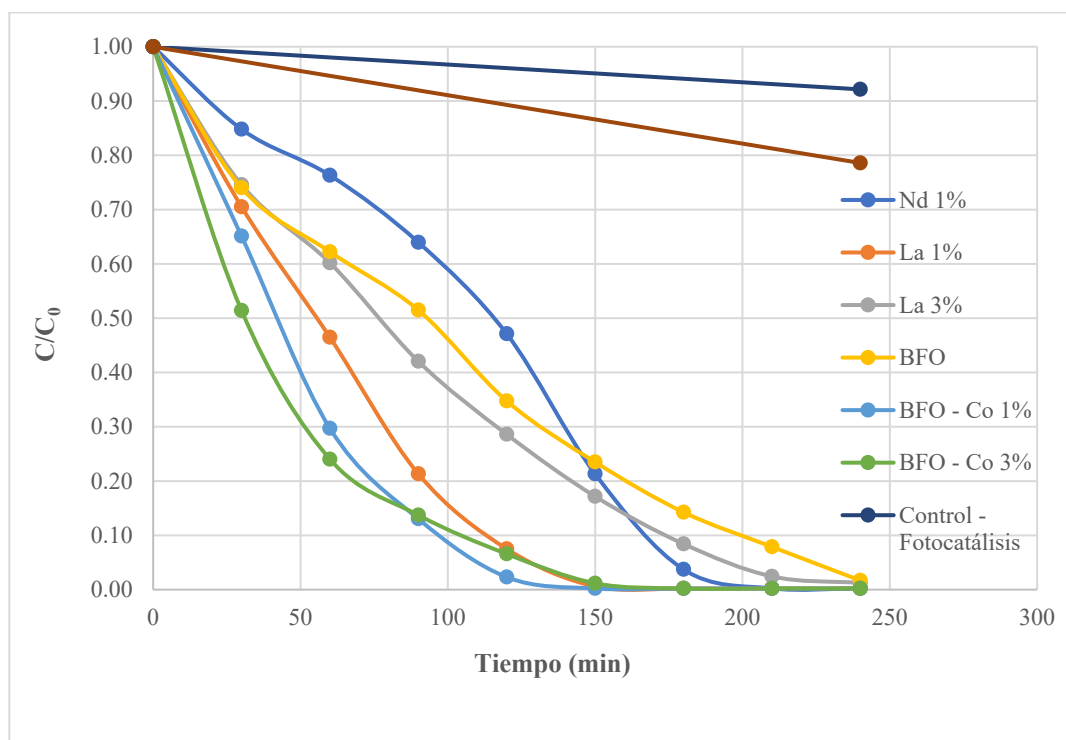


Figura 34. Cinéticas de degradación de 4 horas bajo condiciones piezo-fotocatalíticas para todas las muestras seleccionadas en el estudio de cribado.

En la Figura 34 se observa que en el tiempo de estudio (240 minutos), todos los catalizadores evaluados, independientemente de su morfología, metal o concentración de dopaje, lograron una degradación completa de la muestra inicial de RhB. Sin embargo, en cuanto a velocidad de degradación las dos mejores muestras fueron las nanopartículas dopadas con 1 y 3% de Co, pues lograron reducir un 86% de la concentración inicial en 90 minutos. Por otro lado, durante

un período de 4 h en ausencia de un fotocatalizador, se demostró que la autodegradación de RhB es lenta. Solamente en presencia de luz (7.86 % de degradación), este proceso puede explicarse por reacciones de fotólisis producidas debido a la intensidad de la luz suministrada. Ahora bien, este porcentaje de degradación prácticamente se triplica cuando se trata de una autodegradación asistida por sonicación (21.41%). Esto puede explicarse debido a los efectos sonoquímicos descritos por (Thompson & Doraiswamy, 1999) donde las burbujas de cavitación estarían generando micro zonas de altas temperaturas, presiones o potenciales eléctricos que estarían induciendo la ruptura del cromóforo.

Un resumen de las eficiencias generales de degradación después de 240 min para los materiales de redes porosas se puede encontrar en la Tabla 3 y para las nanopartículas en la Tabla 4.

Tabla 3. Redes porosas de BiFeO₃ – Después de 4 horas de degradación

Muestra	Fotocatálisis	Piezocatálisis	Piezo-fotocatálisis
Sin catalizador	7.86	23.07	-
BFO - Nd 1%	28.45 (6.23)	84.18	99.78
BFO - La 1%	32.00	93.16	99.78
BFO - La 3%	28.00	95.00	98.77

Tabla 4. Nanopartículas de BiFeO₃ – Después de 4 horas de degradación

Muestra	Fotocatálisis	Piezocatálisis	Piezo-fotocatálisis
Sin catalizador	7.86	23.07	-
BFO	31.35	99.60	98.31
BFO - Co 1%	28.30	98.6	99.79
BFO - Co 3%	32.57	87.3	99.79

Con base en la Tabla 3 y Tabla 4, se puede afirmar que todos los catalizadores independientemente del método de síntesis mostraron una mejora notable en su eficiencia durante el proceso piezocatalítico en comparación con el proceso fotocatalítico.

Al comparar los tres procesos —fotocatálisis, piezocatálisis y piezo-fotocatálisis— en las muestras obtenidas por auto combustión, se concluyó que el proceso combinado de piezo-fotocatálisis fue el más eficiente para la degradación de Rodamina B. Esta misma tendencia se observó en los catalizadores sintetizados mediante el método sol-gel, confirmando que la eficiencia aumentaba cuando se combinaban ambos mecanismos de activación.

Sin embargo, con excepción de la muestra dopada con 3 % de Co, no se pudieron establecer conclusiones claras al comparar los tres procesos en las muestras obtenidas por sol-gel, ya que durante el proceso piezo-catalítico, tras 4 horas de sonicación, la Rodamina B ya se había degradado completamente. No obstante, se debe señalar que no se logró separar totalmente el catalizador de la matriz líquida tras la sonicación, probablemente debido al tamaño nanométrico de las partículas; la muestra obtenida luego de la centrifugación aún contenía trazas del catalizador, lo cual probablemente influyó en el espectro UV-Vis de la solución. Sin embargo, mediante inspección visual, la solución parecía completamente incolora, lo que sugirió una degradación total del colorante después de las 4 horas de sonicación.

Finalmente, si bien los resultados obtenidos en este estudio resultan prometedores, pues, en 90 minutos se alcanzaron eficiencias de degradación de hasta el 86% (con las muestras: BFO – Co 1% sol-gel y BFO – Co 3% sol-gel), la tasa de degradación es considerablemente menor que en los resultados reportados por Amdouni y colaboradores, quienes reportaron que nanopartículas de $\text{Bi}_{0.99}\text{La}_{0.01}\text{FeO}_3$ irradiadas con luz visible y asistidas por sonicación (100 W y 45 kHz) lograron degradar el 100% de RhB (partiendo de una solución 10^{-5} M) en 20 minutos (Amdouni et al., 2024).

CONCLUSIONES

Se sintetizaron redes porosas y nanopartículas planas semicirculares de ferrita de bismuto (BiFeO_3), tanto puras como dopadas con tierras raras (Gd, La, Nd) cuando el dopaje se realizó en la posición del bismuto en la estructura cristalina y cobalto (Co) cuando el dopaje tuvo lugar en la posición del hierro, mediante los métodos de auto combustión y sol-gel. La incorporación exitosa de los dopantes fue confirmada por análisis de XRD y EDS. La caracterización morfológica a través de SEM reveló que la morfología de las muestras estuvo determinada principalmente por el método de síntesis, y no por el tipo ni la concentración del dopante. Las redes porosas obtenidas por auto combustión presentaron cavidades irregulares de amplio rango dimensional (desde nanómetros hasta micrómetros), mientras que las muestras sintetizadas por sol-gel, analizadas a través de TEM, consistieron en nanopartículas aglomeradas en forma de disco.

Todas las muestras evaluadas demostraron actividad fotocatalítica en la degradación de RhB bajo irradiación de luz visible, con una contribución mínima por adsorción (6–7 %), lo cual evidenció que la foto degradación ocurrió predominantemente por mecanismos oxidativos. Los mejores resultados en condiciones estrictamente fotocatalíticas se obtuvieron para las muestras dopadas con 1% y 3% de La y 1% de Nd para el caso de las redes porosas, alcanzando hasta un 31.66 % de degradación después de 4 horas de exposición continua a luz visible. Por otra parte, se observó que la eficiencia catalítica tendió a disminuir cuando se incrementó la concentración de Nd, posiblemente debido a la generación de defectos estructurales. En contraste, las nanopartículas, bajo las mismas condiciones de reacción alcanzaron eficiencias de degradación de hasta el 32.57%, siendo la muestra pura y las muestras dopadas con 1 y 3% de Co aquellas que tuvieron mejor actividad catalítica.

En cuanto a la actividad piezocatalítica, se comprobó que todos los catalizadores sintetizados mostraron mejoras significativas en términos de eficiencia de degradación frente a procesos

estrictamente fotocatalisis, y que el proceso combinado de piezo-fotocatalisis permiti3 alcanzar eficiencias notablemente superiores. Las muestras dopadas con Co sintetizadas por sol-gel fueron las que mostraron un mejor desempe1o general, logrando eficiencias de hasta 86 % en 90 minutos de irradiaci3n y sonicaci3n simult3nea a 45 kHz. En condiciones piezocataliticas estrictas, se registr3 una degradaci3n completa del contaminante tras 4 horas en varias muestras, aunque se identificaron limitaciones en la separaci3n del catalizador despu3s de la reacci3n, particularmente en las nanop3rculas m3s peque1as.

El an3lisis comparativo entre ambos m3todos de s3ntesis evidenci3 que las diferencias morfol3gicas tuvieron un impacto directo en la eficiencia catalitica. Mientras que las redes porosas tridimensionales en general resultaron m3s efectivas en condiciones de sonicaci3n, las nanop3rculas presentaron mejor desempe1o fotocatalitico, lo cual puede atribuirse a su mayor 3rea superficial espec3fica y a una distribuci3n m3s homog3nea de sitios activos. A pesar de que entre los materiales seleccionados en el estudio fotocatalitico de cribado, no se apreciaron mayores diferencias en cuanto a eficiencias de degradaci3n. Adem3s, se observ3 que la pureza estructural de los materiales tuvo un rol determinante, pues, en comparaci3n con estudios previos que reportaron eficiencias de degradaci3n cercanas al 70 % con materiales similares, los valores obtenidos en este trabajo fueron menores, lo cual se atribuy3 a la posible presencia de fases secundarias como Bi_2O_3 y otras especies ricas en bismuto o hierro, las cuales pudieron haber actuado como centros de recombinaci3n de pares electr3n “excitado” -hueco electr3nico, afectando negativamente la actividad fotocatalitica.

Es m3s, el dopaje en el sitio del hierro con Co fue el m3s efectivo para mejorar la separaci3n de cargas, mientras que el dopaje con tierras raras en el sitio del bismuto mostr3 un efecto m3s complejo y dependiente de la concentraci3n. La sinergia entre los procesos piezo y fotocatalitico permiti3 superar las limitaciones individuales de cada t3cnica, ofreciendo una v3a eficiente, reproducible y adaptable para la remediaci3n de contaminantes org3nicos en medios

acuosos. En conjunto, este estudio permitió establecer una relación directa entre la naturaleza del dopante, el método de síntesis, la morfología resultante y el desempeño catalítico observado.

Como acotación, se debe señalar que existieron algunas limitaciones relativas a los equipos disponibles para caracterizar los materiales por lo que no se pudo determinar experimentalmente la brecha de banda o el coeficiente piezoeléctrico. Por otro lado, a pesar de que todos los montajes experimentales estuvieron pensados para mantener la temperatura de reacción constante, no en todos los casos fue posible y estas variaciones pudieron influenciar de manera parcial en los resultados obtenidos.

Aun así, este trabajo no solo validó la hipótesis inicial, sino que también aportó conocimiento técnico sobre la influencia de factores estructurales y operativos en la eficiencia catalítica de materiales basados en ferrita de bismuto. Los resultados obtenidos brindaron una base sólida para futuras investigaciones enfocadas en la optimización de catalizadores multifuncionales para aplicaciones ambientales avanzadas.

REFERENCIAS

- Ahmed, Y., Maya, A. A. S., Akhtar, P., AlMohamadi, H., Mohammad, A. W., Ashekuzzaman, S. M., Olbert, A. I., & Uddin, M. G. (2025). Advancements and challenges in Fenton-based advanced oxidation processes for antibiotic removal in wastewater: From the laboratory to practical applications. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 13(1), 115068. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.115068>
- Alharbi, O. M. L., Basheer, A. A., Khattab, R. A., & Ali, I. (2018). Health and environmental effects of persistent organic pollutants. *Journal of Molecular Liquids*, 263, 442–453. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.05.029>
- Amdouni, W., Fricaudet, M., Otoničar, M., Garcia, V., Fusil, S., Kreisel, J., Maghraoui-Meherzi, H., & Dkhil, B. (2023a). BiFeO₃ Nanoparticles: The “Holy-Grail” of Piezo-Photocatalysts? *Advanced Materials*, 35(31). <https://doi.org/10.1002/adma.202301841>
- Amdouni, W., Fricaudet, M., Otoničar, M., Garcia, V., Fusil, S., Kreisel, J., Maghraoui-Meherzi, H., & Dkhil, B. (2023b). BiFeO₃ Nanoparticles: The “Holy-Grail” of Piezo-Photocatalysts? *Advanced Materials*, 35(31). <https://doi.org/10.1002/adma.202301841>
- Amdouni, W., Otoničar, M., Alamarguy, D., Erdem, E., Gemeiner, P., Mazaleyrat, F., Maghraoui-Meherzi, H., Kreisel, J., Glinsek, S., & Dkhil, B. (2024). Enhancement of the Piezocatalytic Response of La-Doped BiFeO₃ Nanoparticles by Defects Synergy. *Small*, 20(50). <https://doi.org/10.1002/sml.202406425>
- Ayt Ougougdal, H., Yacoubi Khebiza, M., Messouli, M., & Lachir, A. (2020). Assessment of Future Water Demand and Supply under IPCC Climate Change and Socio-Economic Scenarios, Using a Combination of Models in Ourika Watershed, High Atlas, Morocco. *Water*, 12(6), 1751. <https://doi.org/10.3390/w12061751>

- Baqiah, H., Talib, Z. A., Shaari, A. H., Tamchek, N., & Ibrahim, N. B. (2018). Synthesis, optical and magnetic behavior of (BiFeO₃)₁-(α -Fe₂O₃) nanocomposites. *Materials Science and Engineering: B*, 231, 5–10. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2018.03.002>
- Betancourt-Cantera, L. G., Fuentes, K. M., Bolarín-Miró, A. M., Aldabe-Bilmes, S., Cortés-Escobedo, C. A., & Sánchez-De Jesús, F. (2020). Enhanced photocatalytic activity of BiFeO₃ for water remediation via the addition of Ni²⁺. *Materials Research Bulletin*, 132. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2020.111012>
- Biswas, A., Sarkar, S., Das, S., Dutta, S., Roy Choudhury, M., Giri, A., Bera, B., Bag, K., Mukherjee, B., Banerjee, K., Gupta, D., & Paul, D. (2025). Water scarcity: A global hindrance to sustainable development and agricultural production – A critical review of the impacts and adaptation strategies. *Cambridge Prisms: Water*, 3, e4. <https://doi.org/10.1017/wat.2024.16>
- Cadenbach, T., Benitez, M. J., Morales, A. L., Vera, C. C., Lascano, L., Quiroz, F., Debut, A., & Vizuite, K. (2020). Nanocasting synthesis of BiFeO₃ nanoparticles with enhanced visible-light photocatalytic activity. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 11, 1822–1823. <https://doi.org/10.3762/BJNANO.11.164>
- Cadenbach, T., Sanchez, V., Chiquito Ríos, D., Debut, A., Vizuite, K., & Benitez, M. J. (2023). Hydrothermal Synthesis of Bismuth Ferrite Hollow Spheres with Enhanced Visible-Light Photocatalytic Activity. *Molecules*, 28(13), 5079. <https://doi.org/10.3390/molecules28135079>
- Cadenbach, T., Sanchez, V., Vizuite, K., Debut, A., Reinoso, C., & Benitez, M. J. (2024). Enhanced Visible-Light Photocatalytic Activity of Bismuth Ferrite Hollow Spheres Synthesized via Evaporation-Induced Self-Assembly. *Molecules*, 29(15), 3592. <https://doi.org/10.3390/molecules29153592>

- Cadenbach, T., Santillan, P., Morales, A. L., Benitez, M. J., Moncada, F., Lascano, L., Costa-Vera, C., Ochoa-Herrera, V., Vizuite, K., & Debut, A. (2021). Synthesis of doped and undoped Bi_{1-x}M_xFeO₃ porous networks (M = La, Gd, Nd; x = 0, 0.03, 0.05, 0.10) with enhanced visible-light photocatalytic activity. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 416, 113334. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2021.113334>
- Cafarelli, A., Marino, A., Vannozzi, L., Puigmartí-Luis, J., Pané, S., Ciofani, G., & Ricotti, L. (2021). Piezoelectric Nanomaterials Activated by Ultrasound: The Pathway from Discovery to Future Clinical Adoption. *ACS Nano*, 15(7), 11066–11086. <https://doi.org/10.1021/acsnano.1c03087>
- Carpenter, D. O. (2011). Health effects of persistent organic pollutants: the challenge for the Pacific Basin and for the world. *Reviews on Environmental Health*, 26(1). <https://doi.org/10.1515/reveh.2011.009>
- Chakravorty, A., & Roy, S. (2024). A review of photocatalysis, basic principles, processes, and materials. *Sustainable Chemistry for the Environment*, 8, 100155. <https://doi.org/10.1016/j.scenv.2024.100155>
- Chan, S. H. S., Yeong Wu, T., Juan, J. C., & Teh, C. Y. (2011). Recent developments of metal oxide semiconductors as photocatalysts in advanced oxidation processes (AOPs) for treatment of dye waste-water. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 86(9), 1130–1158. <https://doi.org/10.1002/jctb.2636>
- Chen, X., Shen, S., Guo, L., & Mao, S. S. (2010). Semiconductor-based Photocatalytic Hydrogen Generation. *Chemical Reviews*, 110(11), 6503–6570. <https://doi.org/10.1021/cr1001645>
- Cheng, X., Liu, Z., Jing, Q., Mao, P., Guo, K., Lu, J., Xie, B., & Fan, H. (2023). Porous (K_{0.5}Na_{0.5})_{0.94}Li_{0.06}NbO₃-polydimethylsiloxane piezoelectric composites harvesting

- mechanical energy for efficient decomposition of dye wastewater. *Journal of Colloid and Interface Science*, 629, 11–21. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.08.131>
- Cheng, Y., Zhang, Y., Wang, Z., Guo, R., You, J., & Zhang, H. (2023). Review of Bi-based catalysts in piezocatalytic, photocatalytic and piezo-photocatalytic degradation of organic pollutants. *Nanoscale*, 15(46), 18571–18580. <https://doi.org/10.1039/D3NR05016E>
- Djurišić, A. B., Leung, Y. H., & Ching Ng, A. M. (2014). Strategies for improving the efficiency of semiconductor metal oxide photocatalysis. *Materials Horizons*, 1(4), 400. <https://doi.org/10.1039/c4mh00031e>
- Dong, S., Wang, L., Lou, W., Shi, Y., Cao, Z., Zhang, Y., & Sun, J. (2022). Bi-MOFs with two different morphologies promoting degradation of organic dye under simultaneous photo-irradiation and ultrasound vibration treatment. *Ultrasonics Sonochemistry*, 91, 106223. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2022.106223>
- El Nemr, A., Helmy, E. T., Gomaa, E. A., Eldafrawy, S., & Mousa, M. (2019). Photocatalytic and biological activities of undoped and doped TiO₂ prepared by Green method for water treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(5), 103385. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103385>
- Forni, L. (1999). Mass and heat transfer in catalytic reactions. *Catalysis Today*, 52(2–3), 147–152. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00072-3](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00072-3)
- Guillotin, S., & Delcourt, N. (2022). Studying the Impact of Persistent Organic Pollutants Exposure on Human Health by Proteomic Analysis: A Systematic Review. *International Journal of Molecular Sciences*, 23(22), 14271. <https://doi.org/10.3390/ijms232214271>
- Guo, R., Fang, L., Dong, W., Zheng, F., & Shen, M. (2010). Enhanced photocatalytic activity and ferromagnetism in Gd doped BiFeO₃ nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry C*, 114(49), 21390–21396. <https://doi.org/10.1021/jp104660a>

- Guo, W., Pan, B., Sakkiyah, S., Yavas, G., Ge, W., Zou, W., Tong, W., & Hong, H. (2019). Persistent Organic Pollutants in Food: Contamination Sources, Health Effects and Detection Methods. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 16(22), 4361. <https://doi.org/10.3390/ijerph16224361>
- Hasan, M., Islam, Md. F., Mahbub, R., Hossain, Md. S., & Hakim, M. A. (2016). A soft chemical route to the synthesis of BiFeO₃ nanoparticles with enhanced magnetization. *Materials Research Bulletin*, 73, 179–186. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.09.007>
- Haseena, M., Faheem Malik, M., Javed, A., Arshad, S., Asif, N., Zulfiqar, S., & Hanif, J. (2017). Water pollution and human health. *Environmental Risk Assessment and Remediation*, 01(03). <https://doi.org/10.4066/2529-8046.100020>
- Hassaan, M. A., El-Nemr, M. A., Elkatory, M. R., Ragab, S., Niculescu, V.-C., & El Nemr, A. (2023). Principles of Photocatalysts and Their Different Applications: A Review. *Topics in Current Chemistry*, 381(6), 31. <https://doi.org/10.1007/s41061-023-00444-7>
- He, C., Liu, Z., Wu, J., Pan, X., Fang, Z., Li, J., & Bryan, B. A. (2021). Future global urban water scarcity and potential solutions. *Nature Communications*, 12(1), 4667. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-25026-3>
- He, J., Dong, C., Chen, X., Cai, H., Chen, X., Jiang, X., Zhang, Y., Peng, A., & Badsha, M. A. H. (2023). Review of Piezocatalysis and Piezo-Assisted Photocatalysis in Environmental Engineering. *Crystals*, 13(9), 1382. <https://doi.org/10.3390/cryst13091382>
- He, J., Wang, X., Lan, S., Tao, H., Luo, X., Zhou, Y., & Zhu, M. (2022). Breaking the intrinsic activity barriers of perovskite oxides photocatalysts for catalytic CO₂ reduction via piezoelectric polarization. *Applied Catalysis B: Environmental*, 317, 121747. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121747>

- Hu, Z., Chen, D., Wang, S., Zhang, N., Qin, L., & Huang, Y. (2017). Facile synthesis of Sm-doped BiFeO₃ nanoparticles for enhanced visible light photocatalytic performance. *Materials Science and Engineering: B*, 220, 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2017.03.005>
- Huang, L., Huang, X., Yan, J., Liu, Y., Jiang, H., Zhang, H., Tang, J., & Liu, Q. (2023). Research progresses on the application of perovskite in adsorption and photocatalytic removal of water pollutants. *Journal of Hazardous Materials*, 442, 130024. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.130024>
- Hübner, U., Spahr, S., Lutze, H., Wieland, A., Rüting, S., Gernjak, W., & Wenk, J. (2024). Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – Guidance for systematic future research. *Heliyon*, 10(9), e30402. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e30402>
- Jhansi, K., & Swaminathan, P. (2024). Role of chelating agents on the sol-gel synthesis of bismuth ferrite nanoparticles. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 112(3), 846–856. <https://doi.org/10.1007/s10971-024-06588-2>
- Jose, S., Joshy, D., Narendranath, S. B., & Periyat, P. (2019). Recent advances in infrared reflective inorganic pigments. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 194, 7–27. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2019.01.037>
- Kalhuri, H., Youssef, A. H., Ruediger, A., & Pignolet, A. (2022). Competing contributions to the catalytic activity of barium titanate nanoparticles in the decomposition of organic pollutants. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(6), 108571. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108571>
- Karim, A. V., & Selvaraj, A. (2021). Graphene composites in photocatalytic oxidation of aqueous organic contaminants – A state of art. *Process Safety and Environmental Protection*, 146, 136–160. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.08.042>

- Kato, T., Goto, K., Niwa, T., Shimizu, T., Fujii, A., Okumura, B., Oka, H., & Kadoura, H. (2025). A comprehensive and quantitative SEM–EDS analytical process applied to lithium-ion battery electrodes. *Scientific Reports*, 15(1), 5428. <https://doi.org/10.1038/s41598-025-89362-w>
- Katsoyiannis, A., & Samara, C. (2005). Persistent organic pollutants (POPs) in the conventional activated sludge treatment process: fate and mass balance. *Environmental Research*, 97(3), 245–257. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2004.09.001>
- Kirsch, A., Strapasson, G. B., Lefeld, N., Gogolin, M., Videbæk, M. C., Banerjee, S., Bordallo, H. N., & Jensen, K. M. Ø. (2025). Control of Crystallization Pathways in the $\text{BiFeO}_3 - \text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ System. *Chemistry of Materials*, 37(1), 338–348. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.4c02656>
- Kogevinas, M. (2001). Human health effects of dioxins: cancer, reproductive and endocrine system effects. *APMIS*, 109(S103). <https://doi.org/10.1111/j.1600-0463.2001.tb05771.x>
- Lee, K. M., Lai, C. W., Ngai, K. S., & Juan, J. C. (2016). Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review. *Water Research*, 88, 428–448. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.09.045>
- Lee, S. W., & Kim, C. S. (2006). Growth of multiferroics BiFeO_3 thin films by sol–gel method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 304(2), e772–e774. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2006.02.219>
- Li, L., Chen, C., Li, D., Breivik, K., Abbasi, G., & Li, Y.-F. (2023). What do we know about the production and release of persistent organic pollutants in the global environment? *Environmental Science: Advances*, 2(1), 55–68. <https://doi.org/10.1039/D2VA00145D>
- Lin, E., Wu, J., Qin, N., Yuan, B., Kang, Z., & Bao, D. (2019). Enhanced piezocatalytic, photocatalytic and piezo-/photocatalytic performance of diphasic $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$

- nanowires near a solubility limit. *Catalysis Science & Technology*, 9(24), 6863–6874.
<https://doi.org/10.1039/C9CY01713E>
- Lin, L., Yang, H., & Xu, X. (2022). Effects of Water Pollution on Human Health and Disease Heterogeneity: A Review. *Frontiers in Environmental Science*, 10.
<https://doi.org/10.3389/fenvs.2022.880246>
- Ma, W., Lv, M., Cao, F., Fang, Z., Feng, Y., Zhang, G., Yang, Y., & Liu, H. (2022). Synthesis and characterization of ZnO-GO composites with their piezoelectric catalytic and antibacterial properties. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(3), 107840.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107840>
- Ma, W., Yao, B., Zhang, W., He, Y., Yu, Y., & Niu, J. (2021). Fabrication of PVDF-based piezocatalytic active membrane with enhanced oxytetracycline degradation efficiency through embedding few-layer E-MoS₂ nanosheets. *Chemical Engineering Journal*, 415, 129000. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129000>
- Mazouzi, D. E., Djani, F., Soukeur, A., Bouchal, W., Manseri, A., Derkaoui, K., Martínez-Arias, A., Ksouri, A., Şen, F., & Kaci, M. M. (2024). Auto-combustion designed BiFeO₃/Bi₂O₃ photocatalyst for improved photodegradation of nitrobenzene under visible light and sunlight irradiation. *Surfaces and Interfaces*, 44, 103581.
<https://doi.org/10.1016/j.surfin.2023.103581>
- Meng, N., Liu, W., Jiang, R., Zhang, Y., Dunn, S., Wu, J., & Yan, H. (2023). Fundamentals, advances and perspectives of piezocatalysis: A marriage of solid-state physics and catalytic chemistry. *Progress in Materials Science*, 138, 101161.
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2023.101161>
- Merka, O., Yarovy, V., Bahnemann, D. W., & Wark, M. (2011). pH-Control of the Photocatalytic Degradation Mechanism of Rhodamine B over Pb₃Nb₄O₁₃. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(16), 8014–8023. <https://doi.org/10.1021/jp108637r>

- Mhamad, S. A., Ali, A. A., Mohtar, S. S., Aziz, F., Aziz, M., Jaafar, J., Yusof, N., Wan Salleh, W. N., Ismail, A. F., & Chandren, S. (2022a). Synthesis of bismuth ferrite by sol-gel auto combustion method: Impact of citric acid concentration on its physicochemical properties. *Materials Chemistry and Physics*, 282, 125983. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.125983>
- Mhamad, S. A., Ali, A. A., Mohtar, S. S., Aziz, F., Aziz, M., Jaafar, J., Yusof, N., Wan Salleh, W. N., Ismail, A. F., & Chandren, S. (2022b). Synthesis of bismuth ferrite by sol-gel auto combustion method: Impact of citric acid concentration on its physicochemical properties. *Materials Chemistry and Physics*, 282, 125983. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.125983>
- Navas, D., Fuentes, S., Castro-Alvarez, A., & Chavez-Angel, E. (2021). Review on Sol-Gel Synthesis of Perovskite and Oxide Nanomaterials. *Gels*, 7(4), 275. <https://doi.org/10.3390/gels7040275>
- Negrete-Bolagay, D., Zamora-Ledezma, C., Chuya-Sumba, C., De Sousa, F. B., Whitehead, D., Alexis, F., & Guerrero, V. H. (2021). Persistent organic pollutants: The trade-off between potential risks and sustainable remediation methods. *Journal of Environmental Management*, 300, 113737. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113737>
- Owa, F. D. (2013). Water Pollution: Sources, Effects, Control and Management. *Mediterranean Journal of Social Sciences*. <https://doi.org/10.5901/mjss.2013.v4n8p65>
- Paillard, C., Bai, X., Infante, I. C., Guennou, M., Geneste, G., Alexe, M., Kreisel, J., & Dkhil, B. (2016). Photovoltaics with Ferroelectrics: Current Status and Beyond. *Advanced Materials*, 28(26), 5153–5168. <https://doi.org/10.1002/adma.201505215>
- Pan, L., Sun, S., Chen, Y., Wang, P., Wang, J., Zhang, X., Zou, J., & Wang, Z. L. (2020). Advances in Piezo-Phototronic Effect Enhanced Photocatalysis and

- Photoelectrocatalysis. *Advanced Energy Materials*, 10(15).
<https://doi.org/10.1002/aenm.202000214>
- Paz-y-Miño, C., Arévalo, M., Sanchez, M. E., & Leone, Paola. E. (2004). Chromosome and DNA damage analysis in individuals occupationally exposed to pesticides with relation to genetic polymorphism for CYP 1A1 gene in Ecuador. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, 562(1–2), 77–89.
<https://doi.org/10.1016/j.mrgentox.2004.05.005>
- Pelizzetti, E., & Minero, C. (1994). Metal Oxides as Photocatalysts for Environmental Detoxification. *Comments on Inorganic Chemistry*, 15(5–6), 297–337.
<https://doi.org/10.1080/02603599408035846>
- Qing Li, Q., Loganath, A., Seng Chong, Y., Tan, J., & Philip Obbard, J. (2006). Persistent Organic Pollutants and Adverse Health Effects in Humans. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A*, 69(21), 1987–2005.
<https://doi.org/10.1080/15287390600751447>
- Ram Mahala, K. (2025). Impact of Water Pollution on Human Health and Environment and Its Remedial Techniques: A Review. *International Journal of Research and Review*, 11(12), 674–683. <https://doi.org/10.52403/ijrr.20241274>
- Ravichandran, K., Praseetha, P. K., Arun, T., & Gobalakrishnan, S. (2018). Synthesis of Nanocomposites. In *Synthesis of Inorganic Nanomaterials* (pp. 141–168). Elsevier.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101975-7.00006-3>
- Reddy, B. P., Sekhar, M. C., Prakash, B. P., Suh, Y., & Park, S.-H. (2018). Photocatalytic, magnetic, and electrochemical properties of La doped BiFeO₃ nanoparticles. *Ceramics International*, 44(16), 19512–19521. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.07.191>
- Ritchie, H., Spooner, F., & Roser, M. (2019). *Clean Water*. OurWorldinData.Org.
<https://ourworldindata.org/clean-water>

- Rokni, L., Rezaei, M., Rafieizonooz, M., Khankhajeh, E., Mohammadi, A. A., & Rezaia, S. (2023). Effect of Persistent Organic Pollutants on Human Health in South Korea: A Review of the Reported Diseases. *Sustainability*, 15(14), 10851. <https://doi.org/10.3390/su151410851>
- Roques-Carmes, T., Alem, H., Hamieh, T., Toufaily, J., Frochot, C., & Villiéras, F. (2020). Different strategies of surface modification to improve the photocatalysis properties: pollutant adsorption, visible activation, and catalyst recovery. In *Handbook of Smart Photocatalytic Materials* (pp. 39–57). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819049-4.00007-6>
- Satyam, S., & Patra, S. (2025). The Evolving Landscape of Advanced Oxidation Processes in Wastewater Treatment: Challenges and Recent Innovations. *Processes*, 13(4), 987. <https://doi.org/10.3390/pr13040987>
- Saxena, R., Saxena, M., & Lochab, A. (2020). Recent Progress in Nanomaterials for Adsorptive Removal of Organic Contaminants from Wastewater. *ChemistrySelect*, 5(1), 335–353. <https://doi.org/10.1002/slct.201903542>
- Schiel, F., Peinsipp, C., Kornigg, S., & Böse, D. (2021). A 3D-Printed Open Access Photoreactor Designed for Versatile Applications in Photoredox- and Photoelectrochemical Synthesis**. *ChemPhotoChem*, 5(5), 431–437. <https://doi.org/10.1002/cptc.202000291>
- 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>
- Schwarzenbach, R. P., Egli, T., Hofstetter, T. B., von Gunten, U., & Wehrli, B. (2010). Global Water Pollution and Human Health. *Annual Review of Environment and Resources*, 35(1), 109–136. <https://doi.org/10.1146/annurev-environ-100809-125342>

Secretariat of the Stockholm Convention. (n.d.). *Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants* (POPs).

<https://Chm.Pops.Int/TheConvention/Overview/TextoftheConvention/Tabid/2232/Default.aspx>.

Skillen, N., Rice, C., Pang, X., Robertson, P. K. J., McCormick, W., & McCrudden, D. (2021).

Photocatalytic radical species: An overview of how they are generated, detected, and measured. In *Nanostructured Photocatalysts* (pp. 85–118). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823007-7.00008-0>

Song, Y.-J., Bi, X.-Y., Xia, P., Sun, F., Chen, Z.-X., Zhang, X.-Y., & Zhang, T. (2024). A Simple One-Pot Method for the Synthesis of BiFeO₃/Bi₂₅FeO₄₀ Heterojunction for High-Performance Photocatalytic Degradation Applications. *International Journal of Molecular Sciences*, 26(1), 196. <https://doi.org/10.3390/ijms26010196>

Starr, M. B., Shi, J., & Wang, X. (2012). Piezopotential-Driven Redox Reactions at the Surface of Piezoelectric Materials. *Angewandte Chemie International Edition*, 51(24), 5962–5966. <https://doi.org/10.1002/anie.201201424>

Sudrajat, H., & Nobatova, M. (2025). Heterojunction photocatalysts: where are they headed? *RSC Applied Interfaces*, 2(3), 599–619. <https://doi.org/10.1039/D5LF00037H>

Tahir, M., Riaz, S., Sajjad Hussain, S., Awan, A., Xu, Y. B., & Naseem, S. (2020). Solvent mediated phase stability and temperature dependent magnetic modulation in BiFeO₃ nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 503, 166563. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.166563>

Thakur, S., Ojha, A., Kansal, S. K., Gupta, N. K., Swart, H. C., Cho, J., Kuznetsov, A., Sun, S., & Prakash, J. (2024). Advances in powder nano-photocatalysts as pollutant removal and as emerging contaminants in water: Analysis of pros and cons on health and

- environment. *Advanced Powder Materials*, 3(6), 100233.
<https://doi.org/10.1016/j.apmate.2024.100233>
- Thompson, L. H., & Doraiswamy, L. K. (1999). Sonochemistry: Science and Engineering. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 38(4), 1215–1249.
<https://doi.org/10.1021/ie9804172>
- Verma, R., Chauhan, A., Neha, Batoo, K. M., Kumar, R., Hadhi, M., & Raslan, E. H. (2021). Effect of calcination temperature on structural and morphological properties of bismuth ferrite nanoparticles. *Ceramics International*, 47(3), 3680–3691.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.09.220>
- Wang, H., Li, X., Zhao, X., Li, C., Song, X., Zhang, P., Huo, P., & Li, X. (2022). A review on heterogeneous photocatalysis for environmental remediation: From semiconductors to modification strategies. *Chinese Journal of Catalysis*, 43(2), 178–214.
[https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(21\)63910-4](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(21)63910-4)
- Wang, Z.-X., & Liao, W.-Q. (2022). Giant electromechanical effects in polymers. *Science*, 375(6587), 1353–1354. <https://doi.org/10.1126/science.abn7440>
- Wu, J. Y., Chen, C. Y., Wang, J., Jin, X., Hou, W., Kuo, H. H., Chiu, W. T., Kurioka, T., Sone, M., Okamoto, S., Hsu, Y. J., & Chang, T. F. M. (2024). Tunable Photocatalytic Properties of Au-Decorated BiFeO₃ Nanostructures for Dye Photodegradation. *ACS Applied Nano Materials*, 7(8), 9777–9788. <https://doi.org/10.1021/acsanm.4c01702>
- Xiao, F., Simcik, M. F., & Gulliver, J. S. (2013). Mechanisms for removal of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) from drinking water by conventional and enhanced coagulation. *Water Research*, 47(1), 49–56.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.09.024>

- Yao, Y., Liu, W., Chan, Y., Leung, C., Mak, C., & Ploss, B. (2011). Studies of Rare-Earth-Doped BiFeO₃ Ceramics. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 8(5), 1246–1253. <https://doi.org/10.1111/j.1744-7402.2010.02577.x>
- Zhang, A., Liu, Z., Xie, B., Lu, J., Guo, K., Ke, S., Shu, L., & Fan, H. (2020a). Vibration catalysis of eco-friendly Na_{0.5}K_{0.5}NbO₃-based piezoelectric: An efficient phase boundary catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 279, 119353. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119353>
- Zhang, A., Liu, Z., Xie, B., Lu, J., Guo, K., Ke, S., Shu, L., & Fan, H. (2020b). Vibration catalysis of eco-friendly Na_{0.5}K_{0.5}NbO₃-based piezoelectric: An efficient phase boundary catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 279, 119353. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119353>
- Zhang, N., Chen, D., Niu, F., Wang, S., Qin, L., & Huang, Y. (2016a). Enhanced visible light photocatalytic activity of Gd-doped BiFeO₃ nanoparticles and mechanism insight. *Scientific Reports*, 6(1), 26467. <https://doi.org/10.1038/srep26467>
- Zhang, N., Chen, D., Niu, F., Wang, S., Qin, L., & Huang, Y. (2016b). Enhanced visible light photocatalytic activity of Gd-doped BiFeO₃ nanoparticles and mechanism insight. *Scientific Reports*, 6. <https://doi.org/10.1038/srep26467>
- Zhou, J., Jiang, L., Chen, D., Liang, J., Qin, L., Bai, L., Sun, X., & Huang, Y. (2019). Facile synthesis of Er-doped BiFeO₃ nanoparticles for enhanced visible light photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 90(3), 535–546. <https://doi.org/10.1007/s10971-019-04932-5>