

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO

FACULTAD DE QUÍMICA

**“RECUBRIMIENTOS PIEZO-FOTOCATALÍTICOS DE
 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ PARA ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA”**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO EN MATERIALES

PRESENTA

JASLEHIRY ANNEL AQUINO VELÁZQUEZ

DIRIGIDA POR

Dr. LUIS ARTURO GODÍNEZ MORA TOVAR

CODIRIGIDA POR

Dra. MARÍA TERESA AYALA AYALA

SANTIAGO DE QUERÉTARO, QUERÉTARO, 2026

La presente obra está bajo la licencia:
<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.es>



CC BY-NC-ND 4.0 DEED

Atribución-NoComercial-SinDerivadas 4.0 Internacional

Usted es libre de:

Compartir — copiar y redistribuir el material en cualquier medio o formato

La licenciante no puede revocar estas libertades en tanto usted siga los términos de la licencia

Bajo los siguientes términos:



Atribución — Usted debe dar [crédito de manera adecuada](#), brindar un enlace a la licencia, e [indicar si se han realizado cambios](#). Puede hacerlo en cualquier forma razonable, pero no de forma tal que sugiera que usted o su uso tienen el apoyo de la licenciante.



NoComercial — Usted no puede hacer uso del material con [propósitos comerciales](#).



SinDerivadas — Si [remezcla, transforma o crea a partir](#) del material, no podrá distribuir el material modificado.

No hay restricciones adicionales — No puede aplicar términos legales ni [medidas tecnológicas](#) que restrinjan legalmente a otras a hacer cualquier uso permitido por la licencia.

Avisos:

No tiene que cumplir con la licencia para elementos del material en el dominio público o cuando su uso esté permitido por una [excepción o limitación](#) aplicable.

No se dan garantías. La licencia podría no darle todos los permisos que necesita para el uso que tenga previsto. Por ejemplo, otros derechos como [publicidad, privacidad, o derechos morales](#) pueden limitar la forma en que utilice el material.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO
FACULTAD DE QUÍMICA

**“RECUBRIMIENTOS PIEZO-FOTOCATALÍTICOS
DE $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ PARA ALMACENAMIENTO
DE ENERGÍA”**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO EN MATERIALES

PRESENTA

JASLEHIRY ANNEL AQUINO VELÁZQUEZ

SINODALES

Dr. LUIS GODÍNEZ MORA-TOVAR
DIRECTOR

Dr. MARÍA TERESA AYALA AYALA
CODIRECTOR

Dr. ADRIÁN SOSA DOMÍNGUEZ
SINODAL

Dr. ARTURO VELASCO HERNÁNDEZ
SINODAL

Dr. JUAN MUÑOZ SALDAÑA
SINODAL

Dedicatorias

A Dios, por caminar conmigo cuando dudé, por darme fuerza cuando flaqueé y por recordarme cada día que rendirse nunca fue una opción.

A Galdino y Laura, que sacrificaron sus propios sueños para construir los míos gracias por ser mi fuerza, mi guía y mi hogar; nada de esto sería posible sin ustedes, me siento orgullosa de poder llamarlos padre y madre.

A mi abuelita Irma, gracias por su amor incondicional y por estar siempre a mi lado su cariño y apoyo hacen mi vida más feliz.

A mis hermanos, Nolan, Ivonne y Abi, por llenar de alegría mis días difíciles; los amo con todo mi corazón.

Agradecimientos

Quiero expresar un profundo y especial agradecimiento a la Dra. María Teresa Ayala Ayala, llegar hasta este punto no habría sido posible sin su invaluable acompañamiento. Considero que el título de asesora resulta insuficiente para describir todo lo que ha representado para mí durante este camino.

Agradezco el inmenso apoyo académico, profesional y humano que me brindó durante esta etapa. Gracias por creer en mí, por su guía, paciencia y dedicación constante. Le agradezco profundamente cada cálculo, cada perovskita, cada heterounión y, sobre todo, cada risa compartida en el laboratorio pues todo ello hizo posible el llegar hasta aquí.

Agradezco también a la Universidad Autónoma de Querétaro por brindarme las herramientas académicas, científicas y humanas que hicieron posible mi crecimiento como profesionista e investigadora.

Expreso mi agradecimiento al Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional (Cinvestav) por el apoyo técnico y científico brindado mediante la realización de estudios de caracterización, tales como SEM, DRX y demás análisis fundamentales para el desarrollo de esta investigación.

A Luci, gracias por tu cariño y por estar conmigo incluso en los momentos más difíciles. A Arturo, por tu apoyo y por siempre encontrar la manera de hacerme sonreír. A Ana Pau, por tu compañía, tu paciencia y tu amistad incondicional. Gracias a ustedes por demostrarme el significado de amistad y convertirse en una pequeña luz en esta etapa de mi vida. Los quiero profundamente.

ÍNDICE GENERAL

Contenido	Página
ÍNDICE GENERAL	i
ÍNDICE DE CUADROS	iii
ÍNDICE DE FIGURAS	iv
RESUMEN	v
INTRODUCCIÓN	vi
I. ANTECEDENTES.....	3
I.1 Cerámicos Avanzados	3
I.1.1 Cerámicos tipo perovskita	4
I.1.2 Perovskitas Complejas.....	5
I.2 Propiedades eléctricas	5
I.2.1 Ferroelectricidad.....	6
I.2.2 Piezoelectricidad	7
I.3 Cerámicos libres de plomo	8
I.3.1 Titanato de sodio bismuto $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$	9
I.3.2 Síntesis de Perovskitas.....	9
I.3.3 Sol-Gel Pechini.....	10
I.4 Aplicaciones Multifuncionales.....	11
I.4.1 Fotocatálisis	11
I.4.2 Piezo-fotocatálisis	12
I.4.3 Recubrimientos Fotocatalíticos.....	16
I.4.4 Deposición por goteo (drop coating).....	18
I.4.5 Deposición electroforética	18
II OBJETIVOS.....	20
II.1 Objetivo General.....	20
II.2 Objetivos Específicos	20
III METODOLOGÍA.....	21

III.1 Materiales y Equipo	21
III.2 Métodos	22
III.2.1 Reactivos.....	22
III.2.2 Cálculo estequiométrico para la síntesis.....	23
III.2.3 Síntesis del $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ mediante el método sol-gel Pechini.....	24
III.2.4 Caracterización microestructural, estructural y óptica del material en polvo.....	27
III.2.5 Fabricación de las Cerámicas y Sinterizado	28
III.2.6 Histéresis ferroeléctrica	31
III.2.8 Evaluación Piezo-fotocatalítica.....	31
III.2.9 Fabricación de Recubrimientos y evaluación piezo-fotocatalítica	33
IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	37
IV.1 Obtención y caracterización del $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ en polvo.....	37
IV .1.1 Análisis cristalográfico	38
IV .1.2 Análisis de las propiedades ópticas	42
IV .1.3 Análisis Morfológico	43
IV.2 Caracterización morfológica y eléctrica de la cerámica $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$	44
IV.2.1 Análisis Morfológico de las pastillas cerámicas $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$	45
IV.2.2 Propiedades ferroeléctricas de la cerámica $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$	50
IV.3 Evaluación preliminar de la eficiencia piezo-fotocatalítica del BNT	53
IV.4 Evaluación piezo-fotocatalítica de recubrimientos de $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$	63
IV.4.1 Recubrimientos por deposición electroforética (EPD).....	63
IV.4.2 Recubrimientos por drop coating	70
V. CONCLUSIONES.....	76
VI REFERENCIAS	78

ÍNDICE DE CUADROS

Cuadro	Página
1. Comparación del desempeño piezo-fotocatalítico de materiales basados en BNT en polvo.	13
2. Comparación entre polvos y sistemas soportados fotocatalíticos (Suligojy col., 2022).	15
3. Materiales y Equipo.	20
4. Pureza y marca de los reactivos empleados.	21
5. Pesos moleculares y densidades.	22
6. Moles del compuesto y cantidad de reactivo empleado.	23
7. Diseño experimental para evaluación piezo-fotocatalítica.	30
8. Condiciones de deposición electroforética (EPD).	33
9. Valores de densificación obtenidos por el método de Arquímedes.	47
10. Porcentajes de degradación de la degradación de AM bajo distintos estímulos (correspondiente a experimento de la Figura 31).	58
11. Masa de BNT depositada en los recubrimientos por deposición electroforética y masa perdida después del experimento fotocatalítico.	61
12. Masa de BNT depositada en los recubrimientos por drop coating y masa perdida después del experimento piezo-fotocatalítico.	68

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura	Página
1. Tabla periódica desde un enfoque cerámico. Se muestran los elementos clave en cerámicas tradicionales y avanzadas, con sombreado claro para los tradicionales y oscuro para los avanzados (Carter y Norton, 2013).	1
2. Representación octaédrica de la estructura tipo perovskita (Adaptado de Pramanik y Pingguan-Murphy, 2013).	2
3. Polarización eléctrica de un material ferroeléctrico (Lone y col., 2019).	5
4. Grupos puntuales cristalográficos (Safari, y Akdogan, 2010).	6
5. Panorama general de los tipos de procesos que se pueden realizar por el método sol-gel (Bokov y col., 2021).	8
6. Generación y reacción de los pares e^-/h^+ en el $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ bajo irradiación visible (Basado en Guarín y col., 2008).	10
7. Proceso piezo-fotocatalítico (Tu y col., 2020)	11
8. Procesos piezo-fotocatalíticos que ocurren en la interfaz semiconductor-electrolito bajo iluminación y estímulo mecánico (ultrasonido) (Xu y col., 2020).	12
9. Esquema del proceso de deposición por goteo (drop coating) (Sri y col., 2020).	16
10. Deposición electroforética mediante procesos anódico y catódico (Makurat-Kasprolewicz y Ossowska, 2023).	18

11. Esquema del proceso de síntesis para la solución de cationes (Bi^{3+} , Na^+ , Ti^{4+}).	24
12. Esquema de la formación de la resina polimérica (Basado en Jana y col., 2010).	25
13. Esquema de la etapa final del proceso de síntesis sol-gel.	26
14. Esquema gráfico del proceso de fabricación de las pastillas cerámicas.	28
15. Esquema del reactor piezo-fotocatalítico.	31
16. Esquema del proceso de deposición por drop coating.	33
17. Esquema del proceso de deposición electroforética.	34
18. Polvos de $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNT) obtenidos mediante el método sol-gel Pechini.	36
19. Difractogramas obtenidos para la perovskita $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ sintetizada por el método sol-gel, lotes 1 a 4. Fase indexada en símbolo azul de la estructura romboédrica $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ (PDF no. 00-036-0340).	37
20. Difractogramas obtenidos de la perovskita $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$. Los resultados corresponden a los lotes 5-8. Se identifican las fases $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_{0.5}$ (PDF no. 00-036-0340), Bi_2O_3 (PDF no. 00-027-0053), $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (PDF no. 00-031-1329).	37
21. Gráfico de Tauc para la obtención del ancho de banda E_g del $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ mediante el método Kubelka-Munk para los lotes 1 (magenta), 3 (morado) y 4 (verde).	41
22. Micrografías SEM de los polvos BNT calcinados a $920\text{ }^\circ\text{C}$; a diferentes aumentos a) 15000X y b) 8000X.	42

23. Imágenes de las pastillas cerámicas: a) después del proceso de sinterización a 1000 °C y b) tras su fractura controlada para el análisis de la sección transversal.	43
24. Micrografías SEM de la sección transversal de las pastillas cerámicas de BNT observadas a un aumento de 100X y sinterizadas a a) 1000 °C b) 1025 °C y c) 1075 °C	44
25. Micrografías SEM de las pastillas cerámicas de BNT observadas a un aumento de 1200X y sinterizadas a a) 1000 °C b) 1025 °C y c) 1075 °C	45
26. Curvas de histéresis (P – E) de las cerámicas BNT sinterizadas a 1000 °C obtenidas a 2000 V bajo distintas frecuencias.	48
27. Activación del polvo de BNT por ultrasonido en las imágenes a), b) y c) se ilustra la preparación del material; en las imágenes d) y e) se muestra la activación en un baño ultrasónico Cole–Parmer a una frecuencia de 42 kHz.	51
28. Degradación de AM empleando $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 5 g/L (lote 1), 5 mg/L AM, pH 7, iluminación visible LED de 300 W (roja, verde y azul), atmosfera saturada de O_2 . a) BNT sin activar, b) BNT activado en baño ultrasónico 42 kHz. c) comparación con BNT sintetizado por reacción en estado sólido c) sin activar y d) activada en baño ultrasónico 42 kHz.	52
29. Fotografía del reactor utilizado para la degradación del AM bajo estimulación mecánica constante mediante baño ultrasónico (Elma Transonic, 42 kHz). Se muestran las imágenes para a) vista frontal y b) vista al interior.	54
30. Degradación de AM empleando $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 5 g/L (lote 1). 5 mg/L AM, pH 7, iluminación visible LED de 300 W (roja, verde y azul) en un baño ultrasónico Elma Transonic a una frecuencia de 42 kHz.	55

31. Degradación de AM en oscuro y bajo iluminación visible LED 100 W. En todos los experimentos se usó una concentración de 5 g/L de catalizador BNT, volumen de 50 ml de 5 mg/L AM pH 7, atmosfera saturada de O ₂ .	57
32. Mecanismo piezo-fotocatalítico (Basado en Zhao y col., 2020).	59
33. Fotos de la malla de titanio sin recubrimiento a) sin flash y b) con flash para mostrar mejor la superficie.	
34. Deposición por electroforesis (EPD) de Bi _{0.5} Na _{0.5} TiO ₃ en medio acuoso y alcohólico, variando la proporción de aglutinante/solvente: a) 50/50 y b) 70/30 en agua, c) 50/50 y d) 70/30 en etanol.	61
35. Degradación de AM en presencia de una malla de titanio (2×2 cm) después de 3 horas de exposición bajo diversos estímulos. La concentración inicial del colorante fue de 5 mg/L en un volumen total de 100 ml, en atmosfera de O ₂ .	63
36. Micrografías de la malla de titano observadas a un aumento de 100X sin ningún ataque químico observadas a) al borde de la malla y b) al centro de la malla.	65
37. Degradación de AM, empleando un recubrimiento de BNT sobre malla de Ti bajo diferentes condiciones de deposición electroforética, todos los experimentos se llevaron a cabo bajo iluminación visible LED 100 W y en atmosfera de O ₂ .	66
38. Distintos recubrimientos (a y b) de BNT sobre mallas de titanio obtenidas mediante el método de drop coating.	68
39. Degradación de AM (5 mg/L, 50 ml) tras 3 h de exposición bajo distintos estímulos, usando un recubrimiento de Bi _{0.5} Na _{0.5} TiO ₃ (BNT) sobre malla de titanio (2 × 2 cm) depositado por drop coating.	69

ABREVIATURAS

POA	Proceso de oxidación avanzada
EPD	Deposición electroforética
P_r	Polarización Remanente
E_c	Campo coercitivo
E	Campo eléctrico aplicado
T_c	Temperatura de Curie
PZT	Titanato zirconato de plomo
KNN	Niobato de sodio y potasio
BFO	Ferrita de bismuto
BT	Titanato de bario
E_g	Banda prohibida
BV	Banda de valencia
BC	Banda de conducción
ERO	Especies reactivas de oxígeno
C₀	Concentración inicial
C_t	Concentración en el tiempo
DC	Corriente continua
SEM	Microscopía electrónica de barrido
DRX	Difracción de rayos X

RESUMEN

Las tecnologías de generación de energía han sido estudiadas durante más de dos décadas como una alternativa a las fuentes de energía convencionales utilizadas en dispositivos electrónicos compactos y de baja demanda energética. Existen diversos materiales y mecanismos de transducción que permiten convertir las vibraciones mecánicas en energía eléctrica aprovechable. Entre ellos, los materiales piezoeléctricos, cerámicos, han sido ampliamente investigados para promover reacciones electroquímicas inducidas por la polarización espontánea mediante un proceso innovador conocido como piezo-fotocatálisis. Este mecanismo se ha consolidado como un proceso de oxidación avanzada (POA) para el tratamiento de aguas residuales, al aprovechar el efecto sinérgico entre la tensión mecánica y la irradiación luminosa para potenciar la actividad catalítica. La perovskita libre de plomo $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNT) posee propiedades piezo-ferroeléctricas intrínsecas y comportamiento semiconductor, capaces de generar pares electrón-hueco bajo iluminación visible.

En este estudio se evaluó su capacidad para degradar azul de metileno empleando cavitación ultrasónica a 24 kHz y luz visible de 100 W. Las micropartículas con estructura romboédrica y energía de banda prohibida de 2.9 eV se sintetizaron mediante el método sol-gel Pechini. El proceso sinérgico alcanzó una degradación del 90 % en una hora, superior a la piezo-catálisis y la fotocatalisis. Se empleó malla de titanio como sustrato para la fabricación de recubrimientos BNT/Ti actuando como aceptora de electrones, lo que favoreció la separación de cargas fotoinducidas y, aumento la eficiencia de degradación. Este enfoque confirma la viabilidad de integrar fuentes de energía renovables y accesibles ya implementadas en plantas de tratamiento de agua, dentro de los POA. Asimismo, se evaluaron dos técnicas de deposición en la fabricación de los recubrimientos, deposición electroforética (EPD) y drop coating, observándose que esta última proporciona mayor uniformidad y control del espesor.

INTRODUCCIÓN

Energía y medio ambiente son dos temas de gran interés a nivel global, especialmente ante la persistente dependencia de los combustibles fósiles, principales emisores de CO₂ y causantes del calentamiento global. Aunque existen fuentes limpias de energía como la solar, eólica e hidroeléctrica, aún no logran reemplazar completamente a las fuentes convencionales.

En este contexto, la investigación en tecnologías de recolección de energía ambiental, como la solar, térmica y vibratoria, ha cobrado relevancia, especialmente para dispositivos electrónicos de bajo consumo. La energía vibratoria, presente en el entorno natural y estructuras artificiales, puede convertirse en electricidad mediante diversos mecanismos, siendo los materiales piezoeléctricos los más estudiados por su eficiencia y versatilidad. Estos materiales generan electricidad al deformarse mecánicamente y permiten aplicaciones en sistemas avanzados de generación y almacenamiento energético. Recientemente, la piezoelectricidad de estos “cerámicos inteligentes” ha demostrado no solo tener la capacidad de recolectar energía sino de inducir reacciones electroquímicas gracias a la polarización generada lo cual promueve la separación de cargas.

La aplicación del proceso piezoeléctrico con la fotocatalisis es conocido como piezo-fotocatalisis, un estímulo dual lumínico y mecánico. En este proceso, la inducción de la polarización en materiales piezoeléctricos mejora el potencial piezoeléctrico, optimizando la separación de cargas generadas por la luz y reduciendo su recombinación, lo que incrementa la eficiencia fotocatalítica. La aplicación de campos externos puede facilitar aún más esta separación.

Recientemente, varios estudios científicos han reportado que la polarización dentro de los materiales puede contribuir a la separación y migración de carga en las reacciones catalíticas. El cerámico ferroeléctrico con estructura tipo perovskita Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃ (BNT) destaca por su alta polarización remanente (P_r) de 38 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ y un campo coercitivo (E_c) de 7.3 kV/mm. Este tipo de estructuras no centro-simétricas, provoca desplazamientos atómicos consecuentes, creando un dipolo dentro de la estructura y resultando en una polarización espontánea. La presencia de bismuto, con sus pares de electrones no enlazantes, provoca una distorsión en la red cristalina, contribuyendo a la formación de dipolos. Como material libre de plomo y no tóxico, el BNT resulta en una alternativa viable, y su producción es rentable en México debido a la disponibilidad de bismuto como subproducto de la minería de plomo y plata.

El BNT no solo es un material ferroeléctrico, sino también un semiconductor con propiedades fotocatalíticas, lo que le permite aprovechar la luz solar para inducir reacciones de oxidación-reducción. La combinación de sus propiedades fotocatalíticas y piezoeléctricas posiciona al BNT como un material altamente prometedor para el desarrollo de tecnologías avanzadas y dispositivos inteligentes. En este trabajo, se estudiará el cerámico ferroeléctrico $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ en forma de i) polvo y ii) recubrimiento; polarizado espontáneamente mediante cavitación ultrasónica (estrés mecánico) y foto activado bajo irradiación de luz visible para su evaluación piezo-fotocatalítica en tratamiento de aguas; así como la evaluación de sus propiedades ferroeléctricas y morfológicas.

I. ANTECEDENTES

I.1 Cerámicos Avanzados

Las cerámicas avanzadas, también denominadas "especiales", "técnicas" o "cerámicas de ingeniería", se distinguen por su alta resistencia mecánica, excelente comportamiento frente a la corrosión y la oxidación, y notables propiedades eléctricas, ópticas y magnéticas. A diferencia de las cerámicas tradicionales a base de arcilla, que se han utilizado por más de 25,000 años, las cerámicas avanzadas han sido desarrolladas en los últimos 100 años (Figura 1) (Carter y Norton, 2013).

En las últimas dos décadas, se ha desarrollado una amplia variedad de cerámicas avanzadas. Materiales como óxidos puros, carburos, electroópticos, magnéticos, sistemas de energía nuclear, componentes estructurales de alta resistencia y ferroeléctricos, están liderando el avance tecnológico de dispositivos electrónicos. El desarrollo de estas cerámicas responde a la necesidad imperante de materiales más eficientes, capaces de transformar los diseños tecnológicos actuales en soluciones prácticas y funcionales (Kingery y col.,1976).

H ¹																	He ²	
Li ³	Be ⁴											B ⁵	C ⁶	N ⁷	O ⁸	F ⁹	Ne ¹⁰	
1.0	1.5											2.0	2.5	3.0	3.5	4.0		
Na ¹¹	Mg ¹²											Al ¹³	Si ¹⁴	P ¹⁵	S ¹⁶	Cl ¹⁷	Ar ¹⁸	
0.9	1.2											1.5		2.1	2.5	3.0		
K ¹⁹	Ca ²⁰	Sc ²¹	Ti ²²	V ²³	Cr ²⁴	Mn ²⁵	Fe ²⁶	Co ²⁷	Ni ²⁸	Cu ²⁹	Zn ³⁰	Ga ³¹	Ge ³²	As ³³	Se ³⁴	Br ³⁵	Kr ³⁶	
0.8	1.0	1.3	1.5	1.6	1.6	1.5	1.8	1.8	1.8	1.9	1.6	1.6	1.8	2.0	2.4	2.8		
Rb ³⁷	Sr ³⁸	Y ³⁹	Zr ⁴⁰	Nb ⁴¹	Mo ⁴²	Tc ⁴³	Ru ⁴⁴	Rh ⁴⁵	Pd ⁴⁶	Ag ⁴⁷	Cd ⁴⁸	In ⁴⁹	Sn ⁵⁰	Sb ⁵¹	Te ⁵²	I ⁵³	Xe ⁵⁴	
0.8	1.0	1.2	1.4	1.8	1.8	1.9	2.2	2.2	2.2	1.9	1.7	1.7	1.8	1.9	2.1	2.5		
Cs ⁵⁵	Ba ⁵⁶	La ⁵⁷	Hf ⁷²	Ta ⁷³	W ⁷⁴	Re ⁷⁵	Os ⁷⁶	Ir ⁷⁷	Pt ⁷⁸	Au ⁷⁹	Hg ⁸⁰	Tl ⁸¹	Pb ⁸²	Bi ⁸³	Po ⁸⁴	At ⁸⁵	Rm ⁸⁶	
0.7	0.9	1.1	1.3	1.5	1.7	1.9	2.2	2.2	2.2	1.9	1.9	1.8	1.8	1.9	2.0	2.2		
Fr ⁸⁷	Ra ⁸⁸	Ac ⁸⁹	Th ⁹⁰	Pa ⁹¹	U ⁹²													
0.7	0.9	1.1	1.3	1.5	1.7													
			Ce ⁵⁸	Pr ⁵⁹	Nd ⁶⁰	Pm ⁶¹	Sm ⁶²	Eu ⁶³	Gd ⁶⁴	Tb ⁶⁵	Dy ⁶⁶	Ho ⁶⁷	Er ⁶⁸	Tm ⁶⁹	Yb ⁷⁰	Ly ⁷¹		

Figura 1. Tabla periódica desde un enfoque cerámico. Se muestran los elementos clave en cerámicas tradicionales y avanzadas, con sombreado claro para los tradicionales y oscuro para los avanzados (Carter y Norton, 2013).

I.1.1 Cerámicos tipo perovskita

Históricamente, la perovskita habría permanecido como una curiosidad mineralógica si no fuera por el trabajo de V.M. Goldschmidt, fundador de la ciencia de la cristalografía, y su escuela de geoquímicos en Oslo. Entre 1924 y 1926, Goldschmidt fabricó y estudió un gran número de las primeras perovskitas sintéticas con diversas composiciones (Bhalla y col., 2000).

Los materiales con estructura tipo perovskita siguen la fórmula general ABX_3 donde A y B son cationes metálicos y X es un ion no metálico, siendo el oxígeno el más común. La estructura ideal de la perovskita presenta simetría cúbica, aunque ninguna subred en esta estructura está realmente compacta, puede considerarse una estructura derivada de una red cúbica FCC en la que el catión A, de mayor tamaño y el oxígeno forman dicha red. En este modelo, el átomo A se ubica en el centro de la estructura, el átomo B en las esquinas del cubo, y los átomos X en las aristas del cubo (Figura 2) (Chiang y col., 1997).

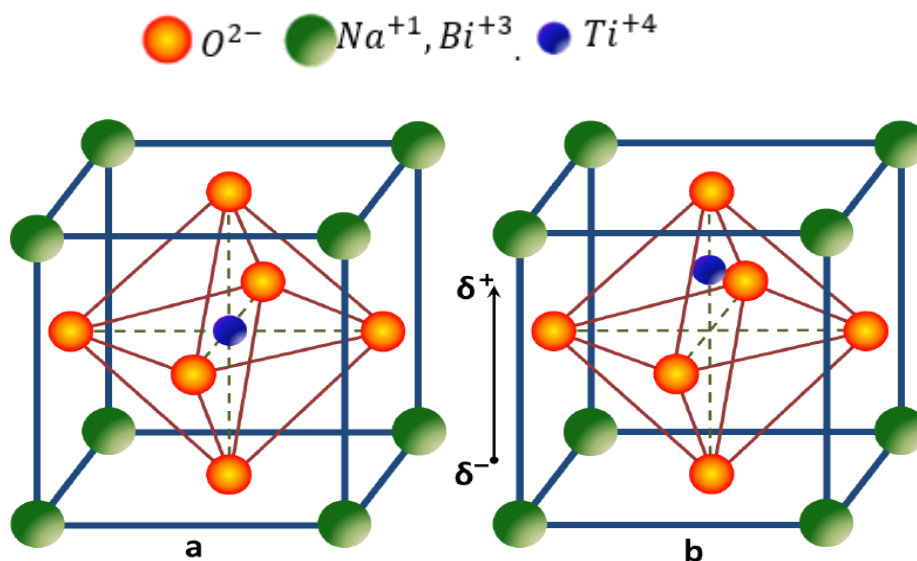


Figura 2. Representación octaédrica de la estructura tipo perovskita (Adaptado de Pramanik y Pinguan-Murphy, 2013).

Es usual describir dicha estructura como un arreglo de octaedros BO_6 , donde el catión B ocupa el centro del octaedro rodeado por seis átomos de oxígeno, mientras que el átomo A se encuentra en las aristas de la celda unitaria (Figura 2). Esta disposición específica de los iones en la estructura de la perovskita garantiza una distribución

uniforme de cargas y contribuye a las propiedades únicas de estos materiales (Ramírez y col., 2021).

Entre las docenas de compuestos que se sabe que conforman la estructura ideal de la perovskita incluyen muchos titanatos utilizados en aplicaciones electrocerámicas, como BaTiO_3 , CaTiO_3 , SrTiO_3 y PbTiO_3 , circonatos como PbZrO_3 y BaZrO_3 , y varios otros compuestos incluido LaGaO_3 , LaAlO_3 , KNbO_3 (Chiang y col., 1997).

I.1.2 Perovskitas Complejas

La flexibilidad estructural de las perovskitas permite acomodar un gran número de iones en las posiciones A y B, lo que da lugar a una amplia gama de óxidos mixtos con distintas propiedades. Estas perovskitas se clasifican según la valencia de sus elementos en tres categorías: $A^{+1}B^{+5}O_3$, $A^{+2}B^{+4}O_3$ y $A^{+3}B^{+3}O_3$. Las perovskitas con cationes descentrados u octaedros inclinados responden por lo general a la forma ideal ABX_3 , sin embargo, en ocasiones los lugares A o B pueden ocuparse con dos o más tipos de cationes. Estas desviaciones de la forma ideal corresponden a la forma $A_2BB'O_6$ y constituyen las llamadas perovskitas complejas, dando origen a compuestos con propiedades aplicables en tecnologías de nano-magnetismo y espintrónica. En algunos casos dos elementos diferentes ocupan simultáneamente la posición B; dando como resultado perovskitas de celdas múltiples, divididas principalmente en tres categorías:

- $A^{3+}(B_{0.67}^{3+}B_{0.33}^{6+})O_3$
- $A^{2+}(B_{0.33}^{2+}B_{0.67}^{5+})O_3$
- $A^{1+}(B_{0.5}^{1+}B_{0.5}^{2+})O_3$

Donde AB y B' poseen diferentes estados de oxidación. Estas perovskitas llamadas complejas, suelen exhibir propiedades muy particulares derivadas de la interacción de los dos cationes ubicados en posición octaédrica (Tovar, 2022).

De la misma forma existen combinaciones como $A_2BB'O_6$ y $AA'BB'O_6$, que ya son conocidas, han sido sintetizadas y ampliamente estudiadas. Sus propiedades han mostrado sutiles dependencias con el grado de orden interno de las redes de octaedros, los estados de oxidación, la presencia o ausencia de ciertos orbitales electrónicos ocupados, y los espines desapareados de iones magnéticos (Mandal y col., 2008).

I.2 Propiedades eléctricas

La conductividad eléctrica de las perovskitas abarca una amplia variedad de

comportamientos, algunos compuestos presentan propiedades dieléctricas, otros exhiben conductividad metálica, y la mayoría actúa como semiconductores. Este comportamiento depende de los electrones de valencia, que pueden estar localizados en sitios atómicos específicos o pueden ser colectivos. Las perovskitas con buenas propiedades aislantes, mantienen todos sus sitios atómicos ocupados, permitiendo que los enlaces iónicos mantengan en su sitio a los átomos y a los electrones (Peña y Fierro, 2014).

Debido a que los electrones localizados pueden poseer un momento espontáneo, se establece una fuerte interrelación entre las propiedades eléctricas y magnéticas de las perovskitas. En particular, las perovskitas basadas en tierras raras que incorporan iones de transición exhiben una amplia diversidad en su comportamiento eléctrico (Peña y Fierro, 2014).

1.2.1 Ferroelectricidad

Desde su descubrimiento, la ferroelectricidad ha emergido como uno de los fenómenos más fascinantes en la física del estado sólido. Los materiales cerámicos ferroeléctricos han despertado un interés significativo en el desarrollo de nuevas tecnologías, impulsando el crecimiento de una industria en expansión. Estos materiales se caracterizan por su polarización espontánea en un rango de temperaturas, la cual es reversible bajo la influencia de un campo eléctrico (Fernández y col., 1993).

La ferroelectricidad es definida como la reversibilidad de los dipolos eléctricos espontáneos en un cristal mediante la aplicación de un campo eléctrico. Este fenómeno es cooperativo, por lo que la polarización espontánea de una celdilla interactúa con las celdas adyacentes, orientándolas en el mismo sentido (Fernández y col., 1993).

Si se representa la polarización (P) del material ferroeléctrico en función del campo eléctrico aplicado (E), se obtiene una curva que muestra un ciclo de histéresis (Figura 3), a partir del cual se pueden definir una polarización remanente P_r (polarización espontánea en ausencia del campo eléctrico aplicado), y un campo coercitivo E_c que es el campo eléctrico aplicado en la dirección opuesta, necesario para hacer cero la polarización espontánea del material. Esta gráfica permite la saturación de la polarización a través de la aplicación de un campo eléctrico adecuado (Fernández y col., 1993).

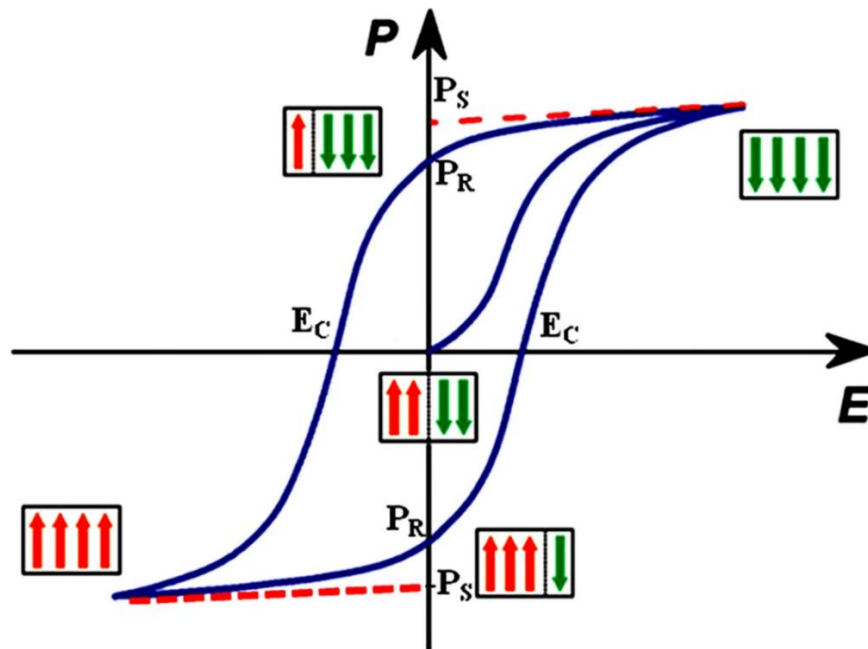


Figura 3. Polarización eléctrica de un material ferroeléctrico (Lone y col., 2019).

La posibilidad de invertir la dirección de polarización es lo que diferencia a los materiales ferroeléctricos de los materiales piroeléctricos, aunque ambos materiales exhiben una variación de la polarización espontánea con la temperatura, en un material piroeléctrico la polarización espontánea se debe a la distribución asimétrica de los iones en la celda unidad, por lo que un cambio sin destrucción de la red cristalina no es posible, a diferencia de los materiales ferroeléctricos, donde dicha inversión es reversible (Fernández y col., 1993).

1.2.2 Piezoelectricidad

La piezoelectricidad se refiere al desarrollo de una polarización eléctrica en respuesta a una deformación mecánica inducida por una tensión aplicada en ciertos materiales. La ausencia de un centro de simetría es fundamental para la presencia de piezoelectricidad, ya que de esta forma se puede producir una cantidad vectorial como la polarización en donde un movimiento neto de iones positivos y negativos producen dipolos eléctricos, es decir la polarización. Además, para aquellos materiales que son piezoeléctricos, pero no ferroeléctricos (es decir, no poseen polarización espontánea), la tensión en sí misma es el único medio por el cual se generan los dipolos (Moulson y Herbert, 2003).

La piezoelectricidad depende de la estructura cristalina interna del material. Solo

ciertas clases cristalinas no centro-simétricas pueden presentar este efecto. De las 32 clases puntuales existentes (Figura 4), agrupadas en siete sistemas cristalinos, 21 no tienen centro de simetría, y 20 de ellas pueden exhibir piezoelectricidad (Safari y Akdogan, 2010).

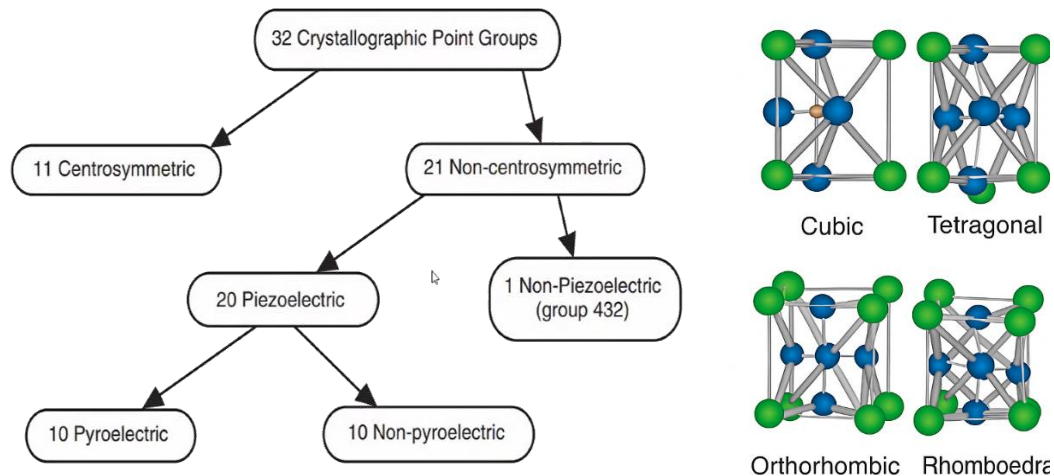


Figura 4. Grupos puntuales cristalográficos (Safari y Akdogan, 2010).

El proceso de polarización es esencial para activar el efecto piezoeléctrico en cerámicas ferroeléctricas. Sin polarización, la cerámica permanece inactiva, aunque sus cristalitos sean piezoeléctricos. Al polarizarse, la cerámica se vuelve funcional, pero si se calienta por encima de su temperatura de Curie (T_c), pierde su polarización y la orientación lograda en el proceso (Cady, 1946).

1.3 Cerámicos libres de plomo

Los materiales piezoeléctricos naturales presentan limitaciones significativas, como un efecto piezoeléctrico débil, sensibilidad a la humedad, baja resistencia mecánica y un rango de temperatura de funcionamiento limitado. Esto dio lugar a la búsqueda de materiales mecánicamente más resistentes y que puedan utilizarse en rangos de temperaturas más amplios. El titanato zirconato de plomo (PZT) es uno de los materiales más utilizados en aplicaciones piezoeléctricas debido a sus destacadas ventajas, que incluyen un elevado coeficiente piezoeléctrico, excelente resistencia mecánica y facilidad en los procesos de fabricación (Kabra y col., 2019).

Sin embargo, a pesar de las enormes ventajas que presenta el PZT, el plomo tóxico que se libera al medio ambiente durante su preparación y eliminación ha impulsado la búsqueda de alternativas libres de plomo. Legislaciones ambientales, como las

establecidas por la Unión Europea sobre sustancias peligrosas, han favorecido la expansión del mercado de piezo-cerámicas libres de plomo y han promovido su desarrollo. Las cerámicas piezoeléctricas sin plomo incluyen, principalmente, niobato de sodio y potasio (K_{1-x}, Na_x)NbO₃, (KNN), titanato de bario BaTiO₃ (BT), titanato de sodio bismuto Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃ (BNT) y ferrita de bismuto BiFeO₃ (BFO) (Li y col., 2013).

1.3.1 Titanato de sodio bismuto Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃

El titanato de sodio bismuto (Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃) fue sintetizado y reportado por primera vez por G.A. Smolenskii y col., en 1961 y ha surgido como un material ferroeléctrico fascinante y prometedor, especialmente por su naturaleza libre de plomo, lo que lo convierte en una opción más segura en comparación con otros materiales piezoeléctricos. Gracias a su estructura tipo perovskita, posee la capacidad de polarizarse espontáneamente, lo que lo posiciona como un excelente material cerámico piezoeléctrico (Zuo y col., 2008).

En esta estructura las posiciones dodecaédricas A están ocupadas por Bi³⁺ ($r_{\text{ionico}} = 145 \text{ pm}$) y la otra mitad por Na⁺ ($r_{\text{ionico}} = 139 \text{ pm}$), mientras que los octaedros están formados por Ti⁴⁺ ($r_{\text{ionico}} = 60.5 \text{ pm}$) TiO₆. A temperatura ambiente, el BNT se estabiliza en una estructura romboédrica con simetría espacial no centro-simétrica *R3c*. Esta disposición resulta en propiedades ferroeléctricas y dieléctricas inusuales. El material presenta una polarización remanente (P_r) de 38 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ y un campo coercitivo (E_C) de 7.3 kV/mm . Adicionalmente, se ha reportado que la conductividad eléctrica del material es relativamente alta ($\sigma = 10^{-5} \text{ S m}^{-1}$), a medida que la temperatura aumenta, experimenta transiciones de fase, de romboédrica a tetragonal a 300 °C y de tetragonal a cubica a 540 °C (Zuo y col., 2008).

1.3.2 Síntesis de Perovskitas

En el campo de la fabricación de materiales cerámicos, existen diversos métodos de síntesis que se han desarrollado para optimizar las propiedades de los productos finales. Entre estos métodos, la reacción en estado sólido, la coprecipitación y la síntesis hidrotermal son ampliamente utilizados, cada uno con sus propias ventajas y limitaciones.

En este contexto, la síntesis sol-gel se destaca por su versatilidad y control preciso de la estequiometría, lo que la convierte en una técnica preferida en la investigación y el desarrollo de materiales cerámicos. A través de procesos químicos en solución, la síntesis sol-gel permite la obtención de cerámicas con una distribución homogénea

de componentes y la posibilidad de incorporar diferentes elementos a nivel atómico, lo que mejora las propiedades funcionales de los materiales finales (Kang y col., 2019).

1.3.3 Sol-Gel Pechini

El método sol-gel constituye una de las técnicas más sencillas y versátiles para la síntesis de nano- y microestructuras de alta calidad. Presenta múltiples ventajas frente a otras rutas de síntesis, incluyendo un control preciso sobre la textura, el tamaño y las propiedades superficiales de los materiales, así como su facilidad de implementación, bajo costo y producción de materiales con elevada área superficial. Gracias a su flexibilidad y simplicidad, el método sol-gel se ha consolidado como una herramienta ampliamente utilizada tanto en la síntesis de polvos a escala nanométrica como en la elaboración de recubrimientos funcionales (Figura 5) por lo que posee una amplia variedad de aplicaciones (Navas y col., 2021).

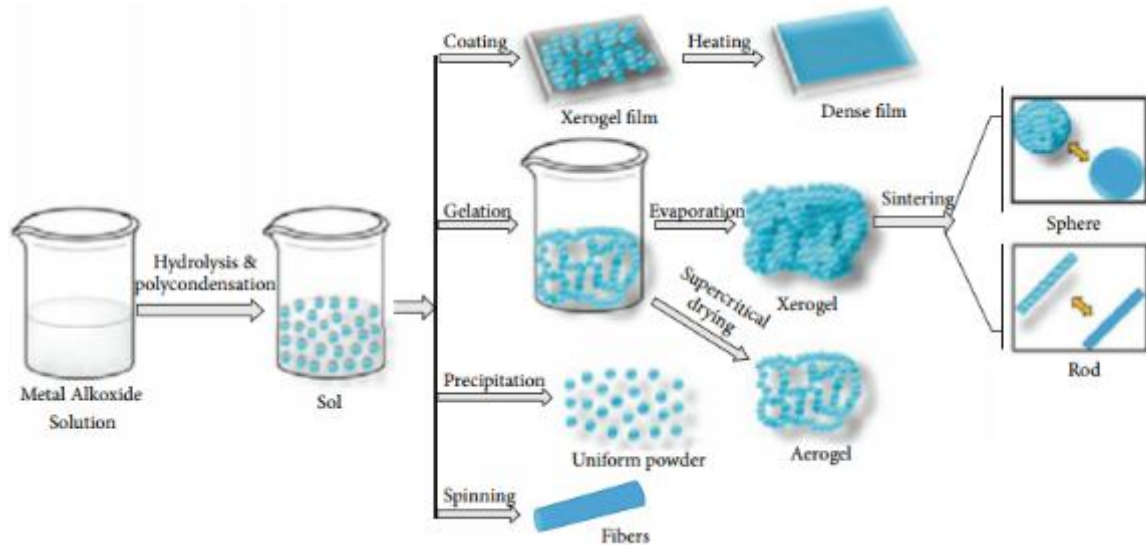


Figura 5. Panorama general de los tipos de procesos que se pueden realizar por el método sol-gel (Bokov y col., 2021).

El método se basa en la formación del gel a partir de sales metálicas disueltas y un agente quelante, como el ácido cítrico. El proceso implica la quelación de los iones metálicos con un ácido α -hidro carboxílico, como ácido cítrico, glicólico, málico, láctico o tartárico. Posteriormente se añade un polihidroxi alcohol que actúa como agente de polimerización. Este reacciona con los ácidos orgánicos a través de reacciones de esterificación para formar ésteres. Estos ésteres crean una red polimérica que encapsula los iones metálicos, resultando en una resina homogénea. El reactivo más usado en este paso es el etilenglicol, debido a su capacidad para

mantener una distribución uniforme de los iones metálicos evitando la segregación. Mediante el control de la relación entre el ácido y el polihidroxiálcohol, es posible controlar el peso de las especies en solución. Los esteres resultantes de esta reacción poseen un grupo hidroxilo ($^{\circ}\text{OH}$) en un extremo y un grupo carboxilo ($^{\circ}\text{COOH}$) en el otro extremo de la molécula. Esta reacción continúa hasta que se obtiene un poliéster con los iones metálicos distribuidos homogéneamente en la red polimérica (Montero, 2016).

Una vez obtenida esta resina polimérica, se calienta a temperaturas relativamente bajas, por lo general entre 300 y 400 °C, para promover la pirólisis de la resina, liberar los compuestos orgánicos y el agua (secado). Finalmente, para la obtención de la fase inorgánica estequiométrica, se somete el polvo obtenido a tratamientos térmicos posteriores para la eliminación completa de la materia orgánica residual y la consiguiente obtención del óxido deseado. Por lo tanto, la ruptura de los enlaces del polímero se produce en dos etapas distintas: la primera a baja temperatura, donde se rompen los enlaces tipo éster; y la segunda cuando se realiza la etapa de calcinación del polvo, donde se rompen los enlaces en los que se coordinan los cationes (Montero, 2016).

I.4 Aplicaciones Multifuncionales

I.4.1 Fotocatálisis

La fotocatálisis es una reacción fotoquímica que utiliza radiación electromagnética generalmente en forma de luz ultravioleta o visible, para activar un catalizador, lo que provoca reacciones químicas que, de otro modo, no ocurrirían o serían excesivamente lentas. La etapa inicial del proceso consiste en la generación de pares electrón-hueco (e^{-}/h^{+}) en el semiconductor foto activado. Cuando un fotón con energía ($h\nu$) igual o superior a la banda prohibida del semiconductor (E_g), incide sobre éste, un electrón es promovido de la banda de valencia (BV) hacia la banda de conducción (BC), generándose un hueco (h^{+}) en la banda de valencia. Los electrones foto excitados que llegan a la banda de conducción pueden desplazarse dentro de la red del semiconductor, de la misma forma, se desplazan los huecos fotogenerados (Rubiano y col., 2005).

El proceso de excitación puede ser directo, donde la absorción ocurre en el catalizador, o indirecto, donde afecta a las moléculas depositadas en su superficie. En aplicaciones de tratamiento de aguas, los huecos fotogenerados pueden oxidar contaminantes directamente o reaccionar con agua y iones hidroxilos (OH^{-}) para

formar radicales hidroxilos ($\cdot\text{OH}$), que posteriormente oxidan los contaminantes, mediante las siguientes reacciones (Figura 6) (Rubiano y col., 2005).

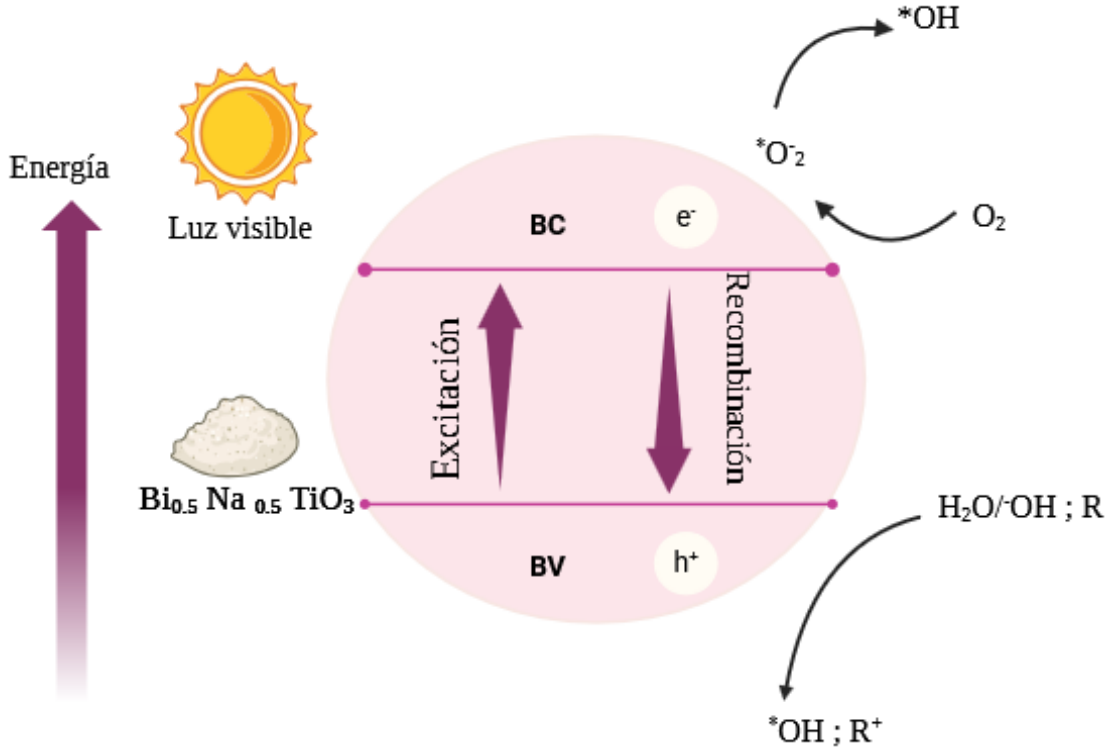
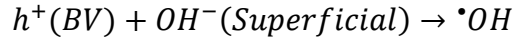
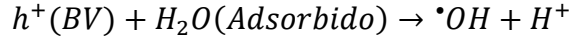


Figura 6. Generación y reacción de los pares e^-/h^+ en el $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ bajo irradiación visible (Basado en Guarín y col., 2008).

1.4.2 Piezo-fotocatálisis

Como una novedosa tecnología de procesos de oxidación avanzada (POA), la piezo-catálisis ha captado una amplia atención debido a su competitividad en costos y sus propiedades amigables con el medio ambiente. Un proceso piezo-catalítico típico emplea un material piezoeléctrico, generalmente en forma de polvo, como catalizador. Cuando se aplica una fuerza mecánica variable sobre este piezo-catalizador, se genera un campo de polarización en su interior. Este campo provoca la separación de cargas libres, lo que a su vez produce especies reactivas de oxígeno (ERO) a través de reacciones de óxido-reducción (Huang y col., 2021).

Piezo-catalizadores representativos como el BaTiO_3 , $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3)$, Bi_2WO_6 , KNbO_3 y NaNbO_3 han demostrado ser eficaces en la degradación de diversos contaminantes orgánicos. Sin embargo, a pesar de su efectividad, la mayoría de los piezo-catalizadores reportados sufren de una baja eficiencia en aplicaciones reales. Por esta razón, se han dedicado considerables esfuerzos para mejorar su rendimiento funcional (Rui y col., 2021).

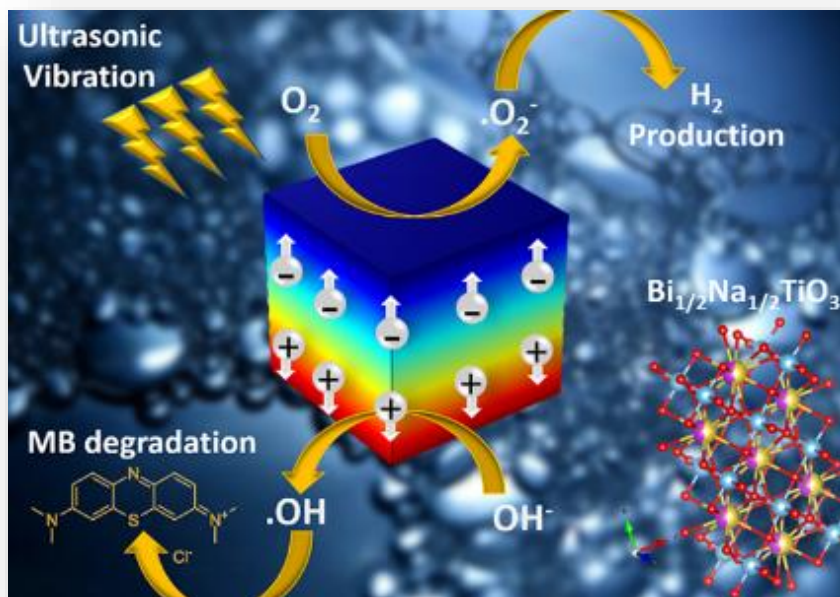


Figura 7. Proceso piezo-fotocatalítico (Tu y col., 2020).

En la búsqueda por aumentar el rendimiento cuántico mediante la separación de cargas fotogeneradas y la reducción de la recombinación, ha surgido como alternativa la piezo-fotocatálisis (Figura 7 y 8). El potencial piezoeléctrico redistribuye las cargas polarizadas en el material, lo que modifica el paisaje energético tanto en la interfaz como en el volumen del material, favoreciendo la transferencia de las cargas fotogeneradas. El potencial piezoeléctrico actúa como una poderosa fuerza impulsora, capaz de promover la separación de las cargas fotogeneradas en fotocatalizadores híbridos piezo-foto o en catalizadores integrados de acoplamiento piezo-fotónico. Cuando se forma un potencial piezoeléctrico en los electrodos catalíticos piezoeléctricos, la curvatura de la banda puede provocar la transferencia de cargas superficiales. Así, tanto el potencial reductor como el oxidante se verán mejorados y la separación de los portadores de carga fotogenerados será facilitada de manera efectiva (Tu y col., 2020).

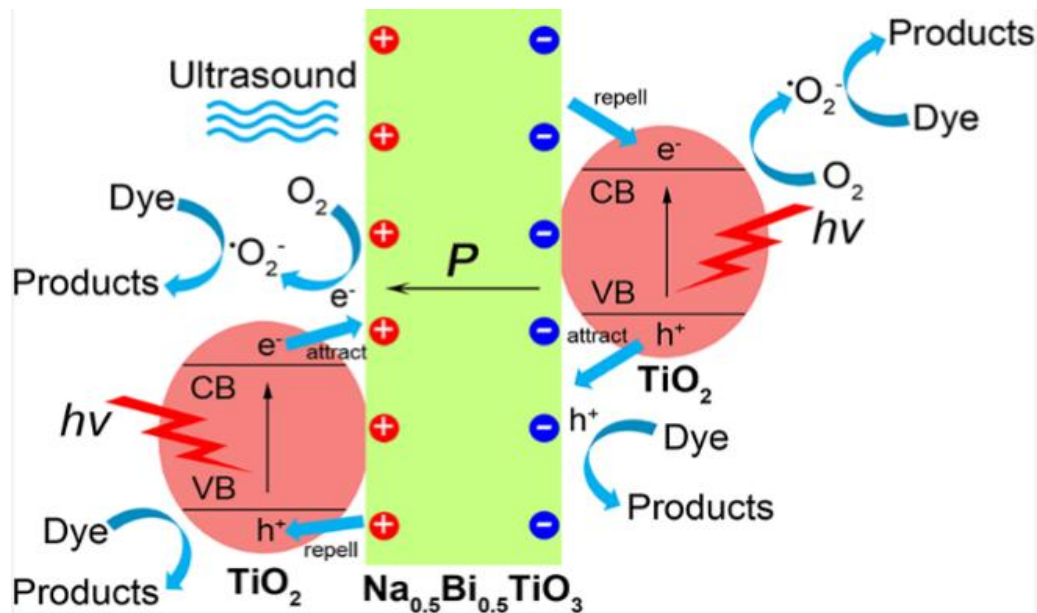


Figura 8. Procesos piezo-fotocatalíticos que ocurren en la interfaz semiconductor-electrolito bajo iluminación y estímulo mecánico (ultrasonido) (Xu y col., 2020).

Tradicionalmente, se consideraba que un alto coeficiente piezoeléctrico, una estructura altamente flexible y una abundancia de sitios activos eran beneficiosos para este fin. Más recientemente, la conductividad eléctrica ha sido reconocida como otro factor vital que influye en el desempeño piezo-catalítico. Se ha sugerido que una alta conductividad eléctrica ayuda a acelerar la transferencia de carga durante el proceso, mejorando así la actividad piezo-catalítica (Huang y col., 2021).

Diversos estudios han evaluado la eficiencia piezo-fotocatalítica del titanato de bismuto-sodio (BNT), tanto en su forma pura como integrado en heteroestructuras, para la degradación de colorantes y otros contaminantes orgánicos en agua. El Cuadro 1 reúne los trabajos representativos, detallando el tipo de material, el estímulo aplicado, el contaminante objetivo y la eficiencia o constante cinética obtenida.

Cuadro 1. Comparación del desempeño piezo-fotocatalítico de materiales basados en BNT en polvo.

Catalizador	Recubrimiento/ Polvo	Estimulo	Contaminante	Actividad catalítica	REF
Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ puro (BNT)	Nanopartículas de BNT en polvo (20 mg)	Ultrasonido (20–80 kHz) + lampara de xenón (300 W)	Rodamina B (10 mg/l, 100 ml)	k = 0.061 min ⁻¹ en 60 min	Zhao y col., 2020
Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ nano hilos (BNT)	Nano hilos cristalinos unidimensionales en polvo (0.1g)	Ultrasonido (~40 kHz)	Rodamina B (5mg/L, 100 ml)	k = 0.0575 min ⁻¹ 100% en 80 min	Huang y col., 2021
Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ /MWCNT Compósito	Compósito (partículas BNT + nanotubos de carbono multi pared)	Ultrasonido(~40 kHz) +Lampara de Xenón (300W)	Rodamina B (5mg/L, 50 ml)	k = 0.0805 min ⁻¹ 90 % en 30 min	Wang y col., 2022
Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ /TiO₂	Heterounión en polvo BNT/TiO ₂	Ultrasonido(40 kHz) + Lampara de Xenón (300W)	Rodamina B (10 mg/L, 50 ml)	97 % en 90 min	Xu y col., 2020
Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ /Ag	Partículas de BNT con Ag en polvo	Ultrasonido (40 kHz)+ Lampara de Xenón (300W)	Naranja de metilo (10mg/L, 50 ml)	k = 0.051 min ⁻¹ en 80 min	Wang y col., 2022
BNT/CdS	Heterounión en polvo BNT/CdS	Ultrasonido (40kHz) + lampara de xenón	Rodamina B (10 mg/L, 20 ml)	99% en 60 min	Chang y col., 2023
Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ (nanopartículas, 700 °C)	Nanopartículas en polvo (sintetizadas por sólido-estado y tratadas a 700°C)	Ultrasonido + luz visible	Rodamina B	k = 0.0078 min ⁻¹	Shi y col., 2024

I.4.3 Recubrimientos Fotocatalíticos

Los recubrimientos fotocatalíticos han despertado un creciente interés en los últimos años debido a su enorme potencial para superar las limitaciones de los sistemas tradicionales con catalizadores en suspensión. A diferencia de estos últimos, los recubrimientos permiten una recuperación sencilla y directa del material catalítico, evitando complejos procesos de filtración y reduciendo las pérdidas de catalizador durante la operación. Esto no solo mejora la eficiencia del proceso, sino que también prolonga la vida útil y estabilidad del catalizador, manteniendo intacta su superficie activa a lo largo de múltiples ciclos de reacción (Nicosia y col., 2021).

Además, la naturaleza fija de los recubrimientos abre la posibilidad de diseñar reactores fotocatalíticos de flujo continuo, donde toda la superficie catalítica puede ser iluminada de forma uniforme y controlada. Este enfoque contrasta marcadamente con las suspensiones, donde la dispersión de partículas y las limitaciones en la penetración de la radiación provocan zonas de sombra y una iluminación ineficiente, disminuyendo la conversión global del sistema (Nicosia y col., 2021).

Cuando se logran películas delgadas bien estructuradas y homogéneas, estos efectos ópticos adversos se minimizan significativamente, dando lugar a una actividad fotocatalítica más estable, reproducible y eficiente. No obstante, el verdadero desafío radica en la fabricación adecuada de estos recubrimientos, la cual demanda un control estricto de la morfología, adherencia y estabilidad química del material. A pesar de esta exigencia, los beneficios obtenidos —en términos de desempeño, durabilidad y escalabilidad del proceso— hacen de los recubrimientos fotocatalíticos una alternativa altamente prometedora para el desarrollo de tecnologías fotocatalíticas avanzadas. Al evaluar las ventajas y desventajas del uso de películas en comparación con polvos (Cuadro 2), también es importante resumir los factores que gobiernan la actividad fotocatalítica de un semiconductor, siendo estos:

1. Las propiedades de absorción de luz del material.
2. La velocidad de reducción y oxidación de la molécula adsorbida por los portadores de carga.
3. La velocidad de recombinación de los pares electrón–hueco.

Cuadro 2. Comparación entre polvos y sistemas soportados fotocatalíticos (Suligojy col., 2022).

<i>Sistema en suspensión</i>	<i>Sistema Soportado</i>
<i>Ventajas</i>	
Buena relación superficie-volumen	No se necesita separación partícula-Fluido
Sin limitaciones de transferencia de masa	Las películas se pueden inmovilizar sobre sustratos transparentes a los rayos UV
	Flexibilidad en el diseño del reactor
	Son posibles combinaciones en los que todo el catalizadores esta iluminado
<i>Desventajas</i>	
Separación partícula-fluido	Reducción del área superficial activa
Diseño de reactor rígido	Limitaciones de transferencia de masa
Profundidad de penetración de la luz limitada	Presencia de especies extrañas (Na ⁺ , Si ⁴⁺ , Fe ³⁺ , etc)
	Dificultad para diseñar recubrimientos estables

En aplicaciones con luz solar, además, se deben considerar tanto la absorción como la dispersión de la luz. Es bien sabido que aumentar la cantidad de polvo en suspensión conduce eventualmente a una saturación en la absorción, mientras que un incremento adicional en el contenido de polvo tiene un efecto perjudicial sobre la cinética del sistema. Esto se debe principalmente al aumento de la dispersión de la luz, lo que reduce la absorción efectiva, y al incremento en la recombinación de cargas. Mantener una absorción lumínica comparable y óptima por parte de todas las partículas en un sistema catalítico dentro de volúmenes elevados de reactivos líquidos representa un gran desafío, y es poco probable lograrlo, especialmente cuando se utiliza luz solar (Suligojy col., 2022).

Por lo tanto, limitar el fotocatalizador a dos dimensiones y ajustar cuidadosamente la agregación de las nanopartículas puede conducir a altas eficiencias, bajo consumo de catalizador y mayor estabilidad a largo plazo del sistema. Además, un contacto adecuado entre los fotocatalizadores activos (junto con aglutinantes, si es necesario) y el sustrato sólido permite un transporte eficiente de reactivos, intermediarios y productos (Suligojy col., 2022).

I.4.4 Deposición por goteo (drop coating)

El método drop coating ha sido ampliamente usado para la fabricación de recubrimientos y películas delgadas gracias a su simplicidad, escalabilidad y bajo costo; así como el control de sus parámetros y reproducibilidad (Graniel, 2016). Este método consiste en depositar una gota de líquido que contenga las partículas de interés en suspensión sobre la superficie del electrodo que se desea modificar, procurando que la deposición se limite exclusivamente al área conductora y evitando el derrame hacia las zonas aislantes adyacentes.

Este procedimiento (Figura 9) permite obtener películas de partículas compactas y uniformes, aunque su eficiencia depende de múltiples variables interrelacionadas, entre las que destacan la concentración de partículas en la solución y la tensión superficial entre el sustrato y el líquido (Selva Kumar y col., 2020).

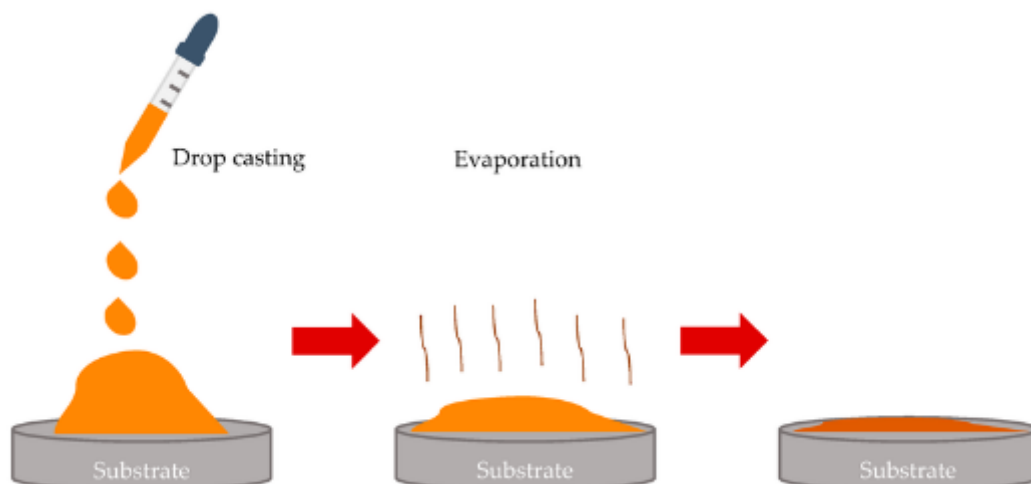


Figura 9. Esquema del proceso de deposición por goteo (drop coating) (Sri y col., 2020).

I.4.5 Deposición electroforética

La deposición electroforética (EPD, por sus siglas en inglés) tiene un amplio rango de aplicaciones novedosas y es uno de los procesos coloidales más utilizados en la fabricación de recubrimientos cerámicos y presenta varias ventajas, como un corto tiempo de formación, el uso de equipo sencillo, pocas restricciones respecto a la forma del sustrato y la ausencia de una etapa de eliminación de aglutinante. El recubrimiento “verde” contiene pocas o ninguna sustancia orgánica. La deposición puede realizarse sobre sustratos planos, cilíndricos o de cualquier otra geometría con solo pequeños ajustes en el diseño o la posición de los electrodos. Lo que ha hecho

que gane un interés creciente tanto en el ámbito académico como en el sector industrial (Besra y Liu, 2007).

Esta técnica implica el movimiento de partículas cargadas a través de un solvente y su posterior deposición sobre un electrodo de carga opuesta conectado a una fuente de corriente continua (DC). La tasa de deposición depende de varios parámetros, como el voltaje aplicado, el tiempo de deposición, la concentración del medio de suspensión y la naturaleza superficial del sustrato. Existen dos tipos de deposición electroforética, dependiendo del electrodo en el que ocurre la deposición (Figura 10). Cuando las partículas están cargadas positivamente, la deposición ocurre sobre el cátodo y el proceso se denomina deposición electroforética catódica. En cambio, cuando partículas con carga negativa se depositan sobre el electrodo positivo (ánodo), se conoce como deposición electroforética anódica. Mediante una modificación adecuada de la carga superficial de las partículas, es posible emplear cualquiera de los dos modos de deposición (Rafiq y col., 2020; Besra y Liu, 2007).

Las ventajas que ofrece EPD frente a otras técnicas de deposición la hacen adecuada como un método comercial alternativo para la preparación económica de películas cerámicas gruesas sobre sustratos metálicos o cualquier superficie eléctricamente conductora. Existen diversos estudios que reportan recubrimientos gruesos tanto en sistemas piezoeléctricos con plomo como libres de plomo, incluyendo PZT, KNN y BN – BT, depositados sobre sustratos de platino o acero inoxidable (Rafiq y col., 2020).

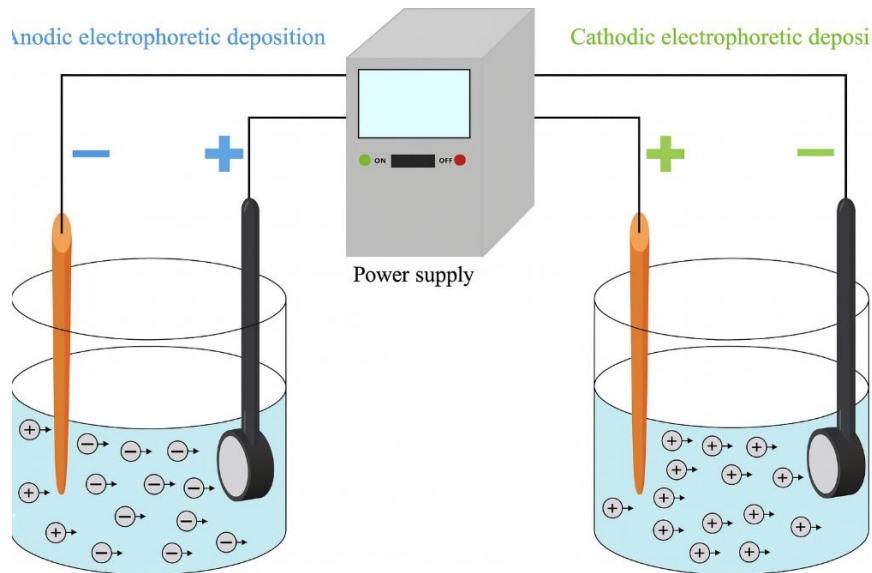


Figura 10. Deposición electroforética mediante procesos anódico y catódico (Makurat-Kasprolewicz y Ossowska, 2023).

II OBJETIVOS

II.1 Objetivo General

- Sintetizar y caracterizar la perovskita $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ mediante el método sol-gel Pechini, para evaluar su aplicación como material piezo-fotocatalítico en la degradación de contaminantes en agua, empleando estimulación dual mediante energía mecánica y lumínica a partir de fuentes renovables y accesibles.

II.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar la perovskita $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ mediante una ruta de síntesis química por medio del método sol-gel Pechini y caracterizar sus propiedades estructurales, microestructurales y ópticas.
- Caracterizar las propiedades ferroeléctricas, polarización remanente y campo coercitivo, de la cerámica $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$.
- Fabricar recubrimientos tridimensionales funcionales de $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ sobre sustratos conductores, actuando como aceptores de electrones para mejorar la transferencia de cargas y actividad catalítica.
- Caracterizar las propiedades estructurales, microestructurales y ópticas de los recubrimientos $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3/\text{Ti}$.
- Diseñar y construir un sistema piezo-fotocatalítico para degradación de contaminantes del agua empleando la perovskita y los estímulos mecánico y lumínico.
- Evaluar las propiedades piezo-fotocatalíticas del $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ en polvo y en recubrimiento mediante un estímulo dual mecánico y lumínico por irradiación de luz visible y cavitación ultrasónica (de manera individual y combinada) para la degradación de un contaminante modelo del agua.

III METODOLOGÍA

En esta sección se presenta la metodología aplicada para alcanzar los objetivos de la investigación. La síntesis de la perovskita BNT se realizó mediante el método sol-gel Pechini. Se controlaron estrictamente las condiciones experimentales, como la temperatura, la velocidad de agitación, la concentración de los reactivos y el tiempo de reacción, con el fin de obtener un material homogéneo con una estequiometría precisa.

III.1 Materiales y Equipo

En el Cuadro 3 se presentan los materiales de laboratorio y los equipos utilizados en la síntesis mediante el método sol-gel.

Cuadro 3. Materiales y Equipo

Material	Cantidad	Equipo	Cantidad
Vaso de Precipitado de 50 ml	3	Plato caliente con agitación	3
Vaso de Precipitado de 30 ml	3	Agitador Magnético	3
Vaso de Precipitado de 250 ml	3	Mufla Thermolyne	1
Probeta de 100 ml	1	Termómetro	2
Probeta de 25 ml	1	Estufa de secado	1
Micro-espátula	2	Baño ultrasónico	1
Pipeta Pasteur	10	Lampara LED blanca 100 W	2
Charolas para pesaje	3	Sonotrodo Hielsher UP400St	1
Pipeta de 10 ml	2		
Crisol de alúmina	4		
Guantes de nitrilo	10		
Viales de vidrio	1		
Parafilm	1		

III.2 Métodos

III.2.1 Reactivos

En los Cuadros 4 y 5 se presenta la pureza y marca de los reactivos empleados, así como sus pesos moleculares y densidades.

Cuadro 4. Pureza y marca de los reactivos empleados.

Reactivo	Fórmula	Pureza	Marca
Nitrato de bismuto pentahidratado	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	97 %	Sigma Aldrich
Nitrato de sodio	NaNO_2	98 %	Sigma Aldrich
Isopropoxido de titanio	$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_{43}\text{Ti}$	97 %	Sigma Aldrich
Ácido cítrico monohidratado	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	99 %	J.T Baker
Etilenglicol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	99 %	J.T Baker
Etanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	99.8 %	J.T Baker
Ácido clorhídrico	HCl	38%	Macron Fine Chemicals
Ácido nítrico	HNO_3	70%	J.T Baker
Acido fluorhídrico	HF	20 %	Materiales y abastos especializados
Acetona	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$	99.5%	Karal S.A de C.V
Tritón X-100	$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4)_n$	99 %	Sigma Aldrich

Cuadro 5. Pesos moleculares y densidades.

Nombre del compuesto	Compuesto	Peso Molecular	Densidad
Nitrato de Bismuto pentahidratado	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	485.05 g/mol	-
Etanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	46.068 g/ mol	0.789 g/ml
Etilenglicol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	62.07g/mol	1.15 g/ml
Nitrato de Sodio	NaNO_2	84.99 g/ mol	-
Isopropoxido de titanio	$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_{43}\text{Ti}$	284.2153 g/mol	0.96 g/ml
Ácido Cítrico	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	210.14 g/mol	-

III.2.2 Cálculo estequiométrico para la síntesis

La síntesis del BNT se llevó a cabo siguiendo el método reportado por (Mancera, 2021), el cual fue ajustado y desarrollado mediante la metodología descrita a continuación.

- Se tomaron como base 10 ml de isopropoxido de titanio para calcular las relaciones molares correspondientes.

$$10 \text{ ml} \left(\frac{0.96 \text{ g}}{\text{ml}} \right) \left(\frac{100}{97} \right) \left(\frac{1 \text{ mol } \text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_{43}\text{Ti}}{284.2153 \text{ g}} \right) = 0.03482 \text{ mol } \text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_{43}\text{Ti}$$

- La composición estequiométrica para la síntesis de $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ requiere 1 mol de Ti, 0.5 mol de Na y 0.5 mol de Bi. En 10 ml hay 0.03482 mol de $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_{43}\text{Ti}$, si la relación molar Ti: Bi: Na es 1:0.5:0.5, por lo tanto:

$$\frac{\text{Ti}}{\text{Bi o Na}} = \frac{1}{0.5} = \frac{0.03482}{x}, \quad X = 0.01741 \text{ mol de Bi o Na}$$

$$0.01741 \text{ mol } \text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O} \left(\frac{485.05 \text{ g}}{1 \text{ mol } \text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}} \right) \left(\frac{100}{98} \right) = 8.6170 \text{ g } \text{Bi}(\text{NO}_3)_3$$

$$0.01741 \text{ mol } \text{NaNO}_3 \left(\frac{84.99 \text{ g}}{1 \text{ mol } \text{NaNO}_3} \right) \left(\frac{100}{99} \right) = 1.4946 \text{ g } \text{NaNO}_3$$

- La cantidad de ácido cítrico se determinó usando una relación molar de 1:4

respecto a Na y Bi, (Ribeiro y col., 2013)

$$\text{Moles Totales de Na y Bi} = 0.03482$$

$$\text{Moles totales de } \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O} = (0.03482)(4) = 0.13928 \text{ mol}$$

$$0.13928 \text{ moles de } \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O} \left(\frac{210.14 \text{ g}}{1 \text{ mol } \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}} \right) = 29.268 \text{ g de } \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$$

- La cantidad de etilenglicol se determinó utilizando una relación molar de 1:8 respecto a los cationes totales (Ochoa y col., 2009).

$$\text{Cationes totales (Bi, Na y Ti)} = (0.06964)(8) = 0.5571 \text{ moles de } \text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$$

$$0.5864 \text{ moles de } \text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2 \left(\frac{62.07 \text{ g}}{1 \text{ mol } \text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2} \right) \left(\frac{1 \text{ ml}}{1.15 \text{ g}} \right) = 30.069 \text{ ml de } \text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$$

- Por cada 5 ml de isopropóxido de titanio, se emplearon aproximadamente 50 ml de etanol anhidro (Mancera, 2021).

En el Cuadro 6 se presentan las cantidades finales de los reactivos a utilizar, expresadas en moles y gramos.

Cuadro 6. Moles del compuesto y cantidad de reactivo empleado.

Precursor	Moles del compuesto	Cantidad del reactivo
Bi(NO₃)₃ · 5 H₂O	0.01741	8.617 g
NaNO₃	0.01741	1.4946 g
C₁₂H₂₈O₄₃Ti	0.0348	10 ml
C₆H₈O₇ · H₂O	0.1392	29.268 g
C₂H₆O₂	0.5864	30.069 ml
CH₃CH₂OH	0.85	100 ml

III.2.3 Síntesis del Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃ mediante el método sol-gel Pechini

La perovskita Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃ (BNT) se sintetizó mediante el método sol-gel Pechini, utilizando las relaciones molares establecidas en la sección anterior. A continuación, se describen las tres etapas principales del proceso de síntesis.

- Preparación de las disoluciones metálicas

En primer lugar, se preparó una solución de nitrato de sodio (solución B), disolviendo 1.49 g de NaNO_3 en 20 ml de agua desionizada a temperatura ambiente (25°C). La mezcla se agito magnéticamente a 600 rpm hasta obtener una solución transparente y homogénea. Posteriormente se preparó la solución de bismuto (solución A), disolviendo 8.61 g de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en 30 ml de etilenglicol, previamente calentado a $30 \pm 5^\circ\text{C}$ bajo agitación constante a 400 rpm. Durante la disolución, se cuidó que la temperatura no superara los 40°C , con el fin de favorecer la formación de complejos Bi – citrato. De manera simultánea, se preparó la solución de ácido cítrico e isopropóxido de titanio (solución C). Para ello, se calentaron 100 ml de etanol anhidro a 70°C en un vaso de precipitado de 250 ml, bajo agitación a 600 rpm. Una vez alcanzada dicha temperatura, se añadieron lentamente 29.25 g de ácido cítrico monohidratado, obteniéndose una solución completamente clara en aproximadamente 20 minutos. Una vez disuelto el ácido cítrico, se añadieron 10 ml de isopropóxido de titanio a razón aproximada de 1 ml/min utilizando una pipeta Pasteur desechable. Se cuidó que la mezcla no alcanzara ebullición violenta, permitiendo la formación del complejo Ti – citrato (Figura 11).

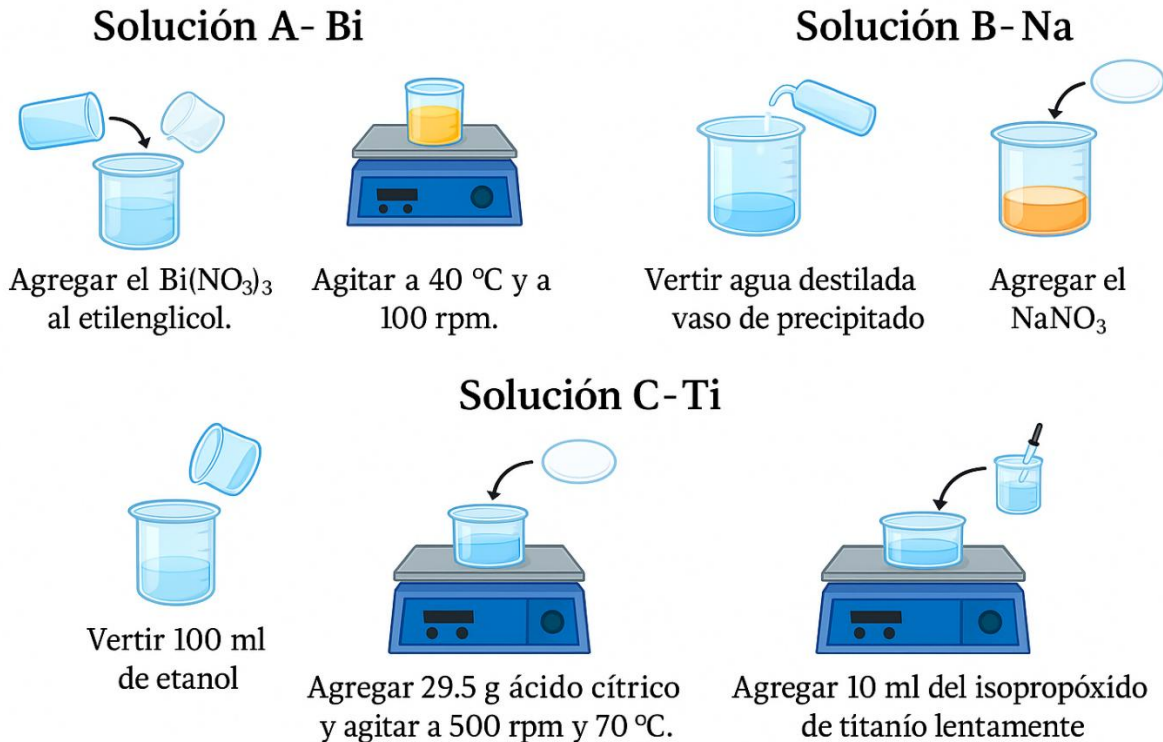


Figura 11. Esquema del proceso de síntesis para la solución de cationes (Bi^{3+} , Na^+ , Ti^{4+}).

- Formación de resina polimérica y gelificación

Tras la preparación independiente de las tres disoluciones (Na, Bi y Ti), se procedió a su integración en el siguiente orden: la disolución acuosa (B) de NaNO_3 se transfirió a la solución (C) etanol-ácido cítrico, manteniendo a $70\text{ }^\circ\text{C}$ y agitación a 600 rpm durante 5 min, asegurando la completa incorporación iónica.

Seguidamente, la disolución de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ (solución A) disuelta en etilenglicol se añadió lentamente como chorro fino a la solución C, prolongando la agitación a $70\text{ }^\circ\text{C}$ por 120 min adicionales, momento en el cual la mezcla adquirió un tono amarillo uniforme, indicativo de la interacción simultánea Bi^{3+} – citrato y Ti^{4+} – citrato (Figura 12). A continuación, la temperatura se aumentó de $70\text{ }^\circ\text{C}$ a $120\text{ }^\circ\text{C}$ a razón de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, sin modificar la velocidad de agitación. En este punto, tras aproximadamente 25 min a $120\text{ }^\circ\text{C}$, se retiró el agitador magnético y la resina polimérica viscosa se pasó directamente en un crisol de porcelana precalentado a $120\text{ }^\circ\text{C}$.

Después se dejó en envejecimiento por 24 h a $120\text{ }^\circ\text{C}$, la viscosidad de la suspensión creció notablemente y el color cambió a café oscuro, evidenciando la esterificación progresiva entre el ácido cítrico y el etilenglicol así como la formación de la resina polimérica.

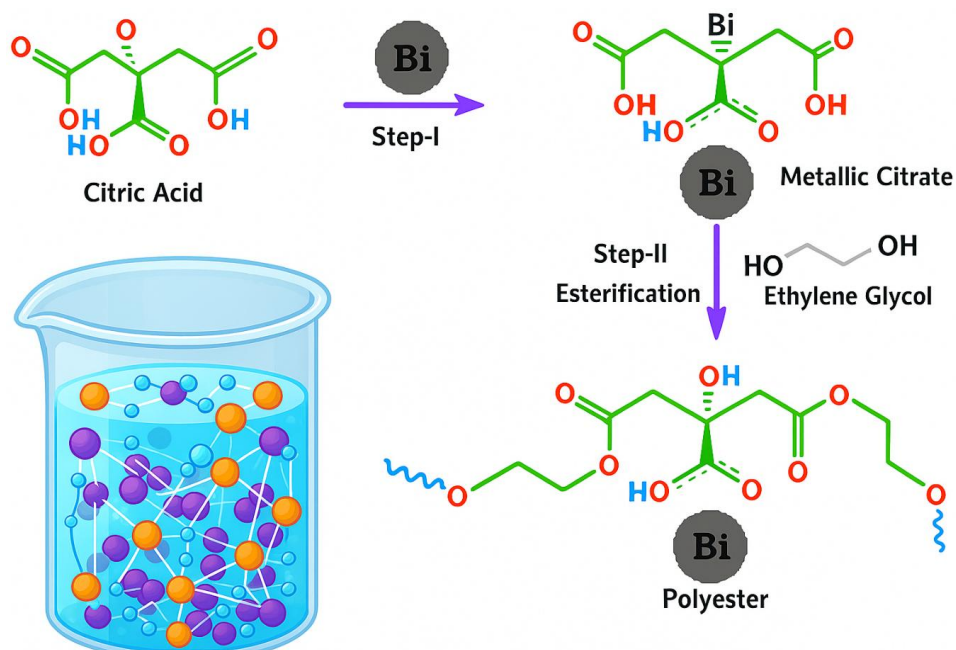


Figura 12. Esquema de la formación de la resina polimérica (Basado en Jana y col., 2010).

- Secado y calcinación

La muestra se sometió a un proceso de secado en una mufla Thermolyne a una velocidad de 5 °C/min, manteniéndose a 300 °C durante 3 h para favorecer la pirólisis controlada de los grupos orgánicos residuales. Sin retirar la muestra, la temperatura se calcinó a 920 °C a una tasa de calentamiento de 10 °C/min, donde se mantuvo por 5 h para lograr la cristalización de la fase perovskita BNT en condiciones atmosféricas (Figura 13). El enfriamiento posterior se realizó de forma pasiva hasta temperatura ambiente (~ 25 °C).

Preparación del gel



Vertir la solución B en C, añadir A
mantener a 120 °C por 24 h.



Verter la solución en un crisol de
alúmina y dejar formar el gel.



Retirar después de 24 h.



Secar a 300 °C por 1 h y calcinar
920 °C por 5 horas

Figura 13. Esquema de la etapa final del proceso de síntesis sol-gel.

III.2.4 Caracterización microestructural, estructural y óptica del material en polvo.

- Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La morfología y el tamaño de partícula del polvo de $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ se caracterizaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) empleando un microscopio JXA-8530F FESEM (JEOL), operado a un voltaje de aceleración de 15 kV. Para el análisis, las muestras en polvo fueron recubiertas con una aleación Au–Pd mediante pulverización catódica durante 90 s, con el fin de mejorar su conductividad superficial y minimizar la acumulación de carga durante la observación microscópica. De manera complementaria, se llevó a cabo el análisis de secciones transversales en las pastillas sinterizadas, con el objetivo de examinar la densificación alcanzada y estimar el grado de porosidad resultante del proceso de sinterización.

- Difracción de Rayos X (DRX)

La estructura cristalina del material en polvo se estudió mediante difracción de rayos X empleando un difractómetro XRD-6000 (Rigaku, Smart Lab) con geometría Bragg-Brentano acoplado a un detector lineal DTech. La radiación Cu – K_{α} ($\lambda = 1.542 \text{ \AA}$) se generó a 44 mA y 40 kV, registrando la intensidad relativa en el rango de dispersión 2θ de 20° a 60° , con un tamaño de paso $2\theta = 0.01^{\circ}$ y una velocidad de barrido de $4^{\circ}/\text{min}$.

- Espectroscopía UV-Vis-NIR y determinación del ancho de banda E_g

Las propiedades de absorción de luz del $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ se evaluaron mediante la determinación de la energía de banda prohibida (E_g) del material en polvo, utilizando un espectrofotómetro UV-Vis-NIR (Cary Varian 5000, Agilent Technologies) equipado con una esfera integradora recubierta de PTFE, en el rango de 200–1200 nm. El E_g se determinó conforme a lo reportado en trabajos previos (Ayala y col., 2022). Para el $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ se consideró una transición óptica directa ($n = 2$) (Lu y col., 2014).

III.2.5 Fabricación de las Cerámicas y Sinterizado

- Conformado de cerámicas prensado uniaxial

Las muestras de polvo se pesaron en una balanza analítica de alta precisión (Mettler Toledo AX205, resolución 0.1 mg), distribuyéndose 0.500 g en un dado cilíndrico de acero endurecido con diámetro interior de 9.64 mm.

El conjunto se montó en una prensa uniaxial (Carver Inc., modelo 3851). La carga se aplicó de forma controlada hasta alcanzar una presión de 4 MPa, verificada mediante un manómetro (Omega DPG409) conectado al cilindro hidráulico. Una vez alcanzada la presión objetivo y finalizado el tiempo de mantenimiento, la descarga se efectuó de manera progresiva

La pastilla obtenida presentó un espesor aproximado de 0.49 mm y un diámetro de 9.64 mm. El mismo procedimiento de compactación se repitió hasta fabricar un total de seis pastillas, de las cuales dos se destinaron a cada una de las temperaturas de sinterizado consideradas en este estudio

- Prensado isostático en húmedo

Con el fin de mejorar la homogeneidad de la densidad y reducir la presencia de poros abultados, las pastillas verdes obtenidas en el prensado uniaxial se sometieron a un

proceso de compactación isostática en húmedo (Figura 14). En primera instancia, las pastillas con un diámetro promedio de 9.86 mm se envolvieron individualmente utilizando un fragmento de guante de nitrilo (Touch N Tuff), asegurando una envoltura sin pliegues ni bolsas de aire que pudieran distorsionar la transmisión de presión.

Las pastillas encapsuladas se ubicaron en el interior de la cámara de una prensa isostática en húmedo (Shenyang Kejing, modelo CIP-30M), la cual se llenó con aceite hidráulico sintético tipo di éster (SAE 10W). Se aseguró un nivel mínimo de 50 mm de aceite sobre la posición de las muestras, garantizando un entorno libre de cavidades de aire o vacíos que comprometieran la isotropía de la compresión. A continuación, la presión se incrementó gradualmente a 25 MPa. Una vez alcanzada la presión de trabajo, ésta se mantuvo durante 300 s, permitiendo así la redistribución uniforme de las partículas de $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ y la eliminación de porosidad abierta. Finalmente, la liberación de la presión se realizó de manera gradual para evitar choques hidráulicos y posibles fisuras internas.

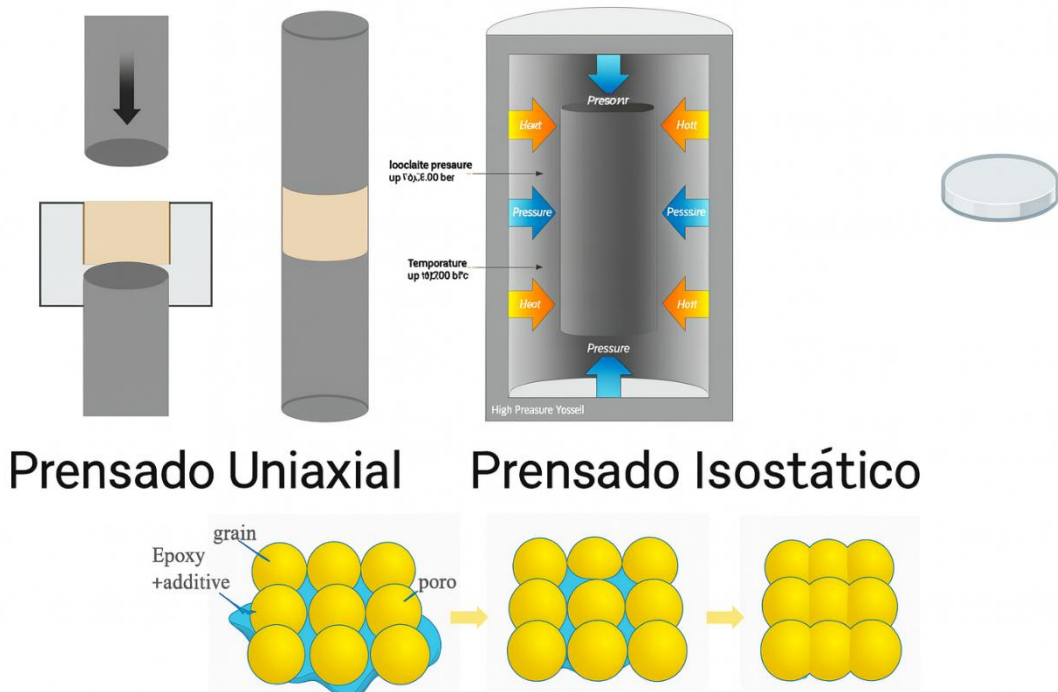


Figura 14. Esquema grafico del proceso de fabricación de las pastillas cerámicas.

- Sinterización

Para el conformado final de las cerámicas y con el objetivo de aumentar la densificación de las pastillas destinadas a las mediciones piezoeléctricas se llevó a cabo una etapa de sinterización empleando una mufla Thermolyne, se seleccionarán tres temperaturas objetivo: 1000 °C, 1025 °C y 1050 °C. Las muestras se sometieron a tratamiento térmico isotérmico sin etapas de rampado, manteniendo cada temperatura de manera constante durante un período de 5 horas. Este procedimiento se realizó con el objetivo de optimizar la densificación del material y favorecer la evolución controlada de la microestructura cerámica.

- Cálculo de la densidad por el método de Arquímedes

La densificación de las pastillas cerámicas sinterizadas se determinó mediante el método de Arquímedes, registrando la masa de cada muestra en aire y en agua desionizada como medio de referencia

La densidad aparente se definió como la relación entre la masa seca del espécimen y su volumen aparente, el cual incluye tanto el volumen del sólido como el de los poros cerrados. Este parámetro, directamente influenciado por la porosidad residual, se calculó siguiendo la Ecuación 1 (Presenda, 2016). Todas las mediciones se efectuaron en una balanza de alta precisión EP125SM, y la densidad del agua a 23 °C se consideró de 0.9975 cm/m³

$$\rho = \frac{A}{A - B} (\rho_0) \text{ Ecuacion 1}$$

Donde:

ρ = Densidad aparente de la pastilla

A = Peso en el aire (g)

B = Peso en el agua (g)

ρ_0 = Densidad del agua dada a cierta temperatura

Una vez determinada la densidad aparente de cada pastilla cerámica, el grado de densificación se evaluó a través de la densidad relativa ($\% \rho$), definida como la razón entre la densidad aparente (ρ) y la densidad teórica (ρ_t) conforme a la Ecuación 2 (Presenda, 2016).

Para este cálculo se consideró una densidad teórica de 5.99 g·cm⁻³ para el material BNT valor obtenido del archivo de difracción de polvos PDF 00-036-0340. La densidad teórica corresponde a un sólido ideal completamente denso y libre de porosidad.

$$\% \rho = \frac{\rho}{\rho_t} (100) \text{ Ecuacion 2}$$

III.2.6 Histéresis ferroeléctrica

La caracterización eléctrica se llevó a cabo sobre las pastillas sinterizadas. Para ello, las muestras fueron desbastadas y pulidas empleando lijas de agua (grado 600 y 800, marca Fandeli) hasta obtener un espesor aproximado de 0.5 mm, garantizando la uniformidad superficial de ambas caras. Posteriormente, se recubrieron ambas caras utilizando pintura conductora de plata (SPI supplies), procurando mantener los bordes libres a fin de evitar cortocircuitos durante la medición. Tras la aplicación del recubrimiento, las pastillas se sometieron a un tratamiento térmico a 300 °C durante 30 minutos en una mufla (Rios rocha, HS-33) con el objetivo de favorecer la adherencia y conductividad de los electrodos. Finalmente, la ausencia de continuidad eléctrica entre ambas caras fue verificada mediante un multímetro (Steren digital), confirmando la adecuada preparación de las muestras para su caracterización.

El análisis de las propiedades ferroeléctricas se realizó empleando un ferroelectric tester (Radiant Precision LC system, Radiant Technologies, ABQ, NM, USA). Las muestras fueron polarizadas a temperatura ambiente mediante la aplicación de un campo eléctrico comprendido entre 20 y 2200 kV/cm, utilizando una fuente de corriente continua de 3 kV durante 1 h. El procedimiento se efectuó en un baño de aceite de silicona con el propósito de minimizar el riesgo de ruptura dieléctrica y garantizar la uniformidad del proceso de polarización.

III.2.8 Evaluación Piezo-fotocatalítica

Para la evaluación de la eficiencia piezo-fotocatalítica se llevaron a cabo una serie de experimentos (Cuadro 7) empleando como contaminante del agua el colorante azul de metileno (AM) a una concentración de 5 mg/L, volumen del efluente 50 ml a pH 7. Posteriormente con ayuda de una balanza analítica (Mettler Toledo AX205, resolución 0.1 mg) se pesaron con exactitud 0.25 g de BNT para una concentración fija del catalizador de 5 g/L. Los 0.25 g de BNT se incorporaron al efluente que contenía el contaminante en un vaso de precipitados. El sistema se irradia empleando una lámpara de luz LED blanca de 100 W, la polarización de la perovskita se indujo por cavitación ultrasónica empleando un sonotrodo Hielscher UP 400St.

Cuadro 7. Diseño experimental para la evaluación piezo-fotocatalítica

Experimento	Estímulo Mecánico	Estímulo lumínico	Catalizador	Proceso
1	-	-	-	Control
2	-	Luz visible	-	Fotólisis
3	Cavitación ultrasónica	-	-	Sonólisis
4	Cavitación ultrasónica	Luz visible	-	Fotólisis +Sonólisis
5	-	-	BNT	Absorción
6	-	Luz visible	BNT	Fotocatálisis
7	Cavitación ultrasónica	-	BNT	Piezo-catálisis
8	Cavitación ultrasónica	Luz visible	BNT	Piezo-fotocatálisis

▪ Montaje del reactor piezo-fotocatalítico

El reactor (Figura 15) consistió en un vaso de precipitado de 100 ml con camisa externa de agua para enfriamiento (manteniendo la temperatura de la muestra en 25 °C). Se acopló un sonotrodo ultrasónico Hielscher UP400St equipado con una punta de 7 mm de diámetro (microtip S7), operando a una frecuencia de 23 kHz y una amplitud del 20 %, a una potencia ajustada de 24 W. El sonotrodo se introdujo en la solución de AM desde la parte superior del reactor, manteniendo la punta a 1 cm por debajo de la superficie del líquido y a 0.5 cm de la pared interna del vaso, para asegurar una distribución homogénea de la cavitación.

Simultáneamente, se utilizó una lámpara de irradiación continua de luz LED blanca 100 W (NOSA, TGDDS-50-01) colocada a 10 cm de distancia del vaso, de modo que la totalidad del volumen reactivo quedara iluminada de forma uniforme. Todo el experimento se llevó a cabo en una atmósfera rica oxígeno mediante burbujeo del gas (O₂, 99.80 %, Criogas).

Para medir la eficiencia piezo-fotocatalítica, el experimento se llevó a cabo durante 60 min para el catalizador en polvo y 180 min para los recubrimientos, bajo la ausencia o presencia de estímulos lumínicos y cavitación ultrasónica, respectivamente (Cuadro 7).



Figura 15. Esquema del reactor piezo-fotocatalítico.

- Medición de la decoloración de AM por espectrofotometría UV-Vis

La cuantificación del desempeño en la decoloración del colorante para cada sistema se realizó de la siguiente manera: se tomaron alícuotas de 1 ml cada 10 min y se diluyeron en 1 ml de agua destilada. La absorbancia de la solución se midió en una celda de cuarzo de 1.4 ml, en el rango espectral de 200–800 nm, utilizando un espectrofotómetro UV-Vis (Hach). La fracción de decoloración del colorante se calculó como el cociente C_t/C_0 , donde C_0 y C_t corresponden a la concentración inicial y en tiempo t , respectivamente determinada a la longitud de onda de 664 nm (longitud de onda de máxima absorbancia del azul de metileno) al tiempo inicial ($t_0 = 0$ min) y al tiempo t , respectivamente.

III.2.9 Fabricación de Recubrimientos y evaluación piezo-fotocatalítica

Para la fabricación de los recubrimientos se empleó un sustrato conductor, utilizando malla de titanio por su alta conductividad eléctrica y su capacidad para funcionar como captador de electrones (Kim y col., 2013). Se evaluaron dos métodos de deposición: drop coating, por su simplicidad y rápida implementación en laboratorio (sección 1.4.4), y deposición electroforética (sección 1.4.5), por su versatilidad para recubrir superficies tridimensionales (Selva Kumar y col., 2020).

- Tratamiento superficial previo de las mallas de titanio

Antes de su uso, la malla de Ti fue tratada superficialmente para favorecer la adherencia y deposición de partículas de BNT, siguiendo el procedimiento reportado

por Velázquez y col., 2023. La malla se cortó en piezas de 2 cm de largo × 2 cm de ancho utilizando un disco de Si_2C_4 en una máquina de corte. Posteriormente, se lavó en acetona en un baño ultrasónico a temperatura ambiente durante 30 min y se enjuagó con agua destilada.

Seguidamente, se preparó una mezcla de ácidos $\text{H}_2\text{O}:\text{HNO}_3:\text{HF}$ en proporción 5:4:1 v/v/v (Si y col., 2019) en un recipiente de plástico. La malla de Ti se sumergió cuidadosamente durante 4 min, se enjuagó con agua destilada y se dejó secar a temperatura ambiente.

- Deposición por drop coating

Para la deposición del recubrimiento por drop coating (Figura 16), se preparó una suspensión con 0.25 g de BNT, 1.5 ml de isopropanol (solvente), 0.2 ml de etilenglicol y 0.2 ml de Tritón X-100 (aglutinantes). Todos los componentes se mezclaron en un mortero de ágata hasta obtener una suspensión homogénea, que se depositó gota a gota sobre ambas caras de la malla de titanio utilizando una micropipeta. Cada lado del recubrimiento se secó en una parrilla caliente a 200 °C durante 30 min y posteriormente se calcinó a 300 °C durante 3 h en una mufla Thermolyne.

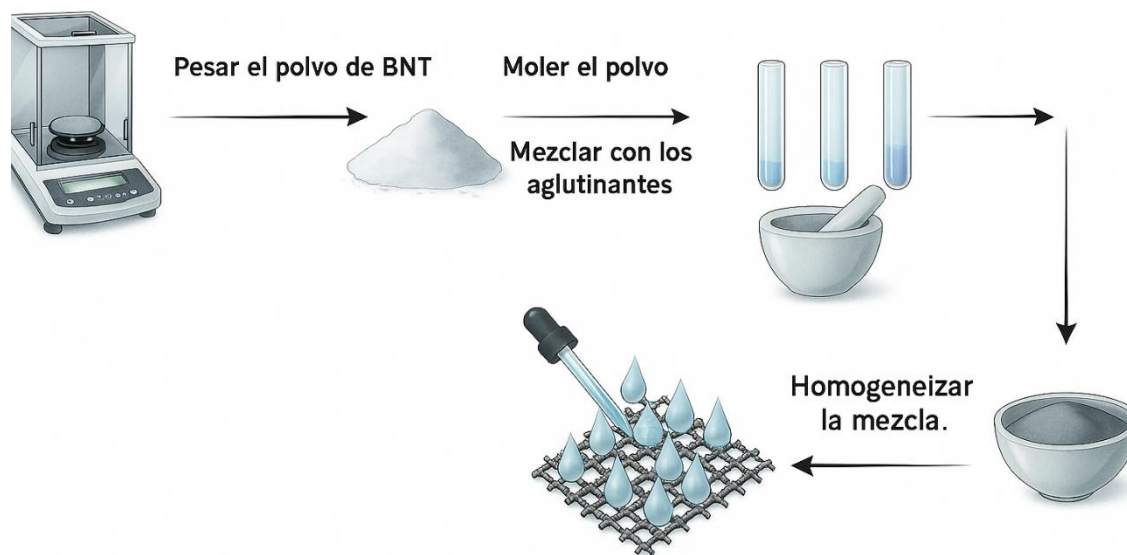


Figura 16. Esquema del proceso de deposición por drop coating.

- Deposición electroforética (EPD)

La deposición electroforética (Figura 17) se realizó a partir de una suspensión formulada con etilenglicol y Tritón-X como aglutinantes; y agua desionizada o etanol como solventes. Se evaluaron ambos solventes por separado mezclados con los

aglutinantes en dos proporciones aglutinante/solvente (50%/50% y 70%/30%), manteniendo una concentración del BNT a 40 g/L. Primero se pesó la cantidad requerida de BNT, en una balanza analítica, una vez pesado se agregaron a la solución el solvente (agua o etanol) y los aglutinantes de acuerdo con las condiciones establecidas (cuadro 8).

Cuadro 8. Condiciones de deposición electroforética (EPD).

Condición	Aglutinante		Solvente (ml)	
	Tritón X-100 (ml)	Etilenglicol (ml)		
0/50	3.75	3.75	7.5	Agua
70/30	5.25	5.25	4.5	Agua
50/50	3.75	3.75	7.5	Etanol
70/30	5.25	5.25	4.5	Etanol

Considerando las dimensiones de las mallas de titanio, el volumen de cada suspensión se ajustó a 15 ml en un vaso de precipitados. El montaje consistió en un sistema de electrodos con la malla de titanio (previamente tratada) como cátodo, y una placa de igual tamaño y material como ánodo, separados por 1 cm de distancia. Los electrodos se conectaron a una fuente de poder (Jesverty, Netzgerät), y la deposición se efectuó a 110 V durante 10 min. Entre la aplicación de cada capa, las muestras se secaron en una mufla (Thermo Scientific, FB1315M) a 200 °C por 30 min, hasta haber completado tres capas consecutivas, para una posterior calcinación a 300°C por 3h.

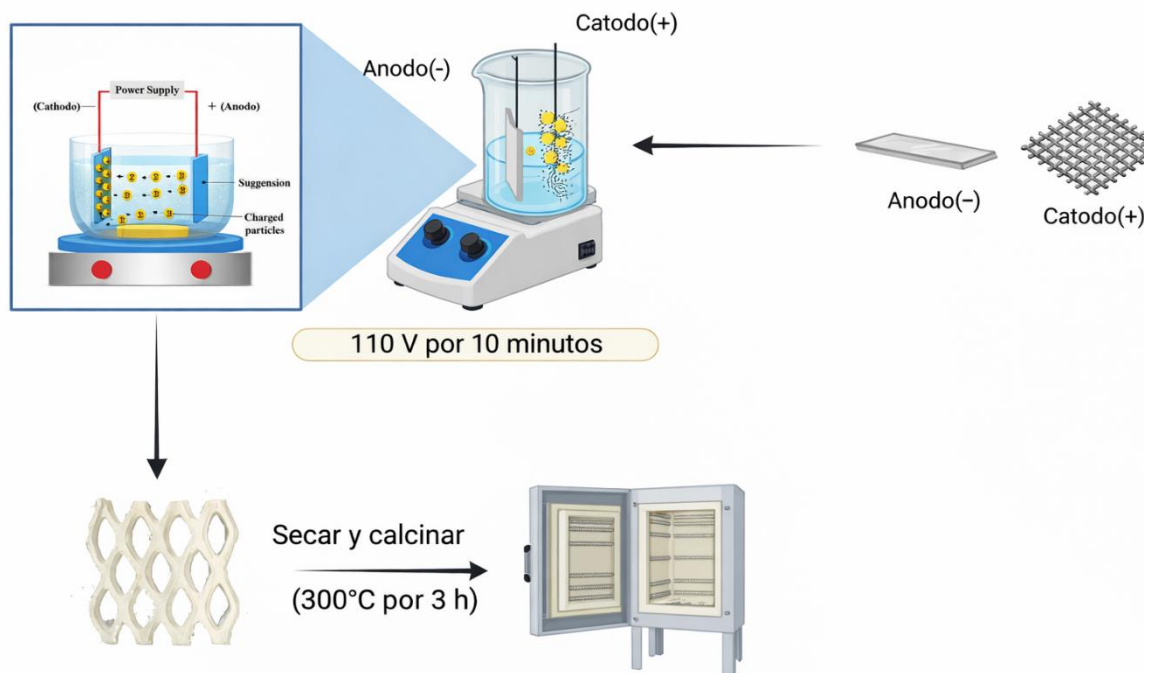


Figura 17. Esquema del proceso de deposición electroforética.

- Pesaje y evaluación de los recubrimientos

La cantidad de BNT depositada sobre la malla de Ti se determinó mediante pesaje, comparando el peso del sustrato (solo) y después de la calcinación del recubrimiento BNT/Ti. El proceso de pesaje se repitió dos veces por recubrimiento.

La eficiencia piezo-fotocatalítica de los recubrimientos BNT/Ti se evaluó bajo las mismas condiciones empleadas para los polvos de BNT descritas en la Sección III.2.8, modificando el volumen de efluente de 100 ml a la misma concentración de azul de metileno (5 mg/L) y pH neutro. Los experimentos se realizaron durante 3 h, tomando alícuotas cada 30 min.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados de este proyecto de investigación se presentan inicialmente a través de la caracterización estructural, microestructural y óptica de la perovskita $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNT), empleando difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis (DRS). Posteriormente, se analiza la microestructura, el grado de densificación y propiedades ferroeléctricas de las pastillas cerámicas obtenidas. La densidad relativa después del proceso de sinterización se evaluó por el método de Arquímedes (sección III.2.5), mientras que las propiedades ferroeléctricas se determinaron mediante un ferroelectric tester (Radiant Precision LC System, Radiant Technologies, ABQ, NM, USA).

La actividad piezo-fotocatalítica de los polvos de la perovskita BNT se estudió a través de la degradación del colorante modelo azul de metileno en agua, considerando de manera independiente los estímulos mecánicos y lumínicos, así como su acción conjunta para evaluar posibles efectos sinérgicos. Los gráficos de degradación presentan la disminución de la concentración del contaminante C_t/C_0 , donde C_0 y C_t corresponden a la concentración inicial y la concentración en el tiempo t , permitiendo analizar los mecanismos de degradación bajo diferentes condiciones experimentales.

Finalmente, se desarrolló un estudio comparativo de los recubrimientos de BNT obtenidos mediante deposición electroforética y deposición por goteo (drop coating), evaluando la uniformidad, adherencia y eficiencia de recubrimiento, bajo condiciones controladas. Asimismo, se incluyen pruebas de control sobre la adsorción del colorante en el soporte de malla de titanio, con el fin de distinguir la contribución del material activo respecto a la interacción del colorante con el sustrato y así realizar un análisis más profundo del comportamiento global del sistema.

IV.1 Obtención y caracterización del $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ en polvo.

Los polvos obtenidos a partir de la síntesis del BNT mediante el método sol-gel Pechini correspondientes al lote 1 y 2 se muestran en la Figura 18. Estos presentan un color blanco-grisáceo característico de este material. Se observa una aglomeración parcial de las partículas, atribuible al proceso de calcinación. Para disminuir este efecto y lograr una distribución más homogénea del tamaño de partícula, el material fue molido finamente en un mortero de ágata. El polvo resultante exhibe una textura uniforme y un tamaño de partícula fino, adecuados para su

posterior conformado o para su uso en procesos de deposición como recubrimiento.

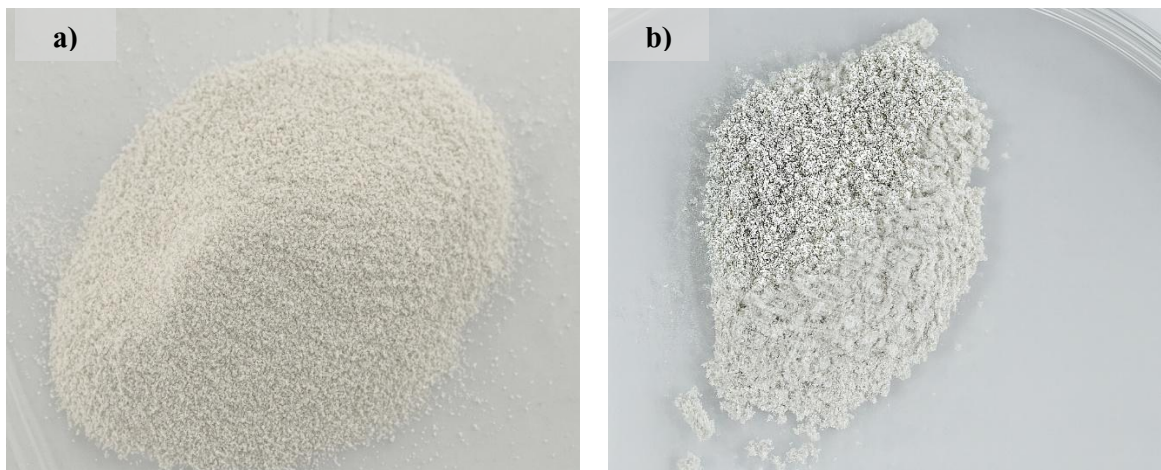


Figura 18. Polvos del $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNT) obtenido mediante el método sol-gel Pechini a) Lote 3 y b) Lote 1.

IV .1.1 Análisis cristalográfico

El análisis cristalográfico se realizó mediante difracción de rayos X (XRD). Los patrones de difracción obtenidos de los cuatro primeros lotes (Figura 19) confirman una estructura romboédrica, indexada conforme a la carta cristalográfica PDF (powder diffraction file) 00-036-0340 del ICDD (International Centre for Diffraction Data), señalada con un símbolo azul. Los planos cristalográficos se mantienen constantes en todas las muestras obtenidas, y corresponden a los picos característicos de la fase romboédrica del BNT, sin evidencia de fases secundarias, lo que confirma la alta pureza.

Los picos bien definidos y de alta intensidad reflejan un elevado grado de cristalinidad, no se observan desplazamientos de los picos entre los diferentes lotes obtenidos, lo cual indica estabilidad estructural y reproducibilidad en el proceso de síntesis. La intensidad relativa de los picos sugiere ausencia de orientación preferencial marcada. Finalmente, es pertinente señalar que, en caso de requerirse, el tamaño promedio de cristalito podría estimarse mediante la ecuación de Debye-Scherrer a partir del ensanchamiento de los picos de difracción.

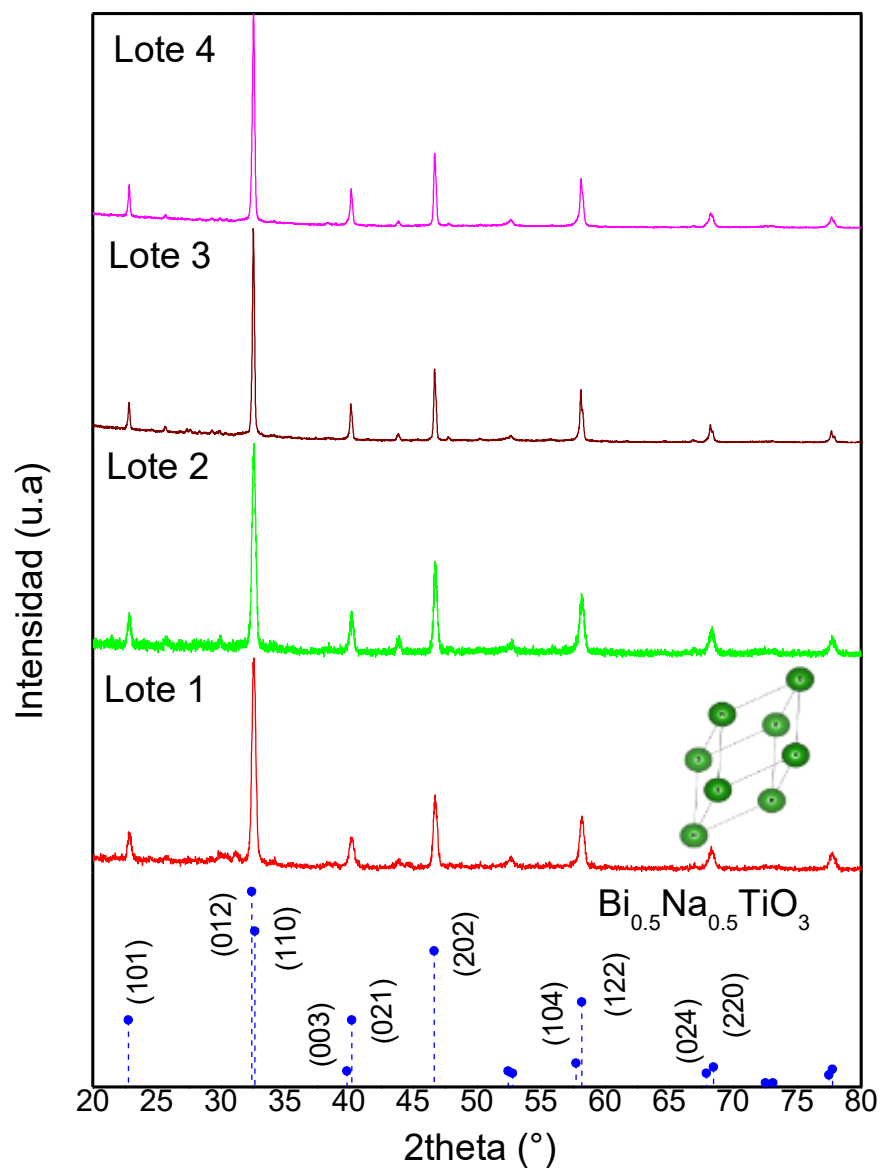


Figura 19. Difractogramas obtenidos para la perovskita $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ sintetizada por el método sol-gel, lotes 1 a 4. Fase indexada en símbolo azul de la estructura romboédrica $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ (PDF no. 00-036-0340).

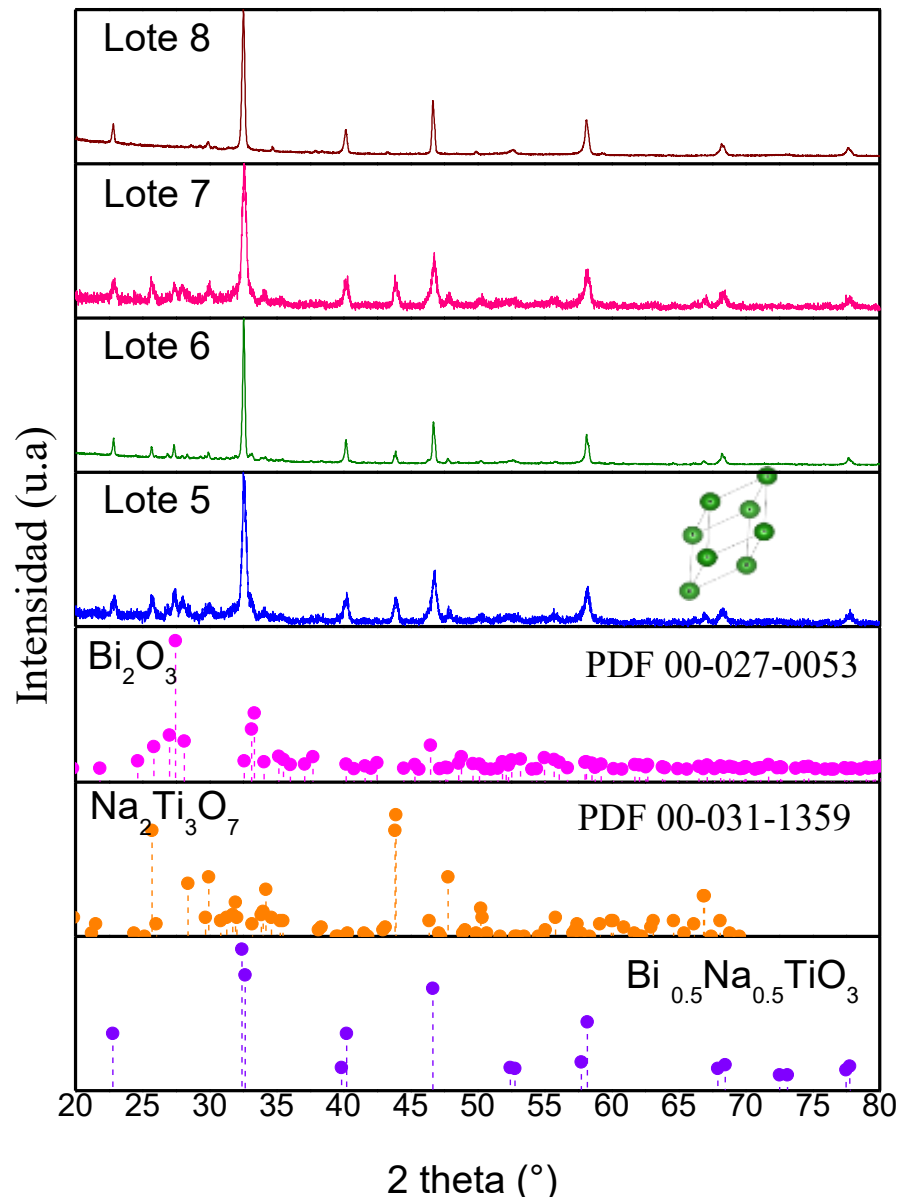


Figura 20. Difractogramas obtenidos de la perovskita $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$. Los resultados corresponden a los lotes 5-8. Se identifican las fases $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_{0.5}$ (PDF no. 00-036-0340), Bi_2O_3 (PDF no. 00-027-0053), $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (PDF no. 00-031-1329).

En la Figura 20 se muestran los patrones de difracción correspondientes a los lotes 5 a 8 de BNT. Se identifica como fase principal el $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_{0.5}$ acompañada de Bi_2O_3 y $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ como fases secundarias, de acuerdo con las cartas cristalográficas PDF no. 00-027-0053 y PDF no. 00-031-1329, respectivamente. La aparición de estas fases secundarias puede atribuirse a la existencia de regiones con ligero

exceso de Bi que al no poder incorporarse completamente en la red perovskita segregan como Bi_2O_3 , mientras que zonas con déficit de Bi y exceso de Na forman $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Esto ocurre porque la pérdida de Bi, deja vacantes disponibles en el catión A, haciendo que este déficit rompa la estequiometría de Na/Ti dejando exceso de Ti que reacciona con el Na formando titanatos de sodio (Yang y col., 2018). La coexistencia de Bi_2O_3 y $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ en varios lotes evidencia la alta sensibilidad de la síntesis a pequeñas desviaciones de la relación Na/Bi y así como la influencia de heterogeneidades locales.

El BNT con fases secundarias como $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ presentan una conducción predominantemente iónica, donde la movilidad se asocia principalmente al transporte de iones O^{2-} a través de vacancias de oxígeno. Este tipo de conducción limita el desplazamiento de portadores de carga fotogenerados (e^-/h^+), promoviendo su recombinación. En contraste, el BNT con fases secundarias como Bi_2O_3 o $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ exhiben una conducción electrónica o mixta (iónica-electrónica), lo que mejora la separación y transporte de cargas foto inducidas, favoreciendo así la transferencia de electrones y, por consiguiente, una mayor actividad fotocatalítica (Yang y col., 2018).

El $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, pese a su potencial fotocatalítico limitado por su amplia banda prohibida E_g , y alta recombinación de portadores (Chen y col., 2021), al presentarse como fase secundaria en baja proporción no afecta significativamente las propiedades electrónicas del BNT. No obstante, para cuantificar con mayor precisión su contribución sería necesario realizar un análisis de fases mediante refinamiento Rietveld.

A pesar de encontrarse estudios que confirman que la presencia de fases secundarias no genera un efecto adverso marcado en el desempeño fotocatalítico, su función específica dentro del sistema aún no está claramente establecida. Por esta razón, los lotes que presentaron estas fases no fueron considerados para el análisis de propiedades ferroeléctricas ni para la evaluación fotocatalítica.

La principal desventaja asociada a la síntesis del BNT mediante el método descrito (sección 1.3.3) es la tendencia del Bi^{3+} a reducirse a Bi metálico durante la descomposición del gel por encima de $300\text{ }^\circ\text{C}$. Esta reducción favorece el crecimiento y segregación de gotículas de Bi^0 a través del mecanismo de Ostwald ripening. Dicho proceso es crítico, ya que durante los tratamientos térmicos posteriores el Bi metálico se oxida de forma inhomogénea, promoviendo la formación de fases secundarias ricas en bismuto, tales como Bi_2O_3 o el pirocloro $\text{Na}_{0.32}\text{Bi}_{1.68}\text{Ti}_2\text{O}_{6.46}(\text{OH})_{0.44}$, lo que

impide la obtención de BNT en fase perovskita pura (Christensen y col., 2017). La supresión de estas fases solo es posible mediante un control estricto de la temperatura y del acceso al oxígeno durante la calcinación.

Otro aspecto relevante identificado en este estudio es que una resina Pechini adecuadamente formada, mejora significativamente la homogeneidad iónica del precursor. La extensión del tiempo de envejecimiento del sol favorece la complejación y distribución uniforme de Bi, Na y Ti. Dejar que la solución precursora repose (yendo desde disolución de nitratos hasta formación de la resina polimérica). Un gel bien formado reduce segregaciones locales de metales alcalinos y bismuto que luego podrían dar fases secundarias (Wang y col., 2005). En conjunto, estos resultados evidencian que la obtención de BNT en fase pura mediante el método sol-gel Pechini depende críticamente de un balance adecuado entre pirólisis a temperaturas suficientemente elevadas (≥ 500 °C), disponibilidad efectiva de oxígeno para la oxidación completa del Bi y una estricta homogeneidad y control estequiométrico del precursor. Estas observaciones destacan las limitaciones inherentes de la técnica, pero también las rutas experimentales que permiten mitigarlas con eficacia.

IV .1.2 Análisis de las propiedades ópticas

La Figura 21 muestra el espectro de reflectancia difusa UV–Vis del BNT en polvo (recuadro), utilizado para estimar la energía del ancho de banda (E_g) empleando la teoría de Kubelka–Munk. El gráfico ampliado presenta la correspondiente gráfica de Tauc, utilizada para determinar el valor de E_g a partir de la extrapolación lineal en la región de absorción óptica.

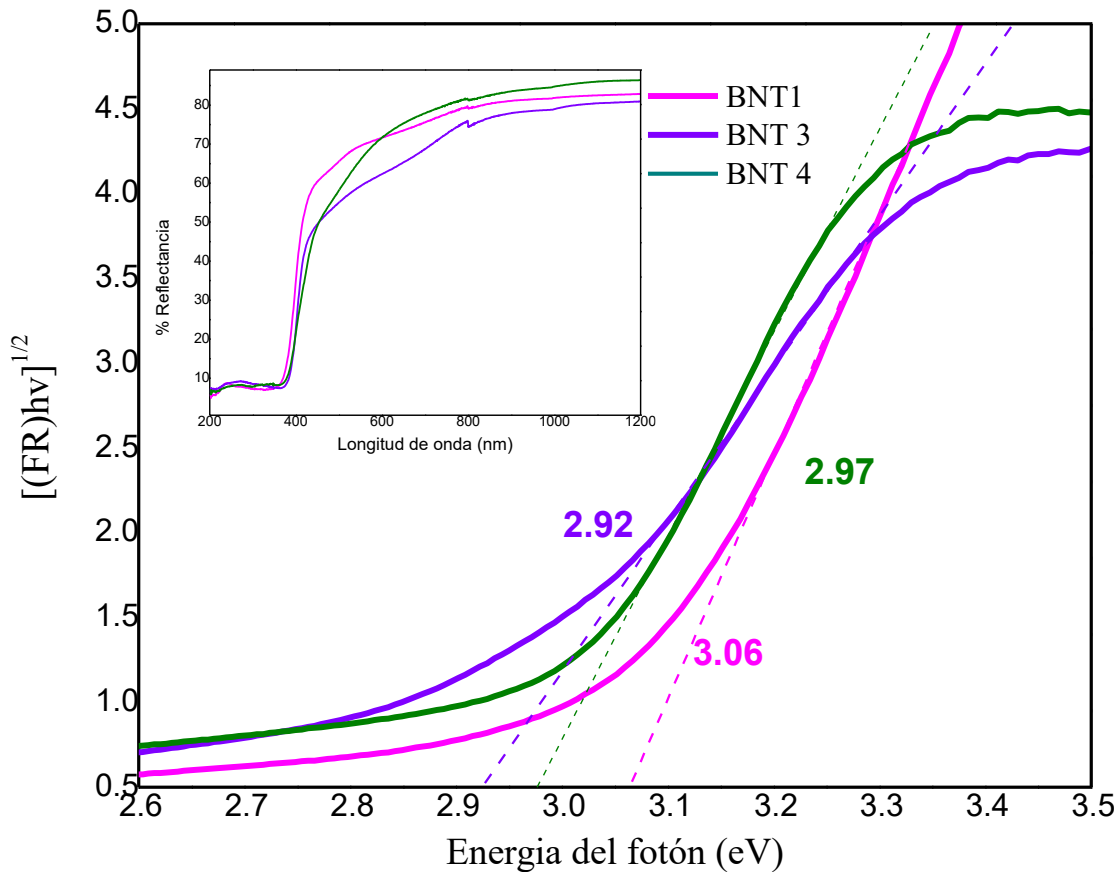


Figura 21. Gráfico de Tauc para la obtención del ancho de banda E_g del $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ mediante el método Kubelka-Munk para los lotes 1 (magenta), 3 (morado) y 4 (verde).

El análisis de los datos revela que el BNT posee un valor de E_g promedio de 2.9 eV, lo que significa que el catalizador es fotoactivo bajo irradiación de luz en la región ultravioleta y en un rango estrecho de la región visible hasta aproximadamente 427 nm. Este valor es consistente con los valores reportados para el BNT puro (Lu y col., 2013). La ligera variación en el valor de E_g puede atribuirse a la generación de vacancias de oxígeno, que introducen niveles electrónicos dentro del band gap, permitiendo la absorción de fotones de mayor longitud de onda (> 500 nm) y provocando una disminución efectiva del band gap. Este efecto es característico de materiales BNT obtenidos por sol-gel bajo distintas condiciones, aun sin dopaje (Liu y col., 2021).

IV .1.3 Análisis Morfológico

La Figura 22 muestra las micrografías SEM obtenidas mediante electrones retro dispersados (BSE) de los polvos de BNT sintetizados (lotes 2 y 3). Se observa que

los granos presentan una morfología irregular, con una microestructura densa y una superficie lisa. Asimismo, se distingue una mezcla de granos pequeños y grandes, con un tamaño promedio de grano de 1 a 10 μm , presentan una morfología predominantemente cúbica, lo que sugiere un crecimiento cristalino controlado. No se identifica la presencia de fases secundarias lo que corrobora la pureza de la fase del BNT como se observó en los patrones de difracción (Figura 19).

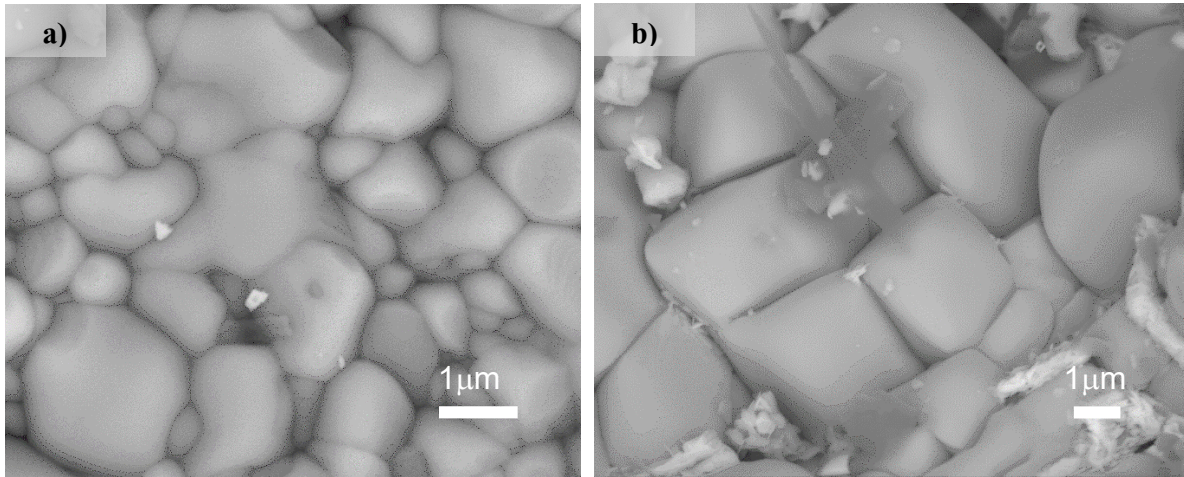


Figura 22. Micrografías SEM de los polvos BNT calcinados a 920°C ; a diferentes aumentos: a) 15 000X y b) 8000X.

IV.2 Caracterización morfológica y eléctrica de la cerámica $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$

Para la caracterización ferroeléctrica, el material debe evaluarse en forma de cerámica densa y no como polvo, debido a que los fenómenos de polarización, conmutación dipolar y respuesta dieléctrica dependen fuertemente de la continuidad microestructural, el contacto entre granos y el grado de densificación. En polvos, la ausencia de una red granular continua dificulta la alineación estable de los dominios ferroeléctricos, dispersa el campo eléctrico aplicado y genera pérdidas significativas asociadas a los espacios interparticulares; por ello, la literatura establece que las propiedades ferroeléctricas solo pueden medirse de manera confiable en cuerpos cerámicos sinterizados (Zhang y col., 2018).

Con este propósito, se fabricaron pastillas cerámicas de BNT mediante prensado uniaxial e isostático, seguidos de un proceso de sinterización a alta temperatura para lograr una densificación adecuada (Figura 23a) Una sinterización eficiente es indispensable para alcanzar altos niveles de densificación, ya que la porosidad residual incrementa las pérdidas dieléctricas, reduce la permitividad efectiva y deteriora la respuesta ferroeléctrica, al interrumpir la continuidad de los dominios y

generar concentraciones locales de campo eléctrico.

La porosidad residual se evaluó mediante la fractura de las pastillas (Figura 23b) y el análisis de la sección transversal por SEM, esta observación permitió identificar la distribución, tamaño y conectividad de los poros, así como la consolidación de la estructura granular, información clave para correlacionar la microestructura con el comportamiento ferroeléctrico.

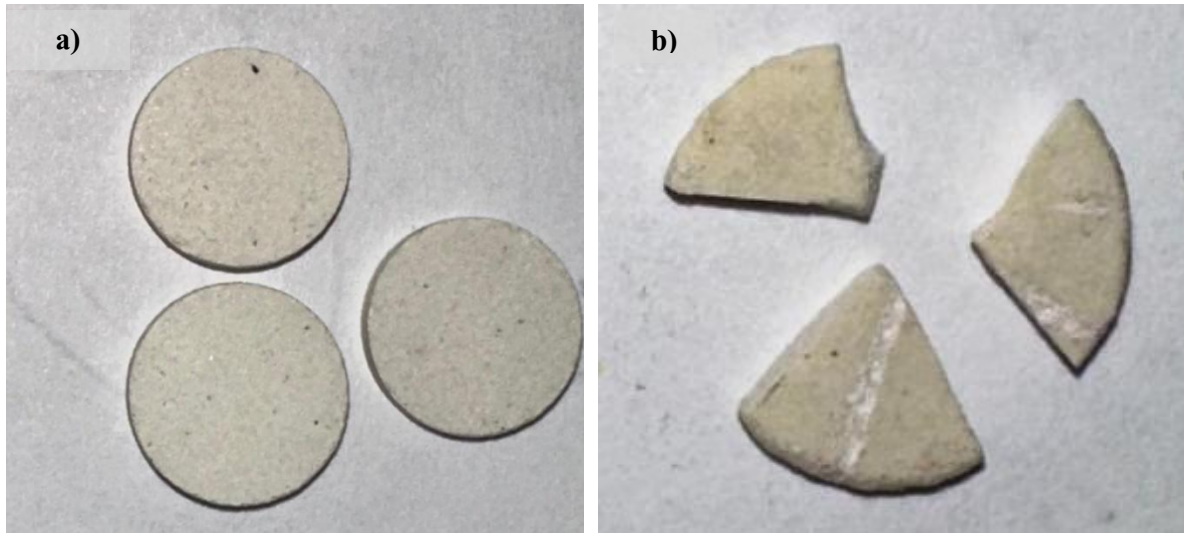


Figura 23. Imágenes de las pastillas cerámicas: a) después del proceso de sinterización a 1000 °C, y b) tras su fractura controlada para el análisis de la sección transversal.

IV.2.1 Análisis Morfológico de las pastillas cerámicas $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$

En la Figura 24 se muestran las micrográficas (obtenidas con el detector de electrones retrodispersados) correspondientes a las pastillas de BNT sinterizadas a 1000 °C (a), 1025 °C (b) y 1075 °C (c) para su posterior caracterización ferroeléctrica. Las micrográficas corresponden a la sección transversal de las pastillas cerámicas. Se observa que las figuras b) y c) presentan una superficie irregular con distribución de poros variable y una mayor porosidad, incluyendo la presencia de poros de gran tamaño (alrededor de 100 micras de largo).

En contraste, las muestras sinterizadas a 1000 °C presentan una superficie más uniforme, con una reducción evidente de la porosidad y una estructura más compacta y menos rugosa, lo que indica que esta temperatura podría considerarse como la más adecuada para obtener pastillas cerámicas con baja porosidad, de acuerdo con lo observado en las micrográficas obtenidas.

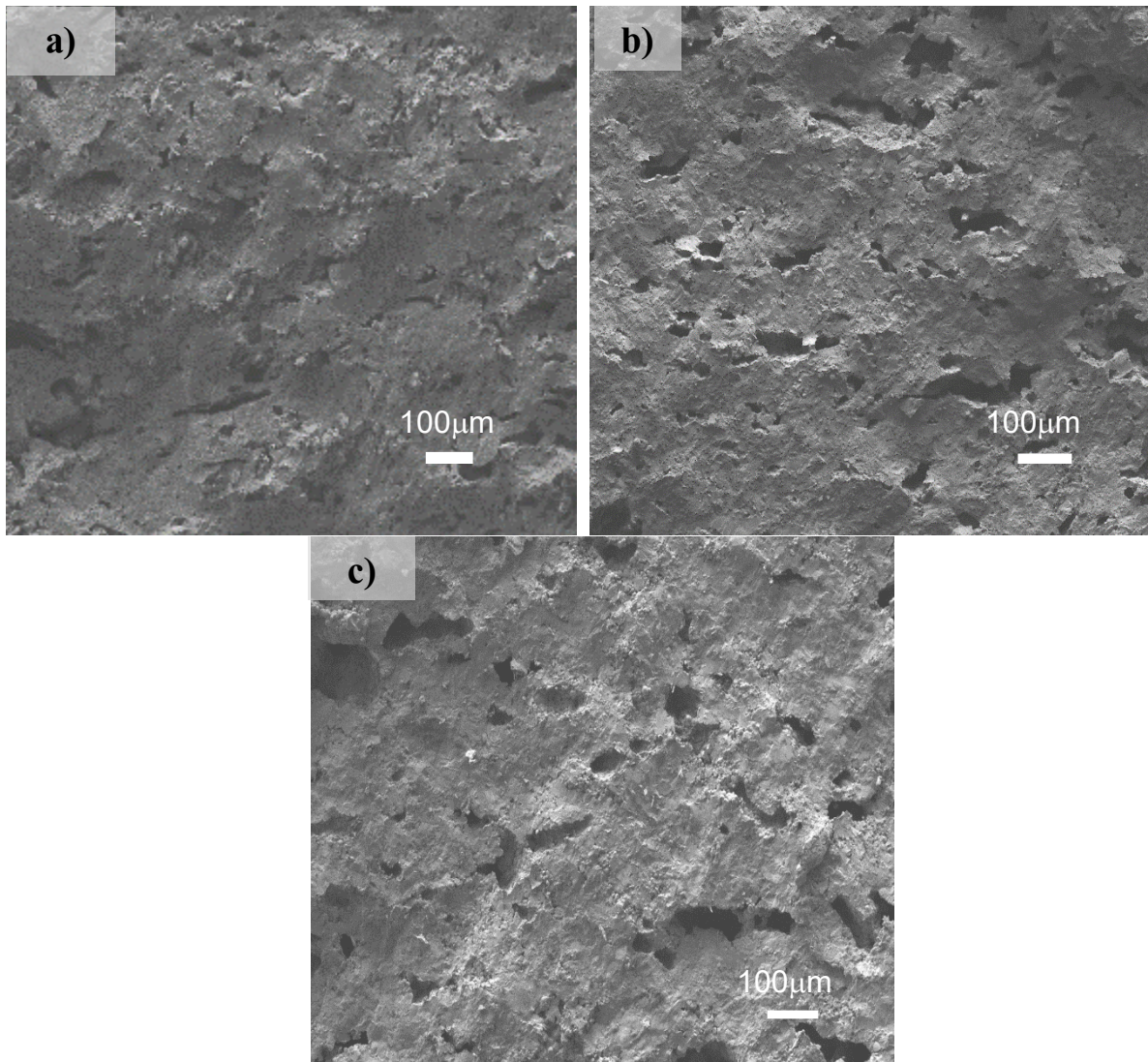


Figura 24. Micrografías SEM de la sección transversal de las pastillas cerámicas de BNT observadas a un aumento de 100X y sinterizadas a a) 1000 °C b) 1025 °C y c) 1075 °C.

Para confirmar que la observación del grado de porosidad no fuera resultado de la heterogeneidad de la muestra ni del aumento empleado (100X), se analizaron las micrografías a un aumento de 1200X. En la Figura 24 se determinó tentativamente que la temperatura óptima de sinterizado corresponde a 1000 °C.

Sin embargo, al examinar las micrografías mostradas en la Figura 25 tomadas a 1200X, se observa que a 1000 °C la muestra presenta poros, asociados a una etapa inicial del proceso de densificación. En la Figura 25 (b), correspondiente a una sinterización a 1025 °C, se aprecia una distribución de poros más homogénea, acompañada de un crecimiento de grano más uniforme y una menor profundidad de

poros, que sugiere un avance significativo en la coalescencia de granos y en los mecanismos de difusión superficial y de volumen.

Por último, en la Figura 25 (c), correspondiente a 1075 °C, se evidencia un crecimiento excesivo de grano además de poros atrapados entre los límites de granos atribuido al proceso de sinterizado. No obstante, dicho crecimiento es irregular y se asocia a una elevada densidad de poros, lo que indica una alteración morfológica desfavorable para la compactación y homogeneidad del material.

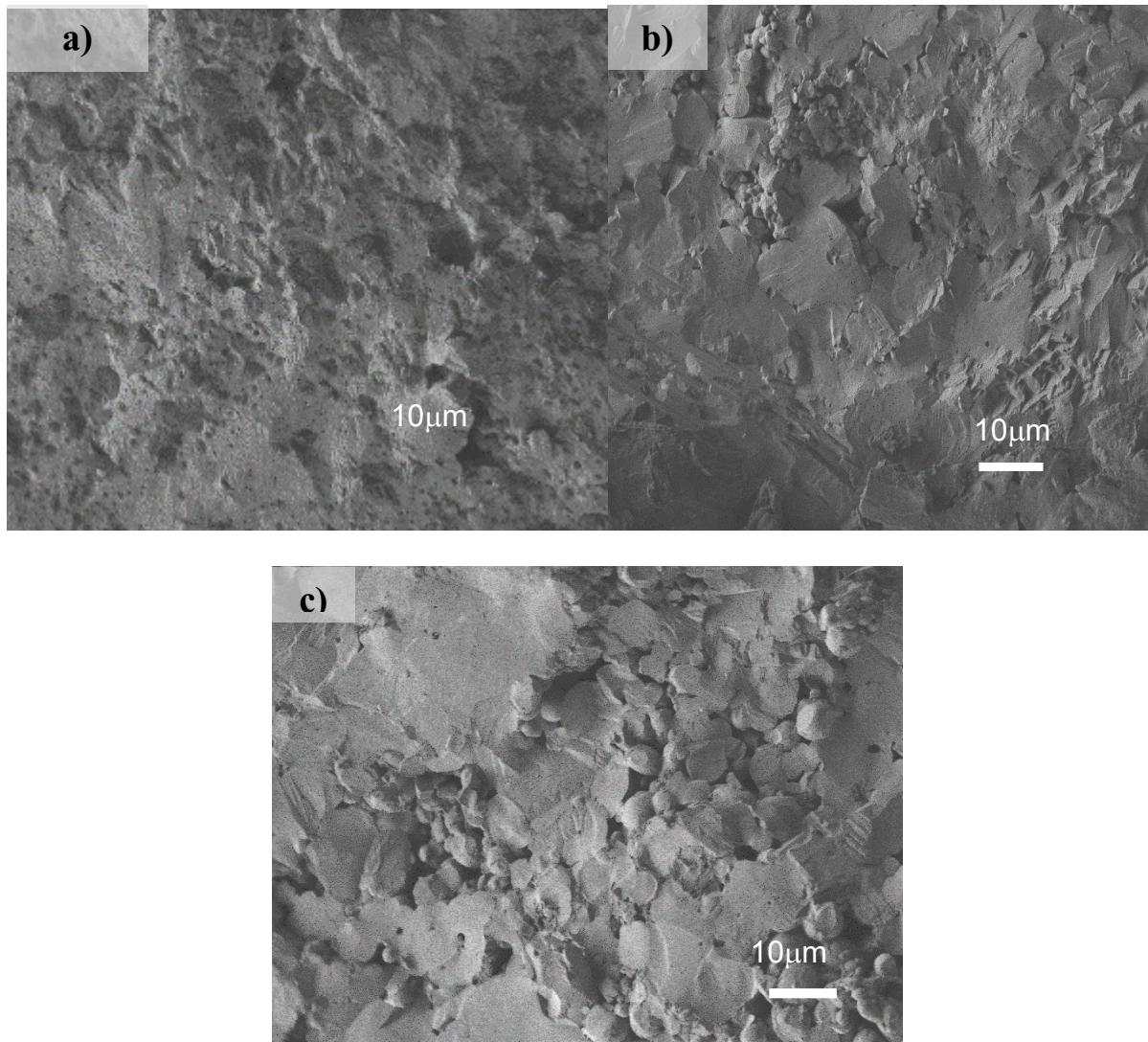


Figura 25. Micrografías SEM de las pastillas cerámicas de BNT observadas a un aumento de 1200X y sinterizadas a a) 1000 °C b) 1025 °C y c) 1075 °C.

No obstante, dada la conocida sensibilidad de BNT a la volatilización de los cationes

de sitios A (cationes de Bi^{3+} y Na^+) a altas temperaturas (Wang y col., 2005); resulta esencial complementar el análisis con mediciones de densidad relativa para validar la condición óptima de sinterizado. Se determinó el grado de densificación mediante el método de Arquímedes para las pastillas previamente analizadas en SEM (Figura 24 y 25) así como para dos pastillas adicionales sinterizadas a 1050 y 1100°C que no fueron analizadas en SEM.

El Cuadro 9 presenta los valores de densificación obtenidos a distintas temperaturas de sinterizado. Se observa que la mayor densificación se alcanzó a 1000 °C, evidenciando un comportamiento no lineal con respecto al incremento de temperatura, el valor máximo fue de 83.6 %, mientras que a temperaturas superiores la densificación disminuyó progresivamente, alcanzando un mínimo de 81.63 % a 1100 °C. Este comportamiento sugiere que, en el intervalo de 1075 –1100°C, el material pierde eficiencia en el proceso de densificación pese al incremento térmico. Las micrografías SEM respaldan esta tendencia, mostrando que las temperaturas de sinterizado relativamente bajas (≤ 1050 °C) favorecen una mejor densificación. En particular, las muestras tratadas entre 1000 y 1050 °C mostraron valores de densificación similares, lo que confirma que en este rango térmico el material mantiene un comportamiento prácticamente constante.

Por una observación física, se identificó que la sinterización arriba de 1075°C provocó la fusión parcial de la pastilla en el crisol, por lo que se descartó sinterizar a temperaturas superiores. Adicionalmente se ha reportado que a temperaturas superiores al umbral óptimo (> 1130 °C) los cationes Na^+ y Bi^{3+} presentan una volatilización significativa, generando vacancias en el sitio A y afectando la estequiometría, la homogeneidad estructural y, por ende, las propiedades del BNT (Afzal y col., 2021). A ello se suma que las altas temperaturas favorecen el crecimiento anómalo de grano, lo que incrementa la probabilidad de encapsulamiento de poros dentro de los granos, limitando la densificación. Estos factores respaldan la decisión de no incrementar aún más la temperatura de sinterizado (Kang, 2020).

Asimismo, los resultados reportados en la literatura coinciden en que temperaturas cercanas a 1050 °C favorecen la densificación óptima en cerámicos basados en BNT, lo cual es consistente con la tendencia observada en este estudio (Kornphom y col., 2022).

Cuadro 9. Valores de densificación obtenidos por el método de Arquímedes.

Temperatura de sinterizado	% Densificación
1000 °C	83.6
1025°C	83.1
1050°C	83.4
1075°C	82.80
1100°C	81.63

Los resultados de densificación (cuadro 9) sugieren que la densificación del BNT puede verse restringida por dos factores principales: (i) la presencia de gases insolubles atrapados en poros aislados y (ii) el atrapamiento de poros aislados dentro de los granos. La retención de gases puede originarse desde la propia atmósfera de sinterizado como de reacciones residuales del precursor, lo que dificulta la eliminación de poros cerrados incluso a temperaturas elevadas. Se ha encontrado que el comportamiento de crecimiento de grano está gobernado en gran medida por la morfología (estructura atómica) de la frontera de grano, y puede controlarse modificando la estructura de la frontera de grano, así como el tamaño y la distribución del polvo (Kang, 2020).

Esta disminución de la densidad relativa, se atribuyen al tamaño de grano, al grado de aglomeración del polvo y a los métodos de conformado. En este estudio se considera que la principal causa fue la compactación heterogénea de la pastilla verde la cual generó regiones menos densas que requieren mayor energía para densificarse. Bajo condiciones de sobrecalentamiento, estas zonas no solo no logran compactarse adecuadamente, sino que también se vuelven más susceptibles a la fusión superficial y a la pérdida de Na y Bi. En consecuencia se obtiene una microestructura con porosidad persistente, pérdida de masa y, en casos extremos, adhesión parcial debido al inicio de procesos de vitrificación (Wang y col., 2005).

Obtener porcentajes de densificación alrededor del 95%, respecto a la densidad teórica aseguran la máxima conectividad de la red cristalina, minimizan porosidad y defectos, y permiten que las propiedades ferroeléctricas se expresen plenamente. Por debajo de este umbral, la porosidad actúa como camino de fuga y reduce la alineación de dominios, degradando bucles P – E y otros parámetros eléctricos. El tamaño de grano también depende del sinterizado y debe mantenerse dentro de un rango óptimo: demasiado pequeño impide el desarrollo completo de dominios, mientras que demasiado grande genera saturación de propiedades y posibles defectos. Por ello, alcanzar una densificación $\geq 95\%$ es fundamental para mediciones

precisas y reproducibles de la ferroelectricidad. Las densidades máximas obtenidas en este estudio fueron de 83.6 % lo cual no resulta idóneo para la medición de las propiedades ferroeléctricas indicando que la densificación obtenida no fue suficiente para asegurar las mediciones precisas y reproducibles (Kong y col., 2008).

Para lograr un sinterizado óptimo se sugiere la modificación del ciclo térmico respecto al calentamiento convencional ya que puede mejorar de manera significativa la razón de densificación en relación con el crecimiento de grano. Entre las estrategias más efectivas se encuentran el calentamiento rápido, el uso de rampas escalonadas, la sinterización por dos etapas y los tratamientos térmicos pulsados (Kang, 2020).

IV.2.2 Propiedades ferroeléctricas de la cerámica $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$

Las propiedades ferroeléctricas de las cerámicas BNT se evaluaron en las muestras sinterizadas a 1000 °C, ya que mostraron la mayor densificación. Para medir su polarización remanente, se registró la curva de histéresis (P – E), que muestra cómo responde el material cuando se le aplica un campo eléctrico creciente y luego decreciente. Esta prueba permite identificar valores como la polarización remanente y el campo coercitivo, que son indicadores del comportamiento ferroeléctrico. Las curvas obtenidas con el equipo ferroelectric tester (sección III.2.6) se presentan en la Figuras 26, donde se observa la variación de la polarización en función del campo eléctrico aplicado

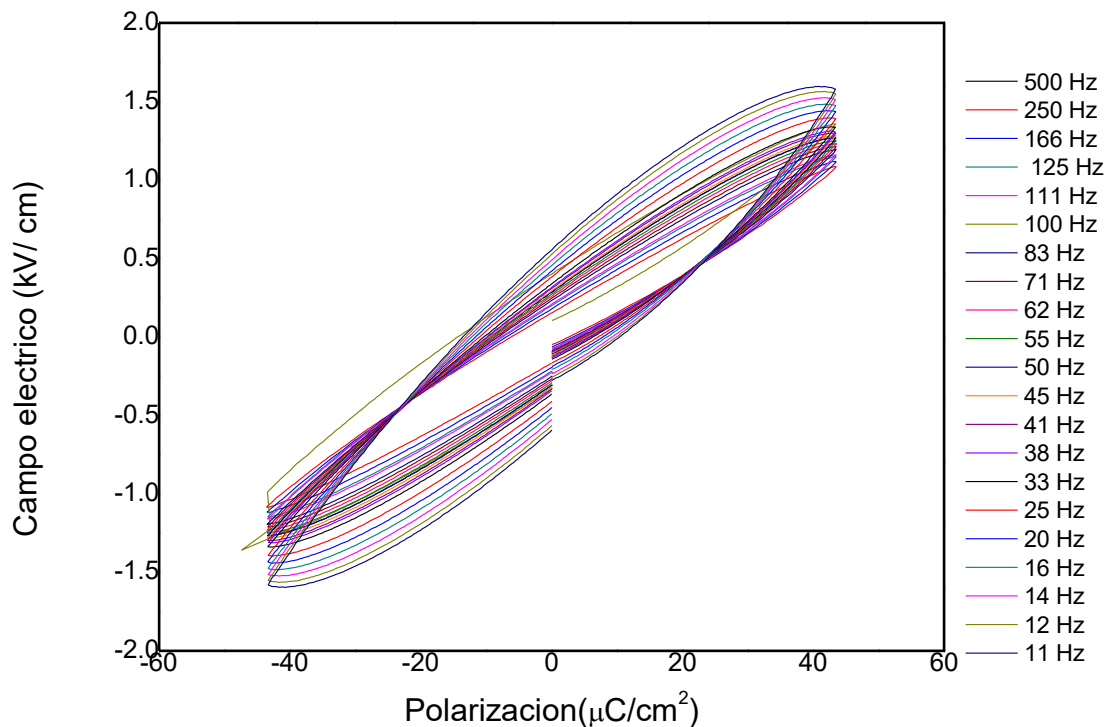


Figura 26. Curvas de histéresis (P – E) de las cerámicas BNT sinterizadas a 1000 °C obtenidas a 2000 V bajo distintas frecuencias.

En la Figuras 26 se muestran los lazos de histéresis eléctrica (P – E) obtenidos para la cerámica BNT a distintas frecuencias del campo aplicado. Las mediciones se realizaron a 2000 V, con un barrido de frecuencia de 11 a 500 Hz, con el fin de evaluar cómo la frecuencia afecta la conmutación ferroeléctrica y, en consecuencia, la estabilidad del lazo, la polarización remanente y el campo coercitivo. Los valores presentados se encuentran normalizados para un volumen de 143 mm³. Este tipo de medición permite evaluar el comportamiento ferroeléctrico del material, específicamente su capacidad para mantener una polarización remanente una vez retirado el campo eléctrico y el campo coercitivo necesario para invertir dicha polarización. Cada curva corresponde a una frecuencia distinta del campo eléctrico aplicado, lo que permite analizar la dependencia de la respuesta ferroeléctrica con la frecuencia. A bajas frecuencias los dominios tienen tiempo suficiente para alinearse completamente, resultando en lazos más anchos y mayor polarización remanente; a frecuencias altas la reorientación de dominios se vuelve incompleta, reduciendo el área del lazo y la polarización observada (Yang y col., 2010).

El lazo de histéresis se inicia en condiciones de $E = 0$ y $P = 0$. Al aplicar un campo eléctrico positivo, los dominios ferroeléctricos comienzan a alinearse y la polarización aumenta hasta alcanzar la polarización de saturación (P_s) alrededor de $E \approx 1.5$ kV/cm

a una frecuencia de 500 kHz. Cuando el campo eléctrico se reduce nuevamente a $E = 0$, la muestra no regresa a $P = 0$, sino que conserva una polarización remanente P_r , que representa la polarización retenida sin un campo externo. Posteriormente, al aplicar un campo eléctrico negativo, los dominios comienzan a reorientarse en la dirección opuesta hasta que la polarización pasa por cero. El valor del campo necesario para alcanzar $P = 0$ corresponde al campo coercitivo (E_c). Los lazos de histéresis obtenidos muestran una conmutación ferroeléctrica parcial, caracterizada por una fuerte dependencia con la frecuencia. A bajas frecuencias se alcanzan valores mayores de polarización remanente ($P_r \approx 15\text{--}19 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) y polarización de saturación cercanos al máximo del material ($P_s \approx 41\text{--}43 \mu\text{C}/\text{cm}^2$), mientras que a frecuencias elevadas estos parámetros disminuyen significativamente ($P_r \approx 4\text{--}11 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $P_s \approx 36\text{--}41 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) debido a la movilidad limitada de los dominios y al incremento de las pérdidas dieléctricas.

Las curvas de histéresis obtenidas (Figura 26) presentan un lazo redondeado, inclinado y no saturado, asociado a la dispersión de campos coercitivos locales derivada de la distribución amplia del tamaño de grano (Schenk y col., 2013). El estrechamiento del lazo $P - E$ puede vincularse a efectos intergranulares que actúan como divisor capacitivo y reducen el campo eléctrico efectivo en la fase ferroeléctrica, limitando la conmutación de dominios. Este comportamiento también es compatible con una respuesta de tipo relaxor, donde la polarización está controlada por regiones polares nanométricas y una cinética de dominio restringida (Schenk y col., 2013).

Adicionalmente, como describe Zhang y col. (2018), la porosidad puede intensificar esta respuesta: los poros de baja permitividad concentran el campo eléctrico y disminuyen el campo interno en la cerámica, lo que reduce P_r e incrementa la inclinación del lazo. A mayores niveles de porosidad, el campo efectivo se atenúa aún más, por lo que se requieren campos externos más altos para inducir la conmutación completa, coherente con la falta de saturación observada. Finalmente, si la microestructura contiene poros equiaxiales —los cuales perturban más intensamente la distribución del campo eléctrico—, estos efectos pueden acentuarse, debilitando aún más la respuesta ferroeléctrica.

En este caso la forma del lazo de histéresis se atribuye principalmente a la baja densificación del material, consecuencia de las condiciones de fabricación de la pastilla cerámica. Esta deficiente microestructura afecta directamente la respuesta ferroeléctrica, reduciendo la polarización efectiva y aumentando las pérdidas dieléctricas. Esta interpretación se respalda en los análisis de sección transversal mostrados en las Figura 24 y 25, donde se evidencia una alta porosidad, así como en el Cuadro 8, que confirma los bajos valores de densificación obtenidos

experimentalmente (Schenk y col., 2013).

Dado que los lazos de histéresis no fueron concluyentes —una situación reportada previamente para el BNT cuando la sinterización es deficiente—, la ausencia de un lazo bien definido no implica la ausencia de polarización espontánea. El BNT posee una polarización intrínseca estable en la fase romboédrica; La polarización espontánea en $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ es una propiedad intrínseca de su fase romboédrica (R/R3c) (Liu y col., 2021), ampliamente documentada por estudios estructurales y de respuesta eléctrica. Trabajos de cristal único y medidas in-situ muestran la existencia de una fase R fuertemente polar y mecanismos de rotación de polarización (Ogino y col., 2014). Por lo tanto, bajo un estímulo mecánico adecuado (como cavitación ultrasónica a frecuencias mayores que la frecuencia de resonancia), es posible inducir la respuesta piezoeléctrica y, en condiciones fotoactivas, siendo la piezo-fotocatálisis. Esto permite considerar al BNT como un candidato viable para aplicaciones piezo y piezo-fotocatalíticas (Wang y col., 2023), aun cuando la ferroelectricidad no pudo observarse plenamente en estado cerámico debido a las limitaciones de densificación. Por ello, los parámetros ferroeléctricos obtenidos deben interpretarse como una respuesta limitada por la microestructura y la dinámica restringida de dominios, y no como la ferroelectricidad intrínseca del BNT, una histéresis “mala” no necesariamente indica ausencia de polarización intrínseca, sino un problema microestructural.

IV.3 Evaluación preliminar de la eficiencia piezo-fotocatalítica del BNT

Para evaluar la polarización espontánea del BNT en polvo, se aplicó un estímulo mecánico mediante un baño ultrasónico. Se ha reportado que las ondas ultrasónicas pueden activar mecánicamente nanopartículas piezoeléctricas, generando así cargas eléctricas locales gracias al efecto piezoeléctrico directo (Cafarelli y col., 2021).

En este estudio, el baño ultrasónico de 42 kHz se empleó como primer método exploratorio para inducir polarización en el BNT, aprovechando que las ondas ultrasónicas pueden promover la alineación parcial de dominios ferroeléctricos. Una vez activado mecánicamente, el material se sometió a las pruebas de degradación fotocatalítica con el objetivo de analizar si la polarización inducida influye en la dinámica de separación de cargas fotoactivas.

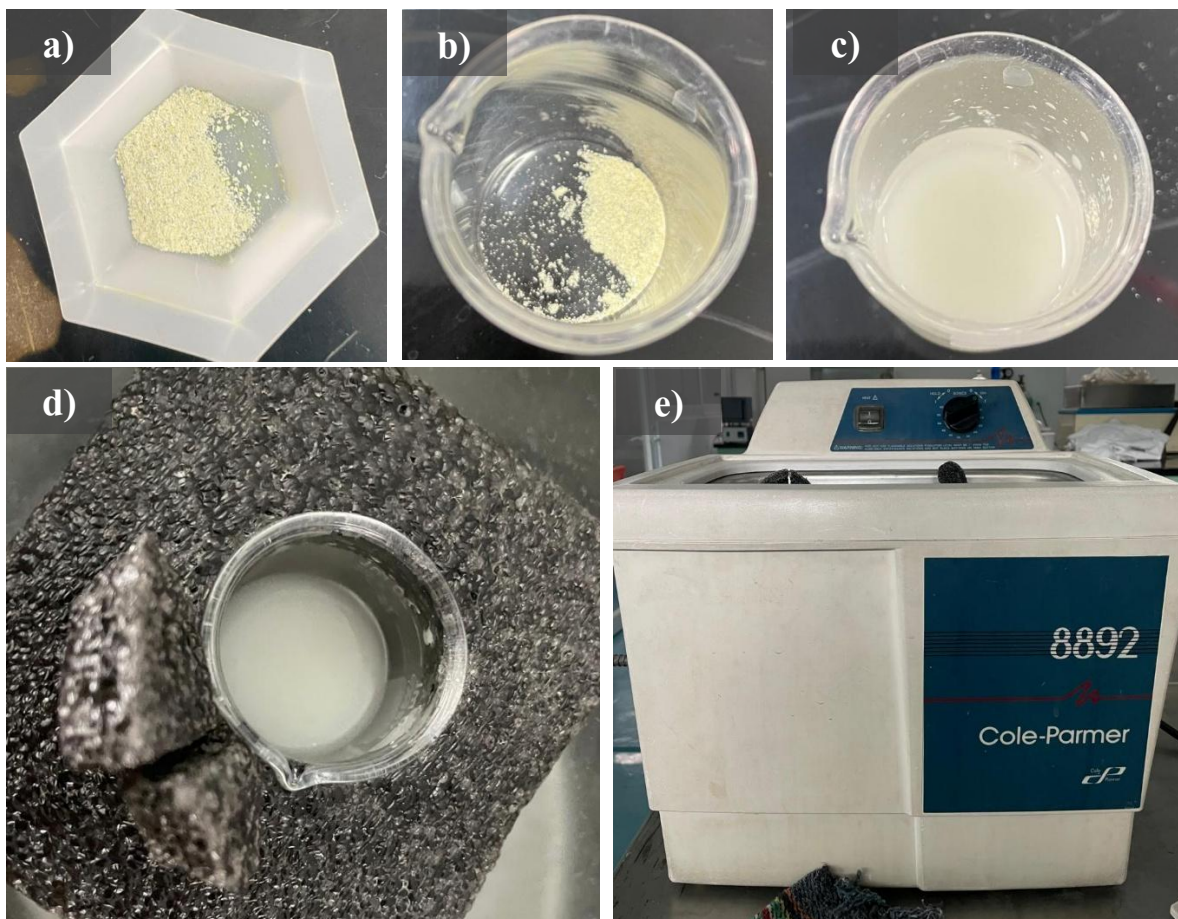


Figura 27. Activación del polvo de BNT por ultrasonido en las imágenes a), b) y c) se ilustra la preparación del material; en las imágenes d) y e) se muestra la activación en un baño ultrasónico Cole-Parmer a una frecuencia de 42 kHz.

En la Figura 27 se muestra el procedimiento empleado para la activación ultrasónica del polvo de BNT, cuyo objetivo fue inducir polarización inicial para su activación de respuesta piezoeléctrica. Para ello una masa fija de BNT se dispersó en agua desionizada formando una suspensión que fue sometida a un baño ultrasónico de 42 kHz durante 30 min. Finalizada la sonicación, el material se filtró y se secó a 50 °C para recuperar el polvo activado. Una vez seco el BNT previamente sometido a activación ultrasónica se evaluó para la degradación “piezo-fotocatalítica” de AM, tal como se muestra en la Figura 28.

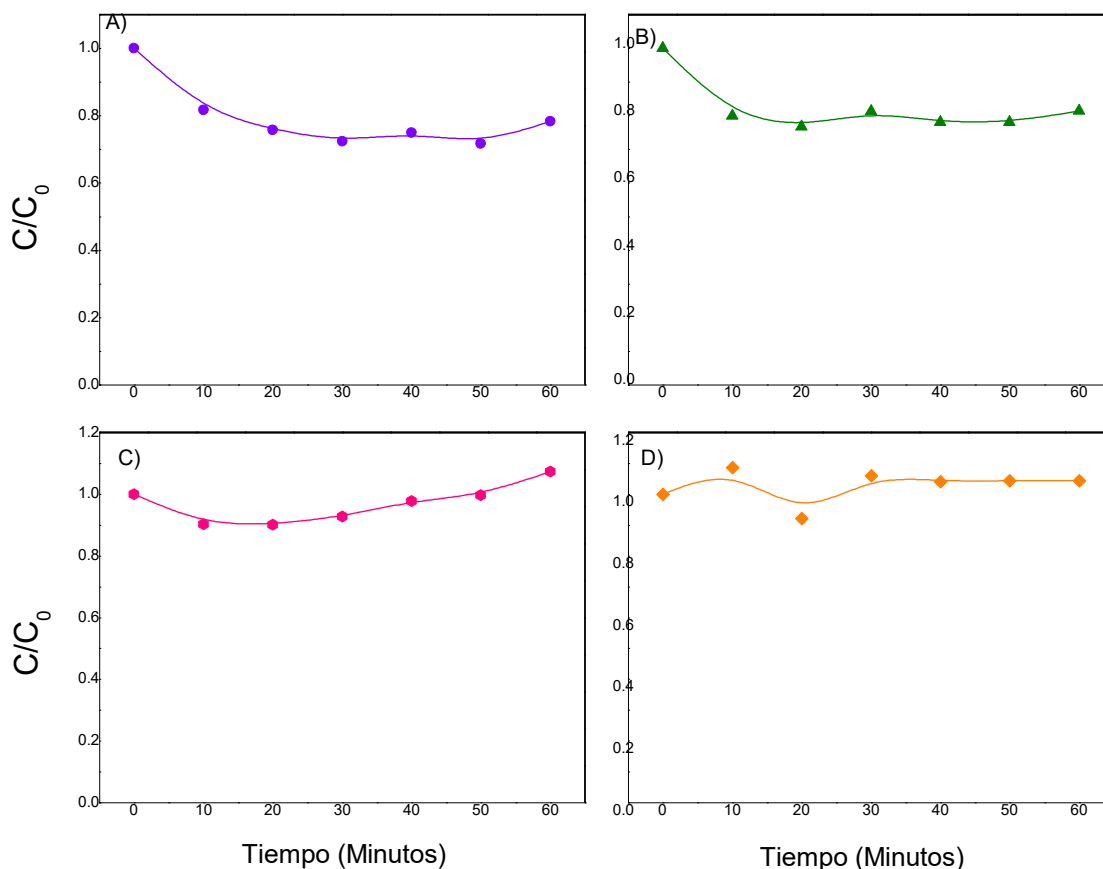


Figura 28. Degradación de AM empleando $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 5 g/L (lote 1), 5 mg/L AM, pH 7, iluminación visible LED de 300 W (roja, verde y azul), atmosfera saturada de O_2 . a) BNT sin activar, b) BNT activado en baño ultrasónico 42 kHz. c) comparación con BNT sintetizado por reacción en estado sólido c) sin activar y d) activada en baño ultrasónico 42 kHz.

Las Figura 28(a) y 28(b) muestran los resultados de la degradación “piezo-fotocatalítica” obtenidos para el BNT en polvo, con y sin activación ultrasónica, respectivamente. En ambos casos se observa un comportamiento prácticamente idéntico, con un porcentaje de degradación aproximado del 15 %.

Con el fin de descartar que la falta de respuesta piezoeléctrica estuviera asociada a la ruta de síntesis, se repitió el experimento utilizando un BNT obtenido por reacción en estado sólido. Los resultados correspondientes al material activado y sin activar se presentan en las Figura 28(c) y 28(d). De manera similar, se alcanzó únicamente una degradación aproximada del 10 %, indicando que el tratamiento ultrasónico bajo las condiciones aplicadas no generó una activación piezoeléctrica apreciable en ninguno de los materiales. Las posibles razones incluyen (i) la diferencia en

coeficiente piezoeléctrico del material, (ii) la frecuencia/intensidad del ultrasonido empleada o (iii) la geometría/tamaño de partícula del polvo, que puede afectar la eficiencia de activación mecánica (Cafarelli y col., 2021; Yang y col., 2023).

Como se ha descrito en la literatura, la energía acústica depositada en el medio depende del coeficiente de absorción, la densidad y la intensidad del ultrasonido, parámetros que determinan tanto los efectos térmicos como mecánicos generados. Cuando la intensidad o la frecuencia ultrasónica se encuentran fuera del rango óptimo, el campo de tensión inducido sobre las partículas piezoeléctricas puede ser demasiado bajo para generar potenciales eléctricos apreciables (Cafarelli y col., 2021).

En el primer y segundo caso se sabe que el voltaje generado en la superficie esta positivamente relacionado con el radio de la partícula esférica y con la presión de la onda ultrasónica por lo que una frecuencia inadecuada puede provocar una activación deficiente o nula (Yang y col., 2023). En el segundo caso diversos estudios han señalado que la morfología y el tamaño de partícula influyen significativamente en la eficiencia piezo-fotocatalítica, ya que modifican el comportamiento de carga superficial, la generación de campos locales y la respuesta de resonancia (Masekela y col., 2022). En los semiconductores piezoeléctricos, los portadores de carga libres tienden a fluir y apantallar el piezo-potencial, debilitando la fuerza impulsora. Por lo tanto, para mantener la activación piezoeléctrica, es necesario un impulso mecánico continuo, como una oscilación ultrasónica constante. Al interrumpir o detener la estimulación, el potencial inducido se disipa rápidamente, lo que explica que el polvo de BNT no mostrara activación efectiva bajo las condiciones experimentales empleadas (Tu y col., 2020).

Con el objetivo de inducir la polarización del material y generar cargas activas, se aplicaron ondas ultrasónicas de forma continua. Este tipo de excitación promueve la formación de burbujas de cavitación que colapsan generando micro presiones sobre las partículas piezoeléctricas, activando así un potencial piezoeléctrico de forma periódica (Tu y col., 2020). En la Figura 29 se muestra el montaje experimental del reactor empleado para estas pruebas. La solución de AM con el polvo de BNT se mantuvo en un baño ultrasónico a una frecuencia constante de 42 kHz, junto con un estímulo lumínico, durante una hora.

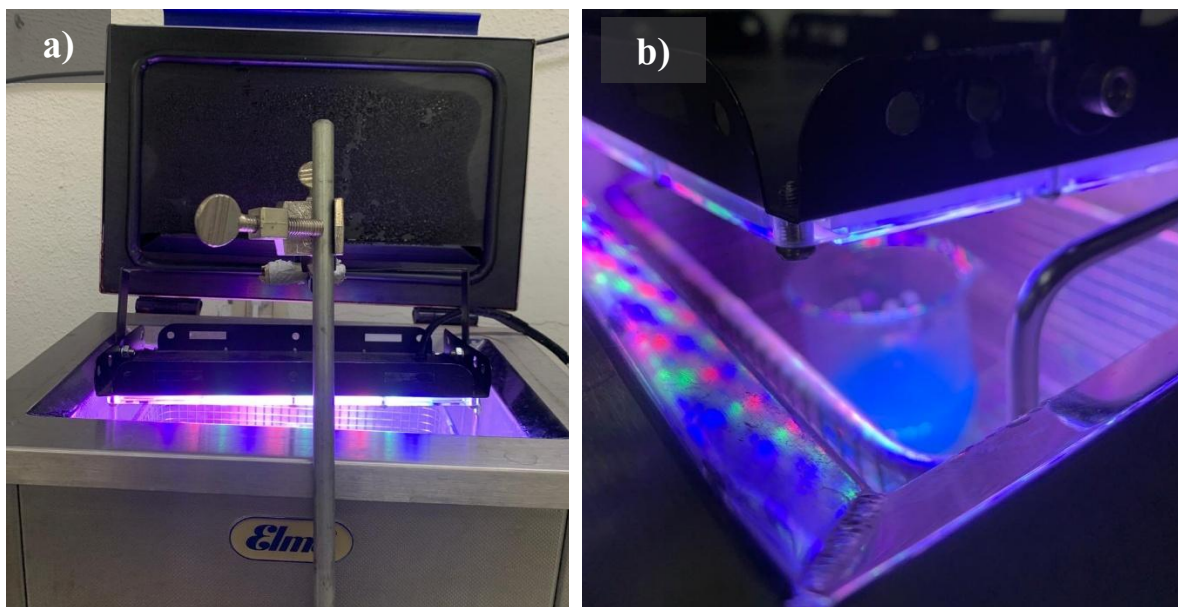


Figura 29. Fotografía del reactor utilizado para la degradación de AM bajo estimulación mecánica constante mediante baño ultrasónico (Elma Transonic, 42 kHz). Se muestran las imágenes para a) vista frontal b) vista al interior.

Los resultados de degradación del AM obtenidos bajo estas condiciones experimentales se presentan en la Figura 30. Esta evaluación permite analizar el efecto conjunto de la deformación mecánica ultrasónica y la irradiación de luz sobre la actividad fotocatalítica del polvo de BNT, con el propósito de determinar si el material responde a la activación piezoeléctrica inducida o si la remoción observada corresponde únicamente al efecto fotocatalítico convencional.

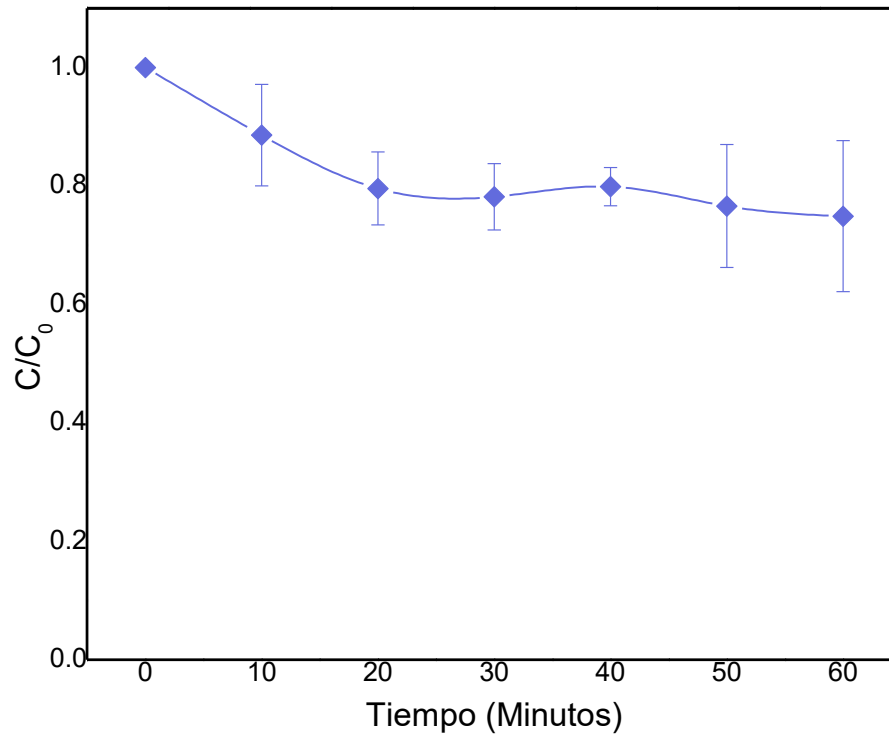


Figura 30. Degradación de AM empleando $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 5 g/L (lote 1). 5 mg/L AM, pH 7, iluminación visible LED de 300 W (roja, verde y azul) en un baño ultrasónico Elma Transonic a una frecuencia de 42 kHz.

En la Figura 30 se observa una baja eficiencia “piezo-fotocatalítica” del BNT, 20 % de degradación, bajo la aplicación continua de ultrasonido (42 kHz) junto con el estímulo lumínico externo. El estrés mecánico inducido no produjo una activación piezoeléctrica efectiva del BNT bajo las condiciones experimentales. Este resultado es atribuible a: i) una posible desincronización entre la frecuencia aplicada y la frecuencia de resonancia del material, lo que limita la eficiencia de conversión mecano-eléctrica y la generación del potencial piezoeléctrico; ii) el apantallamiento del campo piezoeléctrico por portadores de carga libres, que reduce la separación de cargas; y iii) una potencia ultrasónica insuficiente para alcanzar el umbral de presión de cavitación necesario para inducir la polarización del material y promover la generación de especies reactivas durante el proceso piezo-fotocatalítico (Tu y col., 2020).

En términos de eficiencia mecánica, la activación realizada en baño ultrasónico presenta limitaciones inherentes que explican la baja efectividad observada en la polarización del polvo de BNT. En este tipo de dispositivos, la cavitación se genera de manera aleatoria y dispersa, generando una baja intensidad acústica y un campo ultrasónico altamente heterogéneo, donde las burbujas solo inducen movimientos

locales del fluido y fuerzas mecánicas mínimas. Bajo estas condiciones, la energía transferida al material es insuficiente para provocar deformaciones periódicas capaces de activar de manera significativa la respuesta piezoeléctrica del BNT (Asadi y col., 2020).

En contraste, distintos estudios señalan que la sonicación por sonda es sustancialmente más eficiente debido a la formación de cavitación transitoria con colapsos inerciales altamente energéticos, capaces de generar micro jets, ondas de choque y gradientes de presión extremos. Estos fenómenos —prácticamente ausentes en un baño ultrasónico— producen esfuerzos varias órdenes de magnitud superiores y permiten la ruptura de aglomerados, la dispersión fina y, en algunos sistemas, la modificación superficial por especies reactivas generadas durante el colapso de las burbujas. Mientras un baño ultrasónico opera con potencias típicas de 20–40 W/L y con distribución no uniforme, un sonotrodo puede alcanzar valores cercanos a 20000 W/L, superando en casi tres órdenes de magnitud la energía efectiva disponible para el material (Asadi y col., 2020).

En este contexto, la ausencia de un efecto piezoeléctrico apreciable en las pruebas realizadas es consistente con las limitaciones propias del baño ultrasónico. Por tanto, para evaluar de manera confiable la activación piezo-fotocatalítica del BNT en polvo, fue necesario emplear métodos de excitación más intensos y controlados, como la sonicación por sonda. Por consiguiente, se decidió sustituir el baño ultrasónico por un sonotrodo para inducir el estrés mecánico. Este permitió aplicar una fuerza acústica más localizada y homogénea, capaz de imponer un estrés mecánico lo suficientemente intenso para inducir la polarización espontánea en la perovskita BNT, al operar por encima de la frecuencia de resonancia del material.

IV.4 Evaluación piezo-fotocatalítica de $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ en polvo

En este sentido, y con el propósito de evaluar la posible activación piezoeléctrica del material, la eficiencia piezo-fotocatalítica del BNT en polvo se determinó mediante la degradación de azul de metileno bajo la aplicación de estímulos mecánicos a través de cavitación ultrasónica generada con un sonotrodo y estímulos lumínicos mediante irradiación LED de luz visible (100 W). Estos ensayos se realizaron tanto de manera individual como combinada, lo que permitió diferenciar la contribución de cada estímulo y analizar si la aplicación del estrés mecánico inducía una respuesta piezoeléctrica. Los resultados se presentan en la Figura 31, y la identificación de cada experimento, junto con su porcentaje de degradación, se detalla en el Cuadro 10.

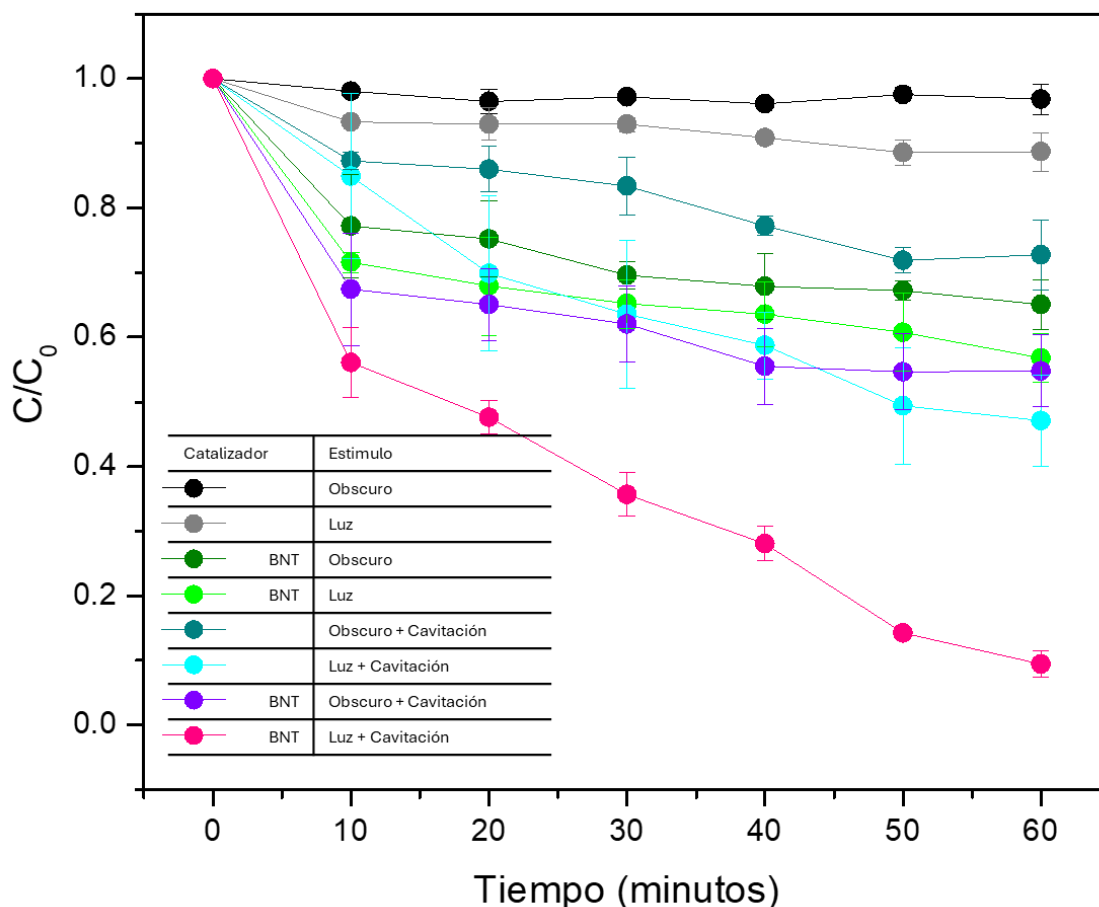










Figura 31. Degradación de AM en obscuro y bajo iluminación visible LED 100 W. En todos los experimentos se usó una concentración de 5 g/L de catalizador BNT, volumen de 50 ml de 5 mg/L AM pH 7, atmosfera saturada de O₂.

En primera instancia, con el propósito de verificar la estabilidad del colorante, se realizaron ensayos sin la presencia del fotocatalizador bajo diferentes condiciones. En oscuridad (línea negra), la degradación registrada fue de aproximadamente 5%, valor asociado a fluctuaciones inherentes del equipo de medición. Bajo iluminación, la degradación aumentó a 13% (línea gris), atribuible a una fotólisis parcial del colorante. Estos valores, suficientemente bajos para descartar efectos externos, confirman la estabilidad del colorante en el medio de reacción.

Una vez confirmada la estabilidad del colorante, se evaluó la eficiencia del material BNT en ausencia y presencia de luz. En oscuridad (línea verde oscuro), la degradación alcanzó 33%, atribuida principalmente al proceso de adsorción

superficial del BNT, mientras que bajo iluminación (línea verde claro) aumentó hasta un 44%, evidenciando la generación de pares electrón-hueco y la actividad fotocatalítica del material en luz visible.

Cuadro 10. Porcentajes de degradación de AM bajo distintos estímulos (Figura 31).

Material	Estimulo	Proceso	% Degradación
-	Obscuro		5 
	Luz	Fotolisis	13 
BNT	Obscuro	Adsorción	33 
	Luz	Fotocatálisis	44 
-	Sonotrodo Obscuro	Sonólisis	24 
	Sonotrodo Luz	Sonólisis+ Fotolisis	53 
BNT	Sonotrodo Obscuro	Piezo-catálisis	46 
	Sonotrodo Luz	Piezo- fotocatálisis	90 

Posteriormente, se aplicó el estímulo ultrasónico como fuente de energía mecánica. En el experimento control con cavitación ultrasónica y sin catalizador (línea azul oscuro), la degradación del AM alcanzó 24% en oscuridad y 53% bajo iluminación (línea azul claro), indicando que el ultrasonido genera especies reactivas capaces de degradar el colorante incluso sin presencia del catalizador (Kim y col., 2024).

Bajo condiciones piezo-catalíticas, catalizador BNT estimulado con cavitación ultrasónica sin luz (línea morada), se obtuvo un 46 % de degradación, debido a que las ondas de presión de alta frecuencia provocan la deformación mecánica tanto del material piezoeléctrico como de las moléculas de agua circundantes, lo que conduce a una degradación mejorada de los contaminantes. Finalmente, bajo condiciones piezo-fotocatalíticas, combinando irradiación lumínica y cavitación ultrasónica en presencia del catalizador BNT, la degradación alcanzó 90% (línea rosa). Este incremento evidencia un efecto sinérgico entre fotocatálisis y piezo-catálisis, donde la interacción de los estímulos lumínico y mecánico mejora la separación de cargas

y la generación de especies reactivas, potenciando la actividad catalítica del material.

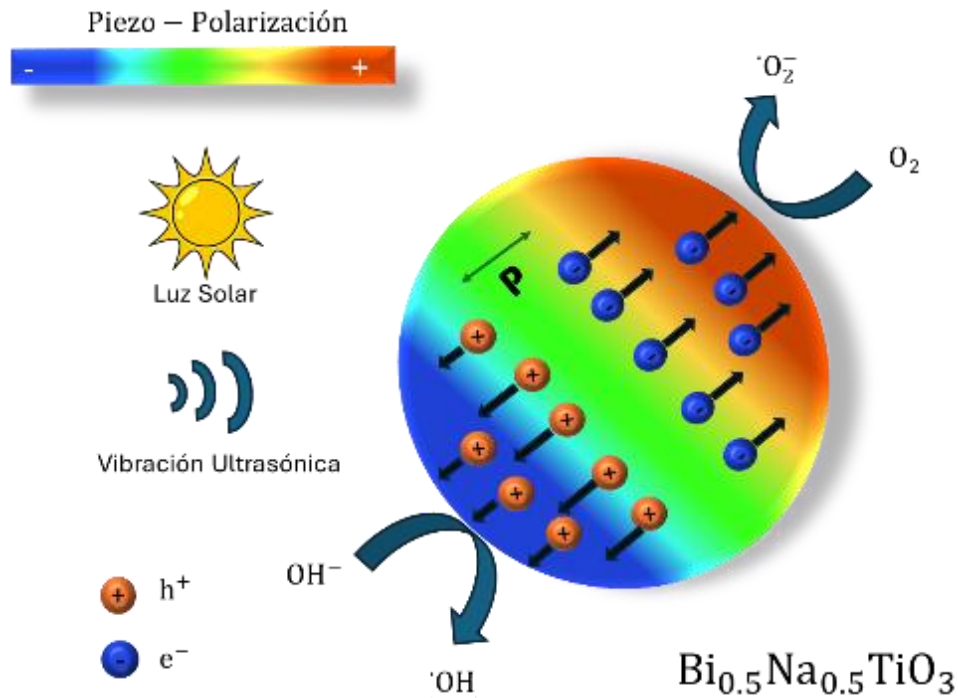


Figura 32. Mecanismo piezo-fotocatalítico (Basado en Zhao y col., 2020).

Con base en los resultados experimentales y el análisis teórico, el mecanismo piezo-fotocatalítico para BNT puede describirse como se muestra en la Figura 32 bajo la acción de la irradiación luminosa. El BNT absorbe la energía de los fotoelectrones provenientes de la luz visible, y los electrones en la banda de valencia (BV) realizan una transición hacia la banda de conducción (BC), dejando un número equivalente de huecos en la BV. Sin embargo, los electrones en la BC son inestables y tienden a regresar a la BV y neutralizarse al combinarse con los huecos. Simultáneamente, la vibración ultrasónica genera cargas positivas y negativas concentradas en igual cantidad en superficies opuestas de BNT debido al efecto piezoeléctrico, formando así un campo eléctrico interno. En este campo, los electrones y huecos fotogenerados están sujetos a fuerzas electrostáticas opuestas, de modo que se ven obligados a moverse en direcciones contrarias, evitando la recombinación de electrones y huecos fotogenerados y mejorando finalmente la velocidad catalítica. Esto dirige los electrones y huecos fotogenerados en direcciones opuestas, reduciendo la recombinación y mejorando la actividad catalítica (Zhao y col., 2020; Wang y col., 2022).

Posteriormente, los electrones reaccionan con el oxígeno disuelto en agua para formar radicales superóxidos ($\cdot\text{O}_2^-$), y los huecos reaccionan con los iones hidróxido

en agua para formar radicales hidroxilos ($\cdot\text{OH}$). Finalmente, estas especies oxidantes reactivas pueden degradar los contaminantes hasta la mineralización formando CO_2 y H_2O (Wang y col., 2022).

IV.4 Evaluación piezo-fotocatalítica de recubrimientos de $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$

Con el objetivo de avanzar hacia aplicaciones prácticas en el tratamiento de aguas, fue necesario trasladar la actividad piezo-fotocatalítica del BNT en polvo a un sistema inmovilizado. Para ello, el material se depositó sobre una malla de titanio (Figura 33), seleccionada por su carácter conductor y su función dual como soporte mecánico y colector de electrones (electron scavenger), lo que favorece la separación de cargas durante la fotocatalisis.

En primer lugar, se presentan los resultados de los recubrimientos obtenidos mediante deposición electroforética, incluyendo las condiciones de procesamiento, las masas depositadas y la caracterización morfológica del sustrato y recubrimientos. Posteriormente, se muestran la eficiencia piezo- y fotocatalítica de los recubrimientos fabricados por drop coating evaluando la cantidad depositada del catalizador y la eficiencia del depósito.

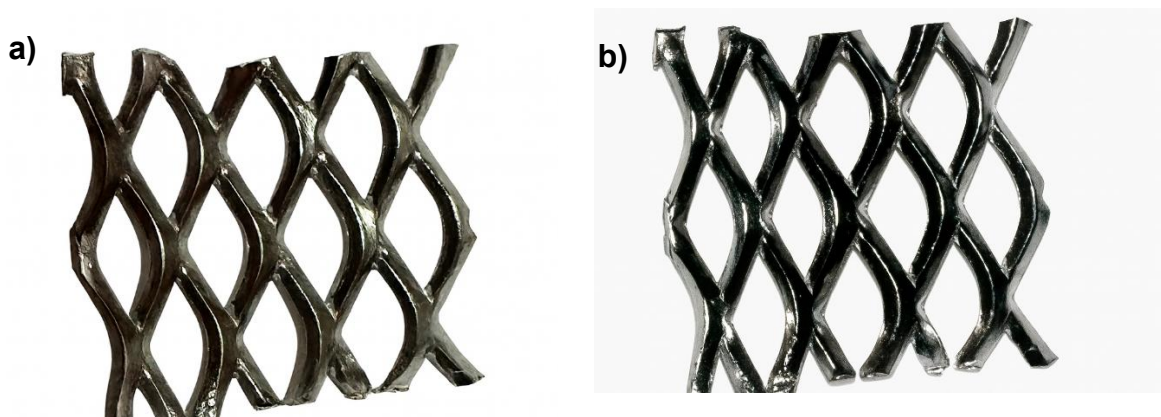


Figura 33. Fotos de la malla de titanio sin recubrimiento a) sin flash; y b) con flash para mostrar mejor la superficie.

IV.4.1 Recubrimientos por deposición electroforética (EPD).

Los recubrimientos BNT/Ti obtenidos por EPD se sintetizaron siguiendo las condiciones establecidas en la sección II.2.9, ajustando estratégicamente el tipo de solvente y el aglutinante de la suspensión. Estos parámetros, decisivos en la estabilidad coloidal y en la movilidad de las partículas, determinan de manera crítica la calidad, uniformidad y adherencia del depósito.

La adherencia del polvo de BNT sobre el sustrato de la malla de titanio se calculó mediante el peso del recubrimiento antes y después del depósito. El proceso de pesaje se realizó por duplicado para cada recubrimiento, obteniéndose el valor promedio correspondiente. Los resultados del catalizador depositado en la malla mediante la técnica de deposición electroforética se presentan en el cuadro 11. El valor de masa depositada corresponde a la cantidad de BNT depositado sobre la malla después de la calcinación mientras que el valor masa perdida corresponde a la cantidad de BNT que quedó en la malla después de evaluar el recubrimiento por piezo-fotocatálisis.

Cuadro 11. Masa de BNT depositada por deposición electroforética en los recubrimientos y masa perdida después del experimento fotocatalítico.

Condición Razón aglutinante/solvente	Masa depositada (mg)	Masa perdida (mg)
50% aglutinante/50%H ₂ O	12.98	5.91
70% aglutinante/30%H ₂ O	2.34	2.27
50% aglutinante/50% etanol	1.3	1.13
70% aglutinante/30% etanol	0.62	0.44



Figura 34. Deposición por electroforesis (EPD) de $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ en medio acuoso y alcohólico, variando la proporción de aglutinante/solvente: a) 50/50 y b) 70/30 en agua, c) 50/50 y d) 70/30 en etanol

En la Figura 34 se observa que los recubrimientos obtenidos en medio acuoso (a y b) presentan una mayor cantidad de material depositado en comparación con los obtenidos en medio etanólico (c y d). No obstante, las capas formadas en agua (a y b) muestran alta porosidad y deficiente adhesión, mientras que en etanol la deposición resulta mucho más ligera y apenas perceptible (c y d).

Se observa una posible oxidación superficial de la malla de titanio, evidenciada por la coloración posterior al proceso de depósito, especialmente marcada en las suspensiones preparadas en agua (Figura 34 a y b). Este comportamiento puede atribuirse a que el titanio metálico no es completamente inerte: en presencia de oxígeno o agua desarrolla de manera espontánea una capa pasiva de óxido, constituida principalmente por Ti-OH y TiO_2 . En estas condiciones, es común la aparición de tonos amarillos a café, cuyo origen está directamente relacionado con el espesor y la distribución del TiO_2 formado, así como con el potencial aplicado durante el proceso (Sul y col., 2002). Este mecanismo explica adecuadamente la coloración observada en los recubrimientos obtenidos en medio acuoso.

La formación de estos subproductos se atribuye a la mayor conductividad del agua en comparación con el etanol, que favorece la migración electroforética de las partículas y, por consiguiente, incrementa el rendimiento de deposición. Sin embargo, la electrólisis del medio acuoso genera principalmente en el ánodo O_2 y H^+ , en el cátodo H_2 y OH^- (Céspedes y col., 2015), responsables de la elevada porosidad y rugosidad superficial observadas. Aunque esto reduce la densidad del recubrimiento, también incrementa el área activa disponible, lo que puede mejorar la adsorción de contaminantes y, por tanto, la eficiencia de degradación.

Los resultados obtenidos pueden interpretarse considerando el efecto directo de la conductividad de la suspensión sobre la eficiencia del proceso EPD. Tal como reportan Dougna y col. (2017), la conductividad de la suspensión determina la tasa de migración de partículas durante EPD, razón por la cual los medios más conductivos producen mayores masas depositadas. Asimismo, al aumentar el tiempo o el número de ciclos de deposición, la tasa de crecimiento del recubrimiento tiende a estabilizarse debido a la formación de una capa aislante sobre el electrodo. Esta capa incrementa la resistencia eléctrica local y reduce el campo efectivo, disminuyendo la fuerza motriz del proceso (Hamaker, 1940). Como resultado, los depósitos subsecuentes se vuelven menos compactos y presentan heterogeneidades en espesor y morfología.

Antes de evaluar la actividad fotocatalítica de los recubrimientos, fue necesario analizar el comportamiento del contaminante modelo en presencia del sustrato conductor. Para ello, se estudió la degradación del azul de metileno en contacto únicamente con la malla de titanio, realizando ensayos bajo distintas condiciones y con diferentes estímulos (Figura 35). Este procedimiento permitió identificar la posible interacción del titanio con el colorante y descartar contribuciones asociadas al sustrato durante los experimentos fotocatalíticos posteriores.

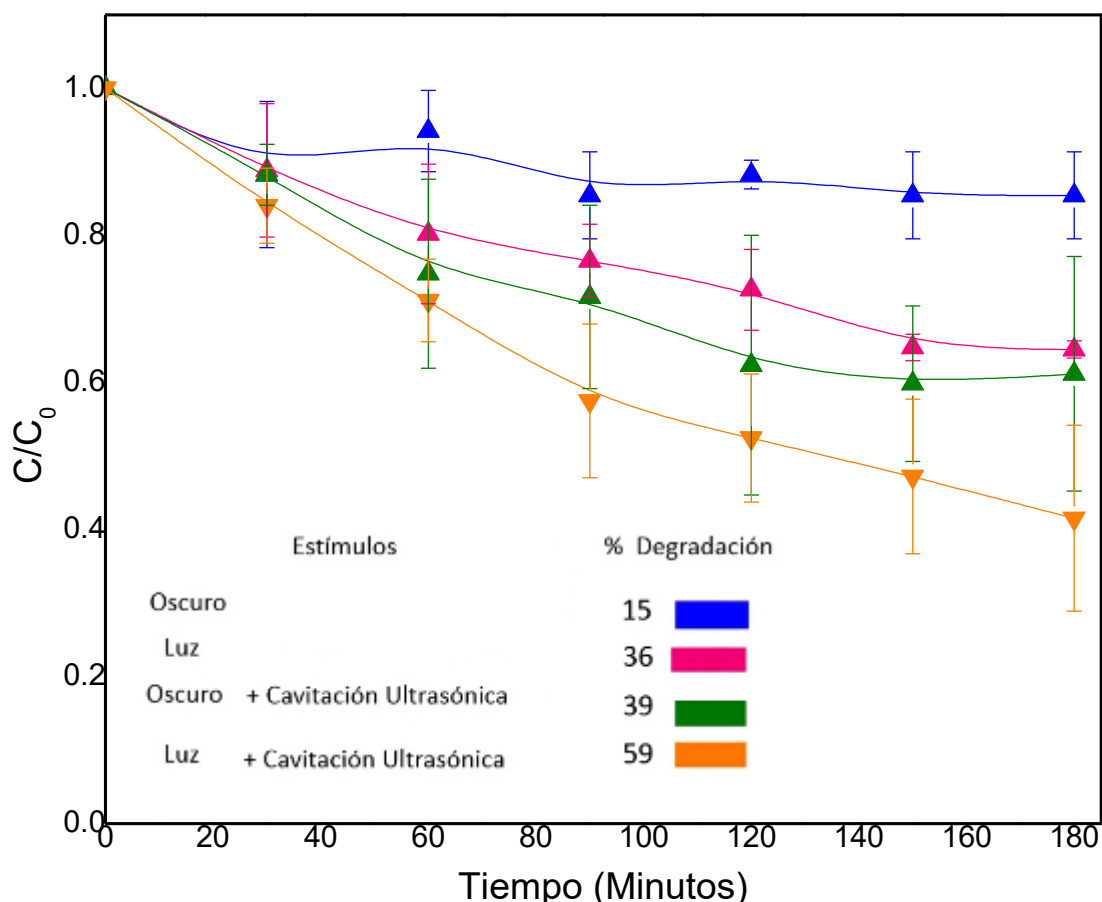


Figura 35. Degradación de AM en presencia de una malla de titanio (2×2 cm) después de 3 horas de exposición bajo diversos estímulos. La concentración inicial del colorante fue de 5 mg/L en un volumen total de 100 ml, atmosfera saturada de O₂.

En la Figura 35 se muestra la degradación o absorción del AM en presencia del sustrato a emplear en los recubrimientos, malla de titanio. En obscuridad (línea azul), se obtuvo una degradación de AM del 15 %, atribuida principalmente a la adsorción superficial del colorante sobre la malla. Bajo irradiación lumínica (línea rosa), se alcanzó un 36 % de degradación, asociada a la interacción del colorante con la superficie metálica del Ti. En cavitación ultrasónica sin luz (línea verde), se obtuvo un 39 % de degradación, atribuible a la combinación de procesos de sonólisis y adsorción del colorante en la superficie metálica. Sorprendentemente, bajo la acción simultánea de cavitación ultrasónica y luz (línea naranja) se alcanzó un 59 % de degradación, atribuible a la formación de ERO generadas en cavitación ultrasónica y contribución del titanio.

La oxidación superficial de la malla de titanio durante el proceso puede dar lugar a la

formación de una película delgada compuesta por especies como Ti – OH, TiO₂ en estado amorfo o parcialmente cristalino, e incluso óxidos sub-estequiométricos del tipo TiO_x (1 < x < 2), todos ellos ampliamente descritos como productos típicos de la oxidación espontánea o inducida electroquímicamente del Ti metálico (Sul y col., 2002; Lausmaa, 1996). La presencia de estas especies modifica de manera significativa la química superficial: los grupos Ti – OH aportan carácter hidrofílico y actúan como sitios de anclaje capaces de favorecer la adsorción de moléculas orgánicas cargadas o aromáticas, como es el caso del AM.

Además, bajo cavitación ultrasónica, esta superficie oxidada puede participar indirectamente en la generación de especies reactivas de oxígeno (ERO). La sonólisis del agua —particularmente en las zonas cercanas al colapso de las burbujas— produce la ruptura de moléculas de oxígeno y de agua, formando radicales H[•] y [•]OH. A partir de las reacciones entre estas especies (O[•], H[•], [•]OH) entre sí y con H₂O y [•]O₂⁻, se generan radicales HO₂[•] y H₂O₂. Por lo tanto, la combinación de irradiación fotocatalítica y ultrasonido puede mejorar la degradación de contaminantes orgánicos en agua mediante estas especies, especialmente los radicales [•]OH. Por otro lado, bajo irradiación visible, incluso una capa muy delgada de TiO₂ puede experimentar procesos de fotólisis superficial o una fotoactivación limitada, generando electrones, huecos o radicales adicionales que contribuyen a la degradación del contaminante (Davydov y col., 2001).

En conjunto, la combinación de: (i) adsorción mejorada sobre grupos Ti – OH/TiO₂, (ii) generación de ERO por sonólisis, y (iii) una contribución adicional por fotólisis o fotoactivación superficial del TiO₂, explica el incremento de la degradación del AM cuando la malla de titanio oxidada está sometida simultáneamente a luz y cavitación ultrasónica aun sin presencia del catalizador BNT.

Con el fin de comprobar el estado estructural de la malla de titanio e identificar que tanta influencia pudo tener en el proceso de degradación se realizaron unas micrografías a dicho material.

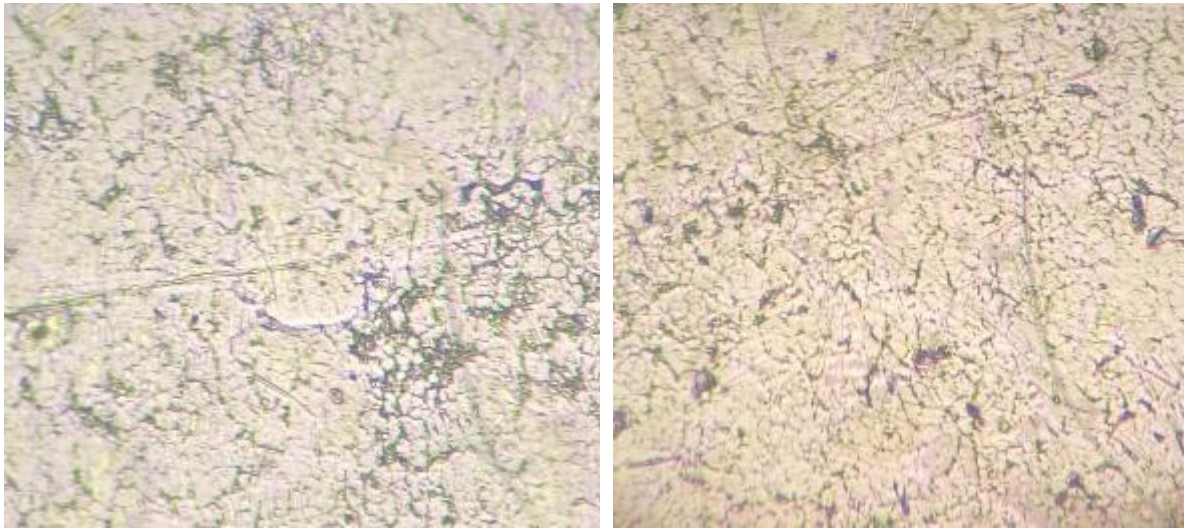


Figura 36. Micrografías de la malla de titanio observadas a un aumento de 100X sin ningún ataque químico observadas a) al borde de la malla y b) al centro de la malla.

En la Figura 36 se observan fracturas en la malla de titanio a) tomada en el borde, muestra una mayor concentración de daño, atribuible a los esfuerzos mecánicos generados durante el corte con la cortadora de metales. La geometría abierta y el reducido diámetro de la malla favorecen la concentración de tensiones y la propagación de fracturas. En comparación, la b) presenta menos discontinuidades, lo que indica que las zonas alejadas del borde estuvieron menos expuestas a los esfuerzos inducidos por el proceso de corte.

Estas fracturas en la malla favorecen la nucleación localizada de burbujas, aumentando la rugosidad superficial y promoviendo la formación de óxidos defectuosos (TiO_x con vacantes de oxígeno y estados Ti^{3+}), generando así sitios altamente activos para la producción de radicales oxidantes (Besra y Liu, 2007; Maciąg y col., 2021; Novak & König, 2009)

Una vez realizado este análisis preliminar de la malla de titanio, se procedió a evaluar la eficiencia fotocatalítica de los recubrimientos obtenidos por deposición electroforética a partir de soluciones precursoras de polvo de BNT (Figura 37) con diferentes relaciones aglutinante/solvente (50/50 y 70/30), utilizando agua o etanol como solvente y Tritón y etilenglicol como aglutinantes (ver Cuadro 8).

Para los recubrimientos preparados con agua en una relación 50/50, la degradación en estímulo de luz alcanzó un 43 % (símbolo azul), mientras que al aumentar el aglutinante a una relación 70/30, la eficiencia disminuyó hasta un 35 % (símbolo rosa), probablemente debido a la mayor viscosidad, que dificultó una deposición

uniforme (de acuerdo con las masas calculadas en el cuadro 11). En el caso de soluciones con etanol, las degradaciones fueron menores, 31 % para la relación 50/50 (símbolo verde) y 32 % para la relación 70/30 (símbolo morado), indicando que el disolvente orgánico afectó negativamente la dispersión del polvo y su adhesión al sustrato. Como comparación de la degradación de AM solo en presencia de la malla de titanio en obscuro y luz obsérvese la Figura 35 (símbolo azul y rosa, respectivamente).

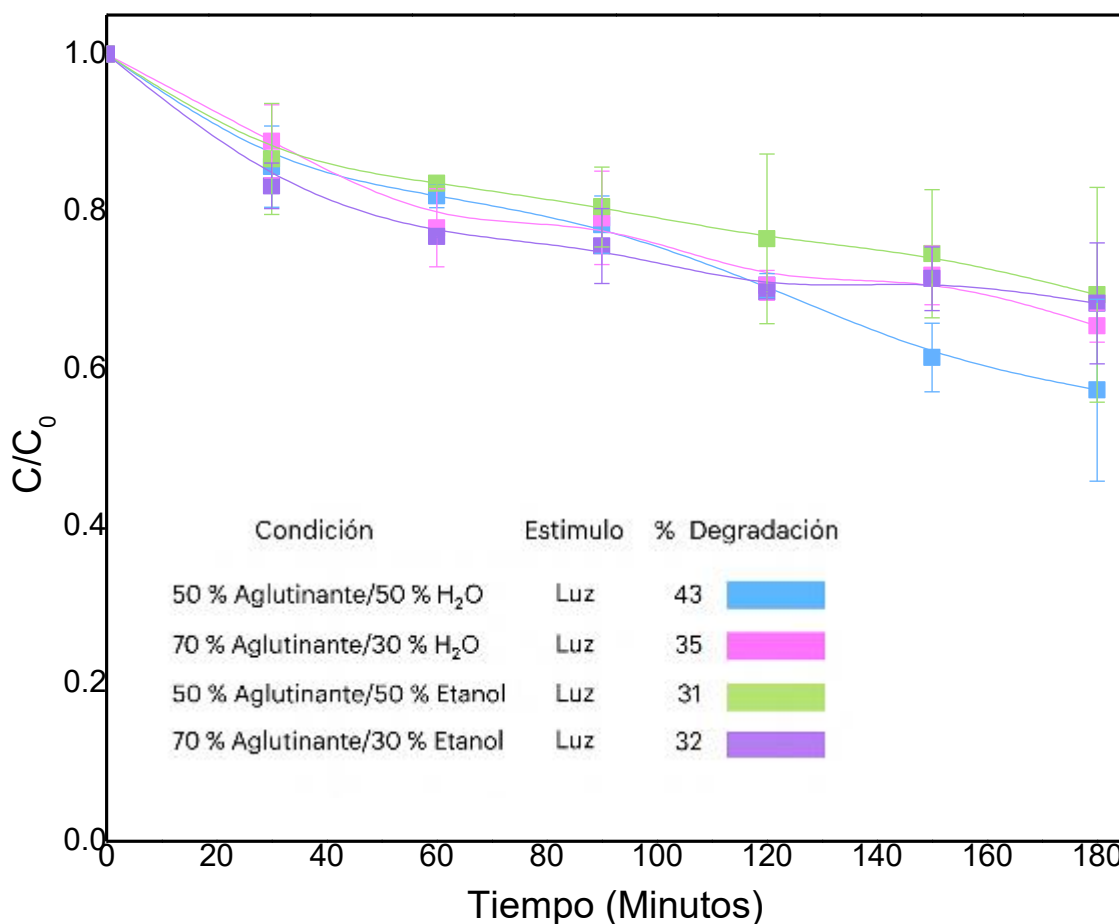


Figura 37. Degradación de AM, empleando un recubrimiento de BNT sobre malla de Ti bajo diferentes condiciones de deposición electroforética, todos los experimentos se llevaron a cabo bajo iluminación visible LED 100 W y en atmosfera de O₂.

Estos resultados muestran que la cantidad del BNT depositado influye directamente a la eficiencia fotocatalítica del recubrimiento, la diferencia de polvo depositado es de 89.9% para una relación de 50/50 y de 73.5% para una relación 70/30, en comparación en solución acuosa a una solución con etanol.

Estos resultados sugieren que el agua como solvente y una relación equilibrada de aglutinante/solvente (50/50) proporcionaron recubrimientos más activos, optimizando durante el proceso de EPD la transferencia de electrones y la disponibilidad de sitios reactivos, tal como se confirma en el cuadro 11 con un mayor depósito en masa para dicha condición. Sin embargo, cabe resaltar que la malla de titanio en irradiación de luz presenta una degradación de AM del 36%, lo cual es muy similar a la eficiencia de degradación de los recubrimientos BNT/Ti, excepto al fabricado en H₂O relación 50/50.

Estos resultados podrían indicar que la cantidad de BNT depositada no es significativa para observar un efecto fotocatalítico del material y el porcentaje de degradación observando se debe mayoritariamente a procesos de absorción de la malla de titanio más que a un proceso fotocatalítico.

En base a los resultados observados en esta sección tanto física como experimentalmente, se determinó que los disolventes orgánicos son más adecuados que el agua para la EPD. Siendo que en medio acuoso ocurre la electrólisis del agua, generando hidrógeno en el cátodo y oxígeno en el ánodo, lo que provoca la formación de burbujas, el deterioro de los electrodos y un aumento local de temperatura en la interfase electrodo–sustrato (Grinis y col., 2008). Además, el alto voltaje aplicado y el calentamiento localizado pueden favorecer la formación de óxidos superficiales de titanio. Por lo tanto, se recomienda utilizar solventes orgánicos o mezclas agua–solvente (como agua–etanol), ya que estas formulaciones mejoran la movilidad electroforética de las partículas y disminuyen la formación excesiva de burbujas, permitiendo un mejor control térmico durante la deposición.

Por consiguiente, se empleó una técnica de depósito capaz de generar recubrimientos más robustos y de mayor espesor, como el drop coating. Esta alternativa también evita la oxidación superficial de la malla de titanio asociada al campo eléctrico aplicado durante el proceso EPD, tal como se mostró en la Figura 31.

IV.4.2 Recubrimientos por drop coating

Los recubrimientos de BNT sobre malla de titanio pretratada por el método drop coating se muestran en la Figura 38. De acuerdo con el desarrollo experimental descrito en la sección III.2.9, la cantidad a depositar de BNT en cada recubrimiento fue de 0.25 g distribuidas en ambas caras de la malla.

Se observa en la Figura 38 que las mallas están recubiertas del material, con una cobertura continua y color blanco característico de la presencia del material, el recubrimiento mantiene buena adhesión y supera en uniformidad a los fabricados por EPD (Figura 34).

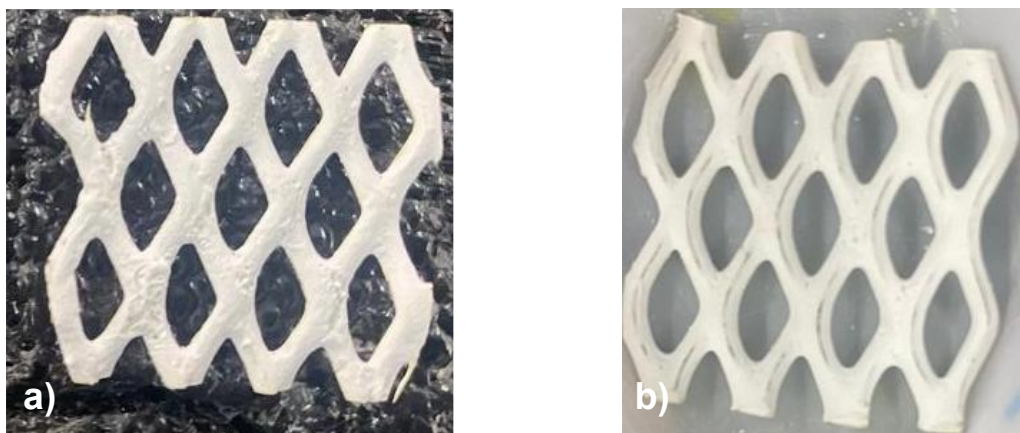


Figura 38. Distintos recubrimientos (a y b) de BNT sobre mallas de titanio obtenidas mediante el método de drop coating.

Los resultados del material depositado en la malla mediante la técnica de drop coating se presentan en el cuadro 12. El valor de masa depositada corresponde a la cantidad de BNT depositado sobre la malla después de la calcinación mientras que el valor masa perdida corresponde a la cantidad de BNT que quedó en la malla después de evaluar el recubrimiento por piezo-fotocatálisis.

Cuadro 12. Masa de BNT depositada por drop coating en los recubrimientos y masa perdida después del experimento piezo-fotocatalítico.

Condición	Masa depositada (g)	Masa perdida (g)	Porcentaje de masa perdida (%)
Obscuro	0.0976	0.0651	66.65
Obscuro	0.1127	0.0761	67.49
Luz	0.2052	0.0534	26.02
Luz	0.1735	0.0534	30.79
Obscuro + sonotrodo	0.1072	0.0779	72.67
Obscuro + sonotrodo	0.0938	0.0648	69.11
Luz + sonotrodo	0.1470	0.0950	64.64
Luz + sonotrodo	0.1343	0.095	70.73

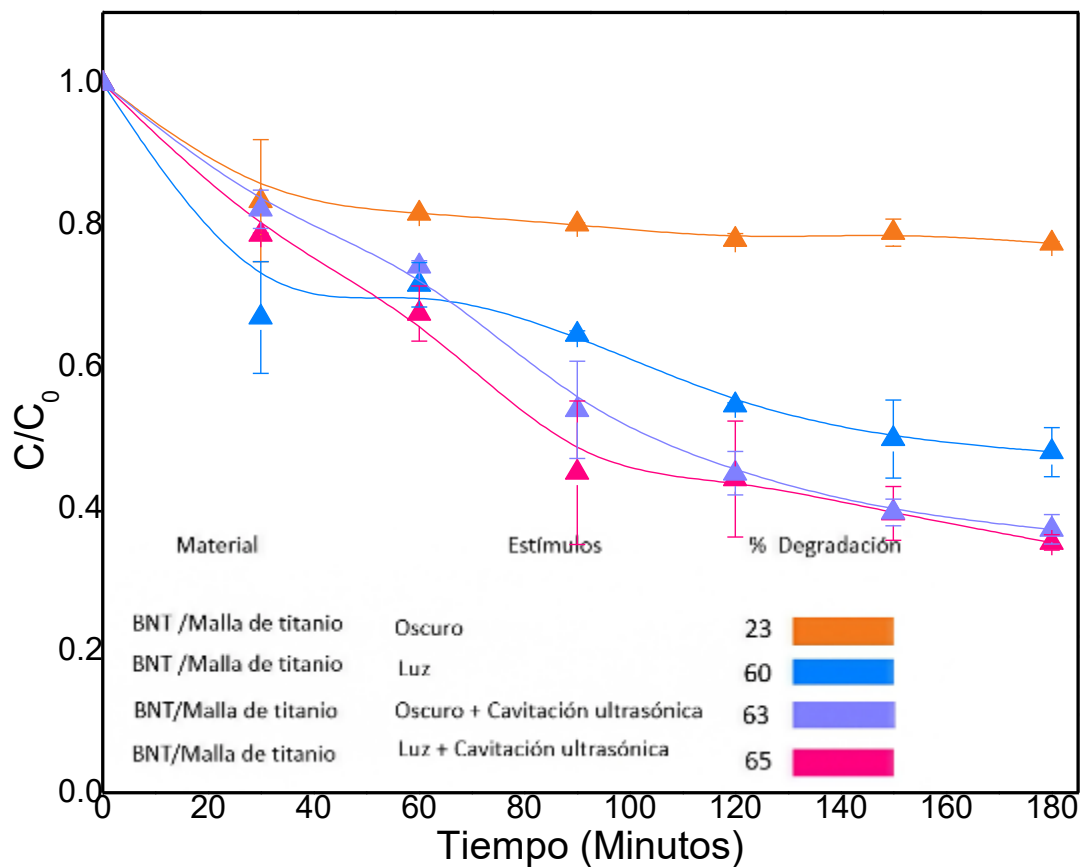


Figura 39. Degradación de AM (5 mg/L, 50 ml) tras 3 h de exposición bajo distintos estímulos, usando un recubrimiento de $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNT) sobre malla de titanio (2×2 cm) depositado por drop-coating.

La Figura 39 muestra la eficiencia fotocatalítica y piezo-fotocatalítica del recubrimiento BNT/Ti fabricado por drop coating. En oscuridad (sin cavitación ultrasónica) se obtuvo una degradación del 23% en 180 min (línea naranja) atribuible a un proceso de adsorción del colorante sobre el recubrimiento. La malla de Ti bajo las mismas condiciones de evaluación (obscuridad, sin cavitación ultrasónica, Figura 35) mostró una absorción de AM del 15 % lo cual prueba un aumento significativo de absorción en el recubrimiento. La diferencia de 8 % representa la contribución neta del BNT, indicando que su actividad fotocatalítica en ausencia de estímulos externos es mínima y que su desempeño depende esencialmente de la activación lumínica o mecánica.

Bajo irradiación visible y sin cavitación ultrasónica la eficiencia alcanzó una degradación del 60% en 180 min (línea azul), atribuible a la actividad fotocatalítica del material. Esta eficiencia se atribuye a la generación foto inducida de portadores

de carga en la perovskita BNT, que favorece la transferencia de electrones hacia la malla de Ti, permitiendo que los huecos oxiden al agua y generen radicales $\cdot\text{OH}$ (Ayala y col., 2022). Comparando la prueba control de la malla de titanio en irradiación de luz sin cavitación ultrasónica (Figura 35) la degradación de AM fue del 36 %. Este valor más bajo demuestra la eficiencia fotocatalítica del recubrimiento BNT/Ti en luz visible y la eficiente transferencia de cargas entre el BNT y el Ti. La diferencia del 24 % evidencia que el BNT es el componente activo del sistema, incrementando de manera significativa la respuesta fotocatalítica bajo luz visible.

En cavitación ultrasónica en oscuridad, la eficiencia de degradación es de 63 % en 180 min (línea lila) atribuible a un proceso de piezo-catálisis. La polarización de la perovskita BNT bajo estrés mecánico induce un dipolo que facilita la transferencia de electrones hacia la malla de Ti y promueve reacciones redox en la interfase sólido-líquido. Comparando este valor, con la degradación de AM que presento la malla de Ti en las mismas condiciones (obscuridad y cavitación ultrasónica, Figura 35) del 39%, demuestra una diferencia significativa lo cual demuestra la piezo-activación del recubrimiento BNT/Ti.

Finalmente, la combinación de luz visible y cavitación ultrasónica (línea magenta) muestra una degradación del 65 % en 180 min, atribuible a un proceso piezo-fotocatalítico del recubrimiento BNT/Ti. Este valor comparado con la malla de titanio sola (en estímulo lumínico y cavitación) con una degradación del 59 % prueba la ligera mejora del recubrimiento. Sin embargo, no hay una diferencia significativa entre el proceso piezo-catalítico del recubrimiento BNT/Ti con una eficiencia muy similar del 63% y el proceso con la malla sola.

Esto se puede atribuir a que al aplicar la cavitación ultrasónica (en piezo-catálisis y piezo-fotocatálisis, línea lila y magenta, respectivamente) se observó durante el experimento un desprendimiento significativo de partículas de BNT del recubrimiento (cuadro 12), debido a la fuerza mecánica generada por la cavitación. Esto se evidenció en observaciones de partículas dispersas en el efluente.

Una vez que las partículas quedan dispersas en el efluente, pierden esta conexión eléctrica directa, impidiendo el flujo de cargas hacia el sustrato metálico. Sin esta vía de transporte, los electrones y huecos se recombinan rápidamente en las partículas aisladas, disminuyendo de forma significativa la actividad catalítica del sistema.

Sin embargo, al comparar las técnicas de depósito empleadas para la fabricación de los recubrimientos BNT/Ti, se presenta una mejora en la disposición y cantidad del material depositado sobre el soporte lo cual mejora la transferencia de cargas fotogeneradas entre el catalizador y el soporte conductor. Los huecos fotogenerados en el BNT oxidan a las moléculas del agua o al contaminante directamente, mientras

que los electrones fotoexcitados migran al titanio. Los electrones en el titanio pueden promover reacciones redox, como la reducción de O_2 para formar el radical superóxido $O_2^{\cdot-}$ (Ayala y col., 2022).

Las fracturas de la malla pueden favorecer la nucleación localizada de cavitación, lo que incrementa la rugosidad superficial, promueve la formación rápida de óxidos defectuosos (TiO_x con vacantes de oxígeno y estados Ti^{3+}) y genera sitios preferentes de producción de radicales. En conjunto, estos efectos aumentan la adsorción del contaminante y la generación de especies reactivas de oxígeno, explicando la alta eficiencia observada incluso en ausencia de recubrimiento funcional.

La ausencia de un incremento significativo respecto al experimento piezo-catalítico en oscuridad sugiere que el desprendimiento progresivo de partículas de BNT reduce la efectividad de transferencia de cargas entre el BNT y el titanio, limitando así la eficiencia global del proceso.

En base al análisis realizado, se determinó que el método de drop coating fue el más eficiente entre los evaluados, principalmente por la mayor homogeneidad de los recubrimientos y la mayor cantidad de material depositado (Cuadro 12). Este comportamiento se correlaciona directamente con los mayores porcentajes de degradación obtenidos, en comparación con los recubrimientos preparados por deposición electroforética (EPD).

Sin embargo, es importante destacar que el principal desafío observado en los recubrimientos por drop coating es su limitada adhesión, ya que durante los experimentos se evidenció un desprendimiento significativo del material. Esto es consistente con la alta magnitud de las fuerzas mecánicas aplicadas por el sonotrodo, que someten al recubrimiento a esfuerzos intensos difíciles de resistir sin una interfaz bien consolidada.

Para corroborar de manera concluyente la efectiva polarización y anclaje del material sobre el sustrato, se recomienda realizar un análisis de adhesión, por ejemplo, mediante ensayos scratch, pull-off o tape test estandarizados, con el fin de cuantificar la resistencia mecánica del recubrimiento. Adicionalmente, considerando que el método de corte empleado generó fracturas y zonas de concentración de esfuerzos, sería pertinente utilizar un procedimiento alternativo (por ejemplo, corte por ion beam o fractura controlada) que minimice la aparición de grietas durante la preparación de muestras.

Un análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM) permitirá caracterizar con mayor precisión la morfología, homogeneidad y magnitud de las fracturas inducidas. Asimismo, un análisis por XPS sería indispensable para identificar las especies

químicas presentes especialmente en los recubrimientos obtenidos por EPD, verificando cambios en estados de oxidación o la presencia de sub-óxidos o grupos superficiales que influyan en la actividad catalítica.

Finalmente, estos recubrimientos presentan aplicaciones potenciales en procesos de degradación de contaminantes orgánicos del agua, particularmente en procesos de oxidación avanzada asistidos por luz visible, cavitación ultrasónica o combinaciones foto-sono-catalíticas. Además, podrían emplearse en sistemas de tratamiento de aguas, superficies activas para generación localizada de ERO, sensores fotoactivos o dispositivos funcionales donde la interacción luz-material-superficie sea clave.

V. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos confirman una síntesis exitosa del $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ mediante el método sol-gel Pechini, destacando la influencia de la homogeneidad iónica del precursor, el control riguroso de la pirólisis así como la adecuada disponibilidad de oxígeno durante la calcinación. No obstante, se observó que desviaciones incluso mínimas en la relación Na/Bi favorecen la oxidación parcial del Bi, lo que a su vez promovió la formación de fases secundarias, principalmente Bi_2O_3 y $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, evidenciando la elevada sensibilidad del sistema a la estequiometría global.

El $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ presentó un ancho de banda, cercano a 2.9 eV, muestra que el $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ posee una separación energética moderadamente amplia entre la banda de valencia y la de conducción, típica de óxidos con enlace mixto iónico-covalente. Este E_g ubica al material como un semiconductor de banda relativamente ancha, condicionando sus mecanismos de excitación electrónica y su respuesta fotocatalítica. Los resultados obtenidos no solo demuestran la viabilidad del método Pechini para producir BNT en fase pura, sino que también evidencian los límites operacionales de la técnica definiendo así los parámetros críticos que gobiernan la transición hacia una fase perovskita pura y funcional.

El análisis microestructural mediante SEM, en conjunto con la determinación de la densidad relativa, evidenció que temperaturas de sinterización entre 1000 y 1075 °C resultaron ineficientes para producir cerámicas densas y homogéneas. Esta densificación limitada se asocia a un procesamiento cerámico deficiente, reflejado en la respuesta eléctrica del material, cuyos lazos de histéresis mostraron un comportamiento cuasi-paraeléctrico, confirmando la estrecha relación entre microestructura, densificación y propiedades ferroeléctricas.

Los lazos de histéresis del $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ mostraron conmutación parcial de dominios y fuerte dependencia con la frecuencia, reflejando una polarización limitada. A pesar de esto, la polarización intrínseca de la fase romboédrica se mantiene, indicando que la histéresis obtenida refleja limitaciones microestructurales y no ausencia de ferroelectricidad, permitiendo aún la activación piezoeléctrica y piezo-fotocatalítica bajo estímulos adecuados.

La evaluación piezo-fotocatalítica del BNT realizada mediante cavitación ultrasónica e irradiación con luz visible, evidenció una respuesta dependiente del tipo de estímulo aplicado. La cavitación ultrasónica indujo una polarización interna en la red cristalina de la perovskita, mientras que la irradiación visible favoreció la activación de

procesos fotoinducidos. En conjunto, el material mostró una alta estabilidad del colorante en ausencia de iluminación y una degradación eficiente bajo estímulos mecánicos, ópticos y combinados.

La actividad fotocatalítica se asoció a los procesos fotoinducidos bajo luz visible. La combinación de ambos estímulos, en condiciones piezo-fotocatalíticas, alcanzó un 90 % de degradación, evidenciando un efecto sinérgico que mejora la separación de cargas y la generación de especies reactivas. Este comportamiento se explica por el mecanismo piezo-fotocatalítico, en el cual los electrones y huecos fotogenerados se ven separados por el campo eléctrico interno inducido por la deformación piezoeléctrica, reduciendo su recombinación. A diferencia de otros materiales fotocatalíticos reportados en la literatura, este material puro no requiere dopaje ni combinación con otros semiconductores, y utiliza fuentes de energía accesibles y escalables como la luz solar visible y la cavitación ultrasónica, tecnologías ya establecidas en el tratamiento de agua, ofreciendo así una vía sostenible y práctica para la remediación ambiental.

El análisis comparativo de ambos métodos de deposición indicó que el drop coating fue la estrategia más adecuada, al generar recubrimientos más uniformes, adherentes y funcionales sobre la malla de titanio, lo que se reflejó en una eficiencia piezo-fotocatalítica superior y más reproducible. Se sugiere explorar estrategias de polarización eléctrica de los recubrimientos para potenciar el efecto piezoeléctrico, así como la incorporación de modificadores superficiales que aumenten la adhesión y reduzcan el desprendimiento de partículas durante la cavitación. Asimismo, la optimización de la microestructura del BNT, mediante control del tamaño de grano y la densificación, podría mejorar la transferencia de carga y la generación de radicales oxidantes.

La implementación de BNT en recubrimientos sobre sustratos conductores, como mallas de titanio, revela su potencial como un material multifuncional cuyo desempeño depende de la sinergia entre microestructura, cohesión del recubrimiento e integridad del sustrato. Estas interacciones ofrecen múltiples vías de optimización, incluyendo polarización dirigida, control de porosidad y modificaciones superficiales, abriendo oportunidades para maximizar su eficiencia. Su versatilidad y eficiencia consolidan al BNT como un material estratégico de gran relevancia, con aplicaciones en procesos de tratamiento de agua más sostenibles y de bajo consumo energético.

VI REFERENCIAS

Afzal, S. A., Hussain, F., Siyal, S. H., Javed, M. S., Saleem, M., Imran, M., Assiri, M. A., Bahajjaj, A. A. A., Ghfar, A. A., Al-Anazy, M. M., Ouladsmane, M., Al-Tamrah, S., y Ali, S. (2021). Weight loss during calcination and sintering process of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-Bi}_{1/2}(\text{Mg}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3$ composite lead-free piezoelectric ceramics. *Coatings*, 11(6), 676. <https://doi.org/10.3390/coatings11060676>

Asadi, A., Pourfattah, F., Szilágyi, I. M., Afrand, M., Żyła, G., Ahn, H. S., Wongwises, S., Nguyen, H. M., Arabkoohsar, A., y Mahian, O. (2020). Effect of sonication characteristics on stability, thermophysical properties, and heat transfer of nanofluids: A comprehensive review. *Ultrasonics Sonochemistry*, 58, 104701. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.104701>

Ayala Ayala, M. T., Gutiérrez Pérez, A. I., Cárdenas Terrazas, P. S., González Hernández, J., Bahnemann, D. W., y Muñoz Saldaña, J. (2025). Nanostructured β $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Cu}_2\text{O}$ heterojunctions synthesized via mechanical milling for visible light region photocatalysis. *ACS Applied Nano Materials*, 8(3), 8663–8675. <https://doi.org/10.1021/acsnam.4c07108>

Besra, L., y Liu, M. (2007). A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD). *Progress in Materials Science*, 52(1), 1–61. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2006.07.001>

Bhalla, A. S., Guo, R., y Roy, R. (2000). The perovskite structure – A review of its role in ceramic science and technology. *Materials Research Innovations*, 4(1), 3–26. <https://doi.org/10.1007/s100190000062>

Bokov, D., Jalil, A. T., Chupradit, S., Suksatan, W., Ansari, M. J., Shewael, I. H., Valiev, G. H., y Kianfar, E. (2021). Nanomaterial by sol-gel method: Synthesis and application. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2021(1), Article 5102014. <https://doi.org/10.1155/2021/5102014>

Cady, W. G. (1946). *Piezoelectricity: An introduction to the theory and applications of electromechanical phenomena in crystals*. McGraw-Hill.

Cafarelli, A., Marino, A., Vannozzi, L., Puigmartí Luis, J., Pané, S., Ciofani, G., y 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>

Carter, C. B., y Norton, M. G. (2013). *Ceramic materials: Science and engineering*. Springer.

Céspedes, G., Asteazaran, M., y Castro Luna Berenguer, A. M. (2015). Efectos de la cantidad de agua en los electrodos porosos de una celda de combustible H_2/O_2 . En *VIII Congreso Argentino de Ingeniería Química (CAIQ) y III Jornadas Argentinas de Seguridad de Procesos (JASP)*.

Chang, M. J., Zhang, C. M., Li, W. J., Wang, H., Liu, J., y Liu, X. (2023). Significantly enhanced the light absorption and charge separation of $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ by coupling with CdS for high-performance piezo-photocatalysis. *Environmental Science and Pollution Research International*, 30(50), 109410–109422. <https://doi.org/10.1007/s11356-023-30070-1>

Chiang, Y.-M., Birnie, D. P. III, y Kingery, W. D. (1997). *Physical ceramics: Principles for ceramic science and engineering*. John Wiley & Sons.

Christensen, M., Einarsrud, M.-A., y Grande, T. (2017). Fabrication of lead-free $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ thin films by aqueous chemical solution deposition. *Materials*, 10(2), 213. <https://doi.org/10.3390/ma10020213>

Davydov, L., Reddy, E. P., France, P., y Smirniotis, P. G. (2001). Sonophotocatalytic destruction of organic contaminants in aqueous systems on TiO_2 powders. *Applied Catalysis B: Environmental*, 32(1–2), 95–105. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(01\)00126-6](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(01)00126-6)

Dorywalski, K., Lemée, N., Andriyevsky, B., Schmidt Grund, R., Grundmann, M., Piasecki, M., Bousquet, M., y Krzyżyński, T. (2017). Optical properties of epitaxial $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ lead-free piezoelectric thin films: Ellipsometric and theoretical studies. *Applied Surface Science*, 421, 367–372. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.09.078>

Dognna, A. A., Gombert, B., Kodom, T., Djaneye Boundjou, G., Boukari, S. O. B., y Bawa, L. M. (2017). Physical properties effect on photocatalytic degradation of phenol on electrophoretic deposition TiO_2 P25 thin films prepared by EPD. *Journal of Materials and Environmental Science*, 8(4), 4873–4882.

Fernández, J. F., y Durán C. Moure, P. Y. (1993). Materiales cerámicos ferroeléctricos y sus aplicaciones. *Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 32, 5–

15. <https://boletines.secv.es/upload/199332005.pdf>

Graniel Tamayo, O. (2016). *Fabricación de arreglos ordenados de partículas de sílice y su aplicación en nanolitografía* (Tesis de maestría, Universidad Nacional Autónoma de México). Repositorio Universitario UNAM. <https://ru.dgb.unam.mx/items/422a3043-0fca-416e-a065-ce325b8cf066>

Grinis, L., Dor, S., Ofir, A., y Zaban, A. (2008). Electrophoretic deposition and compression of titania nanoparticle films for dye-sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 198, 52–59. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2008.02.015>

Guarín Ll., C. Y., Avendaño C., J. E., Bellozo C., B. A., Carvajal M., J. S., y Mera B., A. C. (2008). Fotocatálisis heterogénea para el tratamiento de desechos líquidos utilizando dióxido de titanio E-171 y Degussa P-25. Universidad del Magdalena.

Hamaker, H. C. (1940). Formation of a deposit by electrophoresis. *Transactions of the Faraday Society*, 35, 279–287.

Huang, R., Wu, J., Lin, E., Kang, Z., Qin, N., y Bao, D. (2021). A new strategy for large-scale synthesis of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ nanowires and their application in piezocatalytic degradation. *Nanoscale Advances*, 3(11), 3159–3166. <https://doi.org/10.1039/D1NA00024A>

Jana, P., de la Peña O'Shea, V. A., Coronado, J. M., y Serrano, D. P. (2010). Cobalt based catalysts prepared by Pechini method for CO_2 -free hydrogen production by methane decomposition. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(19), 10285–10294. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.07.125>

Kabra, H., Deore, H. A., y Patil, P. (2019). Review on advanced piezoelectric materials (BaTiO_3 , PZT). *International Journal of Emerging Technologies and Innovative Research*, 6(4), 950–957.

Kaliyaraj Selva Kumar, A., Zhang, Y., Li, D., y Compton, R. G. (2020). A mini-review: How reliable is the drop casting technique? *Electrochemistry Communications*, 121, 106867. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2020.106867>

Kang, S.-J. L. (2020). What we should consider for full densification when sintering. *Materials*, 13(16), 3578. <https://doi.org/10.3390/ma13163578>

Kang, W., Zheng, Z., Li, Y., y Zhao, R. (2019). Enhanced dielectric and piezoelectric performance of sol-gel derived $(1-x)\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.78}\text{K}_{0.22})_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ ceramics. *Ceramics International*, 45(17), 23078–23083. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.07.356>

Kim, H., Khamwannah, J., Choi, C., Shi, Y., y Jin, S. (2013). Hydrothermally grown TiO_2 nanotubes on multi-layered Ti mesh electrodes for enhanced photoelectrochemical reaction. *MRS Communications*, 3(4), 235–240. <https://doi.org/10.1557/mrc.2013.38>

Kim, S. Y., Kim, I. Y., Park, S.-H., Hwangbo, M., y Hwangbo, S. (2024). Novel ultrasonic technology for advanced oxidation processes of water treatment. *RSC Advances*, 14(17), 11939–11948. <https://doi.org/10.1039/d4ra01665c>

Kingery, W. D., Bowen, H. K., y Uhlmann, D. R. (1976). *Introduction to ceramics* (2nd ed.). John Wiley & Sons.

Kong, L. B., Zhang, T. S., Ma, J., y Boey, F. (2008). Progress in synthesis of ferroelectric ceramic materials via high-energy mechanochemical technique. *Progress in Materials Science*, 53(2), 207–322. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2007.05.001>

Liu, Y., Ji, Y., y Yang, Y. (2021). Growth, properties and applications of $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ferroelectric nanomaterials. *Nanomaterials*, 11(7), 1724. <https://doi.org/10.3390/nano11071724>

Lone, I. H., Aslam, J., y Radwan, N. R. E. (2019). Multiferroic ABO_3 transition metal oxides: A rare interaction of ferroelectricity and magnetism. *Nanoscale Research Letters*, 14, 142. <https://doi.org/10.1186/s11671-019-2961-7>

Lu, J.-F., Wang, K., Zhu, F.-Y., Cheng, L.-Q., y Yao, F.-Z. (2013). $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$ -based lead-free piezoceramics: Fundamental aspects, processing technologies, and remaining challenges. *Journal of the American Ceramic Society*, 96(12), 3677–3696. <https://doi.org/10.1111/jace.12715>

Maciąg, F., Moskalewicz, T., Kowalski, K., Łukaszczyk, A., Hadzhieva, Z., y Boccaccini, A. R. (2021). The effect of electrophoretic deposition parameters on the microstructure and adhesion of zein coatings to titanium substrates. *Materials*, 14(2), 312. <https://doi.org/10.3390/ma14020312>

Mandal, T. K., Abakumov, A. M., Lobanov, M. V., Croft, M., Poltavets, V. V., y Greenblatt, M. (2008). *Synthesis, structure, and magnetic properties of SrLaMnSbO6: A new B-site ordered double perovskite*. Chemistry of Materials, 20(14), 4653–4660. <https://doi.org/10.1021/cm800583e>

Makurat-Kasprolewicz, B., y Ossowska, A. (2024). *Electrophoretically deposited titanium and its alloys in biomedical engineering: Recent progress and remaining challenges*. Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials, 112(1). <https://doi.org/10.1002/jbm.b.3534>

Masekela, D., Hintsho Mbita, N. C., Sam, S., Yusuf, T. L., y Mabuba, N. (2023). *Application of BaTiO₃-based catalysts for piezocatalytic, photocatalytic and piezo-photocatalytic degradation of organic pollutants and bacterial disinfection in wastewater: A comprehensive review*. Arabian Journal of Chemistry, 16(2), Artículo 104473. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2022.104473>

Montero, E. C. (2016). *Materiales piezoeléctricos derivados del (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃-BaTiO₃: Preparación y estudio de las propiedades funcionales* (Tesis doctoral, Universidad de Barcelona). Tesis en Red. <https://www.tesisenred.net/handle/10803/400829>

Moulson, A. J., y Herbert, J. M. (2003). *Electroceramics: Materials, properties, applications* (2nd ed.). John Wiley y Sons.

Navas, D., Fuentes, S., Castro-Alvarez, A., y Chavez-Angel, E. (2021). *Review on sol-gel synthesis of perovskite and oxide nanomaterials*. Gels, 7(4), 275. <https://doi.org/10.3390/gels7040275>

Novak, S., y König, K. (2009). *Fabrication of alumina parts by electrophoretic deposition from ethanol and aqueous suspensions*. Ceramics International, 35(7), 2823–2829. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2009.03.033>

Ochoa, Y., Ortigón, Y., Vargas, M., y Rodríguez Páez, J. E. (2009). *Síntesis de TiO₂, fase anatasa, por el método Pechini*. Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales, S1(3), 931–937. <http://www.polimeros.labb.usb.ve/RLMM/home.htm>

Ogino, M., Noguchi, Y., Kitanaka, Y., Miyayama, M., Moriyoshi, C., y Kuroiwa, Y. (2014). *Polarization rotation and monoclinic distortion in ferroelectric (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃-BaTiO₃ single crystals under electric fields*. Crystals, 4(3), 273–

295. <https://doi.org/10.3390/cryst4030273>

Peña, M. A., y Fierro, J. L. G. (2001). *Chemical structures and performance of perovskite oxides*. Chemical Reviews, 101(7), 1981–2017. <https://doi.org/10.1021/cr980129f>

Pramanik, S., Pinguan-Murphy, B., y Abu Osman, N. A. (2023). *Developments of immobilized surface modified piezoelectric crystal biosensors for advanced applications*. International Journal of Electrochemical Science, 8(6), 8863–8892. [https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)12933-6](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)12933-6)

Rafiq, M. A., Maqbool, A., Khan, I. H., Manzoor, M. U., Shuaib, A., y Hakeem, A. S. (2020). *A facile and cost-effective approach for the fabrication $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ thick films on flexible substrate for energy storage capacitor applications*. Ceramics International, 46(16), 25113–25121. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.06.298>

Ramírez-Martín, C., Figueredo-Amaya, D., Mesa-Chaparro, J., y Rios-Rojas, A. M. (2021). *Propiedades físicas de estructuras tipo perovskita: Síntesis y aplicaciones*. Aibi Revista de Investigación, Administración e Ingeniería, 8(S1), 307–314. <https://doi.org/10.15649/2346030x.2474>

Ribeiro, P. C., Costa, A. C. F. M., Sasaki, J. M., Kiminami, R. H. G. A., y Lira, H. L. (2013). *Influence of citric acid/metallic cations ratio in the structure, morphology and photocatalytic activity of TiO_2 prepared by Pechini method*. Materials Science Forum, 727–728, 1278–1283. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.727-728.1278>

Rubiano, C. M., Laguna, W. A., Zapata, C. E., y Marin, J. M. (2004). *Estudio sobre las posibilidades de aplicación de la fotocatalisis heterogénea a los procesos de remoción de fenoles en medio acuoso*. Gestión y Ambiente, 8. <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=169421171002>

Safari, A., y Akdogan, E. K. (Eds.). (2010). *Piezoelectric and acoustic materials for transducer applications*. Springer.

Schenk, T., Yurchuk, E., Müller, S., Schröder, U., Starschich, S., Böttger, U., y Mikolajick, T. (2014). *About the deformation of ferroelectric hystereses*. Applied Physics Reviews, 1(4), 041103. <https://doi.org/10.1063/1.4902396>

Shi, L., Lu, C., Han, P., Li, S., Li, Y., Zhang, L., y Hao, X. (2024). *Significantly enhanced catalytic performance of solid-state-synthesized $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$*

nanoparticles by piezo phototronic coupling effect. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 35, 1244. <https://doi.org/10.1007/s10854-024-12982-x>

Si, H., Zhang, X., y Lin, S. (2019). *A simple flow injection sensing system for the real time on line determination of chemical oxygen demand based on 3D Au NPs/TiO₂ nanotube arrays*. Frontiers in Materials, 6, 238. <https://doi.org/10.3389/fmats.2019.00238>

Sul, Y.-T., Johansson, C. B., Petronis, Š., Krozer, A., Jeong, Y., Wennerberg, A., y Albrektsson, T. (2002). *Characteristics of the surface oxides on turned and electrochemically oxidized pure titanium implants up to dielectric breakdown*. Biomaterials, 23(2), 491–501. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(01\)00131-4](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(01)00131-4)

Tovar Herazo, J. E. (2022). *Estudio de los cambios en la estructura cristalina de la Perovskita compleja YBaCaCuO mediante la técnica de difracción de rayos X* [Tesis de licenciatura, Universidad de Sucre]. <https://repositorio.unisucre.edu.co/handle/001/1684>

Tu, S., Guo, Y., Zhang, Y., Hu, C., Zhang, T., Ma, T., y Huang, H. (2020). *Piezocatalysis and piezo-photocatalysis: Catalysts classification and modification strategy, reaction mechanism, and practical application*. Advanced Functional Materials, 30(48). <https://doi.org/10.1002/adfm.202005158>

Wang, P., Yu, F., Chi, Y., Wu, X., Lin, M., Lin, C., Lin, T., Gao, M., Zhao, C., y Li, X. (2022). *Enhanced piezo-photocatalysis in Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃@Ag composite to efficiently degrade multiple organic pollutants*. Journal of Environmental Management, 323, 116186. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.116186>

Wang, P., Zhong, S., Lin, M., Lin, C., Lin, T., Gao, M., Zhao, C., Li, X., y Wu, X. (2022). *Signally enhanced piezo-photocatalysis of Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃/MWCNTs composite for degradation of rhodamine B*. Chemosphere, 308(Pt 3), 136596. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136596>

Wang, P., Cai, W., Yu, F., Zhou, P., Lin, M., Lin, C., Lin, T., Gao, M., Zhao, C., Li, X., y Wu, X. (2023). *Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃/ZnO Z-scheme heterojunction for piezo-photocatalytic water remediation*. Chemosphere, 338, 139548. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.139548>

Wang, X. X., Tang, X. G., Kwok, K. W., Chan, H. L. W., y Choy, C. L. (2005). *Effect of excess Bi₂O₃ on the electrical properties and microstructure of (Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃ ceramics*. Applied Physics A, 80(5), 1071–1075. <https://doi.org/10.1007/s00339-003->

[2350-y](#)

Xu, P., Zhong, S., Lin, M., Lin, C., Lin, T., Gao, M., Zhao, C., Li, X., y Wu, X. (2022). *Signally enhanced piezo-photocatalysis of $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ /MWCNTs composite for degradation of rhodamine B*. *Chemosphere*, 308, 136596. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136596>

Xu, X., Lin, X., Yang, F., Huang, S., y Cheng, X. (2020). *Piezo-photocatalytic activity of $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3@TiO_2$ composite catalyst with heterojunction*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 124(44), 24126–24134. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c04700>

Yang, F., Li, M., Li, L., Wu, P., Pradal Velázquez, E., y Sinclair, D. C. (2018). *Defect chemistry and electrical properties of sodium bismuth titanate perovskite*. *Journal of Materials Chemistry A*, 6(13), 5243–5254. <https://doi.org/10.1039/C7TA09245H>

Yang, S., Wang, Y., y Liang, X. (2023). *Piezoelectric nanomaterials activated by ultrasound in disease treatment*. *Pharmaceutics*, 15(5), 1338. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics15051338>

Yang, S. M., Jo, J. Y., Kim, T. H., Yoon, J.-G., Song, T. K., Lee, H. N., Marton, Z., Park, S., Jo, Y., y Noh, T. W. (2010). *Unveiling the AC dynamics of ferroelectric domains by investigating the frequency dependence of hysteresis loops*. *Physical Review B*, 82(17), 174125. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.174125>

Zhang, Y., Roscow, J., Lewis, R., Khanbareh, H., Topolov, V. Y., Xie, M., y Bowen, C. R. (2018). *Understanding the effect of porosity on the polarisation–field response of ferroelectric materials*. *Acta Materialia*, 158, 78–87. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.05.00>

Zhao, Z., Wei, L., Li, S., Zhu, L., Su, Y., Liu, Y., Bu, Y., Lin, Y., Liu, W., y Zhang, Z. (2020). *Exclusive enhancement of catalytic activity in $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ nanostructures*. *Journal of Materials Chemistry A*, 8(32), 16238–16245. <https://doi.org/10.1039/C9TA14007G>

Zuo, R., Su, S., Wu, Y., Fu, J., Cha, M., y Li, L. (2008). *Influence of A-site nonstoichiometric on sintering, microstructure and electrical properties of $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$ ceramics*. *Materials Chemistry and Physics*, 110(2–3), 311–315. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.02.007>