Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California



Maestría en Ciencias en Nanociencias

Nanomateriales para la obtención de productos de valor agregado a partir de glucosa mediante fotocatálisis

Tesis para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de Maestro en Ciencias

Presenta:

Celsa Sánchez Osorio

Ensenada, Baja California, México 2022 Tesis defendida por Celsa Sánchez Osorio

y aprobada por el siguiente Comité

Dr. Oscar Raymond Herrera Director de tesis

Dr. Subhash Sharma

Dr. Santiago Camacho López

Dr. Oscar Eugenio Jaime Acuña



Dr. José Manuel Romo Herrera Coordinador del Posgrado en Nanociencias

> **Dr. Pedro Negrete Regagnon** Director de Estudios de Posgrado

Celsa Sánchez Osorio © 2022 Queda prohibida la reproducción parcial o total de esta obra sin el permiso formal y explícito del autor y director de la tesis. Resumen de la tesis que presenta **Celsa Sánchez Osorio** como requisito parcial para la obtención del grado de Maestro en Ciencias en Nanociencias.

Nanomateriales para la obtención de productos de valor agregado a partir de glucosa mediante fotocatálisis

Resumen aprobado por:

Dr. Oscar Raymond Herrera Director de tesis

Actualmente el sector industrial está experimentando un profundo cambio al hacer que sus procesos tengan el menor impacto negativo en el medio ambiente, reutilizando materiales y reemplazando los combustibles fósiles por energías limpias. Los procesos de fotocatálisis plasmónica han ayudado a que este cambio sea menos difícil, dado que ofrece a la industria metodologías útiles para transformar compuestos eficientemente empleando la luz solar. Entre ellas, destaca el uso de nanomateriales de fase simple o compositos, por su conversión selectiva y gran eficiencia en los procesos catalíticos. En este proyecto se ha trabajado en el desarrollo de nanomateriales semiconductores-plasmónicos, sintetizados por la técnica sol-gel, para su uso en la obtención de productos de valor agregado a partir de la conversión de glucosa mediante fotocatálisis. Se sintetizaron un total de 39 muestras (distribuidas en 7 series) de compositos basados en nanopartículas de plata incrustadas en matrices semiconductoras de ferrato de bismuto (BiFeO₃) dopado por sustitución con metales y tierras raras (X y/o Y seleccionados de estudios previos) en los sitios A y B del semiconductor ($Bi_{(1-x)}XFe_{(1-y)}YO_3$ -Ag). La caracterización de las propiedades estructurales, químicas, morfológicas y ópticas de los compositos se llevó a cabo empleando las técnicas de difracción de rayos X, microscopia electrónica de barrido, espectroscopia de UV-VIS-NIR, espectroscopia IR y espectroscopia de fotoelectrones inducidos por rayos X. De los resultados obtenidos se escogió el compuesto Bi_{0.92}Er_{0.08}FeO₃ (BEFO-xAg), sintetizado con diferentes concentraciones molares de plata (x) del 0 al 30% del peso total del BEFO. La difracción de rayos-X muestra que el composito BEFO-xAg presenta dos fases constituyentes: la fase BEFO con la estructura típica de perovskita del BiFeO₃ y la fase de plata metálica. La microscopía electrónica de barrido muestra una morfología de granos con tamaños menores a los 300 nm, en donde están presente conglomerados con morfología del tipo panal de abeja o esponja. La espectroscopia IR por su parte muestra las vibraciones de enlaces moleculares característicos del BiFeO₃, con bandas presentes en 806 y 1126 cm⁻¹, atribuido a la unión del BEFO-xAg. La espectroscopia de fotoelectrones de rayos X exhibe la presencia superficial de los elementos del composito. Por último, la espectroscopia UV-VIS-NIR expone una notable absorción en las tres regiones de análisis preferentemente en la región del UV-vis, con un claro salto en la región de los 320 nm atribuido a los plasmones superficiales de partículas semiesféricas de plata en el orden de los nanómetros. Además, del análisis Touc se encuentra que los compositos poseen una estructura de bandas compleja, caracterizada por diferentes bordes de absorción atribuida a la combinación de una distribución de composición de la matriz semiconductora como una distribución de tamaño de las nanopartículas de plata embebidas. La evaluación de los procesos fotocatalíticos de la conversión de glucosa mediante cromatografía líquida de alta eficacia demuestra que los fotocatalizadores BEFO-xAg poseen respuestas adecuadas, presentando valores de conversión entre 30 y 46 % en 180 min de reacción. El estudio demuestra que los fotocatalizadores de BEFO-xAg son selectivos a convertir la glucosa en ácido glucurónico, como primer producto de reacción. Los nanocompositos BEFO-xAg sintetizados en este estudio son nanomateriales de gran actividad catalítica en procesos de oxidación y reducción para la conversión de la glucosa, amigable con el medio ambiente, escalable a nivel industrial y con alto rendimiento.

Palabras clave: Fotocatálisis plasmónica, nanocompositos de ferrato de bismuto (BiFeO₃) y plata, conversión de glucosa, selectividad, productos de alto valor, HPLC.

Abstract of the thesis presented **by Celsa Sánchez Osorio** as a partial requirement to obtain the Master of Science degree in Nanoscience.

Nanomateriales para la obtención de productos de valor agregado a partir de glucosa mediante fotocatálisis

Abstract approved by:

Dr. Oscar Raymond Herrera Thesis Director

The industrial sector is undergoing a deep change by making its processes have the most negligible negative impact on the environment, reusing materials, and replacing fossil fuels with clean energies. Plasmonic photocatalysis processes have helped make this change less complicated since it offers industry practical methodologies to transform compounds efficiently. Among them, the nanomaterials, singlephase or composites, stand out for their selective conversion and high efficiency in catalytic processes. This project has worked on developing semiconductor-plasmonic nanomaterials synthesized by the sol-gel technique to obtain value-added products from the conversion of glucose by photocatalysis. A total of 39 samples (distributed in 7 series) of composites based on silver nanoparticles embedded in bismuth ferrite (BiFeO₃) semiconductor matrix doped by substitution with metals and rare earth (X or Y selected from previous studies) at the A and B sites of the semiconductor synthesized ($Bi_{(1-x)}XFe_{(1-Y)}YO_3Ag$) were synthesized. The characterization of the structural, chemical, morphological, and optical properties was realized using X-ray diffraction, scanning electron microscopy, UV-VIS-NIR spectroscopy, infrared (IR) spectroscopy, and X-ray induced photoelectron spectroscopy (XPS). From the obtained results, the compound Bi_{0.92}Er_{0.08}FeO₃ (BEFO-xAg), synthesized with different molar concentrations of silver, from 0 to 30 % of the total weight of BEFO, was chosen. X-ray diffraction shows that the BEFO-xAg composite presents two constituent phases: the BEFO phase with the typical perovskite structure of BiFeO₃ and the metallic silver phase. Scanning electron microscopy illustrate a morphology of grains with sizes smaller than 300 nm, with hemispherical shapes, forming honeycomb or sponge-like conglomerates. IR spectroscopy shows the characteristic molecular bond vibrations of BiFeO₃, with bands at 806 and 1126 cm-1, attributed to the binding of BEFO-xAg. X-ray photoelectron spectroscopy exhibit the surface presence of the elements of the composite. Finally, UV-VIS-NIR spectroscopy exposes excellent absorption in all three analysis regions, preferentially in the UV-vis region, with a clear jump at 320 nm attributed to surface plasmons of hemispherical silver particles in the nanometer order. In addition, from Touc analysis we can conclude that the composites have a complex band structure, characterized by different absorption edge attributed to the combination of an embedded Ag nanoparticles size distribution with a composition distribution of the semiconductor matrix. The evaluation of the photocatalytic processes of glucose conversion by high-performance liquid chromatography shows that the BEFO-xAg photocatalysts have adequate responses presenting conversion values between 30 and 46 % in 180 min of reaction. The study demonstrates that BEFO-xAg photocatalysts are selective to glucose conversion to glucuronic acid as the first reaction product. The BEFO-xAg nanocomposites synthesized in this study are nanomaterials with high catalytic activity in oxidation and reduction processes for glucose conversion, environmentally friendly, industrially scalable, and high performance.

Keywords: Plasmonic photocatalysis, bismuth ferrate (BiFeO₃) and silver nanocomposites, glucose conversion, selectivity, high value products, HPLC.

Dedicatoria

A las cuatro mujercitas de mi vida.

Agradecimientos

Al Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada (CICESE) y al Centro de Nanociencias y Nanotecnologías (CNyN), por haberme dado la oportunidad de seguirme formando académicamente.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca de estudios otorgada (CVU 992397).

Al proyecto vinculado DGAPA-PAPIIT-UNAM IT100521. Nanodispositivos de heteroestructuras multiferroicas integrados al silicio y al Departamento de Materiales Avanzados que me proporcionó los materiales, instrumentos y equipos para llevar a cabo el presente proyecto.

Al Doctor Oscar Raymond Herrera por aceptarme como su tesista. Por siempre tener la disposición para ayudarme en todas mis dudas, por guiarme y apoyarme con paciencia en todas las etapas de este proyecto.

A mi comité de tesis, los Doctores Subhash Sharma, Oscar E. Jaime Acuña y Santiago Camacho López; por la formación en laboratorio y por sus recomendaciones para mejorar la comprensión y análisis de resultados.

A los doctores Rosario I. Yocupicio, Alfredo Solís, David A. Domínguez, Subhash Sharma y Oscar E. Jaime, por el acceso a los equipos de Difracción de rayos X, Espectroscopía de UV-VIS-NIR, Espectroscopia de Infrarrojo, Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X, Microscopia electrónica de barrido y Cromatografía liquida de alta eficiencia, respectivamente, que me permitieron realizar las caracterizaciones necesarias para el desarrollo de este proyecto. Gracias por sus tiempos y consejo.

Al Dr. Rafael Vázquez Duhalt y la Dra. Katrin Quester, porque sin su guía y apoyo al prestarme una columna para el equipo HPLC este trabajo no habría concluido de manera tan satisfactoria.

A la Psicóloga Laura Rosales y al personal administrativo del CICESE, quienes han estado desde el primer día pendientes de todo los trámites, teniéndonos paciencia y siendo siempre de gran ayuda.

A mi familia, a mi madre (Susana) y padre (Marcel) que siempre han estado alentándome a perseguir mis sueños y mostrarme que tan orgullosos están de mí. A mis hermanitas (Lidia y Deyanira) por siempre darme consejo y apoyo ante todas las adversidades. A mi hermosa sobrina Romina, que me baja el estrés cuando me siento exhausta. A mis hermanas de otra madre, Magali, Aylin y Wendoline que con sus mensajes siempre me llenan de amor.

A Eduardo Pascual por las recomendaciones, tiempo y paciencia para que mis resultados se vieran tan bien. Por ayudarme a entender muchos temas, por acompañarme en cada desvelo, por ser mi compañero y soporte estos siete años ¡Muchas gracias!

Y por último a los grandes amigos que hice en estos dos años; Zuli Richards, Laura Escalante, Ivonne Silva y Jesús Geraldo, por ser siempre los mejores compañeros, por ayudarme siempre a resolver dudas (aun en los pasillos), por darme apoyo en mis momentos de colapso. Mil gracias por todo chicos.

Tabla de contenido

Resumen en español	i
Resumen en inglés	ii
Dedicatorias	iii
Agradecimientos	iv
Lista de figuras	viii
Lista de tablas	xiii

Capítulo 1. Introducción	1
1.1 Antecedentes	1
1.2 Justificación	10
1.3 Hipótesis	12
1.4 Objetivos	12
1.4.1 Objetivo general	12
1.4.2. Objetivos específicos	13
Capítulo 2. Materiales y métodos	14
2.1 Síntesis de los compositos BiXFeYO₃-xAg	14
2.2 Descripción de los equipos de caracterización estructural, morfológica, de composición quím óptica	nica y 16
2.2.1 Caracterización estructural, Difracción de Rayos X (XRD)	16
2.2.2 Caracterización morfológica, Microscopio electrónico de barrido (SEM)	18
2.2.3 Caracterización física por absorción óptica mediante espectroscopia de UV-Vis-NIR	19
2.3 Pruebas fotocatalíticas	24
2.3.1 Preparación de soluciones para las curvas de calibración	24
2.3.2. Pruebas fotocatalíticas	24
2.3.3 Análisis por cromatografía liquida de alto rendimiento (HPLC)	25
Capítulo 3. Resultados y Discusiones	30
3.1 Caracterización estructural	30
3.2 Caracterización morfológica	32
3.3 Caracterización física por absorción óptica	36
3.4 Análisis mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier	40
3.5 Análisis químico superficial por espectroscopía de fotoelectrones inducidos por rayos-X	41
3.6 Pruebas fotocatalíticas	46

Capítulo 4. Conclusiones	59
4.1 Recomendaciones	60
Literatura citada	61
Anexos	66

Lista de Figuras

Figura 1. Número de publicaciones sobre fotocatálisis en los últimos 10 años (worldwidescience.org, 2020
Figura 2. Suspensión coloidal de nanopartículas de plata en a) colores que toman las suspensiones co diversos tamaños y formas (<30nm) y b) espectros de absorción óptica para cada suspensió (Cornejo Laureano, 2015).
Figura 3. Representación del efecto oscilante de los electrones de superficie en nanopartículas metálica y su interacción resonante con la luz (línea negra) (Martínez et al., 2013).
Figura 4. Representación del proceso de generación de pares electrón-hueco y procesos de oxidación reducción en un material semiconductor activados por Foto-excitación (González Espinoza Lucia 2016).
Figura 5. Celda unidad del BiFeO ₃ correspondiente al sistema a) hexagonal y b) romboédrico (H´Lin H´Mŏk, 2019).
Figura 6. Representación de la sinergia de los mecanismos fotocatalíticos en el composito plasmónic BiFeO₃-Ag (Lu et al., 2015, p. 53)
Figura 7. Conversión de glucosa, distribución del producto y balance de masa para el TiO ₂ puro y dopad con diferentes concentraciones de Ag (da Vià et al., 2016).
Figura 8. Productos de alto valor agregado para la industria química y farmacéutica obtenidos a partir d la oxidación e hidrogenación de glucosa (modificado de Song et al, 2013)1
Figura 9. Áreas de aplicación de la fotocatálisis en la industria (Varias Fuentes ¹)1
Figura 10. Pasos en la síntesis de materiales por el método de sol-gel utilizado en la fabricación d compositos basados en perovskittas ABO ₃ 1
Figura 11. Diagrama para la síntesis de compositos de BiXFeYO3-xAg (creado en Biorender.com)1
Figura 12. Esquema de la deducción geométrica de la ley de Bragg (Wikipedia, 2009)1
Figura 13. Interacción de un haz de electrones con el sólido y técnicas de caracterización relacionada (Torres Vicente, 2016)1
Figura 14. Representación de la relación entre la luz incidente, la absorbida y la transmitancia por un muestra (Bolívar Gabriel, 2019)1
Figura 15. Ejemplo del cálculo de la energía de la banda prohibida empleando la función de Tau (Rodríguez-Aranda et al., 2015)2

Figura 16. a) Espectrofotómetro Nicolet NEXUS-670-FTIR, Thermo Fisher Scientific y b) accesorio Spectra- Tech Collector, (Thermo Fisher Scientific, s.f)
Figura 17. Esquema de la técnica de espectroscopia de fotoelectrones generados por rayos X (Imagen modificada de Carloserp-2000)23
Figura 18. Espectrómetro de fotoelectrones de rayos-X de alta resolución del Centro de Nanociencia y Nanotecnologías24
Figura 19. Fotorreactor CROSSLINKER [®] CL-508 de UVITEC (UVITC, 2019)25
Figura 20. Esquema de trabajo de un sistema HPLC (Lozano et al, 2018)28
Figura 21. Equipo HPLC, 1100-Agilent (Agilent, 2015)28
Figura 22. Patrón de difracción de rayos-X de la serie Bi _{0.92} Er _{0.08} FeO ₃ -xAg con x desde 0 a 30%30
Figura 23. Imágenes representativas de microscopia electrónica de barrido de la Serie Bi _{0.92} Er _{0.08} FeO ₃ -xAg, con x desde 0 a 30%33
Figura 24. Imágenes representativas de microscopia electrónica de barrido a) BFO prístina, b) BFO sustituido (BiPrFeCoO ₃) y c) BFO sustituido y con plata anclada (BiPrFeCoO ₃ -15%Ag)34
Figura 25. Espectros de absorción UV-Vis-NIR de la serie Bi _{0.92} Er _{0.08} FeO ₃ -xAg con x desde 0 a 30%36
Figura 26. Acercamiento de los espectros de absorción UV-Vis-NIR en el intervalo de 280 a 350 nm de la Serie Bi _{0.92} Er _{0.08} FeO ₃ -xAg con x desde 0 a 30%
Figura 27. Análisis de los espectros de absorción óptica empleando la función de Tauc. Se definen cuatro zonas (I, II, III y IV) con diferentes bordes de absorción identificados con las líneas rectas38
Figura 28. Acercamiento de los espectros de absorción óptica graficados empleando la función de Tauc en las zonas a) I, b) II, c) III y d) IV). El intercepto de las líneas rectas punteadas con el eje de energías para (αhv) ² =0 determina las energías de transiciones electrónicas directas40
Figura 29. Espectros de infrarrojo de las muestras Bi _{0.92} Er _{0.08} FeO ₃ -xAg, obtenidos mediante espectroscopia FTIR con x desde 0 a 30%41
Figura 30. Espectros generales de fotoelectrones generados por rayos-X (XPS) de las muestras de Bi _{0.92} Er _{0.08} FeO ₃ -xAg con x desde 0 a 30%
Figura 31. Espectros de XPS de alta resolución de los estados Ag-3d de las muestras de Bi _{0.92} Er _{0.08} FeO ₃ -xAg con x desde 0 a 30%43

Figura 32. Espectros de XPS de alta resolución de los estados Bi-4f de las muestras de Bi _{0.92} Er _{0.08} FeO ₃ -xAg con x desde 0 a 30%44
Figura 33. Espectros de XPS de alta resolución de los estados Fe-2p de las muestras de Bi _{0.92} Er _{0.08} FeO ₃ -xAg con x desde 0 a 30%45
Figura 34. Espectros de XPS de alta resolución de los estados Er-4d de las muestras de Bi _{0.92} Er _{0.08} FeO ₃ -xAg con x desde 0 a 30%45
Figura 35. Espectros de XPS de alta resolución de los estados O-1s de las muestras de Bi _{0.92} Er _{0.08} FeO ₃ -xAg con x desde 0 a 30%46
Figura 36. Curvas de calibración de la glucosa, ácido glucurónico y sorbitol empleando el cromatógrafo de líquidos de alta eficiencia (HPLC)47
Figura 37. Porcentajes de conversión de glucosa obtenidos durante tres horas de fotorreacción para las muestras de Bi _{0.92} Er _{0.08} FeO ₃ -xAg48
Figura 38. Valores de la selectividad de la muestra Bi _{0.92} Er _{0.08} FeO ₃ para la conversión de glucosa a ácido glucurónico, sorbitol y otros compuestos no identificados
Figura 39. Valores de la selectividad de la muestra Bi _{0.92} Er _{0.08} FeO ₃ -0.5% Ag para la conversión de glucosa a ácido glucurónico, sorbitol y otros compuestos no identificados50
Figura 40. Valores de la selectividad de la muestra Bi _{0.92} Er _{0.08} FeO ₃ -1% Ag para la conversión de glucosa a ácido glucurónico, sorbitol y otros compuestos no identificados51
Figura 41. Valores de la selectividad de la muestra Bi _{0.92} Er _{0.08} FeO ₃ -5% Ag para la conversión de glucosa a ácido glucurónico, sorbitol y otros compuestos no identificados52
Figura 42. Valores de la selectividad de la muestra Bi _{0.92} Er _{0.08} FeO ₃ -10% Ag para la conversión de glucosa a ácido glucurónico, sorbitol y otros compuestos no identificados53
Figura 43. Valores de la selectividad de la muestra Bi _{0.92} Er _{0.08} FeO ₃ -15% Ag para la conversión de glucosa a ácido glucurónico, sorbitol y otros compuestos no identificados54
Figura 44. Valores de la selectividad de la muestra Bi _{0.92} Er _{0.08} FeO ₃ -20% Ag para la conversión de glucosa a ácido glucurónico, sorbitol y otros compuestos no identificados55
Figura 45. Valores de la selectividad de la muestra Bi _{0.92} Er _{0.08} FeO ₃ -25% Ag para la conversión de glucosa a ácido glucurónico, sorbitol y otros compuestos no identificados
Figura 46. Valores de la selectividad de la muestra Bi _{0.92} Er _{0.08} FeO ₃ -30% Ag para la conversión de glucosa a ácido glucurónico, sorbitol y otros compuestos no identificados57

х

Figura 47. Patrones de difracción muestras 1 y 2 (BiFeO₃ usando ácido tartárico y etilenglicol como agente quelante)
Figura 48. Patrones de difracción muestras 3 y 4 (BiErFeO ₃ usando ácido tartárico y etilenglicol como agente quelante)
Figura 49. Patrones de difracción de la Serie 3 (Bi _{0.90} Pr _{0.10} Fe _{0.94} Cr _{0.06} O ₃ -Ag)67
Figura 50. Patrones de difracción de la Serie 3 (Bi _{0.90} La _{0.10} Fe _{0.90} Cu _{0.10} O ₃ -Ag)67
Figura 51. Patrones de difracción de la serie 4 (Bi _{0.90} Pr _{0.10} Fe _{0.94} Co _{0.06} O ₃ -Ag)68
Figura 52. Patrones de difracción de la serie 6 (Bi _{0.90} La _{0.10} Fe _{1-x} Al _x O ₃)68
Figura 53. Patrones de difracción de la serie 7 (Bi _{1-x} Pr _x Fe _{0.90} Co _{0.10} O ₃)69
Figura 54. Patrones de difracción de la serie 8 (Bi _{1-x} Zn _x FeO₃)69
Figura 55. Imágenes de SEM de la Serie 1, muestra 2, (BiFeO₃ por ácido tartárico)70
Figura 56. Imágenes de SEM de la Serie 2 (BiErFeO ₃), a) BFO por acido tartárico, b) BFO por etilenglicol.70
Figura 57. Imágenes de SEM de la Serie 3, Bi _(0.9) Pr _(0.1) Fe _(0.94) Cr _(0.06) O ₃ -Ag al a)0%, b)5%, c)10%, d)20% y e)30%
Figura 58. Imágenes de SEM de la Serie 4, Bi _(0.9) Pr _(0.1) Fe _(0.94) Co _(0.06) O ₃ -Ag al a)0%, b)5%, c)10%, d)20% y e)30%
Figura 59. Imágenes de SEM de la Serie 5, Bi _(0.9) La _(0.1) Fe _(0.9) Cu _(0.1) O ₃ -Ag al a) 0%, b) 5%, c) 10%, d) 20% y e) 30%
Figura 60. Imágenes de SEM de la Serie 6, Bi _(0.9) La _(0.1) Fe _(1-x) Al _(x) O ₃ , x= a) 0.5 y b) 0.172
Figura 61. Imágenes de SEM de la Serie 7, Bi _(1-x) Pr _(x) Fe _(0.9) Co _(0.1) O ₃ , x= a)0, b)0.03, c)0.06 y d)172
Figura 62. Imágenes de SEM de la Serie 8, Bi _(1-x) Zn _(x) FeO ₃ , x= a)0.03, b)0.07 y c)172
Figura 63. a) Espectros de absorción óptica y b) análisis de los espectros empleando la función de Tauc de la serie serie 1, BiFeO ₃ 73
Figura 64. a) Espectros de absorción óptica y b) análisis de los espectros empleando la función de Tauc de la serie 2, muestra Bi _(0.92) Er _(x) FeO ₃ 73

 Figura 65. a) Espectros de absorción óptica y b) análisis de los espectros empleando la función de Tauc de la serie 3, de los compositos Bi_{0.9}Pr_{0.1}Fe_{0.94}Cr_{0.06}O₃-xAg con valores de x correspondientes al 0%, 5%, 10%, 20% y 30%.
Figura 66. a) Espectros de absorción óptica y b) análisis de los espectros empleando la función de Tauc de la serie 4, de los compositos Bi _{0.9} Pr _{0.1} Fe _{0.94} Co _{0.06} O ₃ -xAg con valores de x correspondientes al 0%, 5%, 10%, 20% y 30%
Figura 67. a) Espectros de absorción óptica y b) análisis de los espectros empleando la función de Tauc de la serie 5, de los compositos Bi _{0.9} La _{0.1} Fe _{0.9} Cu _{0.1} O ₃ -xAg con valores de x correspondientes al 0%, 5%, 10%, 20% y 30%
Figura 68. a) Espectros de absorción óptica y b) análisis de los espectros empleando la función de Tauc de la serie 6, de los compositos Bi _{0.9} La _{0.1} Fe _{1-x} Al _x O ₃ con valores de x correspondientes a 0.5, 0.1 y 0.15
Figura 69 . a) Espectros de absorción óptica y b) análisis de los espectros empleando la función de Tauc de la serie 7, de los compositos Bi _(1-x) Pr _(x) Fe _(0.9) Co _(0.1) O ₃ con valores de x correspondientes a 0, 0.03, 0.06 y 0.1
Figura 70. a) Espectros de absorción y b) función de Tauc de la serie 8, Bi _(1-x) Zn _(x) FeO ₃ con valores de x correspondientes a 0.03, 0.07 y 0.176
Figura 71. Espectros FTIR de la serie 1 del compuesto BiFeO ₃ 77
Figura 72. Espectros FTIR de la serie 2 del compuesto Bi _{1-x} Er _x FeO ₃ con valores de x correspondientes a 0.04 y 0.08
Figura 73. Espectros FTIR de la serie 3 del compuesto Bi _{0.9} Pr _{0.1} Fe _{0.94} Cr _{0.06} O ₃ -xAg Bi _{1-x} Er _x FeO ₃ con valores de x correspondientes al 0%, 5%, 10%, 20% y 30%78
Figura 74. Espectros FTIR de la serie 4 del compuesto Bi _{0.9} Pr _{0.1} Fe _{0.94} Co _{0.06} O ₃ -xAg con valores de x correspondientes al 0%, 2.5%, 5%, 10%, 15%, 20% y 30%78
Figura 75. Espectros FTIR de la serie 5 del compuesto Bi _{0.9} La _{0.1} Fe _{0.9} Cu _{0.1} O ₃ -xAg con valores de x correspondientes al 0%, 5%, 10%, 20% y 30%79
Figura 76. Espectros FTIR de la serie 6 del compuesto Bi _{0.9} La _{0.1} Fe _{1-x} Al _x O ₃ con valores de x correspondientes a 0.5, 0.1 y 0.1579
Figura 77. Espectros FTIR de la serie 7 del compuesto Bi _{1-x} Pr _x Fe _{0.9} Co _{0.1} O ₃ con valores de x correspondientes a 0, 0.03, 0.06 y 0.180
Figura 78. Espectros FTIR de la serie 8 del compuesto Bi _{1-x} Zn _x FeO ₃ con valores de x correspondientes a 0.03, 0.07 y 0.1

xii

Lista de tablas

ſ abla 1. Reactivos utilizados en la síntesis de nanocompósitos basados en BiFeO₃1	.5
Γ abla 2. Series y composición de las muestras sintetizadas1	.6
Γ abla 3. Componentes, descripción y características de un cromatógrafo de líquidos de alto rendimiento	o.
2	27
Γ abla 4. Resumen de los productos de alto valor agregado a partir de glucosa y sus tiempos de retenció	on
reportados para la cromatografía de líquidos de alta eficiencia2	29
Fabla 5. Comparación de los parámetros de red obtenidos de la difracción de rayos-X y aquellos reportadopor el compuesto Bi0.92Er0.08FeO3 y plata metálica (Ag0).	55 31
Fabla 6. Valores del tamaño de cristalito de la fase Bi _{0.92} Er _{0.08} FeO ₃ y el de la plata empleando la ecuació	on
de Sherrer para las muestras Bi _{0.92} Er _{0.08} FeO ₃ -xAg.	32
Fabla 7. Comparación de los valores del porciento en peso y atómico obtenidos mediante EDS y aquello calculados a partir de la estequiometria de los compositos Bi _{0.92} Er _{0.08} FeO ₃ -xAg (x=0.5, 1, 5, 10, 1 20, 25, 30%).) 5, 34
Fabla 8. Valores de energía (en eV) obtenidos de los bordes de absorción óptica UV-Vis-NIR empleando	la
función de Tauc para las muestras Bi _{0.92} Er _{0.08} FeO ₃ -xAg con x desde 0 a 30%	39
Fabla 9. Resultados cromatográficos del área bajo la curva y porciento de selectividad en función d	el
tiempo de reacción fotocatalítica de conversión de glucosa empleando la muestra Bi _{0.92} Er _{0.08} FeC	ጋ₃
(A.G. corresponde a ácido glucurónico).	I9
Fabla 10. Resultados cromatográficos del área bajo la curva y porciento de selectividad en función d	el
tiempo de reacción fotocatalítica de conversión de glucosa empleando la muestra Bi _{0.92} Er _{0.08} FeO	'3-
0.5% Ag (A.G. corresponde a ácido glucurónico).	50
Fabla 11. Resultados cromatográficos del área bajo la curva y porciento de selectividad en función d	el
tiempo de reacción fotocatalítica de conversión de glucosa empleando la muestra Bi _{0.92} Er _{0.08} FeO	'3-
1% Ag (A.G. corresponde a ácido glucurónico y S. sorbitol).	51
Fabla 12. Resultados cromatográficos del área bajo la curva y porciento de selectividad en función d	el
tiempo de reacción fotocatalítica de conversión de glucosa empleando la muestra Bi _{0.92} Er _{0.08} FeO	'3-
5% Ag (A.G. corresponde a ácido glucurónico).	52
Γabla 13. Resultados cromatográficos del área bajo la curva y porciento de selectividad en función d tiempo de reacción fotocatalítica de conversión de glucosa empleando la muestra Bi _{0.92} Er _{0.08} FeO 10% Ag (A.G. corresponde a ácido glucurónico).	el ¹ 3-

1.1 Antecedentes

La fermentación del vino a ácido acético, la fabricación de jabón a partir de las grasas con álcalis y la preparación de ácido sulfúrico mediante la cocción de mezclas de azufre y nitrato de sodio, son ejemplos de catálisis en la historia temprana del hombre. El término catálisis, del griego *kata-* "abajo" y *lejina* "aflojar", fue empleado por primera vez por el gran químico sueco Jöns Jacob Berzelius en 1835, quien se dedicó a correlacionar las observaciones hechas por otros químicos durante el siglo XVIII y XIX.

Más adelante, el trabajo de Ostwald sobre las velocidades de reacción en la década de 1890, lo llevó a definir a los catalizadores como sustancias que cambian la velocidad de una reacción química dada sin modificar los factores de energía de la reacción (Hugh S. Taylor, 2018). Así fue como el término empezó a ser empleado, estudiando a todos los materiales en la búsqueda de un buen catalizador, marcando un gran inicio de desarrollo en la historia del hombre: la ingeniería de procesos químicos.

Por otra parte, debido a la necesidad que tenían muchas reacciones químicas para funcionar bajo ciertas condiciones térmicas y por la creciente necesidad de buscar rutas de síntesis con mejor rendimiento y con criterios de selectividad amplios, nace en el siglo XX un campo de investigación completamente nuevo (González-Béjar María, 2018). Los estadounidenses William S. Knowles, Barry Sharpless y el japonés Ryoji Noyori desarrollaron la catálisis asimétrica, investigación que daría pie al desarrollo de transformaciones que se creían prohibidas: la fotoquímica o contemporáneamente conocido como fotocatálisis (Ruiz Santos, 2002).

La fotocatálisis se define como la aceleración de una reacción química producida gracias a la absorción de luz por un fotocatalizador. El espectro de la luz visible es el intervalo de longitud de onda apropiada para la absorción de la luz y con ello la activación selectiva del fotocatalizador, mediante lo cual se generan especies reactivas que a su vez pueden iniciar procesos que no podrían ocurrir bajo condiciones térmicas o que requerirían condiciones de reacción extremas. Actualmente, la luz solar es el reactivo más verde con el que se pueden llevar a cabo procesos catalíticos, ya que de ella podemos obtener energía por radiación directa, que se puede convertir en forma de calor, electricidad o en fototransformaciones (reacciones fotoquímicas) (Ávila José, 2009).

Por ello, hoy en día se ha priorizado el cuidado de los recursos naturales y el medio ambiente por parte del sector industrial. La búsqueda de herramientas y materiales que faciliten los procesos es cada vez más constante, haciendo que las investigaciones en fotocatálisis vayan en aumento (X. Zhang et al., 2013). Actualmente existe una extensa bibliografía acerca del tema. En la base de datos de Worldwidescience.org, en tan solo un par de segundos se arrojan más de 1400 artículos científicos. En la Figura 1 se resalta el número de publicaciones sólo sobre fotocatálisis en los últimos diez años.



Figura 1. Número de publicaciones sobre fotocatálisis en los últimos 10 años (worldwidescience.org, 2020).

A pesar de que se podría decir que esta área de investigación se encuentra ya consolidada, se siguen reinventando sus principios en combinación con otros fenómenos, un ejemplo de ello es la fotocatálisis plasmónica.

Artículos como *Plasmonic photocatalysis* de Zhang et al. (2013), describen a esta área como tecnologías prometedoras de alto rendimiento. En general consiste en el uso de semiconductores en el que se han dispersado metales nobles, principalmente Au y Ag.

Los fotocatalizadores plasmónicos poseen dos principales características: una unión Schottky (unión metal-semiconductor) y la resonancia de plasmones de superficie localizada (RPSL), cada uno beneficiando a la fotocatálisis de forma diferente. Estos dos fenómenos establecen un campo eléctrico interno en la interfaz metal-semiconductor que obliga a los electrones y huecos a moverse en diferentes direcciones. Además, la parte metálica proporciona un carril rápido para la transferencia de cargas, siendo además su superficie un centro de trampa de carga para alojar sitios más activos para fotorreacciones. Todas estas

propiedades tornan a los fotocatalizadores plasmónicos mucho más atractivos por el beneficio que otorga su activación por luz solar. Zhang et al. (2013) también enfatizan que, aunque se ha tenido gran progreso en la investigación, su aplicación en la industria química aun es raro. Los autores resaltan el gran potencial de aplicación en el tratamiento de aguas residuales, purificación de aire, disociación de la molécula del agua, reducción de CO₂, desinfección y superficies autolimpiantes y reacciones de oxidación y reducción.

En cambio, (Wang et al., 2018) en su artículo *Combining Plasmonics and Electrochemistry at the Nanoscale* describe a la fotocatálisis plasmónica como la combinación de sitios de captura con un campo eléctrico mejorado por la resonancia de plasmones superficiales localizados (RPSL) la cual proporciona un gran rendimiento en el proceso de fotocatálisis. Aunque su grupo de investigación se centra en la utilización del efecto plasmónico de nanopartículas de oro para la electrocatálisis de glucosa y para la división de la molécula del agua, dan una introducción del mecanismo de la fotocatálisis mejorada con el uso de la RPSL. Muchas reacciones electroquímicas podrían mejorarse con la combinación de metales y semiconductores, considerando como extraordinario estímulo la RPSL, siendo imprescindible la total comprensión del mecanismo de acción para su uso racional en dispositivos en diferentes áreas de investigación.

Hasta ahora, podemos decir que la comunidad científica ha sido motivada para comprender los principios de la fotocatálisis plasmónica y con ello desarrollar tecnologías limpias y autosustentables. Por eso, en este trabajo se pretende llevar a cabo el desarrollo de nanomateriales semiconductores-plasmónicos para la obtención de productos de valor agregado a partir de glucosa mediante fotocatálisis; y de este modo, obtener una tecnología de síntesis de reactivos que sea más amigable con el medio ambiente, escalable a nivel industrial, eficiente y a bajo costo.

De acuerdo con su clasificación, los fotocatalizadores pueden ser homogéneos o heterogéneos, dependiendo si son solubles en la mezcla de reacción o no. Entre los homogéneos se encuentran los compuestos orgánicos y complejos organometálicos; mientras, los semiconductores inorgánicos, semiconductores de naturaleza orgánica o semiconductores híbridos se han utilizado como fotocatalizadores en sistemas heterogéneos (Khan et al., 2015)

En la fotocatálisis heterogénea entra el uso de nanopartículas metálicas (NpM) como fotocatalizadores y se refiere a aquellas reacciones que ocurren en la capa superficial de las nanopartículas; materiales diminutos que tienen rangos de tamaño de 1 a 100 nm, que se clasifican en diferentes clases según sus propiedades, formas o tamaños. (Khan et al., 2015). Un ejemplo de las diferentes bandas de absorción óptica que se pueden tener dependiendo del diámetro (>30nm) y forma (esferas, nanorodillos, triángulos,

núcleo-coraza) se muestra la Figura 2, donde se representa una recopilación de suspensiones de nanopartículas de plata (Figura 5A) que van de la "a" a la "l", y sus respectivos espectros de absorción (Figura 5B).



Figura 2. Suspensión coloidal de nanopartículas de plata en a) Colores que toman las suspensiones con diversos tamaños y formas (<30nm) y b) Espectros de absorción óptica para cada suspensión (Cornejo Laureano, 2015).

El uso de las NpM en fotocatálisis se debe al aumento de la superficie catalítica (en comparación a un sólido a nivel macro), traducido en un mayor rendimiento. La reacción se lleva a cabo en los átomos de la superficie donde se pueden adsorber los reactivos y facilitar su transformación química. Las NpM presentan una banda de absorción de luz, conocida como banda de plasmones superficiales (SPB, del inglés surface plasmon band). Esta banda resulta ser dependiente del tamaño, forma y composición, y es característica para cada elemento (Prodan E. & Nordlander P., 2004). El fenómeno ocurre debido a que en la superficie de las partículas se acumulan los electrones libres de la banda de conducción, los cuales oscilan en resonancia con la onda electromagnética incidente, formando un campo eléctrico en la superficie (Garcés Giraldo et al., 2004).

En la Figura 3 se presenta una representación de cómo las cargas de electrones oscilan y se acumulan en los extremos. Cuando la componente eléctrica (línea negra) de la onda electromagnética (de un haz de luz visible) y la frecuencia del movimiento de los electrones coinciden ocurre el fenómeno de resonancia de plasmón de superficie. De este modo, el uso de las NpM como fotocatalizadores se conoce como catálisis mediada por plasmón (PMC, del inglés plasmon-mediated catalysis). (Martinez et al., 2013).

Cabe destacar que el uso de las NpM en fotocatálisis puede llegar a ser crucial, gracias a que interactúan con muchos reactivos en su superficie simultáneamente, además de poseer un coeficiente de absorción bajo debido a la fuerte dispersión de la luz (Pawar & Lee, 2015).



Figura 3. Representación del efecto oscilante de los electrones de superficie en nanopartículas metálicas y su interacción resonante con la luz (línea negra) (Martínez et al., 2013).

Actualmente existen muchos trabajos en donde las NpM juegan un papel importante; las podemos usar en su forma coloidal y también soportadas en distintas matrices, mucho más práctico para la aplicación industrial. Cuando decidimos usar NpM en forma coloidal, debemos tener en cuenta que estas no son reciclables y la mayoría de las veces suponen procesos costosos de recolección y por su tratamiento como residuos (Djurišić et al., 2014). Por ello, actualmente se busca soportar las NpM en superficies de otros materiales con el fin de mejorar su estabilidad y que sean altamente reciclables por cuanto son más fáciles de eliminar de la mezcla de reacción. Además, el soporte puede ayudar a realizar el proceso fotocatalítico gracias a la generación de un efecto sinérgico entre el soporte y la nanopartícula (González-Béjar María, 2018).

La capacidad fotocatalítica de las NpM soportadas estará dictada tanto por el tamaño de las NpM como por las interacciones NpM/soporte, ya que el soporte en sí no puede verse exclusivamente como un componente inerte del catalizador heterogéneo; de hecho, el mecanismo de las reacciones fotocatalíticas para NpM soportadas en aislantes es diferente al de NpM soportadas en semiconductores o dieléctricos. (Djurišić et al., 2014)

Actualmente en la bibliografía encontramos distintos sistemas fotocatalíticos de NpM soportadas tales como: NpM en soportes dieléctricos como la alúmina, NpM en soportes semiconductores como el óxido de titanio, nanopartículas semiconductoras (NpS) soportadas en dieléctricos como la alúmina, o la combinación de NpM y NpS soportadas en un mismo sustrato.

En un sistema fotocatalítico usando como soporte a un semiconductor, el mecanismo fotocatalítico inicial consiste en la generación de pares electrón-hueco en las partículas del semiconductor. Cuando un fotón con una energía (hv) que iguala o supera la energía del bandgap del semiconductor incide sobre éste, se promueve un electrón con energía de la banda de valencia hacia un estado de energía de la banda de conducción, generándose una vacancia electrónica o hueco en la banda de valencia.

Este par electrón-hueco inicia las reacciones redox sobre la superficie del catalizador. En la Figura 4 se representa el diagrama de bandas de un semiconductor, la generación del electrón-hueco bajo la acción de la luz y posibles reacciones de oxidación y reducción como sistema fotocatalítico (Herrmann Jean-Marie et al., 2007)



Figura 4. Representación del proceso de generación de pares electrón-hueco y procesos de oxidación y reducción en un material semiconductor activados por foto-excitación (González Espinoza Lucia, 2016).

Entre la variedad de mecanismos posibles gracias a la combinación de NpM con soportes de distinta naturaleza química, encontramos al ferrato de bismuto (BiFeO₃), un semiconductor con gran potencial como fotocatalizador. El compuesto BiFeO₃ (BFO) es un material con estructura del tipo perovskita (ABO₃) que muestra propiedades fotovoltaicas y fotocatalíticas debido a su estrecha banda prohibida de 2.0 a 2.7 eV y buena estabilidad química. El BFO es un prometedor catalizador que exhibe altas eficiencias bajo radiación UV, visible e Infrarrojo cercano.

Algo más interesante es que sus propiedades ópticas y el ancho de banda prohibida se puede modificar significativamente mediante el dopaje con cationes metálicos o de tierras raras en los sitios A

(sustituyendo al Bi) y sitios B (sustituyendo al Fe) en su celda unidad ilustrada en la Figura 5 (H'Mŏk et al, 2014). Entre su potencial aplicación como fotocatalizador están la reducción de derivados nitroaromáticos, la oxidación de alcoholes, metano, fenilaminas, cetonas, glucosa, entre otros.



Figura 5. Celda unidad del BiFeO₃ correspondiente al sistema a) hexagonal y b) romboédrico (H'Linh H'Mŏk, 2019).

Por todo lo anterior, en este proyecto se partió de la idea de desarrollar sistemas fotocatalíticos constituidos por una matriz semiconductora que albergue nanopartículas de metales nobles. En particular, nos focalizamos en sintetizar compositos basados en usar como matriz semiconductora el compuesto BiFeO₃ impurificado con diferentes elementos en los sitios A y B de la estructura y utilizar la plata (Ag) como elemento plasmónico en forma de nanopartículas embebidas. Al combinar los fenómenos de la matriz semiconductora de BiFeO₃ y las propiedades plasmónicas de las partículas de plata, se obtendrá un material con gran actividad catalítica (en procesos de oxidación y reducción), reforzada por la generación de huecos en la banda de valencia.

Al ser el composito BiFeO₃-Ag del tipo semiconductor/Metal, ha traído un profundo interés en actividades de degradación de componentes orgánicos, como ha sido el caso reportado por el Dr. Lu y colaboradores (2015, p. 53), quienes en su artículo *"Enhanced photocatalytic performance of Ag-decorated BiFeO3 in visible light región"* estudiaron la degradación del naranja de metilo, resultando que las propiedades fotocatalítica del BiFeO₃ se mejoran cuando se depositan metales nobles sobre él. Los autores concluyen que los resultados se deben a que las nanopartículas de plata metálica pueden aceptar los electrones fotogenerados del semiconductor excitado usándolo como depósito de electrones, lo que facilita la

reducción de dioxígeno al suprimir la recombinación de electrones y promover la transferencia de carga interfacial.

Además, la resonancia del plasmón superficial localizada (RPSL), inducida por las oscilaciones colectivas de los electrones en la superficie de las nanopartículas de Ag, mejora la recolección de luz visible contribuyendo a la generación de pares electrón/hueco y ayuda a la separación electrón-agujero. En la Figura 6, se muestra el mecanismo fotocatalítico que proponen Lu y colaboradores (Lu et al., 2015).





En cambio, el artículo de Luigi Da Via y colaboradores (2016) (departamento de Energía Renovable de la Universidad de Liverpool en Inglaterra) llamado *"Visible-Light-Controlled Oxidation of Glucose using Titania-Supported Silver Photocatalysts"* menciona el potencial uso de estas tecnologías en la oxidación selectiva de distintos bioderivados, tales como la oxidación de alcoholes, formiatos y aldehídos. Destacan que estos compuestos metales-semiconductores, generaran una revolución en los procesos de elaboración de productos químicos de alto valor.

Aunque Luigi Da Via y sus colaboradores usaron TiO₂ como soporte con nanopartículas de plata adheridas, podemos pensar que sistemas metal-noble/semiconductor convierten con éxito a la glucosa en productos de mayor valor como el ácido glucónico, arabinosa y ácido fórmico; todo bajo luz visible. La Figura 7 muestra el resultado de la conversión de glucosa a sus derivados, siendo los principales productos de reacción: arabinosa (> 35%), ácido fórmico (30%) y ácido glucónico (15-18%) junto con eritrosa y gluceraldehído. Los datos reportados son resultado de 120 minutos de reacción bajo luz UV-Visible.



Figura 7. Conversión de glucosa, distribución del producto y balance de masa para el TiO_2 puro y dopado con diferentes concentraciones de Ag (da Vià et al., 2016).

Por otra parte, es importante mencionar que la producción de ácidos orgánicos representa la tercera categoría más grande en el mercado de productos químicos a nivel mundial, después de la producción de antibióticos y aminoácidos, siendo su volumen de producción de más de 10,000 toneladas anuales. Su alta demanda se debe a las múltiples aplicaciones que los gluconatos tienen en diferentes industrias. (Anastassiadis, S. y Morgunov, I. G., 2007). Algunos de los productos que se pueden obtener a partir de la oxidación e hidrogenación de la glucosa se muestran en la Figura 8.

Por otra parte, aunque muchos ácidos orgánicos pueden ser producidos por células vivas (por ejemplo, con el uso de ácidos orgánicos fúngicos), solo unos pocos se fabrican comercialmente a través de procesos amigables a gran escala. Actualmente, los procesos de producción del ácido glucónico y sus sales (especialmente gluconato de sodio) se realizan usando principalmente *Aspergillus niger* o enzimas oxidantes de glucosa. En el área de catálisis, desde 1960 se han desarrollado diferentes sistemas que promueven la oxidación de glucosa, consistiendo en producir reacciones de oxidación de la glucosa con oxígeno molecular bajo condiciones alcalinas, en presencia de catalizadores de metales nobles como el platino o el paladio (Anastassiadis, S. y Morgunov, I. G., 2007).



Figura 8. Productos de alto valor agregado para la industria química y farmacéutica obtenidos a partir de la oxidación e hidrogenación de glucosa (modificado de Song et al, 2013)

Teniendo en cuenta que los principales derivados que podemos obtener a partir de la glucosa son el ácido glucónico, ácido glucurónico, ácido glicólico, entre otros. Con costos en pesos mexicanos de \$775, \$132,380, \$13,386 el kilo, respectivamente, resulta conveniente empezar a preocuparnos por generar estos compuestos de gran valor agregado de una forma innovadora y eficaz.

1.2 Justificación

El creciente interés por la fotocatálisis en los últimos 15 años ha potenciado su aplicabilidad en áreas de la química que, aun siendo afines, se creían completamente distintas (Figura 9). La razón principal es la posible utilización de luz solar para generar energía térmica o química, es decir, para permitir procesos químicos que son térmicamente inalcanzables o realizarlos en condiciones de reacción severas (González-Béjar María, 2018).



Dispositivos de seguridad

Figura 9. Áreas de aplicación de la fotocatálisis en la industria (Varias Fuentes¹).

Asimismo, el uso de un proceso fotocatalítico no solo cumple con la prevención de residuos como reacciones selectivas o destrucción de contaminantes, sino que además vuelve la reacción más rápida, reduce el consumo de energía, ya que las reacciones se llevan a cabo normalmente a temperatura ambiente, así como mejora la economía atómica en reacciones de acoplamiento (Herrmann Jean-Marie et al., 2007).

En esta línea, la fotocatálisis "positiva" tiene como objetivo generar nuevos productos y no sólo degradarlos ((González-Béjar María, 2018). Para ello es crucial conseguir selectividad y buenos rendimientos en la síntesis de compuestos químicos de la forma más eficiente en términos energéticos. En este contexto, el aprovechamiento de la luz solar (gratuita y abundante) para fotocatálisis permite llevar a cabo (o mejorar) procesos químicos térmicamente inalcanzables evitando condiciones de reacción severas.

Es conocido que México gasta el 4.6 % del PIB en afrontar las consecuencias de la degradación ambiental y destina para gastos en protección ambiental el 0.7 % que supone alrededor de 130,770 millones de pesos. Este porcentaje es parecido al de otros países de la Organización para la Cooperación y el Desarrollo

Económicos (OCDE) como España, que destina 0.5 % a la protección del medio ambiente y Reino Unido con el 0.8 % de su PIB (Redondo Mónica, 2018). Podemos decir que la búsqueda de estas alternativas que reduzcan la emisión de contaminantes y que además utilicen una fuente de energía sustentable, en el país y en el mundo se vuelve prioritario.

Por todo lo anterior, en este trabajo se pretende llevar a cabo el desarrollo de nanomateriales semiconductores-plasmónicos para la obtención de productos de valor agregado, como el ácido glucurónico a partir de glucosa mediante fotocatálisis, usando el compuesto BiFeO₃ impurificado con elementos de sustitución como matriz semiconductora y a la vez como soporte de nanopartículas de plata (BiXFeYO₃-Ag). Con ello pretendemos obtener un material con gran actividad catalítica (en procesos de oxidación y reducción), más amigable con el medio ambiente, escalable a nivel industrial, eficiente y con un alto rendimiento.

1.3 Hipótesis

Mediante el empleo de fotocatalizadores plasmónicos basados en compuestos semiconductores del tipo ABO₃ como compositos de ferrato de bismuto con plata (BiXFeYO₃-Ag), se puede llevar a cabo la conversión de glucosa a productos de alto valor en la industria química y farmacéutica como ácido glucónico, ácido glucárico y/o ácido glucurónico.

1.4 Objetivos

1.4.1 Objetivo general

Sintetizar, caracterizar las propiedades estructurales y fisicoquímicas de nanocompositos de ferrato de Bismuto con incrustaciones de plata (BiXFeYO₃-Ag), y evaluar la actividad fotocatalítica en la degradación de glucosa para la producción de productos de alto valor en la industria química y farmacéutica.

1.4.2. Objetivos específicos

- Realizar la síntesis de nanocompositos basados en nanopartículas de plata embebidas en matrices de ferrato de bismuto (BiXFeYO₃-xAg) para diferentes composiciones por medio de la técnica de sol-gel y optimizarla.
- Realizar la caracterización estructural, morfológica y de composición química de los nanocompositos BiXFeYO₃-xAg empleando las técnicas de difracción de rayos-X (XRD), microscopia electrónica de barrido y su análisis por espectroscopia de rayos-X de energía dispersiva (SEM-EDS) y espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos-X (XPS).
- 3. Evaluar las propiedades físicas y químicas de los nanocompositos sintetizados de BiXFeYO₃-xAg empleando la espectroscopia óptica en la región UV-Visible-Infrarojo cercano (UV-Vis-NIR) y la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).
- 4. Evaluar la actividad fotocatalítica de los nanocompositos sintetizados de BiXFeYO₃-xAg en la conversión de glucosa para la producción de productos de alto valor como el ácido glucárico, ácido glucónico y/o ácido glucurónico.
- 5. Establecer una metodología para la obtención de los subproductos a partir de la oxidación de glucosa utilizando como fotocatalizadores los nanocompositos sintetizados de BiXFeYO₃-xAg.

2.1 Síntesis de los compositos BiXFeYO₃-xAg

Para la síntesis de los compositos de Bi**X**Fe**Y**O₃-xAg con matriz semiconductora de estructura perovskita del tipo ABO₃, se utilizó una metodología por "sol-gel". La metodología consiste en la hidrólisis y condensación de un precursor metálico (frecuentemente un alcóxido), bajo una catálisis ácida o básica en un medio acuoso. La Figura 10 muestra el proceso sol-gel que se siguió. Primero nuestra solución (sol) pasa por la formación de cadenas de nuestro precursor metálico cuyo fenómeno es conocido como condensación y nos referimos al producto como "gel", el cual bajo agitación y temperatura específica forma un xerogel por ser secado por envejecimiento. Como resultado final se conforma un sólido amorfo, el cual necesitará de un tratamiento térmico para que adquiera estructura cristalina (Reynoso González et al., 2016).



Figura 10. Pasos en la síntesis de materiales por el método de sol-gel utilizado en la fabricación de compositos basados en perovskittas ABO₃.

En la Tabla 1 se encuentran los reactivos usados para la formación del "sol", la mayoría en forma de nitratos. Siendo nuestro agente quelante el etilenglicol o el ácido tartárico, usados por actuar como una plantilla para obtener una estructura densa y alineada de las moléculas precursoras (Rojas George Gabriel, 2011). El proceso que se siguió para la síntesis de los compositos del tipo ABO₃ se describen en el diagrama de la Figura 11.

Nombre	Formula	Fabricante	Pureza	Papel en la solución
Nitrato de Bismuto pentahidratado	Bi(NO ₃) ₃ •5H ₂ O	Sigma aldrich	99.9%	Precursor metálico
Nitrato de Hierro nanohidratado	Fe(NO ₃) ₃ •9H ₂ O	Sigma aldrich	99.9%	Precursor metálico
Acido tartárico	$C_4H_6O_6$	Sigma aldrich	99.9%	Agente quelante
Etilenglicol	$C_2H_6O_2$	Sigma aldrich	99.9%	Agente quelante
Nitrato de plata	AgNO ₃	Sigma aldrich	99.9%	Precursor metálico
Nitrato de Erbio pentahidratado	Er(NO ₃)₃•5H ₂ O	Sigma aldrich	99.9%	Agente sustituto
Nitrato de praseodimio Hexahidratado	Pr(NO ₃)₃•6H ₂ O	Sigma aldrich	99.9%	Agente sustituto
Nitrato de Cromo nanohidratado	Cr(NO ₃)₃•9H ₂ O	Sigma aldrich	99.9%	Agente sustituto
Nitrato de cobalto hexahidratado	Co(NO ₃)2•6H ₂ O	Sigma aldrich	99.9%	Agente sustituto
Nitrato de Lantano hexahidratado	LaN ₃ O ₉ •6H ₂ O	Sigma aldrich	99.9%	Agente sustituto
Nitrato de cobre pentahidratado	CuN ₂ O ₆ =2.5H ₂ O	Sigma aldrich	99.9%	Agente sustituto
Nitrato de Aluminio nanohidratado	Al(NO₃)₃•9H₂O	J. T. Baker	99.9%	Agente sustituto
Nitrato de Zinc	Zn(NO ₃) ₂	Sigma aldrich	99.9%	Agente sustituto
Acido Nitroso	HNO ₃	Sigma aldrich	99.9%	Disolvente

Tabla 1. Reactivos utilizados en la síntesis de nanocompositos basados en BiFeO₃.



Figura 11. Diagrama para la síntesis de compositos de BiXFeYO3-xAg (creado en Biorender.com).

La Tabla 2, muestra las diferentes composiciones y su clasificación. Se sintetizaron un total de 39 diferentes composiciones, separados en ocho series. Cabe hacer notar que este proyecto está enfatizado en los resultados provenientes de la Serie Bi_{0.92}Er_{0.08}FeO₃-xAg, al ser sus resultados atractivos para el cumplimiento de los objetivos planteados.

Serie	Valores de x (en porciento en peso)
BiFeO ₃	1. Etilenglicol 2. Á. Tartárico 3. Etilenglicol
Bi _{0.92} Er _{0.08} FeO ₃ -xAg	0, 0.5, 1, 5, 10, 15, 20, 25, 30.
$Bi_{0.90}Pr_{0.10}Fe_{0.94}Cr_{0.06}O_3$ -xAg	0, 5, 10, 20, 30.
$Bi_{0.90} Pr_{0.10} Fe_{0.94} Co_{0.06} O_3 - xAg$	0, 2.5, 5, 10, 15, 20, 30.
$Bi_{0.90}La_{0.10}Fe_{0.90}Cu_{0.10}O_3\text{-}xAg$	0, 5, 10, 20, 30.
$Bi_{0.90}La_{0.10}Fe_{1-x}Al_xO_3$	0.05, 0.10, 0.15
$Bi_{1-x}Pr_{x}Fe_{0.90}Co_{0.10}O_{3}$	0, 0.03, 0.06, 0.10
Bi _{1-X} Zn _X FeO ₃	0.03, 0.07, 0.10

Tabla 2. Series y composición de las muestras sintetizadas.

2.2 Descripción de los equipos de caracterización estructural, morfológica, de composición química y óptica.

2.2.1 Caracterización estructural, Difracción de Rayos X (XRD)

Cuando se hace incidir un haz de rayos X monocromático sobre un cristal, se produce la dispersión de la radiación. El ordenamiento periódico de los átomos en el material produce un efecto de interferencia constructiva de las ondas de rayos X dispersadas por cada átomo. El fenómeno es conocido como difracción, de modo que para ciertos ángulos de incidencia de la radiación se observa una luz "reflejada" (luz difractada) que se relaciona con la luz incidente y se describe con la Ley de Bragg (Ecuación 1).

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot sen\theta \tag{1}$$

De este modo, para ciertos planos cristalinos de índices (h k l) y distancia interplanar d, si la diferencia de camino $2d \cdot sen\theta$ entre los haces difractados (Figura 12) es un múltiplo entero de la longitud de onda incidente, $n\lambda$, se establece la condición para que exista una interferencia constructiva del haz incidente que forma un ángulo θ con la superficie de tales planos cristalinos. Esta condición predice la dirección en

la que se dan las interferencias constructivas entre haces de rayos X dispersados constantemente por nuestro cristal (Grupo IMaCris/MaKrisI, 2006).



Figura 12. Esquema de la deducción geométrica de la ley de Bragg (Wikipedia, 2009).

De este modo, la difracción de rayos X permite abordar la identificación de fases cristalinas, puesto que todos los sólidos cristalinos poseen un difractograma característico, tanto en su aspecto cualitativo como cuantitativo.

La caracterización estructural de todos los compuestos sintetizados y estudiados se realizó en un difractómetro de la marca Malvern Panalytical modelo Aeris, que permite el análisis de polvos, por lo que no necesita tratamiento alguno para la caracterización.

2.2.1.1 Ecuación de Sherrer

Los patrones de difracción fueron analizados para calcular los parámetros de red y el tamaño de cristalito de las fases presentes se obtuvo empleando la ecuación de Sherrer. En 1918 Scherrer determinó que la anchura de la línea del pico de difracción varía inversamente con el tamaño de la partícula monocristalina de la muestra, según la Ecuación 2.

$$\beta = \frac{K\lambda}{L\cos\theta}$$
(2)

donde λ es la longitud de onda, θ es el ángulo de Bragg, L es el tamaño aparente del cristalito que corresponde a la altura de columna promediada en volumen (L Vol), β es la anchura del pico de difracción a la mitad de su altura (en radianes) y K es la constante de Scherrer que depende de la forma del cristalito y del método utilizado para calcular el tamaño. La aproximación de Scherrer es empleada para la estimación del tamaño promedio de cristalito de forma habitual, especialmente para tamaños de cristal nanométrico, ya que pierde precisión a medida que nos acercamos al límite superior (tamaños cercanos a 100 nm).

2.2.2 Caracterización morfológica, Microscopio electrónico de barrido (SEM).

El microscopio electrónico de barrido (SEM, del inglés Scanning Electron Microscope) es un instrumento que utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen ampliada de la superficie de un objeto. Es capaz de ofrecer un amplio rango de información procedente de la superficie de la muestra, como la morfológica y la composición química, rápida, eficiente y simultáneamente, tanto de materiales orgánicos como inorgánicos.

El microscopio electrónico de barrido está equipado con diversos detectores: el detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución SEI (del inglés, *Secundary Electron Image*), un detector de electrones retrodispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie BEI (*Backscattered Electron Image*), y un detector de energía dispersiva EDS (*Energy Dispersive Spectrometry*) que permite colectar los rayos X generados por la muestra y así realizar diversos análisis semicuantitativos y de distribución de elementos en la superficie. La interacción muestrahaz de electrones, se describe en la Figura 13.

Para el análisis por SEM las muestras fueron dispersadas usando agitación ultrasónica. Por lo que se disolvieron alrededor de 100 mg de los compositos en 15 ml de etanol por un tiempo de 45 minutos. Terminado el tiempo se secó en una mufla a 250 °C por 20 minutos.



Figura 13. Interacción de un haz de electrones con el sólido y técnicas de caracterización relacionadas (Torres Vicente, 2016).

2.2.3 Caracterización física por absorción óptica mediante espectroscopia de UV-Vis-NIR.

Como su nombre lo dice, es una espectroscopia de absorción o de reflectancia en la región ultravioletavisible e Infrarrojo cercano (UV-Vis-NIR), del espectro electromagnético. Cuando un material es expuesto a estas energías, ocurren excitaciones electrónicas en la estructura electrónica del material. El espectrómetro de UV-Vis-NIR, mide la intensidad de la luz (I) que atraviesa o refleja una muestra y la compara con la intensidad de la luz incidente (I_0), Figura 14. Dichas intensidades dependerán del medio con el que la radiación electromagnética interactúe.



Figura 14. Representación de la relación entre la luz incidente, la absorbida y la transmitancia por una muestra (Bolívar Gabriel, 2019).

En los sólidos transparentes (despreciando la luz dispersada), la intensidad I_0 es la suma de las intensidades de la luz transmitida (I_T), absorbida (I_A) y la reflejada (I_R), es decir $I_0 = I_T + I_A + I_R$, la cual se puede rescribir empleando las definiciones de la transmitancia $T = I_T / I_0$, la absorbancia $A = I_A / I_0$ y la reflectancia $R = I_R / I_0$ de modo que T + A + R = 1. La intensidad transmitida por el sólido de espesor ℓ se puede expresar como función de la reflectancia y el coeficiente de absorción α mediante la Ecuación 3.

$$I_T = I_0 (1 - R)^2 e^{-\alpha \ell}$$
(3)

Para este análisis se utilizó un espectrofotómetro Agilent Cary 5000-UV-Vis-NIR; que nos permite hacer un análisis de nuestras muestras en formas de polvo por lo que no se realizó ninguna preparación para la medición, siendo el rango de análisis de 1300 a 200 nm.

2.2.3.1 Análisis Tauc

La energía de banda prohibida de un semiconductor describe la energía necesaria para excitar un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción. Una determinación precisa de la energía de la banda prohibida es crucial para predecir las propiedades fotoquímicas en un semiconductor, especialmente en fotocatálisis. Por lo que en 1966 Tauc propuso un método para estimar la energía de la banda prohibida de semiconductores utilizando sus espectros de absorción.

Para el cálculo de la energía de la banda prohibida por el método de Tauc se hace uso de la Ecuación 4 (Triana et al., 2015).

$$(\alpha hv)^{1/y} = A(hv - Eg) \tag{4}$$

Siendo α el coeficiente de absorción, *h* la constante de Planck, *v* la frecuencia del fotón, *Eg* es la energía del band gap, y *y* es una constante cuyo valor está determinado por el tipo de transición que ocurre:

- y=1/2 transiciones directas permitidas.
- y=2 transiciones indirectas permitidas.
- y=3/2 transiciones directas prohibidas.
- y= 3 transiciones indirectas prohibidas.
En este método, la forma de calcular el gap óptico (es decir, la banda prohibida) es tomando el valor de energía correspondiente al intercepto con el eje de las abscisas, extrapolando la línea recta que ajusta al borde de absorción en la gráfica Tauc ($(\alpha hv)^2$ vs hv para las transiciones directas), como se ilustra en el ejemplo de la Figura 15.



Figura 15. Ejemplo del cálculo de la energía de la banda prohibida empleando la función de Tauc (Rodríguez-Aranda et al., 2015).

2.2.4 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier

La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) es una técnica de estudio que usa una sección del espectro electromagnético, concretamente en el intervalo de longitudes de onda desde los 2500 nm y los 25000 nm conocida como "Infrarrojo Medio".

El estudio FTIR consiste en hacer pasar luz, emitida por una fuente, que se hace pasar por un dispositivo denominado interferómetro. El haz de luz atraviesa la muestra y esta absorbe parte de la energía. Al otro lado un detector recibe el haz de luz que deja pasar la muestra y lo envía a un ordenador. El ordenador procesa toda la información y genera un espectro utilizando la técnica de la transformada de Fourier. El espectro vibracional de una molécula se estima como una propiedad física exclusiva y por consiguiente característica de cada molécula, por lo que se le considera como su "huella dactilar" (Mills Richard, 2018).

Ya que el espectro creado por un analizador FTIR está basado en múltiples datos, esto da una representación bastante precisa del espectro de la muestra que se está analizando. La precisión y la repetibilidad de los resultados es realmente buena, en comparación con los estudios químicos clásicos, además de que el estudio se realiza en tan solo un par de segundos.

Otra de las grandes ventajas es su versatilidad, debido a que permite estudiar básicamente cualquier muestra con libertad del estado en que esté; sólidos, líquidos, disoluciones, polímeros, geles, fibras, películas delgadas, gases o superficies son algunos ejemplos (Mills Richard, 2018).

Para los fines de este proyecto se realizó el análisis de las muestras utilizando un espectrofotómetro Nicolet NEXUS-660-FTIR de la marca *Thermo Fisher Scientific*, usando el accesorio de reflectancia difusa especialmente para polvos *Spectra-Tech Collector*, Figura 16. Gracias a ello, las muestras no tuvieron preparación y pudieron ser medidas en forma sólida, en el modo de reflectancia difusa.





Figura 16. a) Espectrofotómetro Nicolet NEXUS-670-FTIR, Thermo Fisher Scientific y **b)** Accesorio Spectra-Tech Collector, (Thermo Fisher Scientific, s.f).

2.2.5 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS por sus siglas en inglés *X-ray photoelectron spectroscopy*), es una técnica analítica composicional, tanto cualitativa como cuantitativa, que permite determinar el estado químico de los elementos en la superficie de un material.

Básicamente consiste en la excitación de los electrones de niveles más internos de los átomos, por medio de un haz de rayos-X, que provoca la emisión de fotoelectrones los cuales proporcionan información sobre la energía de los niveles que componen al átomo emisor y por tanto las energías de ionización, valencia, entre otros; todo bajo condiciones de ultra alto vacío. Todo se resume en medir la velocidad de los electrones emitidos mediante el espectrómetro, lo cual permite calcular la energía de enlace o ligadura (E_L) empleando la Ecuación 5 y la Figura 17.

$$E_L = hv - E_k \tag{5}$$

Sabiendo que la energía del haz es hv, si el fotoelectrón sale con una energía cinética E_k , la diferencia entre ambas nos da la energía de la ligadura o enlace (E_L) del átomo en particular, que resulta ser característica de cada elemento.



Figura 17. Esquema de la técnica de espectroscopia de fotoelectrones generados por rayos X (Imagen modificada de Carloserp-2000).

Actualmente la técnica XPS ha cobrado notable interés en el desarrollo y estudio de los materiales ya que es capaz de brindar información de su composición química hasta 2 nm de profundidad. Además, permite conocer estados de oxidación (de tenerlo) y principalmente el porcentaje que está presente de cada

elemento. Su aplicación es en múltiples áreas, siendo las principales la creación de polímeros, catálisis heterogénea, microelectrónica, fenómenos de corrosión y en caracterización de superficies de sólidas. Para este proyecto, se realizó el análisis utilizando un espectrómetro de fotoelectrones de rayos-X de alta resolución (XPS-HR), Figura 18, del Centro de Nanociencias y Nanotecnologías (CNyN) de la UNAM.



Figura 18. Espectrómetro de fotoelectrones de rayos-X de alta resolución del Centro de Nanociencia y Nanotecnologías.

2.3 Pruebas fotocatalíticas

2.3.1 Preparación de soluciones para las curvas de calibración.

Se prepararon soluciones de 6.9, 13.8 y 27.7 mM de glucosa, sorbitol y ácido glucurónico, utilizando reactivos de alto nivel químico y de alta pureza, con la intensión de analizarlos y crear las curvas de calibración para la glucosa y los dos posibles productos. Dichas soluciones de glucosa, sorbitol, y ácido glucurónico fueron disueltas en una solución de agua y acetonitrilo en una relación de 50:50 v/v.

2.3.2. Pruebas fotocatalíticas

Para las pruebas fotocatalíticas se usó cámara de luz CROSSLINKER® CL-508 de UVITEC CAMBRIDGE de 254 nm de radiación UV, al que se le adaptó un reactor de teflón y una parrilla de agitación, Figura 19. En cada análisis se utilizó 30 ml de una solución de glucosa a 13.8 mM (usando como disolvente una relación 50:50 V/V Acetonitrilo: Agua) con 10 mg de fotocatalizador, por tres horas.

La solución permaneció en oscuridad en los 30 minutos previos (bajo agitación magnética a 200 rpm) para llegar a un equilibrio de adsorción y desorción entre el fotocatalizador y la solución de glucosa. Pasados los 30 minutos se encendió la radiación y se tomaron alícuotas de 1 ml cada 30 minutos, desde el tiempo cero hasta los 180 minutos, para su posterior análisis.



Figura 19. Fotorreactor CROSSLINKER® CL-508 de UVITEC (UVITC, 2019).

2.3.3 Análisis por cromatografía liquida de alto rendimiento (HPLC)

La cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC) es una técnica de separación que se puede aplicar para analizar compuestos de diferentes propiedades, desde sustancias con baja masa molecular hasta muy alta. Esta separación cromatográfica consiste en pasar una mezcla disuelta en una fase móvil a través de otro material llamado fase estacionaria, y tanto la fase móvil como la estacionaria son inmiscibles. El HPLC nos proporciona información cualitativa y cuantitativa sobre los componentes individuales de la muestra en estudio (Betancourt Jennifer & Sean Gottlieb, 2020).

El nombre "HPLC" proviene del "alto rendimiento" que se logró con el uso de presiones altas, que comenzó a usarse para reducir el tiempo de análisis (hasta una presión de 6000 psi o 400 bar). Además, con la mejora de las columnas y los detectores se logró un desarrollo esencial en el rendimiento. Por lo que su nombre se cambió a HPLC a mediados o finales de la década de 1970.

Hoy en día, los métodos de HPLC trabajan de forma continua, lo que significa que los compuestos se detectan en línea al proceso de separación. Los detectores utilizados en un HPLC pueden ser de naturaleza muy diversa. De hecho, el HPLC está acoplado a diferentes sistemas de detección mediante espectroscopía de luz ultravioleta-visible (UV-Vis), espectrometría de masas (MS), espectroscopía de resonancia

magnética nuclear (RMN), o espectroscopía Raman con transformada de Fourier (FTR), todas ellas con el fin de analizar mezclas complejas, separarlas, identificarlas y cuantificarlas (Lozano-Sánchez et al., 2018).

Para entender el principio de la separación cromatográfica y que esta sea de la forma más eficiente hay que tener en cuenta varias definiciones. Primero, el tiempo necesario para que un analito viaje a través de la columna después de la inyección hasta su llegada al detector se denomina tiempo de retención (t_R). Si la muestra contiene especies no retenidas, dichas especies viajan con la fase móvil donde el tiempo que pasa esa especie para salir de la columna se denomina tiempo muerto de columna o tiempo de espera (t_0). El tiempo que las moléculas pasaron en la fase estacionaria se llama tiempo de retención corregido (t_R'), que se calcula como la diferencia entre el tiempo de retención y el tiempo muerto.

$$t_R' = t_R - t_0 \tag{6}$$

Como los líquidos pueden considerarse incompresibles, en la cromatografía líquida la retención se mide generalmente en unidades de tiempo por conveniencia.

La relación entre el tiempo de retención corregido y el tiempo muerto es el factor de capacidad del compuesto que caracteriza la separación. El factor de capacidad (k) se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$k = \frac{t_{R'}}{t_0} = \left(\frac{t_R - t_0}{t_0}\right).$$
 (7)

La retención relativa de dos componentes vecinos se describe mediante la siguiente fórmula:

$$\alpha = \frac{t_{R'(pico1)}}{t_{R'(pico2)}} = \frac{k_{(pico1)}}{k_{(pico2)}}$$
(8)

donde α es el factor de separación. El factor de separación también se denomina retención relativa o selectividad.

A medida que las moléculas fluyen a través de la columna, la zona de compuestos se amplía continuamente durante su paso. Para obtener una buena separación, es necesario evitar el ensanchamiento del pico. El ancho de pico está directamente relacionado con la eficiencia de separación o la eficiencia de la columna. Por otra parte, en la Figura 20 se esquematiza un proceso típico y las partes que componen a un sistema HPLC descritas en la Tabla 3.

Componente	Descripción	Características
Sistema de suministro del disolvente	Consta de los depósitos del disolvente, bombas de alta presión, válvulas de retención, controladores de flujo, cámara de mezcla, amortiguador de pulsos, transductores de presión	 Los depósitos son de vidrio o acero inoxidable. Incluye un tratamiento del solvente (desgasificadores, destiladores, dispositivos de calentamiento, burbujeo y agitación) que elimina los gases y polvos que puedan interferir en el análisis.
Bomba	Sistema que se encarga de distribuir los solventes a través de todo el cromatógrafo a una alta presión	 Trabaja hasta los 1200 bar. Posee un amplio rango caudal (0.1-10 ml.min) Mínima fluctuación.
Sistema de inyección	Sirve para introducir la muestra liquida en el flujo de la fase móvil.	 Soporta altas presiones. La mayoría de los sistemas cuentan con la alternativa de auto-inyección. Se debe trabajar con un volumen de inyección pequeño (0.5 a 500 μl).
Columna	Es la fase estacionaria del sistema, consiste en una capa delgada de un adsorbente (gel de sílice o alúmina) depositada sobre un soporte plano.	 Su diámetro es de 2 a 5 mm Su longitud es de 10-30 cm. Su temperatura puede ser controlado por una especie de horno.
Sistema de detección	Emite una respuesta, generada por la muestra que fluye.	 Los sistemas deben tener alta sensibilidad a la baja concentración y volumen del analito y dar una respuesta rápida. Entre ellos encontramos de absorbancia, de Fluorescencia, de índice de refracción, de dispersión de luz y electroquímicos.

El análisis por cromatografía liquida se realizó empleando un equipo HPLC 1100 de Agilent, Figura 21, con el siguiente método de operación.

- Columna: Spherisorb Amino, 5 um, 4.6 x 20 mm de SigmaAldrich.
- Fase Móvil: 75/25 de Acetonitrilo/Agua ultrapura (filtrada y sonicada)
- Velocidad de Flujo: 0.6 mL/min
- Temperatura: 35 °C

- Detectores: detector de índice de refracción (DIR)
- Volumen de Muestra Inyectada: 6µl.



Figura 20. Esquema de trabajo de un sistema HPLC (Lozano et al, 2018).

Asimismo, la Tabla 4, muestra los tiempos de retención reportados para los productos de valor agregado a partir de glucosa, encontrados en los estudios de la literatura y reportados como más comunes.



Figura 21. Equipo HPLC, 1100-Agilent (Agilent, 2015).

Producto	Clasificación	Tiempo de Retención (min)
Ácido Glucónico	Acido orgánico	14.24ª
Sorbitol	Polialcohol de azúcar	2.83ª
Ácido levulínico	Cetoácido	19.05 ^b
Ácido Glucurónico	Ácido orgánico	6.80 ^c
Ácido Fórmico	Acido orgánico	7.20 ^d
Ácido Acético	Acido etanoico	12.00 ^e
Ácido láctico	Acido orgánico	4.97 ^b
Manitol	Polialcohol	35.44ª
Etilenglicol	Diol	4.30 ^f
Propilenglicol	Diol	2.70 ^g

Tabla 4. Resumen de los productos de alto valor agregado a partir de glucosa y sus tiempos de retención reportados para la cromatografía de líquidos de alta eficiencia.

(^a Paradoska M. 2013; ^b Fang, Q. y Hanna, M. 2002; ^c Shimadzu, 2014; ^d Zumelzu E y Muñoz O. 2014; ^e Garro M. et al 2014; ^f Vollmer P. et al, 1995, ^g Nitschke L. Huber L. 1993) En este capítulo se muestran los resultados de la serie Bi_{0.92}Er_{0.08}FeO₃-xAg, escogida como la serie con los resultados idóneos para fungir el papel como fotocatalizador. Los resultados del resto de las series se muestran en la sección de Anexos.

3.1 Caracterización estructural

La Figura 22 ilustra los patrones de difracción de rayos-X de las muestras de la serie Bi_{0.92}Er_{0.08}FeO₃-xAg. Los resultados obtenidos se compararon con la carta patrón COD #96-210-2911 (de la base de datos Crystallography Open Database) correspondiente al compuesto puro BiFeO₃, presentado en la Figura 22 en líneas punteadas grises.



Figura 22. Patrón de difracción de rayos-X de la serie Bi_{0.92}Er_{0.08}FeO₃-xAg con x desde 0 a 30%.

Así, de acuerdo con la COD #96-110-0137 se presentan también en líneas punteadas de color rojo la fase correspondiente a la plata metálica (Ag⁰), donde los picos más representativos se encuentran a 37.5° y 44° en *20*. Podemos ver que conforme se fue agregando plata en el material los picos de la plata (111) y (200) incrementan su intensidad; es decir, la intensidad muestra una dependencia con el porcentaje de plata, resaltando así que la presencia de la plata en el material se encuentra en una fase independiente, al no verse modificada la fase del Bi_{0.92}Er_{0.08}FeO₃. Asimismo, podemos ver que la sustitución por Erbio no muestra una distorsión de la estructura, conservándose los picos característicos del ferrato de bismuto, resultado esperado de acuerdo con Zhao et al. (2013), para sustituciones de baja concentración no mayores al 10 %.

Por otra parte, en la Tabla 5 se presentan los valores de los parámetros de red calculados a partir de los patrones de difracción y el reportado en la carta patrón de referencia para la fase $Bi_{0.92}Er_{0.08}FeO_3$ y la fase de plata metálica, como podemos ver, ambos presentan variaciones mínimas con lo reportado. Concluyendo que para el BEFO se trata de una estructura romboédrica perteneciente al grupo espacial *R3c* y que se explica con una estructura hexagonal; y en el caso de la plata, de una estructura cubica con simetría del grupo espacial *Fm-3m*.

Por último, en la Tabla 6 se presenta los valores del tamaño de cristalito calculado utilizando la ecuación de Sherrer, para las fases de BEFO y la plata para cada una de las muestras estudiadas de la serie Bi_{0.92}Er_{0.08}FeO₃-xAg. Los valores calculados muestran tamaños entre los 35 nm y 59 nm para el BEFO. Cabe decir que, excepto para la muestra con 5 % de plata, el resto de las muestras exhiben valores similares de tamaño de cristalito para la fase de plata independiente de su concentración o contenido, lo cual pudiera ser atribuido a una misma distribución de tamaño y una misma dispersión de la fase de plata en las muestras.

	Parámetros de Red (constantes)	Valores reportados (Å)	Valores calculados (Å)
Bi _{0.92} Er _{0.08} FeO ₃	a = b	5.5882	5.6030
	С	13.9040	13.8690
Ag ⁰	а	4.0855	4.0000

Tabla 5. Comparación de los parámetros de red obtenidos de la difracción de rayos-X y aquellos reportados por el compuesto Bi_{0.92}Er_{0.08}FeO₃ y plata metálica (Ag⁰).

Muestra	Tamaño de cristalito (nm)				
iviuestia	Fase del BEFO	Fase de la Ag			
Bi _(0.92) Er _(0.08) FeO ₃	39	-			
$Bi_{(0.92)}Er_{(0.08)}FeO_3$ - 5% de Ag	42	36			
Bi _(0.92) Er _(0.08) FeO ₃ - 10% de Ag	35	42			
Bi _(0.92) Er _(0.08) FeO ₃ - 15% de Ag	55	43			
Bi _(0.92) Er _(0.08) FeO ₃ - 20% de Ag	59	41			
Bi _(0.92) Er _(0.08) FeO ₃ - 25% de Ag	38	43			
$Bi_{(0.92)}Er_{(0.08)}FeO_3$ - 30% de Ag	36	44			

Tabla 6. Valores del tamaño de cristalito de la fase $Bi_{0.92}Er_{0.08}FeO_3$ y el de la plata empleando la ecuación de Sherrer para las muestras $Bi_{0.92}Er_{0.08}FeO_3$ -xAg.

3.2 Caracterización morfológica.

A continuación, se presentan los resultados obtenidos por microscopia electrónica de barrido y los resultados del análisis por EDS para la serie Bi_{0.92}Er_{0.08}FeO₃- xAg. En la Figura 23 se muestran las imágenes SEM con una escala de 5 µm y un aumento de 10,000x. En ellas se puede ver una tendencia del material a formar aglomerados y granos mesoestructurados de tamaños micrométricos, la mayoría de forma esférica. Así mismo se puede ver que el material tiende a presentar una morfología porosa, conocida como esponja o panel de abeja.





Figura 23. Imágenes representativas de microscopia electrónica de barrido de la Serie Bi_{0.92}Er_{0.08}FeO₃-xAg, con x desde 0 a 30%.

A partir del análisis de los resultados de la Figura 23 y de los resultados de SEM para el resto de las series reportados en los "Anexos", podemos ver como prevalece en todos los compuestos sintetizados la tendencia a formar estructuras del tipo esponja, presente tanto en las muestras de BFO prístina, como en aquellas dopadas por sustitución en los sitios A y B, así como aquellas con plata, como ilustra la Figura 24 para la serie BiPrFeCoO₃-15%Ag. La morfología observada es similar a la reportada por Lam et al. (2021) que incorpora metales nobles (Au, Ag y Pt) en BFO puro. Por su parte, Sandar K et al. (2020), reportan este tipo de morfología al hacer uso de la técnica de síntesis sol-gel, pero con la fase secundaria agregada (plata) en forma de gránulos.



Figura 24. Imágenes representativas de microscopia electrónica de barrido a) BFO prístina, b) BFO sustituido (BiPrFeCoO₃) y c) BFO sustituido y con plata anclada (BiPrFeCoO₃-15%Ag).

Por otra parte, es importante notar que a partir de estos resultados se puede observar que existe un problema de distribución de tamaños. De las partículas esféricas o cuasi esféricas que se pueden encontrar, tenemos tamaños que van de los 60 nm a 380 nm y con un crecimiento de granos que alcanzan los 5 µm. Qin et al., (2016) menciona que este problema de distribución de tamaños y de la presencia de una morfología del tipo panel de abeja o esponja se debe principalmente a la temperatura y el tiempo de secado del xerogel, siendo el idóneo a 70 °C por cinco horas, diferente a nuestros tiempos que fueron de 16 horas a 70 °C. Ello sugiere que en el futuro es de importancia mantener un control estricto de este parámetro durante la síntesis, al ser el gel muy sensible a estos cambios. Por otra parte, en la Tabla 7 se presentan los resultados proporcionados por el análisis EDS realizado para la serie Bi_{0.92}Er_{0.08}FeO₃-xAg; donde se exhiben los datos obtenidos en el análisis con la etiqueta "EDS" y los calculados, de acuerdo con su estequiometria como "calculado".

	Bi _{0.92} Er _{0.08} FeO	3	Bi _{0.92} Er _{0.08} FeO ₃ - 0.5% Ag					
Flowente		EDS	Calculado		EDS		Calculado	
Elemento	% Peso	% Atómico	% Peso	% Atómico	% Peso	% Atómico	% Peso	% Atómico
Bismuto	65.25	20.82	62.12	18.40	78.41	34.33	61.59	18.30
Hierro	19.88	23.73	18.04	20.00	0.51	0.83	17.89	19.90
Oxigeno	13.14	54.77	15.40	60.00	10.47	59.89	15.36	59.70
Erbio	1.73	0.69	4.32	1.60	10.81	5.92	4.28	1.59
Plata	0	0	0	0	0.82	0.70	0.86	0.49
Total	100	100.01	100	100	101.2	100.67	100	100

Tabla 7. Comparación de los valores obtenidos mediante EDS del porciento en peso y atómico y aquellos calculados a partir de la estequiometria de los compositos Bi_{0.92}Er_{0.08}FeO₃-xAg (x = 0.5, 1, 5, 10, 15, 20, 25, 30 %).

	2Er _{0.08} FeO ₃ – 1	% Ag	Bi _{0.92} Er _{0.08} FeO ₃ – 5 % Ag						
Flomonto		EDS	Calc	Calculado		EDS		Calculado	
Elemento	% Peso	% Atómico	% Peso	% Atómico	% Peso	% Atómico	% Peso	% Atómico	
Bismuto	75.65	31.83	61.06	18.21	59.67	15.52	57.14	17.51	
Hierro	3.63	6.36	17.73	19.80	13.39	13.04	16.59	19.04	
Oxigeno	9.99	56.09	15.23	59.40	20.11	68.32	14.28	57.12	
Erbio	10.24	5.99	4.24	1.58	1.76	0.57	3.98	1.52	
Plata	0.49	0.45	1.71	0.99	5.06	2.55	8.02	4.76	
Total	100	101.72	100	100	99.99	100	100	100	

	Er _{0.08} FeO ₃ -10) % Ag	Bi _{0.92} Er _{0.08} FeO ₃ -15 % Ag						
Flomonto		EDS	Calc	Calculado		EDS		Calculado	
Elemento	% Peso	% Atómico	% Peso	% Atómico	% Peso	% Atómico	% Peso	% Atómico	
Bismuto	56.32	15.33	52.90	16.72	53.63	15.41	49.25	15.99	
Hierro	13.96	14.22	15.36	18.18	15.31	16.46	3.42	17.39	
Oxigeno	18.17	64.59	14.20	54.54	15.94	59.85	14.30	52.17	
Erbio	1.20	0.41	3.68	1.45	0.73	0.26	12.28	1.39	
Plata	10.35	5.46	14.84	9.09	14.39	9.01	20.72	13.04	
Total	100	100.01	100	100	100	100.99	100	100	

	2Er0.08FeO3 - 20) % Ag	Bi _{0.92} Er _{0.08} FeO ₃ – 25 % Ag					
Flomento		EDS	Calculado		EDS		Calculado	
Elemento	% Peso	% Atómico	% Peso	% Atómico	% Peso	% Atómico	% Peso	% Atómico
Bismuto	42.28	12.53	46.06	15.32	44.42	13.11	43.27	14.72
Hierro	12.73	14.12	13.38	16.66	20.31	22.44	12.56	16.00
Oxigeno	14.51	56.17	11.49	50.00	13.50	52.04	10.79	48.00
Erbio	1.52	0.56	3.20	1.33	0.26	0.10	3.01	1.28
Plata	28.95	16.62	25.84	16.70	21.52	12.31	30.34	20.00
Total	99.99	100	100	100	100	100	100	100

Bio.92Ero.08FeO3-30 % Ag								
Flowerto		EDS	Calc	ulado				
Elemento	% Peso	% Atómico	% Peso	% Atómico				
Bismuto	40.20	11.50	40.79	14.14				
Hierro	12.17	13.03	11.85	15.38				
Oxigeno	15.52	58.00	10.16	46.14				
Erbio	1.72	0.62	2.83	1.23				
Plata	30.39	16.85	34.33	23.07				
Total	100	100	100	100				

3.3 Caracterización física por absorción óptica.

A continuación, se presentan los espectros normalizados de absorción óptica (Figura 25), para las nueve muestras de la serie Bi_{0.92}Er_{0.08}FeO₃-xAg, donde se puede observar que los espectros están claramente identificados por tres picos de absorción que corresponden con tres diferentes regiones del espectro utilizado en el estudio, característicos por sus longitudes de ondas: el infrarrojo cercano (de 2500 nm a 700 nm), visible (de 700 nm a 400 nm) y ultravioleta (de 400 nm a 100 nm), siendo predominante la región del UV-Vis.



Figura 25. Espectros de absorción UV-Vis-NIR de la serie Bi0.92Er0.08FeO3-xAg con x desde 0 a 30%.

En la Figura 26, se presenta una ampliación de la absorción en el intervalo de longitudes de onda de los 300 nm a 400 nm, de la serie Bi_{0.92}Er_{0.08}FeO₃- xAg, al ser una zona en la que se espera observar el efecto de resonancia de plasmones de superficie localizados (LSPR) que otorga las nanopartículas de plata. Como se puede ver, dichas absorciones sufren un brinco con la incorporación de la plata desde el 1% (espectro morado) el cual incrementa con el aumento del contenido de plata y se hace notorio para las muestras con 20, 25 y 30 por ciento (espectro verde, azul claro y azul fuerte) y ausente para las muestras con 0 y 0.5 % (espectro gris y café).

De acuerdo con Zhang et al. (2015) esta absorción es característica de NPsAg, atribuido principalmente al efecto LSPR de los electrones oscilando en la superficie de las nanopartículas. De acuerdo con su estudio, este fenómeno se puede presentar en partículas menores a los 10 nm y en distintas morfologías (varillas, esferas, estrellas, esponjas, entre otros) que pueden o no estar suspendidas en una matriz, siendo estos máximos exclusivos para cada uno de ellos. Por lo que, para nuestro caso, estos máximos coinciden con partículas esféricas con posible tamaño del orden de los 10nm.



Figura 26. Acercamiento de los espectros de absorción UV-Vis-NIR en el intervalo de 280 nm a 350 nm de la Serie Bi_{0.92}Er_{0.08}FeO₃-xAg con x desde 0 a 30%.

Para el cálculo de la banda prohibida de las muestras se utilizó la función de Tauc descrita en el Capítulo 2. La Figura 27 ilustra los gráficos de $(\alpha h v)^2$ como función de la energía del fotón (hv) en correspondencia con la función Tauc para las transiciones directas permitidas (Ecuación 4). De este modo, las líneas rectas paralelas a los bordes de absorción que se observan en las diferentes regiones del espectro permiten realizar el cálculo del valor de energía asociado a estos bordes de absorción mediante el valor de energía correspondiente al intercepto de las rectas extrapoladas con el eje para absorbancia cero. En la Figura 28 se ilustra el acercamiento de los gráficos $(\alpha h v)^2$ vs. hv para cada una de las regiones del espectro indicadas, donde se aprecia el cambio de las pendientes y por tanto de los valores de los interceptos con el eje de absorbancia cero. La Tabla 8 reporta los valores de energía (en eV) obtenidos de tales interceptos para las zonas I, II, III, y IV.



Figura 27. Análisis de los espectros de absorción óptica empleando la función de Tauc. Se definen cuatro zonas (I, II, III y IV) con diferentes bordes de absorción identificados con las líneas rectas.

Como podemos ver, cada muestra de la serie Bi_{0.92}Er_{0.08}FeO₃-xAg presenta una estructura de bandas compleja, al presentar bandas prohibidas intermedias también conocidas como subbandas. Pan et al., (2015) dice que estas bandas intermedias fungen el papel de un escalón para el tránsito de electrones entre la banda de valencia y la banda de conducción. De acuerdo con Sidakanda P. estas subbandas son atribuidas a los estados localizados del activador (es decir la plata), sin embargo, en este espectro podemos ver que el semiconductor (Bi_{0.92}Er_{0.08}FeO₃) sin plata presenta también este comportamiento, por lo que se pueden atribuir al erbio como sustituto o el oxígeno en la matriz del BFO (Antolín et al., 2012).

De acuerdo con este comportamiento se puede decir que las muestras mejoran la absorción en las tres regiones del espectro de luz solar, lo que hace a nuestros materiales con gran potencial en su aplicación en fotocatálisis, esperando de ellos alta eficiencia.

	Zonas de absorción (eV)						
X	l 0.9 - 1.55	ll 1.4 - 2.1	III 1.8 - 3	IV 2.8 - 5			
0	0.79	0.69	1.61	2.37			
0.5	0.72	0.69	1.50	2.37			
1	0.37	0.87	0.93	2.48			
5	0.30	0.4	0.83	2.48			
10	0.31	0.20	0.83	2.48			
15	0.39	0.41	0.83	2.37			
20	0.34	0.40	0.89	2.45			
25	0.31	0.40	0.89	2.45			
30	0.30	0.41	0.89	2.45			

Tabla 8. Valores de energía (en eV) obtenidos de los bordes de absorción óptica UV-Vis-NIR empleando la función de Tauc para las muestras Bi_{0.92}Er_{0.08}FeO₃-xAg con x desde 0 a 30%.





Figura 28. Acercamiento de los espectros de absorción óptica graficados empleando la función de Tauc en las zonas a) I, b) II, c) III y d) IV). El intercepto de las líneas rectas punteadas con el eje de energías para $(\alpha hv)^2=0$ determina las energías de transiciones electrónicas directas.

3.4 Análisis mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier.

Para el análisis de detección de moléculas presentes se utilizó la espectroscopia infrarroja; una técnica que nos permitió conocer la información estructural de las muestras haciendo uso de la técnica de reflectancia difusa. Aplicada a sólidos, esta técnica nos proporciona información a través de la absorción de los enlaces químicos a diferentes longitudes de onda de luz Infrarroja, considerando también la forma de las moléculas presentes en la estructura cristalina y en la superficie. A continuación, se muestran los resultados obtenidos para la serie Bi_{0.92}Er_{0.08}FeO₃-xAg, ilustrados en la Figura 29.

En los espectros FTIR de la Figura 29 se pueden observar bandas de absorción característica de vibraciones moleculares metal-oxígeno en los valores de longitudes de onda comprendidos entre 400 cm⁻¹ y 910 cm⁻¹, siendo para el enlace Bi-O aquellas presentes en los 480 cm⁻¹, 623 cm⁻¹, 806 cm⁻¹ y 849 cm⁻¹ y para el enlace Fe-O en los 544 cm⁻¹ y 840 cm⁻¹ (Chen et al., 2019). Gracias a estos resultados se corroboran los resultados obtenidos por difracción de rayos-X; al no encontrarse bandas ni picos atribuidos a impurezas y donde se marca una tendencia de la plata de estar presente de forma independiente en la matriz del BEFO.

De acuerdo con estos resultados, podemos ver que existe un cambio claro entre las muestras con y sin plata. Dicha influencia está presente en forma de valle a los 1126 cm⁻¹, mostrando que la absorción se va intensificando conforme la concentración de plata va en aumento. Esto podría indicar una fuerte interacción y anclaje del metal noble en el semiconductor, que se confirma en el pico a los 806 cm⁻¹ que

va en aumento conforme la plata lo hace. Además, a 1070 y 1380 cm⁻¹ se puede ver una diferencia con las muestras donde se incorpora la plata y la muestra de BEFO prístina, dicha diferencia está asociada a la vibración de enlaces Bi-O y a grupos nitratos. Para el pico a 1070 cm⁻¹ se presenta al haber una interacción entre el semiconductor y el metal noble por lo que el enlace Bi-O disminuye drásticamente, en cambio el pico a 1380 cm⁻¹ sugiere una mejor cristalización del material al incorporarse la plata al no presentar grupos-NO₃ adsorbidos (Suresha P. et al., 2012).



Figura 29. Espectros de infrarrojo de las muestras Bi_{0.92}Er_{0.08}FeO₃-xAg, obtenidos mediante espectroscopia FTIR con x desde 0 a 30%.

3.5 Análisis químico superficial por espectroscopía de fotoelectrones inducidos por rayos-X.

Para investigar la naturaleza de las especies químicas de la superficie implicadas en los catalizadores, se tomaron espectros de XPS convencional y de alta resolución para cada uno de los elementos presentes de los compositos de la serie de Bi_{0.92}Er_{0.08}FeO₃-xAg, cuyos resultados se ilustran en la Figura 30 y las Figuras 31-35, respectivamente. De manera general, podemos ver en la Figura 29 una diferencia entre los espectros de la muestra pristina y aquellas con plata. En primera instancia vemos como los picos

correspondientes al BEFO van disminuyendo su intensidad conforme la plata incrementa. Además, el espectro de la Figura 29 incluye el pico etiquetado como O KLL, el cual representa la energía de los electrones expulsados de los átomos debido al llenado del estado O 1s (capa K) por un electrón de la capa L junto con la eyección de un electrón de una capa L. Por su parte, el pico "Ag MNN" es asignado por su forma a una mezcla de especies de plata como películas de plata, AgNO₃, Ag₂O y AgO (Ferraria A.M et al., 2012).



Figura 30. Espectros generales de fotoelectrones generados por rayos-X (XPS) de las muestras de Bi_{0.92}Er_{0.08}FeO₃-xAg con x desde 0 a 30%.

Por otra parte, la Figura 31 muestra el espectro XPS correspondiente al intervalo de energía de enlace de los estados Ag 3d donde se revelan dos picos a 373 eV y 367 eV, atribuidos a los estados Ag 3d^{3/2} y Ag3d^{5/2} respectivamente, los cuales se atribuyen a la presencia de las especies de plata iónica Ag⁺ y metálica Ag⁰. De acuerdo con Camacho-Escobar et al. (2020), las muestras presentan iones Ag⁺, principalmente las muestras sintetizadas con 5 % y 10%. En cambio, las muestras con 15 %, 20 %, 25 % y 30 % de Ag, presentan una notable asimetría a la izquierda con energías superiores (374 eV y 378 eV), consideradas energías de plata metálica, Ag⁰. Por lo que se podría decir que después del 15 % de plata en el composito, este podría tener dos estados de oxidación, es decir, dos sitios para la transferencia de electrones al Bi_{0.92}Er_{0.08}FeO₃. Por otra parte, se puede ver como el Bi_{0.92}Er_{0.08}FeO₃ no muestra ninguna señal en esta región.



Figura 31. Espectros de XPS de alta resolución de los estados Ag-3d de las muestras de Bi_{0.92}Er_{0.08}FeO₃-xAg con x desde 0 a 30%.

La Figura 32 muestra el espectro XPS correspondiente al intervalo de energía de enlace de los estados Bi 4f, donde el espectro de $Bi_{0.92}Er_{0.08}FeO_3$ revela dos picos a las energías de enlace de 163.6 eV y 158.2 eV, pertenecientes a Bi 4f^{5/2} y Bi 4f^{7/2}, respectivamente. Estos valores son consistentes con el estado químico de Bi⁺³ esperado para el compuesto Bi_{0.92}Er_{0.08}FeO₃ en correspondencia con la coordinación octaédrica del sitio A en la estructura *R3c*. Tal como podemos ver, los espectros exhiben un corrimiento de casi 2 eV a valores mayores de la energía de enlace conforme la plata incrementa en las muestras; lo cual pudiera ser atribuido a la interacción de la matriz Bi_{0.92}Er_{0.08}FeO₃ con las especies de Ag de acuerdo con Suresha P. et al. (2012).



Figura 32. Espectros de XPS de alta resolución de los estados Bi-4f de las muestras de Bi_{0.92}Er_{0.08}FeO₃-xAg con x desde 0 a 30%.

Los espectros XPS correspondiente al intervalo de energía de enlace de los estados del Fe 2p para las muestras de la serie $Bi_{0.92}Er_{0.08}FeO_3$ -xAg se muestran en Figura 33. Los espectros muestran los picos característicos a 709.5 eV y 723.5 eV, correspondientes a los estados de Fe $2p^{3/2}$ y $2p^{1/2}$, respectivamente, que surgen de la interacción espín-orbital.

La señal en 709.5 eV representa la degeneración de cuatro estados mientras que la señal en 723.5 eV dos estados. Nos referimos a estados degenerados a las diferentes combinaciones de spin que puedan dar lugar al momento total *j* (*j* = l + s, donde s es el momento angular de spin y puede ser ±1/2). Para nuestro caso en el espectro 2p, los números cuánticos *n* es igual a dos y / es igual a uno, por lo que *j* será 1/2 y 3/2, siendo la relación de las áreas de los picos 1:2, correspondiente a 2 electrones en el nivel $2p^{3/2}$ (Biesinger Mark, 2009; Buetnner M., n.d.).

El espectro también muestra un pico satélite que se encuentra aproximadamente a 8 eV del pico de Fe $2p^{3/2}$, y otro alrededor de los 731.6 eV relacionado con el pico de Fe $2p^{1/2}$. De acuerdo con las características de las señales anteriores, es posible asignar un estado de valencia +3 para el Fe para la serie Bi_{0.92}Er_{0.08}FeO₃-xAg como es esperado para la coordinación octahédrica de sitio B de la estructura del BFO; aunque con un ligero corrimiento de los picos a valores más altos de energía de enlace, por la interacción del compuesto BEFO con la plata en el composito (Mocherla et al., 2013).

Por su parte, la Figura 34 muestras los espectros en el intervalo de energía de enlace correspondiente a los estados del Er 4d, alrededor de 163.6 eV, observándose una disminución gradual de la intensidad y corrimientos de los picos hacia valores mayores de la energía de enlace conforme aumenta la concentración de plata (Sugihartono et al., 2015). Este comportamiento se corresponde con lo observado para los estados Bi 4f^{5/2} y Bi 4f^{7/2}, confirmando la incorporación del Er en el sitio A y en correspondencia con su coordinación octaédrica en la estructura *R3c*.



Figura 33. Espectros de XPS de alta resolución de los estados Fe-2p de las muestras de Bi_{0.92}Er_{0.08}FeO₃-xAg con x desde 0 a 30%.



Figura 34. Espectros de XPS de alta resolución de los estados Er-4d de las muestras de Bi_{0.92}Er_{0.08}FeO₃-xAg con x desde 0 a 30%.

A su vez, en la región de energías de enlace correspondientes al O 1s (Figura 35), las muestras exhiben un pico asimétrico que se puede deconvolucionar en dos picos con centros en los valores de 528.9 eV y 530.9 eV. La energía de enlace a 528.9 eV corresponde al oxígeno reticular del Bi_{0.92}Er_{0.08}FeO₃, mientras que el pico a mayor energía se ha atribuido al oxígeno quimisorbido y/o defectos superficiales asociados principalmente con las vacantes de oxígeno (Colmenares et al., 2011; Soltani & Lee, 2020). Curiosamente, se observa que al aumentar el porcentaje de plata en comparación con el Bi_{0.92}Er_{0.08}FeO₃-xAg al 0 %, la intensidad del pico correspondiente al oxigeno reticular disminuye mientras aumenta la asimetría, lo cual puede ser asociado con los defectos superficiales.



Figura 35. Espectros de XPS de alta resolución de los estados O-1s de las muestras de Bi_{0.92}Er_{0.08}FeO₃-xAg con x desde 0 a 30%.

3.6 Pruebas fotocatalíticas

Como primera etapa de este estudio, se realizó el análisis cromatográfico empleando la técnica de cromatografía de líquidos de alto rendimiento (HPLC), utilizando un detector de índice de refracción, de soluciones estándar de glucosa y de dos posibles productos de la conversión de glucosa, acido glucurónico y sorbitol; a diferentes concentraciones (6.9, 13,8 y 27.7 mM). Los resultados adquiridos permitieron construir las curvas de calibración que se muestran en la Figura 36, hallándose un tiempo de retención de alrededor de 5.5, 3.7 y 6 minutos para la glucosa, el ácido glucurónico y el sorbitol, respectivamente. Los datos se arrojan en unidades de nRIU (nano unidades de índice de refracción). Además, se calculó



Figura 36. Curvas de calibración de la Glucosa, Acido Glucurónico y Sorbitol empleando el cromatógrafo de líquidos de alta eficiencia (HPLC).

3.5.1 Resultados de las pruebas fotocatalíticas en la degradación de glucosa.

Las pruebas fotocatalíticas se realizaron utilizando las nueve muestras de la serie Bi_{0.92}Er_{0.08}FeO₃-xAg con x del 0 al 30%. De acuerdo con las curvas de calibración se tomaron en cuenta los picos de las refracciones de las moléculas presentes individuales en los tiempos de retención de alrededor de 5.5, 3.5 y 6 min; para la glucosa, el ácido glucurónico y el sorbitol respectivamente. Con ello, se pudo calcular el porcentaje de la glucosa convertida durante la reacción química mediante la Fórmula 9.

% Conversion de Glucosa =
$$\left(\frac{Glucosa_{inicial} - Glucosa_{final}}{Glucosa_{inicial}}\right) x \ 100\%$$
 (9)

A su vez, por medio de la Formula 10 podemos determinar el porcentaje de selectividad expresada por la relación entre la cantidad de reactivo convertido en el producto deseado (ácido glucurónico o sorbitol) con respecto a la cantidad del reactivo (glucosa) que se convierte en los productos deseados durante la reacción química.

$$\% Selectividad = \frac{Producto_T}{Glucosa_{incial} - Glucosa_T} x \ 100\%$$
(10)

En la Figura 37, se muestra el porcentaje de conversión final de la glucosa para cada una de las nueve muestras de la serie 2. El porcentaje de degradación de glucosa fue del 30 al 46% en un tiempo de fotorreacción de tres horas, siendo la muestra Bi_{0.92}Er_{0.08}FeO₃-10 % Ag, la que tuvo el mayor porcentaje de conversión de glucosa, del 46 por ciento. De acuerdo con la gráfica podemos ver que la degradación de glucosa se ve mejorada al agregar plata en el composito, algo esperado de acuerdo con los resultados obtenidos por la espectroscopia de UV-Vis. Sin embargo, el orden de mayor degradación se presenta de acuerdo con los valores de band gap (Tabla 8) principalmente en la región de la luz visible. Por ejemplo, la muestra con 10% de Ag que obtuvo la mayor degradación presenta valores de 0.31, 0.20, 0.83 y 2.48 eV en los diferentes bordes de absorción de las zonas I, II, III y IV respectivamente, siendo el valor de 0.20 eV el menor valor para todas las muestras.



Figura 37. Porcentajes de conversión de Glucosa obtenidos durante tres horas de fotorreacción para las muestras de Bi_{0.92}Er_{0.08}FeO₃-xAg.

A continuación se presentan los gráficos (Figuras 38 a 46) correspondientes a los porcentajes de la selectividad para los productos obtenidos para cada una de las nueve muestras de la serie Bi_(0.92)Er_(0.08)FeO₃-xAg. Además, se presentan las Tablas 9 a 17, que resumen los valores obtenidos del porcentaje de conversión de glucosa y el porcentaje de selectividades en función del tiempo de fotoreacción. Los resultados muestran que para todos los fotocatalizadores predomina la selectividad para la conversión de glucosa a ácido glucurónico. Contrario a ello, el sorbitol se clasifica como un producto inestable, al aparecer y desaparecer a lo largo de la reacción. También es importante mencionar que durante este análisis cromatográfico aparecen otras trazas de productos no identificados que se mencionan como "otros" de aquí en adelante.



Figura 38. Valores de la selectividad de la muestra Bi_{0.92}Er_{0.08}FeO₃ para la conversión de glucosa a ácido glucurónico, sorbitol y otros compuestos no identificados.

Tabla 9. Resultados cromatográficos del área bajo la curva y porciento de selectividad en función del tiempo de reacción fotocatalítica de conversión de glucosa empleando la muestra Bi_{0.92}Er_{0.08}FeO₃ (A.G. corresponde a ácido glucurónico).

		% Área bajo la	curva			% Sel	ectividad	
Tiempo	Glucosa	A. G.	Sorbitol	Otro	% Conversión de Glucosa	A. G.	Sorbitol	Otro
0	100	0	0	0	0	0	0	0
30	86.45	12.05	1.98	2.08	24.8	18.55	3.05	3.2
60	65.01	18.9	0.55	0	28.05	25.77	2	0
90	62.2	20.8	0	0	28.22	28.13	0	0
120	61.38	22.05	0	0	29	29.02	0	0
150	60.06	22.26	0.71	0	30.53	27.84	2.69	0
180	57.52	29.33	0.	0	33.46	33.46	0	0



Figura 39. Valores de la selectividad de la muestra Bi_{0.92}Er_{0.08}FeO₃-0.5% Ag para la conversión de glucosa a ácido glucurónico, sorbitol y otros compuestos no identificados.

Tabla 10. Resultados cromatográficos del área bajo la curva y porciento de selectividad en función	del tiempo de
reacción fotocatalítica de conversión de glucosa empleando la muestra Bi0.92Er0.08FeO3-0.5% Ag (A.G.	corresponde a
ácido glucurónico).	

		% Área bajo la	curva	% Selectividad					
Tiempo	Glucosa	A. G.	Sorbitol	Otro	% Conversión de Glucosa	A. G.	Sorbitol	Otro	
0	86.45			0	0	0	0	0	
30	65.01	12.05	1.98	2.08	24.80	18.55	3.05	3.20	
60	62.2	18.9	0.55	0	28.05	25.72	2	0	
90	62.05	20.8		0	28.22	28.13	0	0	
120	61.38	22.05		0	29.00	29.02	0	0	
150	60.06	22.26	0.71	0	30.53	27.84	2.69	0	
180	57.52	29.33		0	33.46	33.13	0.00	0	



Figura 40. Valores de la selectividad de la muestra Bi_{0.92}Er_{0.08}FeO₃-1% Ag para la conversión de glucosa a ácido glucurónico, sorbitol y otros compuestos no identificados.

Tabla 11.	Resultados	cromatográficos	del área b	bajo la	curva	/ porciento	o de s	electividad	en función	del t	iempo de
reacción	fotocatalítica	a de conversión	de glucosa	i empl	eando l	a muestra	Bi 0.92	Er _{0.08} FeO ₃ -1	1% Ag (A.G.	corre	esponde a
ácido gluo	curónico y S.	sorbitol).									

Tiempo	% Área bajo la curva						Conversión	Porcentaje de Selectividad (%)					5)	
(min)	Glucosa	A. G	S.		Otros			de Glucosa	A. G	S.		Otros		
0	92							0	0					
30	84.9	1.4				0.1	0.2	7.72	6.05				0.5	1.1
60	78.6	4.6					1.3	14.57	10.5					3.8
90	73.8	8.6		2.4				19.78	14.5		5.2			
120	69.3	14.8		1	1.6			24.67	20		1.7	2.8		
150	65.7	21	3.5					28.59	24.5	4				
180	64	23.7		1.3		1.2	0.6	30.43	25.9		1.8		1.7	0.8



Figura 41. Valores de la selectividad de la muestra Bi_{0.92}Er_{0.08}FeO₃-5% Ag para la conversión de glucosa a ácido glucurónico, sorbitol y otros compuestos no identificados.

Tabla 12. Resultados cromatográficos del área bajo la curva y porciento de selectividad en función del tiempo de reacción fotocatalítica de conversión de glucosa empleando la muestra Bi_{0.92}Er_{0.08}FeO₃-5% Ag (A.G. corresponde a ácido glucurónico).

Tiempo	-	% Áre	ea bajo	la curva	3		Conversión de	Porcentaje de Selectividad (%)				
(min)	Glucosa	A.G	S		Otros		Glucosa	A.G	S		Otros	
0	89.29	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
30	68.91	3.26	0.62	2.14	2.53	2.7	22.82	6.93	1.32	4.56	5.39	4.62
60	67.34	7.92		2.61	1.91	0	24.58	15.62	0.00	5.16	3.78	0.00
90	58.92	15	0.93	3.38	2.47	2.05	34.01	21.39	1.33	4.83	3.53	2.93
120	54.23	22.95	5.73	3.11	0	0	39.27	28.34	7.08	3.85		
150	52.56	27.8	3.78	3.42	0	0	41.14	32.77	4.46	4.04		
180	50.54	28.8	6.44	3.55	0	0	43.40	32.18	7.20	3.98		



Figura 42. Valores de la selectividad de la muestra Bi_{0.92}Er_{0.08}FeO₃-10% Ag para la conversión de glucosa a ácido glucurónico, sorbitol y otros compuestos no identificados.

T !		% Área bajo la	curva		% Selectividad				
петро	Glucosa	A. G.	Sorbitol	Otro	% Conversión de Glucosa	A. G.	Sorbitol	Otro	
0	88.35			0	0	0			
30	65.39	7.65		5.32	25.99	15.33		10.66	
60	63.87	10.57	0.81	3.39	27.71	19.87	1	6.37	
90	63.06	10.89		4.84	28.62	19.81		8.81	
120	58.13	21.08	1.42		34.20	32.09	2		
150	52.08	30.97	1.42	0	41.05	39.29	2		
180	47.7	39.55	1.1	0	46.01	44.76	1		

Tabla 13. Resultados cromatográficos del área bajo la curva y porciento de selectividad en función del tiempo de reacción fotocatalítica de conversión de glucosa empleando la muestra Bi_{0.92}Er_{0.08}FeO₃-10% Ag (A.G. corresponde a ácido glucurónico).



Figura 43. Valores de la selectividad de la muestra Bi_{0.92}Er_{0.08}FeO₃-15% Ag para la conversión de glucosa a ácido glucurónico, sorbitol y otros compuestos no identificados.

Tabla 14. Resultados cromatográficos del área bajo la curva y porciento de selectividad en función del tiempo de reacción fotocatalítica de conversión de glucosa empleando la muestra Bi_{0.92}Er_{0.08}FeO₃-15% Ag (A.G. corresponde a ácido glucurónico).

T :		% Área bajo la	curva		% Selectividad				
Tiempo	Glucosa	A.G.	Sorbitol Otro		% Conversión de Glucosa	A. G.	Sorbitol	Otro	
0	91.62			0	0	0			
30	71.35	11.17	0.46	0	22.12	19.85	2		
60	66.92	17.2	0.46	0	26.96	25.08	2		
90	64.63	17.24	0.21	1.53	29.46	23.01	1	5.67	
120	61.87	19.07	0.27	2.52	32.47	23.09	1	8.47	
150	60.33	28.55	0.4	0	34.15	32.87	1		
180	58.62	29		1.44	36.02	31.65		4.36	



Figura 44. Valores de la selectividad de la muestra Bi_{0.92}Er_{0.08}FeO₃-20% Ag para la conversión de glucosa a ácido glucurónico, sorbitol y otros compuestos no identificados.

Tabla 15. Resultados cromatográficos del área bajo la curva y porciento de selectividad en función	del tiempo de
reacción fotocatalítica de conversión de glucosa empleando la muestra Bi _{0.92} Er _{0.08} FeO ₃ -20% Ag (A.G.	corresponde a
ácido glucurónico).	

		% Área bajo la	curva		% Selectividad				
Tiempo	Glucosa	A. G.	Sorbitol Otro		% Conversión de Glucosa	A. G.	Sorbitol	Otro	
0	93	0	0	0	0	0	0	0	
30	65.47	12.37	0.28	5.47	29.60	20.21	0	8.94	
60	62.32	15.33	0	7.18	32.99	22.47	0	10.52	
90	59.36	23.43	0	3.62	36.17	31.32	0	4.84	
120	57.36	25.3	0	5.07	38.32	31.92	0	6.40	
150	54.05	34.2	2.07	0	41.88	39.49	2	0	
180	51.18	36.15	1.21	4.46	44.97	38.87	1	4.80	



Figura 45. Valores de la selectividad de la muestra Bi_{0.92}Er_{0.08}FeO₃-25% Ag para la conversión de glucosa a ácido glucurónico, sorbitol y otros compuestos no identificados.

Tabla 16. Resultados Cromatográficos del área bajo la curva y porciento de selectividad en función del tiempo de reacción fotocatalítica de conversión de glucosa empleando la muestra Bi_{0.92}Er_{0.08}FeO₃-25% Ag (A.G. corresponde a ácido glucurónico).

Tiemp		% Á	rea bajo la (curva		Conversión	Porcentaje de Selectividad (%)					
o (min)	Glucos a	A.G	Sorbitol		Otros	;	de Glucosa	A.G	Sorbitol		Otros	
0	83.42						0	0				
30	62.06	9.43	3.6				25.61	18.5	7			
60	61.61	13	0.4				26.14	25.2	1			
90	57.61	19					30.94	30.9				
120	54.69	15.1		3	3.0	3.1	34.44	22.1		3.2	4.41	4.65
150	51.6	26.8	2.1				38.14	35.3	3			
		32.5			3.2					2.9		
180	48.4	1			3		41.98	38.9	0	9		


Figura 46. Valores de la selectividad de la muestra Bi_{0.92}Er_{0.08}FeO₃-30% Ag para la conversión de glucosa a ácido glucurónico, sorbitol y otros compuestos no identificados.

Tiemn	% Área bajo la curva						Conversión	Porcentaje de Selectividad (%)				
o (min)	Glucos a	A.G	Sorbito I		Otros		de Glucosa	A.G	Sorbitol	Otros		
0	82.95			0			0	0				
30	61.19	4.39	0.33	2.9			26.23	20.17	1	5.4		
60	59.84	16.1		0			27.86	27.86		0.0		
90	57.17	17		2.9			31.08	26.48		4.5		
120	57.45	10.5	0.47	2.8	2.9	2.8	30.74	16.58	1	4.3	4.5	4.4
150	52.09	24.4	1.2	3			37.20	31.68	2	3.9		
180	49.78	29.1		3.9			39.99	35.17		4.8		

Tabla 17. Resultados Cromatográficos del área bajo la curva y porciento de selectividad en función del tiempo de reacción fotocatalítica de conversión de glucosa empleando la muestra Bi_{0.92}Er_{0.08}FeO₃-30% Ag.

Como podemos ver de los resultados de selectividad de la glucosa, estos marcan una clara tendencia de degradar la glucosa a ácido glucurónico principalmente, debido a la vía de degradación que toma la glucosa. Si bien la respuesta óptica del fotocatalizador, los solventes y la fuente de radiación utilizada

durante la conversión, son de suma importancia; no debemos descuidar el esquema de reacción. La Figura 47 muestra el esquema de reacción para la glucosa propuesta por da Vià et al. (2016); Jaime-Acuña et al. (2021) y Q. Zhang et al. (2019). En este esquema, el átomo de carbono del centro del monómero (C1) puede ser atacado por las especies activas generadas en el proceso fotocatalítico para producir ácido glucónico; y en su caso el átomo C6 puede ser atacado por especies activas para producir ácido glucurónico. Al ser estas las principales dos rutas de degradación, la bibliografía propone una selectividad para ambos reactivos del 48%, aun pasados tan solo 30 minutos de fotorreacción (Zhang et al., 2015).

Por su parte, es importante mencionar que la secuencia de la degradación de la glucosa por cualquiera de las dos rutas de degradación puede verse influenciada por el fotocatalizador. Por ejemplo, los reportes de da Vià et al. (2016) empleando catalizadores de TiO₂-Ag y de Q. Zhang et al. (2019) empleando catalizadores de SnO₂/FePz(SBu)₈, presentan una selectividad mayor al ácido glucónico; sin embargo, los reportes sobre los catalizadores Ag–CdS/MOR (Jaime-Acuña et al., 2021) y en nuestro caso BiFeO₃-Ag, marcan una fuerte tendencia a producir ácido glucurónico. Lo anterior puede deberse a las características superficiales del semiconductor como fotocatalizador, tales como una distribución uniforme de partículas y una alta área superficial. Finalmente cabe decir que, después de este primer paso en la reacción, el ácido glucónico adquirido y el ácido glucurónico se puede convertir en otros productos bajo el ataque de otras especies activas como el ácido fórmico, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, entre otros.



Figura 47. Esquema de las vías de conversión de Glucosa en ácido glucurónico y acido glucónico como primer paso (tomado y modificado de Q. Zhang et al. (2019)).

- Se logró la síntesis, mediante la técnica sol-gel, de compositos plasmónicos basados en nanopartículas de plata embebidas en matrices de compuestos semiconductores de ferrato de bismuto (BiFeO₃) dopado por sustitución con metales y/o tierras raras en los sitios A y B (Bi**X**Fe**Y**O₃xAg).
- Mediante difracción de rayos-X se demuestra que todos los compositos Bi_{0.92}Er_{0.08}FeO₃-xAg exhiben patrones correspondientes a la mezcla de la fase perovskita de la matriz semiconductora del compuesto puro Bi_{0.92}Er_{0.08}FeO₃ y la de plata metálica, sin la presencia de terceras fases.
- 3. Mediante microscopia electrónica de barrido se encontró que los compositos poseen una morfología tipo panel de abeja o esponja que indica la presencia de mesoporosidad augurando alto valores de área superficial de gran beneficio para los procesos de adsorción y desorción durante los procesos fotoquímicos.
- 4. Todas las muestras de la serie Bi_{0.92}Er_{0.08}FeO₃-xAg exhiben muy buena respuesta óptica en todo el espectro de la luz solar UV-visible-NIR, como resultado de una estructura electrónica compleja caracterizada por diferentes bordes de absorción asociadas a bandgaps directos con energías entre 1 y 3 eV.
- 5. Los espectros UV-Vis-NIR demuestra la presencia de plasmones con diferentes frecuencias características asociadas a la formación de nanopartículas de plata con diferentes tamaños y formas embebidas en la matriz de ferrato de bismuto. Al respecto, la plata funge su papel de reservorio de electrones permitiendo una mayor absorción de fotones especialmente en la región Vis-NIR.
- Los resultados de la evaluación fotocatalítica muestran que los fotocatalizadores de la serie Bi_{0.92}Er_{0.08}FeO₃-xAg poseen potencial para ser aplicados en la obtención de productos de valor agregado a partir de la degradación de glucosa.
- 7. La mayor actividad fotocatalítica para la conversión de glucosa se encontró para la muestra Bi_{0.92}Er_{0.08}FeO₃-10 % Ag con un 46 % de conversión en 3 horas, la cual a su vez mostró la mejor respuesta óptica en todo el espectro de longitudes de onda.

 La conversión de glucosa a productos de alto valor se vio fuertemente dirigida a formar ácido glucurónico como primer producto en la ruta de reacción química de la degradación de glucosa. Sin embargo, existe una variada selectividad.

4.1 Recomendaciones

- Aun dados los resultados obtenidos por la caracterización, es necesario realizar el análisis por microscopia electrónica de transmisión para observar la microestructura de los compositos y muy especialmente la forma en la que la plata está anclada al semiconductor.
- Realizar estudios de fotoluminiscencia y fluorescencia, para detallar de forma más completa la respuesta del material a la excitación óptica y sus posibles aplicaciones tecnológicas.
- Realizar estudios de eficiencia cuántica para determinar el real potencial de aplicación de los compositos.
- Se requiere repetir la síntesis de esta serie para asegurar la reproducibilidad.
- El análisis cromatográfico podría realizarse con otros detectores y columnas ad hoc que otorguen mayor precisión a la medición; así como, evaluar el efecto de otros diluyentes, sensibilizadores, entre otros. Por lo que aún hay mucho trabajo por hacer.

- Aguilar Claudio, Guzmán Danny, e Iglesias Carlos. 2013. Análisis de perfiles de difracción de rayos X de dos materiales metálicos. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, *33*(1), 15–32. Recuperado el 04-10-2021: http://ve.scielo.org/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S02556952201300010000 3&Ing=es&tIng=es
- Antolín, E., Martí, A., y Luque, A. 2012. Intermediate Band Solar Cells. *Comprehensive Renewable Energy*, 1, 619–639. Recuperado el 25-01-2022: https://doi.org/10.1016/B978-0-08-087872-0.00127-X
- Ávila José. 2009. Síntesis fotoquímica mediante luz solar. *Educación Química, 20*(4). Recuperado el 04-10-2021: http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0187893X2009000400006&Ing
- Betancourt Jennifer, y Sean Gottlieb. 2020. Cromatografía líquida Chemistry LibreTexts. Chemistry Libretexts. Recuperado el 09-10-2021: https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry /Supplemental_Modules_(Analytical_Chemistry)/Instrumental_Analysis/Chromatography/Liquid_Chr omatography
- Biesinger Mark. 2009. Páginas de referencia de la espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS): división de la órbita de espín. Recuperado el 15-01-2022: http://www.xpsfitting.com/2012/08/spin-orbit-splitting.html
- Bolívar Gabriel. 2019. *Ley de Beer-Lambert: aplicaciones y ejercicios resueltos*. Recuperado el 09-10-2021: https://www.lifeder.com/ley-de-beer-lambert/
- Buetnner M. (n.d.). *Principios de XPS: Doublet Peaks en XPS*. Recuperado el 13-01-2022: https://training.aarc.ua.edu/mod/book/view.php?id=4&chapterid=97
- Camacho-Escobar, L., Palma-Goyes, R. E., Ortiz-Landeros, J., Romero-Ibarra, I., Gamba-Vásquez, O. A., y Vazquez-Arenas, J. 2020. Unraveling the structural and composition properties associated with the enhancement of the photocatalytic activity under visible light of Ag₂O/BiFeO₃-Ag synthesized by microwave-assisted hydrothermal method. *Applied Surface Science*, *521*. Recuperado el 04-10-2021: https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146357
- Chen, P., Jiang, L., Yang, S., Chen, H., He, J., Wang, Y., y An, J. 2019. Effects of combustion agents on the synthesis of perovskite erbium ferrite (ErFeO3) nanocrystalline powders fabricated by autopropagating combustion process. *Inorganic Chemistry Communications*, 101, 164–171. Recuperado el 01-10-2021: https://doi.org/10.1016/J.INOCHE.2019.01.028
- Colmenares, J. C., Magdziarz, A., y Bielejewska, A. 2011. High-value chemicals obtained from selective photo-oxidation of glucose in the presence of nanostructured titanium photocatalysts. *Bioresource Technology*, *102*(24), 11254–11257. Recuperado el 04-10-2021: https://doi.org/10.1016/j.biortech .2011.09.101

- Cornejo Laureano. 2015. *Resonancia del plasmón de la superficie (RPS); propiedades optoelectrónicas*. Recuperado el 06-10-2021: https://nuevastecnologiasymateriales.com/resonancia-del-plasmon-de-lasuperficie-rps-propiedades-optoelectronicas/
- da Vià, L., Recchi, C., Davies, T. E., Greeves, N., y Lopez-Sanchez, J. A. 2016. Visible-Light-Controlled Oxidation of Glucose using Titania-Supported Silver Photocatalysts. *ChemCatChem*, *8*(22), 3475–3483. Recuperado el 04-10-2021: https://doi.org/10.1002/cctc.201600775
- Djurišić, A. B., Leung, Y. H., y Ng, A. M. C. 2014. Strategies for improving the efficiency of semiconductor metal oxide photocatalysis. *Materials Horizons*, 1(4), 400–410. Recuperado el 04-10-2021: https://doi.org/10.1039/C4MH00031E
- Fermina J, Salcedo D, Durante C, y Castro J. 2017. Repositorio Institucional de la UNAM. *Revista Mexicana de Física (Revistas UNAM), 63*(4). Recuperado el 04-10-2021: https://repositorio.unam.mx/contenidos/analisis-de-tensiontamano-en-compuestos-ternarios-agin5vi8-vi-s-se-te-mediante-difraccion-de-rayos-x4108245?c=xw4rdb&d=true&=*:*&i=1&v= 1&t=search_0&as=0
- Ferraria A.M, Carapeto A.P., y Botelho do Rego A.M. 2012. X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) Reference Pages: Silver Revisited. Vacuum. Recuperado el 12-01-2022: http://www.xpsfitting.com/ 2014/01/silver-revisited.html
- Garcés Giraldo, C., Fernando, L., Franco, M., Alejandro, E., Arango, S., y Julián, J. 2004. La fotocatálisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. *Revista Lasallista de Investigación*, 1(1), 83–92. Recuperado el 04-10-2021: http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=69511013
- González Espinoza Lucia. 2016. *Decoloración de rojo de metilo en medio acido por adsorción y fotocatálisis en un material compuesto de óxido de grafito reducido y dióxido de titanio*. Recuperado el 06-10-2021: http://catarina.udlap.mx/u_dl_a/tales/documentos/lin/gonzalez_espinoza_l/
- González-Béjar María. 2018. Química sostenible y fotocatálisis: nanopartículas metálicas como fotocatalizadores para la síntesis de compuestos orgánicos Dialnet. Anales de La Real Sociedad Española de Química, 1, 31–39. Recuperado el 04-10-2021: https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=7020447
- Grupo IMaCris/MaKrisI. 2006. *Caracterización de Materiales Cristalinos. Practica Guiada*. Recuperado el 04-10-2021: http://www.ehu.eus/imacris/PIE06/web/directorio.htm
- H´Linh H´Mŏk. 2019. Estudio teórico sobre las propiedades multiferroicas en heteroestructuras de BiFeO3/La2/3Sr1/3MnO3 por primeros principios. Recuperado el 06-10-2021: https://cicese.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1007/2796/1/Tesis%20doctorado_H%20Li nh%20H%20Mok_Abril_2019.pdf

- Herrmann Jean-Marie, Péruchon Laure, Puzenat Eric, y Guillard Chantal. 2007. Photocatalysis: from fundamentals to self-cleaning glass applications. In Baglioni P. & Casssar L. (Eds.), International RILEM Symposium on Photocatalysis, Environment and Construction Materials (Vol. 1, pp. 187–194). RILEM Publications SARL.
- Hugh S. Taylor. 2018. *catalysis | Chemistry, Classification, & Chemical Reactions | Britannica*. Articulo. Recuperado el 03-10-2021: https://www.britannica.com/science/catalysis
- Jaime-Acuña, O. E., Zamora, J. L., y Raymond-Herrera, O. 2021. Photoconversion of glucose to glucuronic acid over plasmonic M-CdS/MOR (M= Ag, Au) nanocomposites. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, *19*. Recuperado el 04-10-2021: https://doi.org/10.1016/j.scp.2020.100351
- Khan, M. M., Adil, S. F., y Al-Mayouf, A. 2015. Metal oxides as photocatalysts. *Journal of Saudi Chemical Society*, *19*(5), 462–464. Recuperado el 06-10-2021: https://doi.org/10.1016/J.JSCS.2015.04.003
- Lam, S. M., Jaffari, Z. H., Sin, J. C., Zeng, H., Lin, H., Li, H., y Mohamed, A. R. 2021. Insight into the influence of noble metal decorated on BiFeO3 for 2,4-dichlorophenol and real herbicide wastewater treatment under visible light. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 614, 126138. Recuperado el 10-10-2021: https://doi.org/10.1016/J.COLSURFA.2021.126138
- Lozano-Sánchez, J., Borrás-Linares, I., Sass-Kiss, A., y Segura-Carretero, A. 2018. Chromatographic Technique: High-Performance Liquid Chromatography (HPLC). In *Modern Techniques for Food Authentication* (pp. 459–526). Elsevier. Recuperado el 09-10-2021: https://doi.org/10.1016/b978-0-12-814264-6.00013-x
- Lu, H., Du, Z., Wang, J., y Liu, Y. 2015. Enhanced photocatalytic performance of Ag-decorated BiFeO3 in visible light region. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 76(1), 50–57. Recuperado el 04-10-2021: https://doi.org/10.1007/s10971-015-3749-6
- Martínez, F., Zúñiga E, y Sanchez A. 2013. Método de síntesis de nanopartículas de plata adaptable a laboratorios de docencia relacionado con la nanotecnología. *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria En Nanociencias y Nanotecnología*, *6*(10). Recuperado el 06-10-2021: https://doi.org/10.22201/-CEIICH.24485691E.2013.10.50967
- Mills Richard. 2018. *Fundamentos del análisis FTIR*. Recuperado el 09-10-2021: https://www.fossanalytics.com/es-mx/news-articles/technologies/a-short-intro-to-ftir-analysis
- Mocherla, P. S. V., Karthik, C., Ubic, R., Ramachandra Rao, M. S., y Sudakar, C. 2013. Tunable bandgap in BiFeO3 nanoparticles: The role of microstrain and oxygen defects. *Applied Physics Letters*, *103*(2). Recuperado el 09-10-2021: https://doi.org/10.1063/1.4813539
- Munévar Cajigas Julián Andrés. 2009. *Síntese e caracterização do sistema bifeo3 dopado com terras raras (la, gd)*. Recuperado el 10-10-2021: http://www.dominiopublico.gov.br/pesquisa/DetalheObra Form.do?select_action=&co_r

- Pan, S., Liu, X., Guo, M., Fung Yu, S., Huang, H., Fan, H., y Li, G. 2015. Engineering the intermediate band states in amorphous Ti 3+-doped TiO 2 for hybrid dye-sensitized solar cell applications †. Recuperado el 25-01-2022: https://doi.org/10.1039/c5ta00956a
- Pawar, R. C., y Lee, C. S. 2015. Basics of Photocatalysis. *Heterogeneous Nanocomposite-Photocatalysis for Water Purification*, 1–23. Recuperado el 06-10-2021: https://doi.org/10.1016/B978-0-323-39310-2.00001-1
- Prodan E., y Nordlander P. 2004. Plasmon hybridization in spherical nanoparticles. *The Journal of Chemical Physics*, *120*(11), 5444–5454. Recuperado el 06-10-2021: https://doi.org/10.1063/1.1647518
- Qin, B., Guo, Y., Pan, D., Sun, C., Wang, X., Duan, H., Li, H., y Liu, H. 2016. Size-controlled synthesis of BiFeO3 nanoparticles by a facile and stable sol–gel method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics 2016 27:10, 27*(10), 10803–10809. https://doi.org/10.1007/S10854-016-5186-X
- Qin, B., Guo, Y., Pan, D., Sun, C., Wang, X., Duan, H., Li, H., y Liu, H. 2016. Size-controlled synthesis of BiFeO3 nanoparticles by a facile and stable sol-gel method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics 2016 27:10*, *27*(10), 10803–10809. Recuperado el 04-10-2021: https://doi.org/10.1007/S10854-016-5186-X
- Redondo Mónica. 2018. *México destina el 4.6% de su PIB en los efectos de la contaminación*. Recuperado el 10-10-2021: https://hipertextual.com/2018/06/contaminacion-mexico-gasto
- Reynoso González, C. A., Romero Bustos, D., Salazar Hernández, C., Elorza Rodríguez, E., y Salazar Hernández, Ma. M. 2016. Obtención de Nanopartículas de Cobalto mediante el proceso sol gel. In Solano Sosa Cristina (Ed.), *XII encuentro Participación de la Mujer en la Ciencia* (pp. 1–5).
- Rodríguez-Aranda, M. C., Calderón-Piñar, F., Mayén-Mondragón, R., y Yáñez-Limón, J. M. 2015. Synthesis and optical characterization of Pb(Zr0.53Ti0.47)O3 thin films on indium tin oxide/quartz substrates by a simplified sol–gel route. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, *26*(6), 3486–3492. Recuperado el 09-10-2021: https://doi.org/10.1007/S10854-015-2859-9
- Rojas George Gabriel. 2011. Influencia de los dopantes en los sitios A y B en la evolución estructural del multiferroico BiFeO3.
- Ruiz Santos. 2002. LOS PREMIOS NOBEL DE CIENCIAS 2001. Anales de La Real Academia de Doctores, 6, 219–227. Recuperado el 05-10-2021: https://www.radoctores.es/doc/1V6N1-santos%20ruiz-nobel2001.pdf
- Sandar K, Altaf S, Khlood Ali, y Muhammad Sajjad. 2020. ENHANCED STRUCTURAL AND OPTICAL PROPERTIES OF BISMUTH FERRITE (BiFeO3) NANOPARTICLES. Recuperado el 11-10-2021: https://www.researchgate.net/publication/340619093_ENHANCED_STRUCTURAL_AND_OPTICAL_PR OPERTIES_OF_BISMUTH_FERRITE_BiFeO_3_NANOPARTICLES

- Soltani, T., y Lee, B. K. 2020. Ag-doped BiVO4/BiFeO3 photoanode for highly efficient and stable photocatalytic and photoelectrochemical water splitting. *Science of the Total Environment, 736*. Recuperado el 14-10-2021: https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138640
- Sugihartono, I., Budi, E., y Setyo Budi, A. 2015. X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) Analysis of Undoped ZnO and ZnO:Er Thin Films. In *Journal homepage* (Vol. 16, Issue 1). Recuperado el 14-10-2021 http://jurnal.unej.ac.id/index.php/JID
- Suresha P., Ramani, Radhakrishna, Bsavaraj A., y Deveraj J. 2012. Characterisation of BiFeO 3 synthesised by microcontroller based thermogravimetric analyser. *Indian Journal Og Engineering & Material Sciences, 19,* 196–198. Recuperado el 10-01-2021: https://www.researchgate.net/publication/ 276280554_Characterisation_of_BiFeO_3_synthesised_by_microcontroller_based_thermogravimetri c_analyser
- Torres Vicente. 2016. *Clase microscopio electrónico 2*. Recuperado el 09-10-2021: https://pt.slideshare.net/vicentz/clase-microscopio-electronico2?ref=
- Triana, M. A., López, A. F., y Camargo, R. J. 2015. Síntesis, Caracterización y Evaluación Fotocatalítica de Puntos cuánticos de CdSe cubiertos con 2 tipos de tioles. *Información Tecnológica*, *26*(5), 121–134. Recuperado el 09-10-2021: https://doi.org/10.4067/S0718-07642015000500016
- Wang, C., Shi, Y., Yang, D. R., y Xia, X. H. 2018. Combining plasmonics and electrochemistry at the nanoscale. In *Current Opinion in Electrochemistry* (Vol. 7, pp. 95–102). Elsevier B.V. Recuperado el 04-10-2021: https://doi.org/10.1016/j.coelec.2017.11.001
- Zhang, Q., Ge, Y., Yang, C., Zhang, B., y Deng, K. 2019. Enhanced photocatalytic performance for oxidation of glucose to value-added organic acids in water using iron thioporphyrazine modified SnO2. *Green Chemistry*, *21*(18), 5019–5029. Recuperado el 04-10-2021: https://doi.org/10.1039/c9gc01647c
- Zhang, X., Chen, Y. L., Liu, R. S., y Tsai, D. P. 2013. Plasmonic photocatalysis. *Reports on Progress in Physics*, *76*(4). Recuperado el 04-10-2021: https://doi.org/10.1088/0034-4885/76/4/046401
- Zhang, X., Wang, B., Wang, X., Xiao, X., Dai, Z., Wu, W., Zheng, J., Ren, F., y Jiang, C. 2015. Preparation of M@BiFeO3 Nanocomposites (M = Ag, Au) Bowl Arrays with Enhanced Visible Light Photocatalytic Activity. *Journal of the American Ceramic Society*, 98(7), 2255–2263. Recuperado el 04-10-2021: https://doi.org/10.1111/jace.13543
- Zhao, J., Liu, S., Zhang, W., Liu, Z., y Liu, Z. 2013. Structural and magnetic properties of Er-doped BiFeO3 nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research*, *15*(10), 1969. Recuperado el 09-10-2021 https://doi.org/10.1007/s11051-013-1969.

Anexos



Figura 47. Patrones de difracción muestras 1 y 2 (BiFeO3 usando ácido tartárico y etilenglicol como agente quelante).



Figura 48. Patrones de difracción muestras 3 y 4 (BiErFeO₃ usando ácido tartárico y etilenglicol como agente quelante).



Figura 49. Patrones de difracción de la Serie 3 (Bi_{0.90}Pr_{0.10}Fe_{0.94}Cr_{0.06}O₃-Ag).



Figura 50. Patrones de difracción de la Serie 3 ($Bi_{0.90}La_{0.10}Fe_{0.90}Cu_{0.10}O_3$ -Ag).



Figura 51. Patrones de difracción de la serie 4 (Bi_{0.90}Pr_{0.10}Fe_{0.94}Co_{0.06}O₃-Ag).



Figura 52. Patrones de difracción de la serie 6 (Bi_{0.90}La_{0.10}Fe_{1-x}Al_xO₃).



Figura 53. Patrones de difracción de la serie 7 (Bi_{1-x}Pr_xFe_{0.90}Co_{0.10}O₃).



Figura 54. Patrones de difracción de la serie 8 (Bi_{1-x}Zn_xFeO₃).



Figura 55. Imágenes de SEM de la Serie 1, muestra 2, (BiFeO₃ por ácido tartárico).



Figura 56. Imágenes de SEM de la Serie 2 (BiErFeO₃), a) BFO por acido tartárico, b) BFO por etilenglicol.



Figura 57. Imágenes de SEM de la Serie 3, $Bi_{(0.9)}Pr_{(0.1)}Fe_{(0.94)}Cr_{(0.06)}O_3$ -Ag al a)0%, b)5%, c)10%, d)20% y e)30%.



Figura 58. Imágenes de SEM de la Serie 4, Bi_(0.9)Pr_(0.1)Fe_{(0.94}Co_(0.06)O₃-Ag al a)0%, b)5%, c)10%, d)20% y e)30%.



Figura 59. Imágenes de SEM de la Serie 5, Bi(0.9)La(0.1)Fe(0.9)Cu(0.1)O₃-Ag al a) 0%, b) 5%, c) 10%, d) 20% y e) 30%.



Figura 60. Imágenes de SEM de la Serie 6, Bi_{(0.9})La_{(0.1})Fe_(1-x)Al_(x)O₃, x= a) 0.5 y b) 0.1.



Figura 61. Imágenes de SEM de la Serie 7, Bi_(1-x)Pr_(x)Fe_(0.9)Co_(0.1)O₃, x= a)0, b)0.03, c)0.06 y d)1.



Figura 62. Imágenes de SEM de la Serie 8, Bi_(1-x)Zn_(x)FeO₃, x = a)0.03, b)0.06 y c)1.



Figura 63. a) Espectros de absorción óptica y **b)** análisis de los espectros empleando la función de Tauc de la serie serie 1, BiFeO₃.



Figura 64. Espectros de absorción óptica y b) análisis de los espectros empleando la función de Tauc de la serie 2, muestra Bi_(0.92)Er_(x)FeO₃.



Figura 65. a) Espectros de absorción óptica y b) análisis de los espectros empleando la función de Tauc de la serie 3, de los compositos Bi_{0.9}Pr_{0.1}Fe_{0.94}Cr_{0.06}O₃-xAg con valores de x correspondientes al 0%, 5%, 10%, 20% y 30%.



Figura 66. a) Espectros de absorción óptica y b) análisis de los espectros empleando la función de Tauc de la serie 4, de los compositos Bi_{0.9}Pr_{0.1}Fe_{0.94}Co_{0.06}O₃-xAg con valores de x correspondientes al 0%, 5%, 10%, 20% y 30%.



Figura 67. a) Espectros de absorción óptica y **b)** análisis de los espectros empleando la función de Tauc de la serie 5, de los compositos Bi_{0.9}La_{0.1}Fe_{0.9}Cu_{0.1}O₃-xAg con valores de x correspondientes al 0%, 5%, 10%, 20% y 30%.



Figura 68. a) Espectros de absorción óptica y **b)** análisis de los espectros empleando la función de Tauc de la serie 6, de los compositos Bi_{0.9}La_{0.1}Fe_{1-x}Al_xO₃ con valores de x correspondientes a 0.5, 0.1 y 0.15.

75



Figura 69. a) Espectros de absorción óptica y **b)** análisis de los espectros empleando la función de Tauc de la serie 7, de los compositos $Bi_{(1-x)}Pr_{(x)}Fe_{(0.9)}Co_{(0.1)}O_3$ con valores de x correspondientes a 0, 0.03, 0.06 y 0.1.



Figura 70. a) Espectros de absorción y b) función de Tauc de la serie 8, $Bi_{(1-x)}Zn_{(x)}FeO_3$ con valores de x correspondientes a 0.03, 0.07 y 0.1



Figura 71. Espectros FTIR de la serie 1 del compuesto BiFeO₃.



Figura 72. Espectros FTIR de la serie 2 del compuesto Bi_{1-x}Er_xFeO₃ con valores de x correspondientes a 0.04 y 0.08.



Figura 73. Espectros FTIR de la serie 3 del compuesto Bi_{0.9}Pr_{0.1}Fe_{0.94}Cr_{0.06}O₃-xAg Bi_{1-x}Er_xFeO₃ con valores de x correspondientes al 0%, 5%, 10%, 20% y 30%.



Figura 74. Espectros FTIR de la serie 4 del compuesto Bi_{0.9}Pr_{0.1}Fe_{0.94}Co_{0.06}O₃-xAg con valores de x correspondientes al 0%, 2.5%, 5%, 10%, 15%, 20% y 30%.



Figura 75. Espectros FTIR de la serie 5 del compuesto Bi_{0.9}La_{0.1}Fe_{0.9}Cu_{0.1}O₃-xAg con valores de x correspondientes al 0%, 5%, 10%, 20% y 30%.



Figura 76. Espectros FTIR de la serie 6 del compuesto Bi_{0.9}La_{0.1}Fe_{1-x}Al_xO₃ con valores de x correspondientes a 0.5, 0.1 y 0.15.



Figura 77. Espectros FTIR de la serie 7 del compuesto Bi_{1-x}Pr_xFe_{0.9}Co_{0.1}O₃ con valores de x correspondientes a 0, 0.03, 0.06 y 0.1.



Figura 78. Espectros FTIR de la serie 8 del compuesto Bi_{1-x}Zn_xFeO₃ con valores de x correspondientes a 0.03, 0.07 y 0.1.