



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

LICENCIATURA EN CIENCIA DE MATERIALES SUSTENTABLES

Escuela Nacional de Estudios Superiores,
Unidad Morelia

Desarrollo de partículas de metal líquido
recuperado para aplicaciones ambientales

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

LICENCIADO EN CIENCIA DE MATERIALES
SUSTENTABLES

P R E S E N T A

FLOR DE MARÍA PARRA ISLAS

DIRECTOR(A) DE TESIS: DOCTOR MICHEL ALEJANDRO RIVERO CORONA

CO-DIRECTOR(A) DE TESIS: DOCTOR JAIME ESPINO VALENCIA

MORELIA, MICHOACÁN

Febrero, 2023



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



ESCUELA
NACIONAL
DE ESTUDIOS
SUPERIORES
ENES
UNIDAD MORELIA

10
años
(2011-2021)

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
ESCUELA NACIONAL DE ESTUDIOS SUPERIORES UNIDAD MORELIA
SECRETARÍA GENERAL
SERVICIOS ESCOLARES

MTRA. IVONNE RAMÍREZ WENCE

DIRECTORA

DIRECCIÓN GENERAL DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR

PRESENTE

Por medio de la presente me permito informar a usted que en la **sesión ordinaria 05** del **Comité Académico** de la **Licenciatura en Ciencia de Materiales Sustentables** de la Escuela Nacional de Estudios Superiores (ENES) Unidad Morelia celebrada el día **09 de noviembre de 2022**, se acordó poner a su consideración el siguiente jurado para la presentación del Trabajo Profesional de la alumna **Flor de María Parra Islas** de la Licenciatura en **Ciencia de Materiales Sustentables**, con número de cuenta **315321256**, con el trabajo titulado: "**Desarrollo de partículas de metal líquido recuperado para aplicaciones ambientales**", bajo la dirección como tutor del **Dr. Michel Alejandro Rivero Corona** y como co-tutor al **Dr. Jaime Espino Valencia**.

El jurado queda integrado de la siguiente manera:

Presidente:	Dr. Alberto Beltrán Morales
Vocal:	Dr. José Núñez González
Secretario:	Dr. Michel Alejandro Rivero Corona
Suplente:	Dra. Arlette Arizbe Santiago De la Cruz
Suplente:	Dra. Sayra Lisette Orozco Cerros

Sin otro particular, quedo de usted.

Atentamente
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"
Morelia, Michoacán a 13 de febrero de 2023.

DRA. YUNUEN TAPIA TORRES
SECRETARIA GENERAL

CAMPUS MORELIA

Antigua Carretera a Pátzcuaro N° 8701, Col. Ex Hacienda de San José de la Huerta
58190, Morelia, Michoacán, México. Tel: (443)689.3500 y (55)5623.7300, Extensión Red UNAM: 80614
www.enesmorelia.unam.mx

Reconocimiento a:

La Licenciatura en Ciencia de Materiales Sustentables y al apoyo recibido por: Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de la UNAM a través del proyecto UNAM-DGAPA-PAPIIT IA100621 “Uso de metal líquido para recolección y almacenamiento de energía”. Y al Proyecto PAPIME PE103422 “Innovación en el proceso de Enseñanza-Aprendizaje para materias que utilizan modelos de “Transferencia de energía” apoyadas en aprendizaje de máquina para docentes y estudiantes de la ENES Morelia”, por la beca recibida. Así como a los miembros del jurado Dr. Alberto Beltrán Morales, Dr. Michel Alejandro Rivero Corona, Dr. José Núñez González, Dra. Arlette Arizbe Santiago de la Cruz y Dra. Sayra Lissette Orozco Cerros.

Agradecimientos institucionales

Al Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM por permitirnos caracterizar en los equipos Difracción de Rayos X y Espectroscopía Infrarrojo.

Al financiamiento parcial de esta investigación mediante el Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de la UNAM a través del proyecto UNAM-DGAPA-PAPIIT IA100621 “Uso de metal líquido para recolección y almacenamiento de energía”.

Al Proyecto PAPIME PE103422 “Innovación en el proceso de Enseñanza-Aprendizaje para materias que utilizan modelos de “Transferencia de energía” apoyadas en aprendizaje de máquina para docentes y estudiantes de la ENES Morelia”, por la beca recibida.

Agradecimientos personales

A mi tutor Dr. Michel Alejandro Rivero Corona por su guía, apoyo y el trabajo realizado durante el proyecto de investigación.

A mi co-tutor Dr. Jaime Espino Valencia por su apoyo durante el trabajo en la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo en el Laboratorio de Catálisis y Cinética Química.

A la Dra. Sayra Lissette Orozco Cerros por su guía y apoyo en el desarrollo de este trabajo.

Al Dr. José Luis Rico Cerda, Posgrado en Ciencias en Ingeniería Química de la UMSNH por su apoyo para el uso del Transductor Ultrasónico.

A la Dra. Ma. Del Carmen Chávez Parga, Posgrado en Ciencias en Ingeniería Química de la UMSNH por su apoyo para las mediciones de Espectroscopía UV-Vis.

Al estudiante de Licenciatura Cristian Villa Valdovinos por su apoyo en el análisis termogravimétrico.

A mi madre por cambiar su lugar de residencia, su trabajo y su vida entera con el fin ayudarme a alcanzar mis objetivos profesionales.

A mi tía Irma Islas por sus sabias palabras “Cuando las cosas son para uno aunque te quites y cuando no aunque te pongas” en uno de los momentos decisivos de mi vida antes de presentar el examen para ingresar al bachillerato UNAM.

A mi abuela Juana Cruz por su consuelo, compañía y cuidados a lo largo de mi vida.

A mi tío José Juan Sánchez por tratarme como a una hija y procurarme.

Dedicatoria

A mi madre por su incondicional apoyo y su invaluable impulso. Eres el motivo de este trabajo.

Resumen

En el presente trabajo se sintetizaron nanopartículas de galio de partículas de metal líquido recuperado para aplicaciones ambientales. El galio fue recuperado y reciclado de residuos de aplicaciones en el área de la magnetohidrodinámica realizados en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM. Las nanopartículas de galio se sintetizaron mediante precipitación simple, asistida por ultrasonido a 450 W. Los oxi-hidróxidos de galio obtenidos fueron secados a 50°C y sometidos a un tratamiento térmico de 950 °C, por 3 horas, para la formación de las nanopartículas de óxidos de galio (β -Ga₂O₃). Las nanopartículas de β -Ga₂O₃ fueron caracterizadas por Espectroscopía IR y Difracción de Rayos X, así como sometidas a un análisis termogravimétrico.

Para determinar la actividad fotocatalítica de las nanopartículas de galio se empleó un colorante modelo, la Rodamina B (RdB) y una fuente de iluminación UV-B. Los experimentos se llevaron a cabo en un reactor de mezclado perfecto con operación hidrodinámica tipo batch. Los experimentos fueron llevados a cabo durante 5 horas a un valor de pH de 3.0 y a una concentración de agente oxidante de 7 milimolar (mM). Las variables de estudio de este proyecto fueron la influencia de la concentración de las partículas de β -Ga₂O₃ (0.3, 0.5, 0.75 y 1 g/L) y de colorante RdB (0.011, 0.022 y 0.044 mM). Los resultados experimentales fueron ajustados a un modelo cinético de pseudo orden cero y primer orden, con la finalidad de evaluar la velocidad de decoloración a diferentes concentraciones de β -Ga₂O₃ y colorante RdB.

Aunado a lo anterior, se presenta una revisión de las metodologías de reciclaje existentes para los dispositivos eléctricos y electrónicos como paneles solares de silicio, de película delgada como las celdas compuestas por cobre, indio, galio y selenio por sus siglas en inglés (CIGS) y lámparas LED entre otros. Esta información permitió proponer una metodología para el reciclaje de dispositivos usables, y de esta manera obtener galio reciclado para su empleo como materia prima en otras aplicaciones.

Abstract

This work develops gallium nanoparticles from recovered liquid metal particles for environmental applications. Gallium was recovered and recycled from waste obtained from magnetohydrodynamics studies performed at the IIM Unidad Morelia - UNAM. Gallium nanoparticles were synthesized by simple precipitation, assisted by ultrasound at 450 W. The gallium oxy-hydroxides were dried at 50°C and subjected to a heat treatment at 950°C for three hours to form gallium oxide nanoparticles (β -Ga₂O₃). The β -Ga₂O₃ nanoparticles were characterized by IR Spectroscopy, X-Ray Diffraction, and thermogravimetric analysis.

A model dye, Rhodamine B (RdB), and a UV-B illumination source were used to determine the photocatalytic activity of gallium nanoparticles. The experiments lasted 5 hours and were carried out in a perfect mixing reactor with a hydrodynamic batch operation. The experiments were carried out at a pH value of 3.0 and an oxidizing agent concentration of 7 mM. This work investigated the influence of β -Ga₂O₃ catalyst concentration (0.3, 0.5, 0.75, and 1 g/L) and RdB dye concentration (0.011, 0.022, and 0.044 mM). The experimental results were fitted to a pseudo-zero and first-order kinetic model to evaluate the discoloration rate at different β -Ga₂O₃ and RdB dye concentrations.

In addition, a review of the existing recycling methodologies for electrical and electronic devices, such as solar panels (Si and CIGS) and LED lamps, among others, are presented. This information allowed us to propose a methodology for recycling usable devices to obtain recycled gallium and use it as raw material in other applications.

Contenido

Introducción.....	14
Planteamiento del problema.....	18
Justificación.....	19
Objetivo general.....	20
Objetivos particulares.....	20
Hipótesis.....	21
Marco Teórico.....	22
1.1 Residuos electrónicos y su manejo integral.....	23
1.2 Metales líquidos a base de galio.....	26
1.3 Metodologías.....	27
1.3.1 Metodologías para la recuperación y reciclaje de dispositivos electrónicos.....	27
1.3.2 Metodología para la recuperación y el reciclaje de paneles fotovoltaicos (Si y CIGS).....	30
1.3.3 Reciclaje de celdas solares.....	35
1.3.4 Metodología para la recuperación y el reciclaje de lámparas LED.....	39
1.3.5 Metodología para la recuperación y el reciclaje de residuos de la electrónica flexible.....	42
1.4 Uso potencial de los materiales recuperados y valorados del reciclaje.....	46
1.5 Metodología para síntesis de nanopartículas a base de metales líquidos.....	46
Antecedentes.....	55
2.1 Tendencias de recuperación de residuos.....	56
2.2 Síntesis de nanopartículas de metal líquido para aplicaciones en remediación ambiental.....	58
Metodología.....	61

3.1 Metodología experimental para síntesis de nanopartículas de galio.....	63
3.2 Caracterización de las nanopartículas de galio.....	64
3.3 Caracterización catalítica de las nanopartículas de galio.....	64
Resultados	67
4.1 Metodología para la recuperación y reciclaje de metales líquidos basados en galio.....	68
4.2 Caracterización de las nanopartículas de β -Ga ₂ O ₃	69
4.2.2 Espectroscopía Infrarrojo por Transformada de Fourier (por sus siglas en inglés, FTIR)	72
4.2.3 Análisis termogravimétrico (TGA)	73
4.3 Caracterización de las nanopartículas a base de galio	75
Modelamiento cinético teórico.....	80
Modelo cinético orden cero.....	80
Modelo cinético primer orden.....	81
Discusión.....	89
Conclusiones	92
Trabajo a futuro.....	93
Anexo.....	95
Preparación de curva de calibración para contaminante	95
Referencias	97

Índice de Figuras

Figura 1.	Gestión integral de residuos electrónicos.....	24
Figura 2.	Ciclo de vida de residuos electrónicos	24
Figura 3.	Diagrama de flujo del proceso de reciclaje de paneles fotovoltaicos.....	30
Figura 4.	Procesos para reciclar módulos fotovoltaicos de silicio.....	31
Figura 5.	Componentes principales de la celda fotovoltaica.....	32
Figura 6.	Diagrama de flujo del proceso de reciclaje de celdas fotovoltaicas tipo CIGS.....	37
Figura 7.	Componentes principales de las lámparas LED	40
Figura 8.	Diagrama de flujo del proceso mecánico para el reciclaje de lámparas LED.....	40
Figura 9.	Ejemplos de tecnologías utilizadas en la electrónica flexible.	43
Figura 10.	Clasificación de los plásticos y/o polímeros usados en la electrónica flexible.....	44
Figura 11.	Clasificación de los soportes poliméricos biodegradables.....	45
Figura 12.	Tratamientos de degradación de soportes poliméricos convencionales.	45
Figura 13.	Preparación de nanopartículas de metal líquido	48
Figura 14.	Síntesis por sonicación asistida por reemplazo galvánico de metal líquido.....	50
Figura 15.	Diagrama de flujo para la síntesis de nanomateriales de Ga ₂ O ₃ por precipitación asistida con ultrasonido.....	63
Figura 16.	Diagrama de flujo para la degradación de Rodamina B con radiación ultravioleta y catalizador a base de Ga ₂ O ₃	66
Figura 17.	Esquema de recuperación y reutilización de residuos provenientes de electrónica flexible.....	69

Figura 18.	Patrones de difracción de rayos-x de GaO(OH) y β -Ga ₂ O ₃ .	70
Figura 19.	FTIR de GaO(OH) (A) y Ga ₂ O ₃ (B).	73
Figura 20.	Pérdida y cambio de masa.	74
Figura 21.	Flujo de calor	75
Figura 22.	Espectro de absorción de decoloración de RdB.	76
Figura 23.	Curvas de calibración RdB.	77
Figura 24.	Curva de calibración promedio de las absorbancias	78
Figura 25.	Perfiles de degradación de catalizador bajo luz UV	79
Figura 26.	Perfiles de degradación RdB, bajo iluminación UV-B.	80
Figura 27.	Modelo cinético orden cero de catalizador	82
Figura 28.	Modelo cinético primer orden de catalizador	82
Figura 29.	Constantes de velocidad de pseudo orden cero para las nanopartículas de Ga ₂ O ₃ , a diferente concentración.	83
Figura 30.	Constantes de velocidad primer orden de catalizador	84
Figura 31.	Modelo cinético de pseudo orden cero para diferentes, concentraciones de colorante RdB.	85
Figura 32.	Modelo cinético pseudo primer orden para diferentes, concentraciones de colorante RdB.	85
Figura 33.	Constantes de velocidad orden cero del colorante.	86
Figura 34.	Constantes de velocidad primer orden del colorante	87
Figura 35.	Proceso para realizar curva de calibración.	95
Figura 36.	Espectros de absorción de RdB primer análisis	96
Figura 37.	Espectros de absorción de RdB segundo análisis	96

Índice de Tablas

Tabla 1.	Ventajas y desventajas de los diferentes métodos convencionales de reciclaje para residuos electrónicos	28
Tabla 2.	Métodos de reciclaje de paneles FV de película delgada	37
Tabla 3.	Ventajas y desventajas de las técnicas para la síntesis de nanopartículas de galio líquido.	52
Tabla 4.	Materiales.....	62
Tabla 5.	Instrumental.....	63
Tabla 6.	Parámetros cristalográficos de GaO(OH).....	71
Tabla 7.	Parámetros cristalográficos de Ga ₂ O ₃	71
Tabla 8.	Comparación de la fotodegradación de RdB, a partir de diferentes catalizadores.....	88

Introducción

El progreso tecnológico acelerado ha llevado a la fabricación masiva de equipos eléctricos y electrónicos (EEE) con una vida útil más corta y con un coste de adquisición con tendencia a la baja, generando un flujo creciente de residuos que requieren una gestión adecuada para su reciclaje y eliminación. Sin embargo, la mayoría de los residuos electrónicos se desechan en las calles y lotes baldíos, o se mezclan con residuos sólidos urbanos, los cuales son enterrados en vertederos locales (Sabine, 2016).

Los residuos electrónicos han mostrado un crecimiento tres veces más rápido que los residuos urbanos (Baldé Cornelis P et al., 2017).

La generación de residuos electrónicos en 2021 fue de 57.4 millones de toneladas métricas, o 7.6 kilogramos promedio por habitante por año, con una tasa de crecimiento anual promedio estimada entre el 3% y 4% en los próximos años (Forti V., Baldé C.P., Kuehr R., 2020).

Aunque en este trabajo se utiliza galio reciclado de aplicaciones en magnetohidrodinámica para la síntesis y evaluación catalítica de nanopartículas a base de galio, existen otras fuentes de galio que son necesarias considerar dadas las tendencias actuales en esta área. Estas fuentes incluyen los EEE que contemplan una gran diversidad de dispositivos rígidos y flexibles, siendo estos últimos de especial interés. Por tal motivo, en este trabajo se describen brevemente los dispositivos electrónicos usables (o *wearable electronics* en inglés) y se propone una metodología para su reciclaje. Entre estos dispositivos se encuentran aquellos que ofrecen información en tiempo real sobre la salud de una persona como: presión arterial, niveles de oxígeno, calidad y cantidad de sueño, ingesta de calorías, niveles de colesterol, monitorización de los latidos del corazón y otra información requerida por el cuerpo para las actividades diarias. De acuerdo con Grand View Research (research grand view, 2020), el tamaño del mercado mundial solo de electrónicos usables se valoró en 32.63 mil millones de dólares en 2019 y se prevé que se expanda a una tasa de crecimiento anual compuesta (CAGR por sus siglas en inglés) del 15.9% de 2020 a 2027.

En 2020, la pandemia de COVID-19 tuvo un impacto significativo en el crecimiento del mercado de este tipo de dispositivos al igual que en la generación de residuos electrónicos. El estallido de la crisis COVID-19 ha ampliado el rol de las tecnologías usables en el sector de la salud (research grand view, 2020).

El mercado de la tecnología usable se puede dividir en cuatro sectores en función de su aplicación: electrónica de consumo, atención médica, aplicaciones empresariales e industriales, y otros (research grand view, 2020).

Los sensores flexibles, que son los principales componentes de la electrónica suave y la electrónica usable, se han desarrollado con el fin de utilizarlos en el cuerpo humano. Por esta razón, los sustratos deben ser flexibles y con propiedades similares a la piel (en la mayoría de los casos) siendo los polímeros termoplásticos blandos y los elastómeros de silicona, como el tereftalato de polietileno (PET), el poliuretano (PU), el polidimetilsiloxano (PDMS) y EcoFlex (Ren, Sun, et al., 2020), los materiales comúnmente utilizados en la fabricación de este tipo de sensores. Adicionalmente, los sensores requieren de materiales conductores, como es el caso de alambres de cobre, nanopartículas de plata o metal líquido. En este contexto, un metal líquido (como se define para efectos de este trabajo) corresponde a aquel metal cuyo punto de fusión está cercano a la temperatura ambiente. Este tipo de materiales han sido ampliamente utilizados en el área de circuitos blandos debido a que poseen excelente fluidez, capacidad de deformarse y elevada conductividad eléctrica y térmica (Aguilar-García, Rivero, et al., 2021; Dickey & Rivero, 2021; Galván, Sellschopp, et al., 2020; Ren, Sun, et al., 2020; Rivero, 2016). De entre los diferentes metales líquidos, el galio y sus aleaciones son los más comúnmente utilizados. Por ejemplo, la conductividad del galio es de 2.2×10^6 S/m, que es un orden de magnitud menor que metales sólidos, como la plata (63×10^6 S/m) o el cobre (59.6×10^6 S/m), pero mucho más alta que la de materiales orgánicos. Si se considera el costo relativamente bajo (para el *GaInSn* el costo aproximado es de \$1 USD/g) y la alta deformabilidad que presenta, se espera que los avances en los metales líquidos impulsarán el desarrollo de circuitos blandos, electrónica reconfigurable y robótica suave.

Aunque los metales líquidos más comúnmente utilizados son a base de galio, es posible encontrar otras aleaciones a base de bismuto, plomo, estaño, cadmio, indio y aluminio, aunque con puntos de fusión superiores (Daeneke, Khoshmanesh, et al., 2018) . Una característica importante de los metales líquidos basados en galio es que, al exponerse al aire, el metal líquido se oxida inmediatamente y forma una película de óxido protectora. Esta capa tiene un espesor aproximado de 3 nm, y le proporciona propiedades muy interesantes y útiles a los metales líquidos (Dickey & Rivero, 2021; Rivero, 2016). A diferencia de los metales líquidos convencionales, como el mercurio, se ha demostrado que el galio y sus aleaciones son poco tóxicos y biocompatibles, e incluso se han introducido en el ámbito biomédico (Dickey & Rivero, 2021; Ren, Sun, et al., 2020).

Dadas las expectativas actuales en el consumo de electrónicos y la tendencia por el uso de metales líquidos que habiliten nuevas tecnologías, como la electrónica usable y la electrónica suave, en los próximos años se espera un incremento considerable en sus residuos, entre los que destacan polímeros, metales líquidos, compuestos metálicos y otros materiales. El manejo inadecuado de este tipo de residuos puede producir graves impactos en la salud del hombre y animales, así como en los ecosistemas (Fang, Tao, et al., 2019b).

Por lo anterior es importante investigar alternativas viables para reciclar y/o reutilizar los residuos derivados de dispositivos electrónicos flexibles u otras fuentes basadas en metales líquidos a base de galio. En este sentido, una alternativa de reutilización de residuos de metales líquidos a base de galio es en la síntesis de nanopartículas de galio para aplicaciones de remediación ambiental, así como proponer una metodología para recuperar el galio de otras fuentes como son los dispositivos electrónicos usables.

En este proyecto se sintetizaron nanopartículas (óxidos de galio) a base de metal líquido para remediación ambiental. La actividad catalítica de estos materiales se evaluó en la remoción de un contaminante modelo en agua. El metal líquido se recuperó de aplicaciones en el área de la magnetohidrodinámica. La magnetohidrodinámica es un proceso que involucra el uso de metales líquidos como el galio en la captación de energía a través de un generador magnetohidrodinámico

(MHD) de vórtice DC (corriente directa) que es una configuración en la que el fluido está confinado entre dos cilindros concéntricos de conducción eléctrica y se mueve en dirección azimutal, mientras todo el sistema está sumergido en un campo magnético axial (Rivero et al., 2016).

En el generador MHD de vórtice DC, el metal líquido se acciona en una cámara cilíndrica para producir un flujo giratorio, que interactúa con un campo magnético externo, induciendo corrientes eléctricas que se pueden extraer a través de electrodos de cobre cuando se conecta una carga externa a ellos (Rivero, 2016)

Una vez terminado el proceso de MHD se recupera el galio a través del vaciado del mismo en un contenedor con solución de ácido clorhídrico para evitar la formación de óxidos de galio y así obtener el galio. Sin embargo, el metal líquido puede contener trazas de cobre proveniente de los electrodos, no obstante, las impurezas del metal líquido no afectaron el proceso de síntesis de acuerdo con los resultados obtenidos en la caracterización de las nanopartículas de galio.

Sin embargo, existen otras fuentes de galio como los son los dispositivos electrónicos usables que han incrementado su presencia en el mercado en los últimos años y por consiguiente se espera una importante cantidad de desechos de los mismos.

Por esta razón, se presenta una metodología para la recuperación y reciclaje de galio proveniente de dichos dispositivos. Esta metodología se propone a partir de la revisión bibliográfica de diferentes procesos de reciclaje de dispositivos electrónicos, incluyendo la recuperación de los componentes metálicos a través de procesos mecánicos, térmicos y/o químicos. Esta revisión también considera procesos de degradación de los materiales poliméricos contenidos en los dispositivos electrónicos usables.

Planteamiento del problema

El desarrollo de nuevas tecnologías ha traído consigo grandes retos en materia de manejo integral de residuos que, en ausencia de un marco regulatorio, ha resultado en una problemática a nivel global. El aumento exponencial en los próximos años de residuos de tecnología electrónica es una realidad y es importante proponer alternativas para su reutilización y reciclaje. Una de estas opciones es la reutilización para el desarrollo de nuevos materiales para diversas aplicaciones como catalizadores de reacciones para aplicaciones ambientales.

Justificación

El manejo inadecuado de residuos de dispositivos electrónicos produce graves impactos en la salud del hombre y animales, así como en los ecosistemas. Por ejemplo, si el galio y sus compuestos no son tratados antes de depositarse en cuerpos de agua o ser absorbidos por el suelo, bajo ciertas condiciones podrían dar lugar a dermatitis, erupciones cutáneas, hemorrágicas y depresión de la función de la médula ósea si son ingeridos. Una dosis alta puede causar nefritis hemorrágica y una disminución en la producción de glóbulos rojos. De manera similar, los peligros del indio y sus compuestos para la salud incluyen toxicidad reproductiva y pulmonar, trastornos nerviosos y gastrointestinales, dolor cardíaco, daño hepático, cerebral y renal (Fang, Tao, et al., 2019b). Por lo anterior es importante investigar las alternativas potenciales para reciclar y/o reutilizar estos residuos a base de metales líquidos, por ejemplo, mediante la síntesis de nanopartículas de galio para aplicaciones ambientales.

La reutilización y el reciclaje son opciones viables en términos ambientales, económicos y sociales, ya que no sólo reducen su impacto en el medio ambiente después de su uso, sino que reducen su impacto desde su extracción hasta su disposición final, aunado a la disminución en el consumo de dichos recursos, minimizando la explotación para su producción.

El galio recuperado de otras aplicaciones (como los electrónicos usables) se puede utilizar para sintetizar nanopartículas de galio que tienen propiedades fotocatalíticas con un gran potencial de aplicación (Jin, Zhang, et al., 2013; S. T. Liang, Wang, et al., 2018). Estos nanocatalizadores son una opción viable para la eliminación de contaminantes debido a sus diferentes propiedades (S. Liang, Wang, et al., 2021). En particular, la fase β -Ga₂O₃ presenta fotoactividad elevada respecto a las fases cristalinas α y γ (Orozco, Rivero, et al., 2022). Adicionalmente, los óxidos de galio demuestran actividad fotocatalítica para la degradación de compuestos orgánicos (Hidaka & Tsukamoto, 2019; Sivananda Reddy, Hwan Ko, et al., 2011) y colorantes (Das, Das, et al., 2019; Du, Yang, et al., 2021; Quan, Fang, et al., 2010).

Objetivo general

Sintetizar partículas de metal líquido de galio recuperado y reciclado, como materia prima, para aplicaciones de remediación ambiental.

Objetivos particulares

1. Sintetizar partículas de metal líquido a base de galio recuperado de aplicaciones en el área de la magnetohidrodinámica mediante dispersión ultrasónica.
2. Determinar las propiedades fisicoquímicas de las nanopartículas de galio mediante Espectroscopía IR, Difracción de Rayos X y Análisis Termogravimétrico.
3. Determinar la actividad catalítica de las nanopartículas de galio en la decoloración de la RdB como una aplicación ambiental.
4. Proponer una metodología para el manejo integral de residuos electrónicos que empleen metales líquidos.

Hipótesis

Los metales líquidos a base de galio pueden ser recuperados de un proceso de magnetohidrodinamismo y reutilizados para sintetizar nanomateriales para, atender problemas prioritarios, como es la contaminación del agua, en donde una mayor concentración de nanopartículas de galio incrementará la decoloración de un contaminante modelo.

Capítulo 1

Marco Teórico

En este capítulo se presentan los fundamentos teóricos para el desarrollo de este proyecto.

1.1 Residuos electrónicos y su manejo integral

Los dispositivos electrónicos se definen como cualquier artículo de uso doméstico o comercial con circuitos, o componentes eléctricos con suministro de energía o batería (Paper, 2014). Esto incluye productos desde electrodomésticos básicos hasta computadoras y teléfonos celulares (Parajuly, K.; Kuehr, 2019). Los productos electrónicos tienen una expectativa de vida, y una vez que dejan de funcionar o la nueva tecnología los hace obsoletos, deben ser descartados. Residuos electrónicos (o *e-waste* en inglés) es un término utilizado para todos los tipos de dispositivos eléctricos y electrónicos, y sus partes, que se desechan como residuos sin la intención de reutilizar (Paper, 2014). Alrededor de 60 millones de toneladas métricas de desechos electrónicos se generan a nivel mundial por año, con un promedio de más de siete kilogramos por persona (Forti V., Baldé C.P., Kuehr R., 2020).

La gestión de los desechos electrónicos ha resultado ser increíblemente difícil. Incluso las naciones industrializadas con sistemas de gestión de desechos bien establecidos están luchando con la naturaleza compleja de los desechos electrónicos. Y para los países menos desarrollados, con poca o ninguna política o infraestructura, los desechos electrónicos han añadido desafíos a la crisis de gestión de desechos ya existente (Parajuly, K.; Kuehr, 2019).

La gestión integral de residuos electrónicos se compone principalmente de etapas como la recolección, transporte, desmontaje, reciclado y eliminación final, como se muestra en el diagrama de la **Figura 1**. Aquellos dispositivos, que ya han completado su ciclo de vida de mercado entran en la fase de recolección y se transportan a una instalación de desmantelamiento para su reciclado (He, Feng, et al., 2020). Después de la extracción química y procedimientos de tratamiento, los metales que contienen estos dispositivos pueden ser finalmente recuperados (He, Feng, et al., 2020).

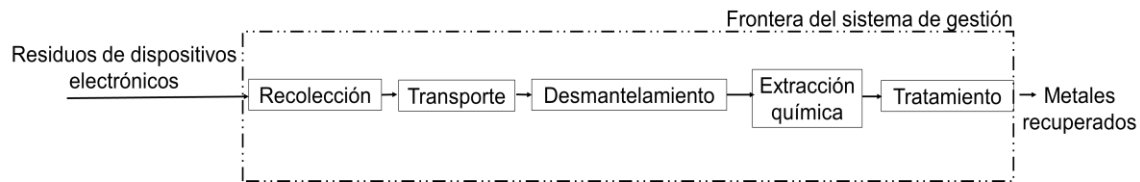


Figura 1. Gestión integral de residuos electrónicos

Fuente: (He, Feng, et al., 2020).

La gestión de residuos generalmente sigue una etapa del ciclo de vida, mostrado en la **Figura 2** (Venkatachary, Samikannu, et al., 2020). El primer paso consiste en recolectar los residuos electrónicos, y la etapa final es la disposición del material. Los puntos de generación de residuos son utilizados para gestionar el material de desecho y los materiales recolectados son transferidos a la ubicación centralizada. La separación de metal, vidrio y plásticos es el proceso en el primer nivel de tratamiento, seguido de la eliminación de los materiales peligrosos y la separación de los componentes del material.

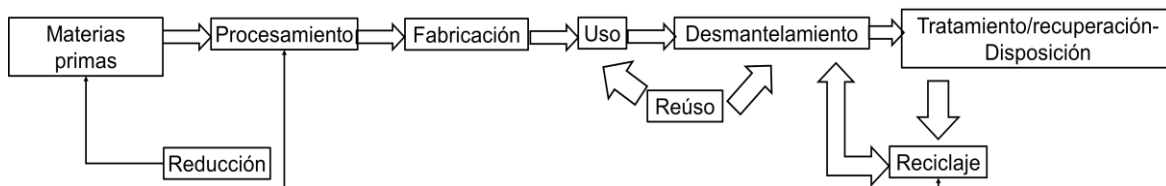


Figura 2. Ciclo de vida de residuos electrónicos

Fuente:(Venkatachary, Samikannu, et al., 2020).

La rápida urbanización y el avance tecnológico también representan un desafío ambiental para la gestión de residuos. La constante producción de modelos actualizados genera un gran volumen de equipos electrónicos obsoletos, que agrava el problema de los desechos electrónicos (Sabine, 2016). Actualmente los residuos electrónicos son exportados ilegalmente a los países en desarrollo y/o depositados en vertederos (Sahajwalla & Hossain, 2020) . No obstante, la presencia de materiales peligrosos y valiosos hace que su reciclaje sea esencial. Sin embargo, debido a los diversos componentes en material y tamaño la separación es difícil, pero es crucial para el reciclaje adecuado (Martins, Tanabe, et al., 2020).

Los desechos electrónicos se están convirtiendo en un recurso importante y podrían tener un impacto masivo tanto en nuestro medio ambiente como en nuestra economía. Por lo tanto, los modelos de economía circular deben ser adoptados para fomentar el cierre del ciclo de materiales donde con las tres R que se consideran de forma convencional: reducir, reutilizar, reciclar, se deben extender para incluir la cuarta R: “reformular”. La reforma se refiere al proceso de transformación de los residuos en recursos de valor añadido. En este contexto, el concepto de economía circular basada en el micro reciclado presenta enormes perspectivas financieras y de empleo para la gestión y el reciclado de los desechos electrónicos (Sahajwalla & Hossain, 2020).

Los obstáculos técnicos y de costos del proceso convencional de reciclado de residuos electrónicos pueden superarse mediante una fabricación descentralizada y distribuida en todo el mundo (Sahajwalla & Hossain, 2020).

Los dispositivos electrónicos requieren del uso de elementos como el galio, indio, selenio, telurio entre otros, y cada uno de ellos tiene un suministro relativamente frágil. Lokanc et al. (Lokanc, Eggert, et al., 2015) discuten las razones por las que se considera así el suministro de estos minerales. En primer lugar, la producción actual de cada uno es pequeña y estos mercados son susceptibles a los choques bruscos de la demanda de nuevos usos finales. A continuación, el suministro primario (es decir, la producción a partir de minerales) de cada mineral viene como un subproducto de otro mineral, que es el producto principal asociado (por ejemplo, el cobre, en el caso del telurio). Como subproductos, el suministro de cada mineral es vulnerable a los cambios en el suministro de productos principales. Además, los productores han optimizado sus operaciones para producir eficientemente el producto principal, y la recuperación de cualquier subproducto es de importancia secundaria, y en la mayoría de las condiciones actuales, su recuperación no es económicamente viable. Finalmente, estos minerales son relativamente raros en la corteza terrestre. Las abundancias medias de la corteza de telurio e indio son sólo de 0.002 ppm y 0.05 ppm respectivamente colocándolos entre los elementos críticos (Dill, 2010; Schwarz-Schampera, U., & Herzig, 2002).

1.2 Metales líquidos a base de galio

El galio es relativamente más abundante, con una abundancia promedio de corteza de alrededor de 17 ppm (comparable al plomo) (Pohl, 2011), pero ninguno de estos minerales se encuentra en concentraciones lo suficientemente altas como para ser el mineral principal. Por esta razón, en las condiciones actuales del mercado, puede ser prohibitivo extraer cualquiera de estos elementos como mineral de interés económico primario. Debido a estos factores, la oferta de cada mineral a partir de productos al final de su vida útil, comúnmente llamados “chatarra vieja”, podría ser importante para satisfacer la demanda total (Redlinger, Eggert, et al., 2015).

De acuerdo con la CARG (por sus siglas en inglés, Compound Annual Growth Rate), el tamaño del mercado global del galio en 2020 fue de 308.4 millones de dólares y las proyecciones para el 2026 indican que el tamaño del mercado alcanzará los 397 millones de dólares (MarketWatch, n.d.) .

En 2020, la capacidad de producción mundial de galio refinado de alta pureza (6N a 7N) de baja pureza (3N a 4N) y galio secundario de alta pureza se estimó en 724, 325 y 273 toneladas por año, respectivamente. La producción primaria mundial para 2020 se estimó en 300 toneladas, una caída del 15 %, en comparación con 2019. China es el principal productor mundial de galio primario, con casi el 97 % de la producción primaria mundial. En las últimas dos décadas, el equilibrio de los países productores clave ha cambiado radicalmente; Rusia, Japón y Corea fueron los principales productores además de China. Sin embargo, en los últimos años, China se ha expandido drásticamente. La producción de galio refinado de alta pureza (6N a 7N) en 2020 se estimó en alrededor de 220 toneladas, los principales productores fueron China, Japón, Eslovaquia y Estados Unidos. Mientras que el galio recuperado del residuo durante la producción de los materiales semiconductores (AsGa) fue realizado por China, Alemania, Japón, Eslovaquia y los Estados Unidos (National Minerals Information Center, n.d.).

En los últimos años, la producción primaria de galio creció más rápido que la producción de los materiales primarios, a partir de los recursos geológicos. Algunos autores predicen que esta tendencia continuará en el futuro previsible. Por lo tanto, una pregunta importante en la evaluación del riesgo de suministro es cuánto tiempo

serán sostenibles las tasas de crecimiento más rápidas de ciertos subproductos en comparación con sus materiales de origen antes de que el suministro se vea limitado por la disponibilidad de materias primas, lo que posiblemente resulte en importantes trastornos de los mercados dependientes. Tales interrupciones podrían poner en peligro el despliegue de nuevas tecnologías y plantear un riesgo para el progreso tecnológico (Frenzel, Max and Mikolajczak, Claire and Reuter, Markus A. and Gutzmer, 2017), como se vio reflejado en la actual pandemia por COVID-19. Ante esto es importante (1) incorporar la infraestructura necesaria en las plantas de extracción de materias primas para la recuperación de subproductos, como el galio; (2) desarrollar tecnologías para incrementar los porcentajes de extracción del galio y otros subproductos, y que incorporen procesos físico-mecánicos, químicos y térmicos sostenibles, y (3) crear estrategias para el manejo integral de residuos, que involucren las etapas cruciales de recolección, recuperación y tratamiento para que puedan ser integrados en los procesos productivos que emplean al galio como materia prima.

1.3 Metodologías

En esta sección del **Capítulo 1** se presentan algunas de las metodologías que han sido reportadas en literatura para la recuperación y reciclaje de los dispositivos electrónicos.

1.3.1 Metodologías para la recuperación y reciclaje de dispositivos electrónicos

En la literatura se han reportado diversos estudios sobre metodologías para la recuperación de los materiales presentes en dispositivos electrónicos (Slim, Ahmed and Lim, 2019). No obstante, es importante resaltar el hecho de que no existen trabajos previos respecto al proceso de reciclaje de dispositivos usables que son un tipo de electrónicos basados en metales líquidos por lo que se revisarán los procesos de reciclaje utilizados para el resto de las tecnologías pertenecientes al grupo de electrónicos compuestos de metal líquido como los son paneles fotovoltaicos, LEDs entre otros.

De manera general, los procesos necesarios para recuperar los dispositivos dependen en gran medida de su composición. Para el caso de dispositivos electrónicos, existe una gran variedad. En general, contienen metal (40%), plástico (30%) y óxidos refractarios (30%). Los metales principalmente son: cobre (20%), hierro (8%) estaño (4%), níquel (2%), plomo (2%), zinc (1%), plata (0.02%), oro (0.1%), paladio (0.005%). En el caso de dispositivos basados en galio que son de interés en este trabajo presentan un contenido del 22-37% en imanes permanentes NdFeB, 16-27% en los circuitos integrados, 11-21% en los diodos emisores de luz basados en GaAs/GaP, 2-6% en los diodos emisores de luz basados en GaN y en dispositivos fotovoltaicos (Løvik AN et al, 2015). Sin embargo, en los dispositivos usables el contenido de galio no está cuantificado debido a su reciente aparición en el mercado.

Entre los plásticos: el polietileno, el polipropileno, los poliésteres y los policarbonatos son los más comunes (Manbir S Sodhi and Bryan J or-Spektrum Reimer, 2001). Sin embargo, la composición de los residuos electrónicos varía considerablemente en función del tiempo de vida y la fuente (Sahajwalla & Hossain, 2020).

El proceso convencional de reciclado de residuos electrónicos sigue principalmente dos vías: la hidrometalurgia y la pirometalurgia (ver **Tabla 1**) (Sahajwalla & Hossain, 2020)

Tabla 1. Ventajas y desventajas de los diferentes métodos convencionales de reciclaje para residuos electrónicos
Fuente: (Sahajwalla & Hossain, 2020)

Método de reciclaje	Técnicas	Ventajas	Desventajas

<p>Hidrometalúrgico</p>	<p>Lixiviación con agua regia (Peter P Sheng, 2007), combinación de KI e I₂ o NaCl y polvo blanqueador (J Shibata and S %J N Matsumoto, 1999) , y H₂SO₄ MgCl₂ para la disolución de la base (Quinet Patricia et al., 2005), solución de lixiviación basada en NaCl, CuCO₃, HCl (Olper Marco et al., 2004) para recuperar diversos materiales como Cu, Ni y metales preciosos.</p>	<p>Podría aplicarse a la mayoría de los residuos electrónicos, Especialmente para las aleaciones no oxidantes. Los pasos de procesamiento son similares a la extracción de materiales de minerales primarios.</p>	<p>Varios pasos necesarios para extraer el material. Consume gran cantidad de productos químicos Un gran número de desechos de agua en el proceso.</p>
<p>Pirometalúrgico</p>	<p>Noranda proceso en Quebec, Canadá (Veldhuizen Hennie et al, 1994) Boliden Rönnskär Smelter, Suecia (Frank E Mark and Theo, 2000; Lehner Theo, 2003; Theo, 1998). Ensayo en la fundición de Rönnskär (Frank E Mark and Theo, 2000). Proceso de refinado de metales preciosos de Umicore en Hoboken, Bélgica (Hagelucken Christian, 2006). Patente para residuos de metales preciosos cerámicos refractarios</p>	<p>Aplicable a casi todos los tipos de desechos electrónicos. Las aleaciones metálicas, los aceites de los plásticos se producen por fusión directa.</p>	<p>Se requieren grandes inversiones y energía La fusión directa no se puede aplicar en elementos oxidados. Se genera una gran cantidad de residuos sólidos. El hierro y la recuperación de aluminio son difíciles de formar escoria de óxido y cerámica.</p>

	(Joseph G Day Google Patents., 1984). Aleksandrovich's Patente para la recuperación de metales y oro del grupo platino a partir de chatarra electrónica(Aleksandrovich S, et al., 1998).		
--	---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	--	--

1.3.2 Metodología para la recuperación y el reciclaje de paneles fotovoltaicos (Si y CIGS)

Las metodologías para el reciclaje de dispositivos electrónicos, como paneles fotovoltaicos solares, reportadas en la literatura, incluyen procesos físicos, mecánicos, térmicos y químicos, que permiten recuperar los materiales y reutilizarlos, como materia prima, en otros procesos, como se muestra en la

Figura 3.

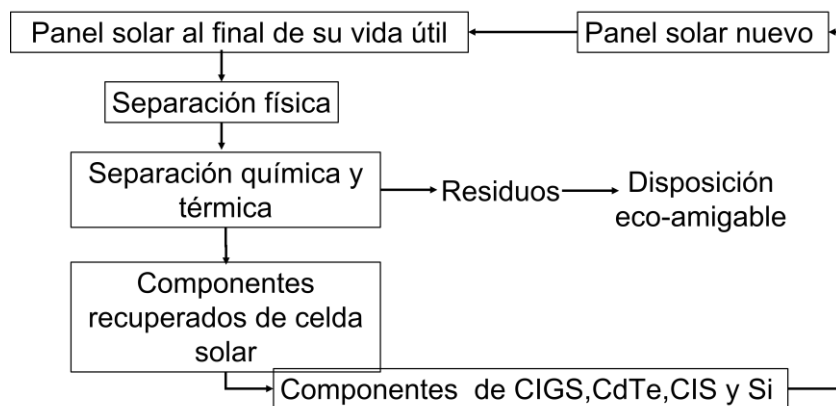


Figura 3. Diagrama de flujo del proceso de reciclaje de paneles fotovoltaicos

Fuente:(Venkatachary, Samikannu, et al., 2020).

Diferentes tratamientos se han propuesto y desarrollado para el reciclaje de paneles fotovoltaicos tal como se presentan en la **Figura 4**. De estos tratamientos, algunos se han demostrado con éxito a escala piloto (Bombach E, Röver I, Müller A, Schlenker S, Wambach K, n.d.; De Clercq G., 2018; Latunussa, Ardente, et al.,

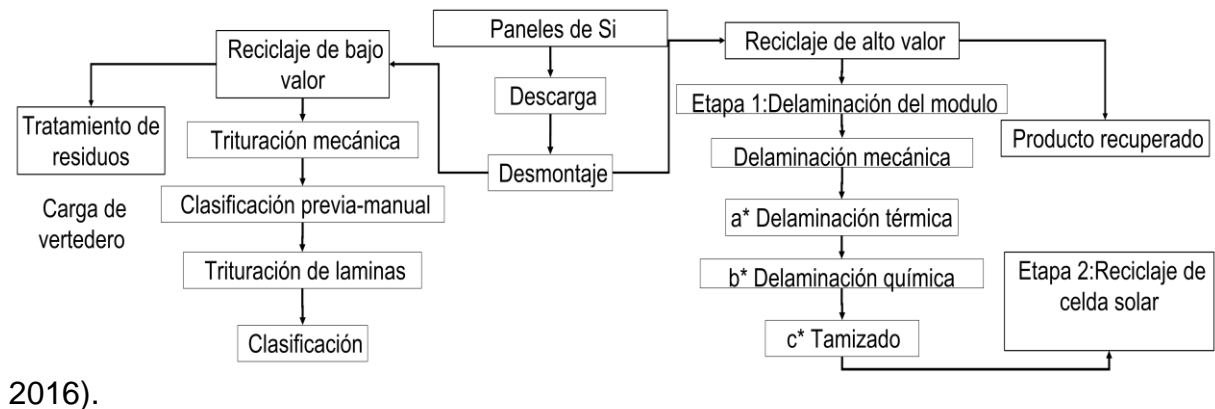


Figura 4. Procesos para reciclar módulos fotovoltaicos de silicio

Fuente: (Deng, Chang, et al., 2019).

El reciclaje se puede dividir en reciclaje de bajo valor y de alto valor.

En el reciclaje de bajo valor se extraen materiales que están contaminados, y por lo tanto con poco valor para su reutilización. Por el contrario, en el reciclaje de alto valor se extraen materiales de mayor pureza o calidad que pueden ofrecer un mayor valor para su reutilización (Sung K. Engineering and Technology (WASET), 2015).

El reciclaje de alto valor en paneles fotovoltaicos tiene como objetivo reciclar no sólo marcos de vidrio y aluminio, sino también componentes más valiosos, como plata, silicio, aluminio y cobre dentro de las celdas solares a través de procesos más complejos. Después de retirar el marco de aluminio y la caja de conexiones, el vidrio y los plásticos se separan de la celda solar y se recuperan. Entonces, los metales se pueden reciclar para maximizar el valor recuperado y reducir al mínimo los residuos peligrosos. Los componentes principales de las celdas fotovoltaicas se muestran en la **Figura 5** y consta de marco de aluminio, vidrio, alambre de cobre en serie y laminado en una estructura intercalada, caja de conexiones, polímero que suele ser etileno acetato de vinilo (EVA) que permite la adhesión de las celdas

solares al vidrio delantero y a la hoja trasera del polímero (Deng, Chang, et al., 2019). A continuación, se presenta una revisión de las técnicas de reciclaje en el orden de la secuencia de procesamiento para celdas fotovoltaicas (Deng, Chang, et al., 2019).

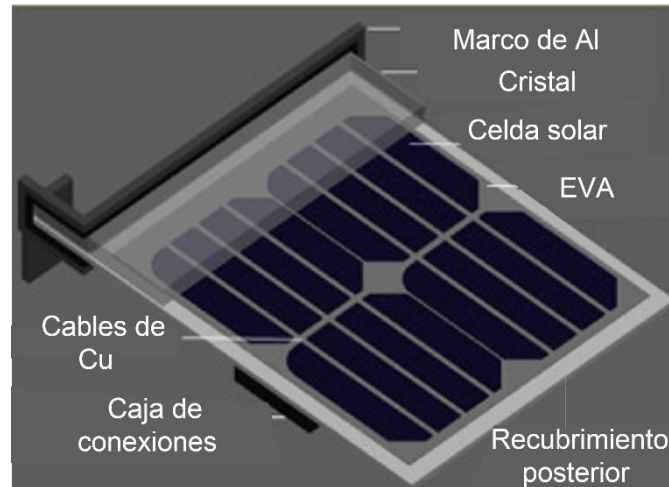


Figura 5. Componentes principales de una celda fotovoltaica

Fuente:(Deng, Chang, et al., 2019).

Delaminación de módulos

El primer paso en el reciclaje de alto valor es delaminar el módulo para separar el vidrio de las celdas solares. Esto se puede lograr mediante tres enfoques: la delaminación mecánica, térmica y química, como se muestra en la **Figura 4**.

La **delaminación mecánica** se clasifica en métodos como M1: trituración triple, M2: criogénico, M3: hidrotérmico y M4: corte en caliente. En el **método M1**, Granata et al. propusieron un método para triturar el módulo en un motor de dos rotores seguido por un proceso de fresado. Se identificaron fracciones más grandes (diámetro > 0.08 mm) como vidrio recuperable y se identificaron fracciones pequeñas (diámetro < 0.08 mm) que contenían silicio y metales que necesitaban tratamientos pirometalúrgicos/hidrometalúrgicos adicionales. Tras la eliminación térmica del residuo de polímero del vidrio, este método produce vidrio reciclable en una cantidad de 80-85% en peso del módulo fotovoltaico (Granata, Pagnanelli, et al., 2014). Un estudio de seguimiento mejoró aún más este proceso al sustituir la trituración y el fresado por trituración triple, alcanzando una tasa de recuperación de vidrio del 91

% en peso (Pagnanelli, Moscardini, et al., 2017) . En el **método M2**, en lugar de la eliminación térmica del residuo etileno acetato de vinilo (EVA), Yingli Solar desarrolló un **proceso criogénico** para delaminar módulos de silicio. Después de enfriarse a temperaturas de 196 °C, la unión interfacial de las estructuras sándwich se debilita (Dassisti, Florio, et al., 2017). Entonces, una rectificadora abrasiva puede pelar fácilmente polvos de silicio de polvos plásticos (Jia Z, n.d.; Wang S., n.d.; J. Zhang, Lv, et al., 2013). En el **método M3**, que se dirige a las piezas de vidrio sin romper, Trina Solar investigó un proceso de desprendimiento de vidrio bajo condiciones hidrotermales subcríticas oxidantes para separar toda la hoja de vidrio del módulo (Zhou Lu, n.d.). Finalmente, en el **método M4** se utilizó otro enfoque fiable: **el corte en caliente**. El proyecto fotovoltaico (FRELP) al final de su vida útil demostró un enfoque piloto de reciclaje que corta toda la hoja de vidrio del módulo con un cuchillo de alta frecuencia. Mediante este proceso se recuperó el 98 % del vidrio y el resto de los sándwiches EVA/celda solar/hoja trasera se enviaron a una planta de incineración para su posterior tratamiento (Latunussa, Ardente, et al., 2016). El corte tiene una clara ventaja de quitar el vidrio en un solo paso para evitar múltiples trituraciones y procesos térmicos. El concepto de corte en caliente se ha implementado utilizando diferentes diseños, como una cuchilla de corte calentada, un cepillo de acero de hilado rápido y hojas de cincel (Komoto, 2014, 2016; Komoto, Lee, et al., 2018; Tomioka, 2016) .

La delaminación térmica separa el módulo térmicamente descomponiéndolo de la capa de encapsulación entre el vidrio y las celdas solares. La capa de encapsulación polimérica, en su mayoría EVA, puede ser pirolizada en ácido acético, propano, propeno, etano, metano y otros aceites y gases compatibles **bajo un entorno de gas inerte (T1)**, o bien **quemada bajo un entorno de oxígeno (T2)** (Born M, 2004; Dias, Javimczik, et al., 2016, 2017; Huang, Shin, et al., 2017; Klugmann-Radziemska, Ostrowski, et al., 2010; Latunussa, C., Mancini, L., Blengini, G., Ardente, F., & Pennington, 2016; C.-H. Lee, Chang, et al., 2018; Park, Kim, et al., 2016; L. Zhang & Xu, 2016). En el **método T1**, Solar Cells Inc. Propuso por primera vez la recuperación de obleas de silicio y celdas solares en funcionamiento de módulos antiguos mediante la descomposición pirolítica del EVA en una atmósfera

inerte en un horno tubular a unas 500°C (Fthenakis, 2000). Previo a la vaporización del EVA, la hoja trasera se despegaba manualmente. Esta delaminación pirolítica también se demostró utilizando un reactor de lecho fluidizado y un horno de mufla con gases combustibles recuperados como calor o electricidad (Jia Z, n.d.) (Klugmann-Radziemska, Ostrowski, et al., 2010) (Frisson, Lieten, et al., n.d.). Una temperatura máxima de 450-600 °C con un tiempo de espera de 30 minutos a 1 hora fue suficiente para la descomposición completa (Frisson, Lieten, et al., n.d.; J. K. Lee, Lee, et al., 2018; L. Zhang & Xu, 2016). Deutsche Solar y Solar World demostraron el proceso de reciclado de la delaminación térmica de módulos desmantelados en una planta fotovoltaica de 300 kW en Alemania y Bélgica (Bombach E, Röver I, Müller A, Schlenker S, Wambach K, n.d.)(Wambach K, Schlenker S, Konrad B, n.d.). Las celdas solares delaminadas fueron refabricadas en nuevos módulos y tuvieron una segunda vida útil. Sin embargo, desde 2005, el espesor de las celdas solares de Si se ha reducido a menos de 200 µm, lo que hace que las obleas tengan más probabilidades de romperse o agrietarse durante el proceso térmico (Huang, Shin, et al., 2017). El agrietamiento se ha atribuido a la tensión mecánica causada por la descomposición de gas detrás del vidrio y la deformación térmica del EVA en la parte trasera. El problema de rotura puede superarse mediante la modificación de la herramienta (p. ej., plantilla fija adicional con ranuras separadas (Park, Kim, et al., 2016)) o pretratamientos simples (p. ej., agrietamiento del vidrio frontal y separación del EVA trasero) para liberar rápidamente el estrés generado por el gas descompuesto (J. K. Lee, Lee, et al., 2018). Un proceso optimizado podría recuperar casi el 100% del vidrio templado y el grado solar de alta pureza de silicio (Huang, Shin, et al., 2017). En el **método T2**, el EVA se combinó en un entorno de oxígeno para proporcionar energía para el horno de calefacción (Komoto, Lee, et al., 2018).

La **delaminación química**. La capa de encapsulación adhesiva también se puede disolver en disolventes inorgánicos (**C1**) u orgánicos (**C2**) para delaminar el módulo. En el **método C1**, el vidrio se separó de las celdas solares sumergiendo el módulo en ácido nítrico durante 24 horas (TM., n.d.) . En el **método C2**, Doi et al. notificaron con éxito la disolución del EVA en tricloroetileno a 80°C durante 10 días (Doi, Tsuda,

et al., 2001). El proceso químico se puede acelerar mediante ultrasonido. Por ejemplo, Kim y Lee informaron de la disolución orgánica más eficaz del EVA en *o*-di-clorobenceno en 30 minutos para recuperar celdas solares sin daños (Kim & Lee, 2012). Azeumo et al. notificaron la disolución completa del EVA en menos de 60 minutos en tolueno en presencia de ultrasonido (Azeumo, Conte, et al., 2019). En algunas ocasiones, los disolventes orgánicos no pudieron eliminar el EVA que quedaba en la superficie, por lo que se requiere un tratamiento secundario como la pirólisis (Kang, Yoo, et al., 2012). Esto inevitablemente añade complejidad al proceso. Además del vidrio frontal, las hojas traseras con flúor deben retirarse antes de reciclar las celdas solares debido a su toxicidad (Latunussa, C., Mancini, L., Blengini, G., Ardente, F., & Pennington, 2016), como indica la marca de estrella (a)-(c) en la **Figura 4**. La hoja trasera puede despegarse del módulo a temperaturas elevadas, desplazarse mecánicamente durante las operaciones de desguace, molienda o trituración (Komoto, Lee, et al., 2018), o quemarse de forma intensiva en un incinerador autorizado (Latunussa, Ardente, et al., 2016).

1.3.3 Reciclaje de celdas solares

Lixiviación/grabado: para separar silicio y metal. Los electrodos de las celdas solares y las cintas interconectadas, hechas de plata, aluminio y cobre, se disuelven en medios acuosos para ser reciclados. Después de un daño mecánico previo durante la delaminación del módulo, los polvos y cenizas de celdas solares se disuelven en ácido nítrico o agua regia para lixiviar componentes metálicos y residuos de silicio de filtro (Latunussa, Ardente, et al., 2016) (C.-H. Lee, Chang, et al., 2018) (Dias, Javimczik, et al., 2016) (Bohland JR, 1997; C. H. Lee, Hung, et al., 2013; Yi, Kim, et al., 2014). En este proceso, las celdas solares recicladas se someten a un grabado químico más complejo, incluyendo la separación del electrodo, el revestimiento antirreflectante, el emisor dopado de fósforo y el campo de superficie posterior de aluminio para obtener silicio de grado solar de alta pureza (Park, Kim, et al., 2016). Los autores emplearon un proceso mecánico para moler el revestimiento antirreflejante y el emisor simultáneamente después de lixiviar el

electrodo de plata, lo que redujo más de la mitad de la cantidad de productos químicos utilizados (Park, Kim, et al., 2016).

Extracción de metales

El metal se puede extraer y purificar de la solución de lixiviación a través de tres enfoques básicos, que se entienden bien en la industria hidrometalúrgica: **L1, electrólisis** (Huang, Shin, et al., 2017); **L2, reemplazo galvánico** (C. H. Lee, Hung, et al., 2013); y **L3, precipitación** (Park, Kim, et al., 2016). La mayoría de las investigaciones se enfocan en el reciclaje de plata de celdas solares (Kuczyńska-Łażewska, Klugmann-Radziemska, et al., 2018). Comparando los tres métodos principales, las tasas máximas de recuperación de plata de 89.7%, 87.4% y 99.5% a través de precipitación, electrólisis y reemplazo de polvo de zinc, respectivamente. El proceso de extracción de metales no sólo recupera materiales valiosos, sino que también elimina elementos peligrosos como plomo de los residuos y así reducir los impactos ambientales (Jung, Park, et al., 2016).

El método de reciclaje de celdas fotovoltaicas tipo CIGS, basado en el proceso de separación, para recuperar elementos valiosos de materiales usados como son el selenio, galio, cobre e indio consiste en: un proceso de separación, en el que los materiales CIGS fueron triturados y molidos finamente en un molino de varillas para obtener un tamaño de partícula de menos de 74 micras, representando más del 70% del peso total del material molido (Lv, Xing, et al., 2019). Posteriormente se calentaron a 1000°C para lograr la transformación de fase. Durante la transformación, el 99.9% de selenio se volatilizó y se recuperó a través de la oxidación en dióxido de selenio. Mientras tanto, otros metales fueron convertidos de selenidos a óxidos. Posteriormente, el indio y el galio del producto de tostado se separaron del cobre mediante lixiviación y precipitación de ácido sulfúrico (Lv, Xing, et al., 2019). Después de que el producto de precipitación fue calentado, se obtuvieron óxidos mixtos que contenían 90.59% de óxido de indio y óxido de galio. Las tasas de recuperación de indio y galio fueron 97.74% y 97.41%, respectivamente. Por último, el 99.83% del cobre del filtrado se recuperó mediante extracción por solvente. Para este propósito se utilizaron Lix984 y queroseno, como extractor y diluyente, respectivamente, y ácido sulfúrico como agente de desmonte, dicho proceso se describe en el diagrama de la **Figura 6** (Lv, Xing, et al., 2019).

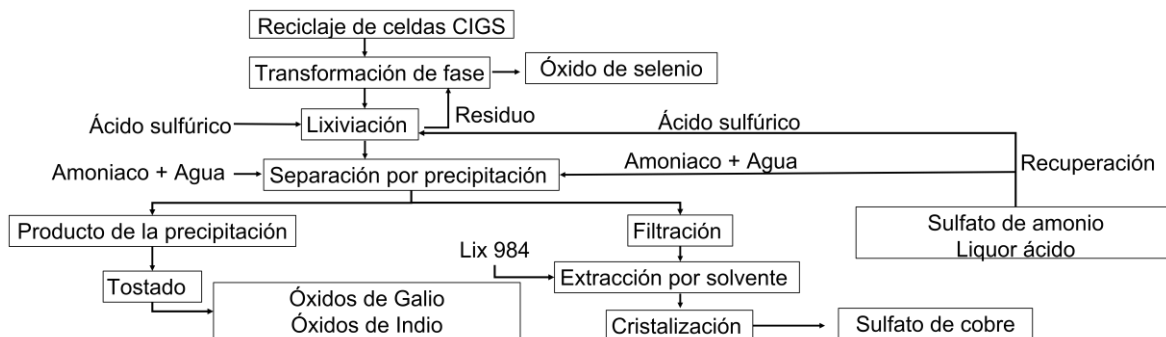


Figura 6. Diagrama de flujo del proceso de reciclaje de celdas fotovoltaicas tipo CIGS

Fuente: (Lv, Xing, et al., 2019).

En la **Tabla 2** se presenta un resumen sobre las ventajas y desventajas de las diferentes tecnologías para el reciclaje de celdas solares de película delgada tipo CIGS. Para cada tecnología se presentan los procesos que involucra.

Tabla 2. Métodos de reciclaje de paneles FV de película delgada
Fuente: (Chowdhury, Rahman, et al., 2020).

Tecnología	Proceso	Ventajas	Desventajas
Delaminación	Delaminación física	Factible de obtener diversos residuos por tratamiento (Módulos divididos, submódulos y módulos laminados).	Mezcla de las distintas fracciones de material. Pérdida de cada fracción de material. Vidrio parcialmente combinado con el EVA. Rotura de celdas solares.
	Química orgánica (disolución fina)	Capa orgánica extraída del vidrio. Soluciones de reprocesamiento. Simple extracción de EVA.	El tiempo necesario para la delaminación depende del área. No se puede disolver completamente y el EVA aún

			se adhiere a la superficie de vidrio.
	Tratamiento térmico	Eliminación completa del EVA. Posibilidad de recuperar celdas enteras mediante la reutilización de obleas.	Alto consumo energético. Emisiones peligrosas.
	Radioterapia	Fácil de eliminar EVA	Procedimiento lento Proceso muy caro.
Separación del material	Erosión	No se requieren productos químicos El vidrio se puede recuperar	Es necesario un tratamiento adicional de pre-purificación
	Vacío	Eliminación de capa semiconductora sin disolución química El vidrio se puede recuperar	Emisión de fracciones metálicas Tiempo de procesamiento relativamente largo
	Tratamiento mecánico húmedo y seco	Proceso no químico Procedimiento sencillo Necesita poca energía Equipo generalmente disponible	Sin remoción de sólidos disueltos
	Tensioactivos	Los tensores son reutilizables Metales completamente removidos del vidrio	Las emulsiones deben adaptarse a diferentes tecnologías celulares El tiempo de delaminación depende del área
	Lixiviación	Eliminación completa del metal del vidrio Es posible una mayor extracción de soluciones metálicas	Uso muy elevado de productos químicos Difícil control de las reacciones químicas

	Flotación	Método comparativamente fácil Uso limitado de productos químicos	Material separado en varias etapas de flotación Pureza inadecuada de materiales
	Grabado	Recuperación de materiales de alta pureza Proceso efectivo y de bajo costo	Alta demanda de energía debido a la alta temperaturas Uso de productos químicos
Purificación del material	Hidrometalurgia	Aplicable comercialmente Emisiones bajas y controlables Fácil gestión del agua	Numerosos pasos de separación y absorción Los pasos del proceso químico deben adaptarse a la tecnología respectiva
	Pirometalurgia	Proceso industrial establecido La materia prima puede contener diferentes materiales	Se necesita un alto rendimiento Algunos materiales se pierden en la escoria Metales pesados o materiales no deseados

1.3.4 Metodología para la recuperación y el reciclaje de lámparas LED

Un proceso innovador para la separación de los componentes de los dispositivos electrónicos usables basado en el reciclaje de lámparas LED (*light-emitting diode* en inglés) consiste en la caracterización de los dispositivos, seguida de la aplicación de operaciones mecánicas simples: trituración, tamizado, separación magnética, electrostática y por gravedad. Dicho proceso es aplicable antes de los pasos de recuperación posteriores (Martins, Tanabe, et al., 2020).

Las lámparas LED constan de los siguientes componentes poliméricos como PBT, polietileno y PC, así como materiales valiosos y/o peligrosos incluyendo aluminio, cobre, plata y plomo. Los componentes principales de las lámparas LED son la carcasa polimérica, seguida de la cubierta polimérica, la carcasa metálica, el disipador de calor con LEDs, tornillo Édison, bobina, PCB, capacitores y cables presentados en la **Figura 7** (Martins, Tanabe, et al., 2020).



Figura 7. Componentes principales de las lámparas LED

Fuente: (Martins, Tanabe, et al., 2020).

Las operaciones de trituración, tamizado, separación magnética, electrostática y por gravedad permitieron un alto grado de separación de las distintas partes de las lámparas LED. En la **Figura 8** se presenta la metodología para la separación (Martins, Tanabe, et al., 2020).

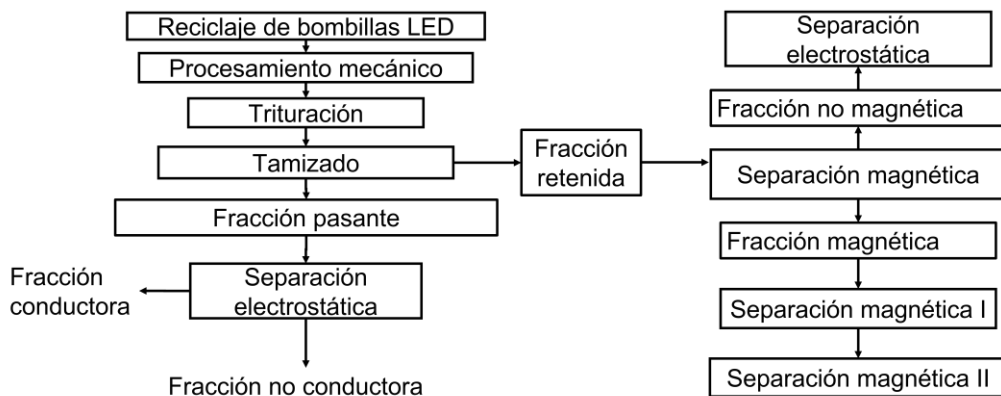


Figura 8. Diagrama de flujo del proceso mecánico para el reciclaje de lámparas LED

Fuente: (Martins, Tanabe, et al., 2020).

El uso de procesamiento mecánico para el reciclaje de lámparas LED resultó prometedor. La trituración en un molino de martillos logró un alto grado de liberación de los componentes de la lámpara LED, evitando el uso de desmontaje manual de las lámparas. El tamizado proporcionó eficiencias de separación del 100%, para componentes con diferentes tamaños. La separación electrostática realizada, en la fracción de paso, logró una pureza del 98.50% y una eficiencia de recuperación del 85.66% para la fracción conductiva. Los mejores parámetros para esta operación fueron una velocidad de giro de 20 rpm y un alto voltaje de 30 kV. La separación magnética realizada en la fracción retenida logró la separación total de los compuestos magnéticos y no magnéticos. La velocidad de giro que mejor se adaptó a esta separación fue de 50 rpm. Los componentes magnéticos fueron dirigidos a otras dos separaciones magnéticas, adaptadas con sistemas de cinta transportadora. La primera separación magnética con un sistema de cinta transportadora logró la separación total de los tornillos Edison en una fracción. La segunda separación magnética, con sistema de cinta transportadora, logró una fracción con 100% de PCB, mientras que la otra fracción presentó 98.62% de disipadores de calor con LEDs (Martins, Tanabe, et al., 2020).

La fracción no magnética, con las cubiertas poliméricas y las carcasas metálicas, como constituyentes principales, podría segregarse utilizando la separación por gravedad por selección densa del medio, debido a la diferencia en las densidades de los compuestos. La principal limitación de este estudio fue la amplia variedad de lámparas LED en el mercado. Sin embargo, el proceso podría adaptarse de acuerdo con los componentes presentes en diferentes lámparas LED, permitiendo aún la separación cuantitativa por operaciones de procesamiento mecánico solamente. El análisis económico simplificado del proceso de reciclaje reveló que era rentable, con un beneficio estimado de US \$639.82/ tonelada de lámparas LED procesadas (Martins, Tanabe, et al., 2020).

1.3.5 Metodología para la recuperación y el reciclaje de residuos de la electrónica flexible

La electrónica flexible es un área en desarrollo, por lo que es difícil cuantificar el porcentaje de materiales que lo conforman dada la diversidad de aplicaciones que tienen. La electrónica flexible se define como una tecnología para ensamblar circuitos electrónicos mediante el montaje de dispositivos electrónicos en sustratos flexibles.

En electrónica flexible, se pueden encontrar dos tipos de materiales, aquellos que son de soporte ligero, como elastómeros de silicón, hidrogeles y plásticos (tereftalato de polietileno, biaxitas plásticos y poliamidas) y aquellos materiales como metales y/o semiconductores.

Los componentes y soportes de la electrónica flexible se clasifican de acuerdo con las propiedades de los materiales que los conforman. Dicha clasificación es de dos tipos, la primera se refiere a la flexibilidad que se caracteriza por soportar fuerzas como el plegado, doblado, torsión, elongación y ruptura. La segunda clasificación se refiere a la rigidez de los materiales a los cuales no se les puede modificar su forma.

Ejemplos de algunas tecnologías basadas en la electrónica flexible como el origami y kirigami se muestran en la **Figura 9**, las cuales son capaces de mejorar significativamente el despliegue y empaquetado de estructuras a gran escala o permitir la formación de micro e incluso nano estructuras 3D complejas con características ventajosas y ajustables, a partir de ensamblajes 2D empleando nanomateriales como el grafeno para desarrollar electrónica y sensores flexibles y estirables.

En las tecnologías basadas en origami y kirigami, la selección de materiales definitivamente no se limita al papel, pero los esfuerzos actuales están evolucionando hacia nuevos materiales auto plegables como polímeros de memoria de formas o hidrogeles impresos. Estos materiales permiten el auto montaje de estructuras en condiciones controladas (*Origami & Kirigami Based Flexible Electronics*, 2020).

Los sistemas electrónicos convencionales se han caracterizado por sus potentes capacidades de procesamiento de datos, gracias a la inigualable integración a escala de dispositivos basados en silicio. Sin embargo, estos sistemas electrónicos tradicionales son rígidos debido a la naturaleza frágil del silicio y las tarjetas electrónicas convencionales. En un diseño de electrónica flexible, las islas de película delgada de un material rígido se fabrican sobre un sustrato polimérico, y los materiales funcionales se insertan en estas islas.

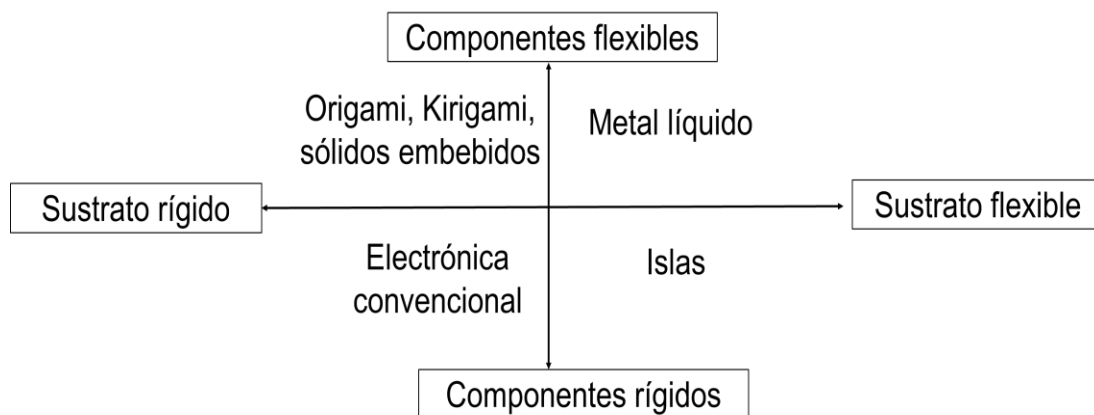


Figura 9. Ejemplos de tecnologías utilizadas en la electrónica flexible.

Los polímeros o plásticos utilizados en la electrónica flexible pueden ser obtenidos de fuentes renovables o no renovables y a partir de dicha clasificación se derivan sus características de degradabilidad, como se muestra en la **Figura 10**. Las abreviaturas empleadas corresponden a: PE (polietileno) PLA (ácidopoliláctico), PHA (polihidroxialcanato), PCLpoli (εcaprolactona), PMMA (polimetacrilato de metilo), PP (polipropileno), PET (polietileno tereftalato), PLGA (ácido poli-(lacto coglicólico)) .

La electrónica flexible se puede dividir en:

- Electrónica con comportamiento transitorio cuya aplicación es en el sector médico (monitoreo de presión cardiaca, nivel de glucosa y actividades neurológicas), tecnología que puede ser implantada o adherible y que debe tener características biodegradables bajo condiciones fisiológicas y no tóxicas

- Electrónicos biodegradables, los cuales requiere de su completa metabolización es decir la ruptura de los materiales a recursos biomásicos y gases por sistemas microbiales.

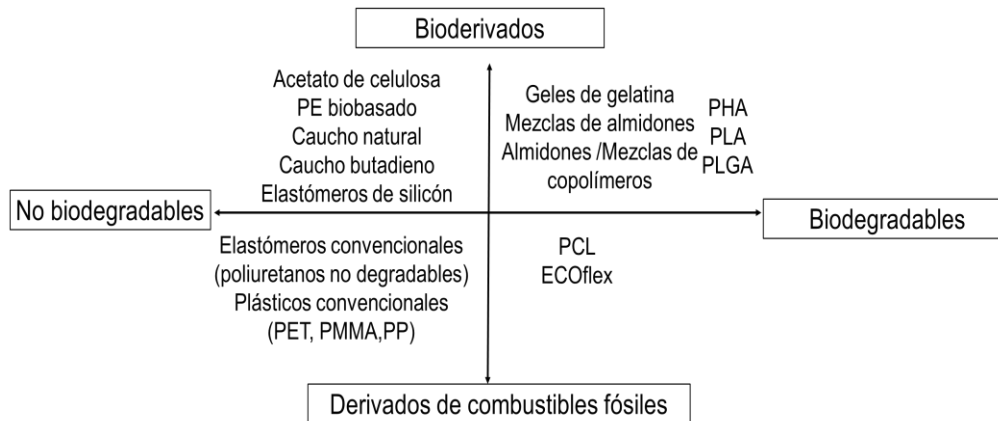


Figura 10. Clasificación de los plásticos y/o polímeros usados en la electrónica flexible

Los principales componentes de la electrónica flexible son el soporte ligero, y los metales y/o semiconductores. La eliminación de soporte ligero del electrónico flexible es clave para la recuperación del metal y/o semiconductor. Los procesos de eliminación del soporte dependerán de sus características.

En el diagrama de flujo de la **Figura 11** se muestran los tipos de soportes biodegradables según su fuente y mecanismo de degradación. Los soportes poliméricos biodegradables se pueden eliminar por dos procesos vía enzimática y por hidrólisis. Mientras que, los soportes convencionales se pueden eliminar por métodos químicos, térmicos e hidrotérmicos mostrados en la **Figura 12**.

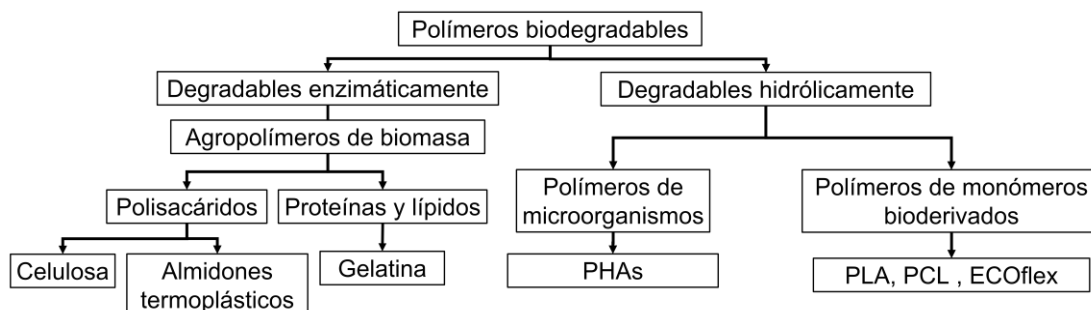


Figura 11. Clasificación de los soportes poliméricos biodegradables.

En el diagrama de flujo de la **Figura 12** se presentan los tratamientos para la degradación de los plásticos convencionales.

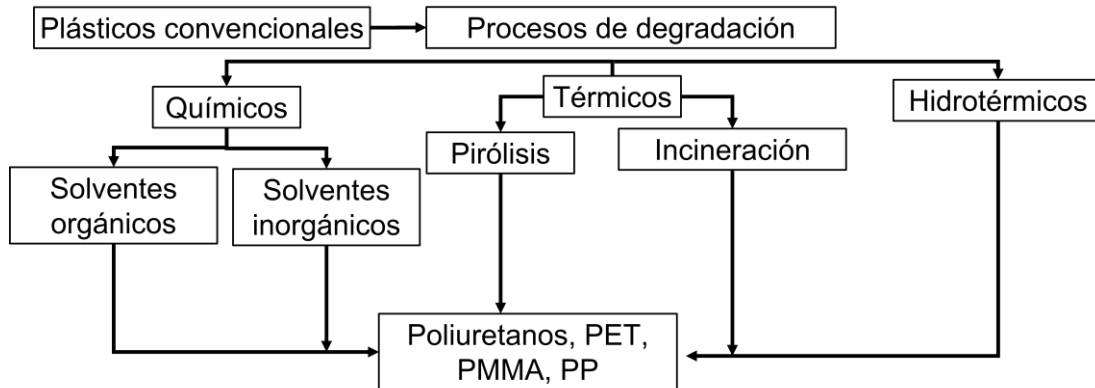


Figura 12. Tratamientos de degradación de soportes poliméricos convencionales.

El material metálico como el oro o el cobre se emplean en circuitos electrónicos, los cuales son resistentes a la corrosión (metales nobles), y se degradan en residuos no biocompatibles. Desde el punto de vista de biocompatibilidad, los metales biodegradables son una subclase que se desintegran completamente en bloques de construcción, de forma espontánea o a través de un desencadenante y en entornos adecuados. Esto incluye los metales que se disuelven completamente en biofluidos, también llamados metales bioabsorbibles, que son muy demandados para implantes médicos electrónicos para diagnóstico o terapéutico.

En dispositivos electrónicos, un enfoque de material sostenible son los metales biodegradables como Calcio (Ca), Magnesio (Mg), Hierro (Fe), Zinc (Zn) y Manganeso (Mn) son metales típicos en nuestro organismo y (en pequeñas cantidades) forman parte de nuestra dieta, algunos otros ya utilizados en electrónica biorreabsorbible, son el Wolframio (W) y el Molibdeno (Mo). Algunos ejemplos son el Mg y sus aleaciones empleados para diversos dispositivos electrónicos implantables, con una dosis diaria de 0.7 g y una tasa de degradación de microgramos por día. El Mo muestra una fuerte solubilidad del oxígeno y se degrada rápidamente dependiendo de la precipitación y la composición del suelo.

Para conjuntos electrónicos más complejos que incluyen metales, semiconductores y plásticos, los índices de degradación dependerán en gran medida del diseño del dispositivo y de la degradabilidad de los componentes individuales (Hartmann, Baumgartner, et al., 2021).

El uso de galio como metal líquido y las aleaciones de GaInSn en electrónica flexible ha atraído la atención, debido a sus características extraordinarias. Una de estas características es su capacidad de auto regenerarse, reconfigurar su forma y que el galio líquido y sus aleaciones son altamente compatibles (Daeneke, Khoshmanesh, et al., 2018).

1.4 Uso potencial de los materiales recuperados y valorados del reciclaje

Los metales como el galio, indio, plata, entre otros que han sido recuperados y reciclados de los dispositivos eléctricos y electrónicos, así como de otras aplicaciones, por procesos físicos, químicos y térmicos, se pueden reincorporar, como materia prima o material secundario, para la generación de otros dispositivos electrónicos o bien para desarrollar nuevos productos. Una de las potenciales aplicaciones es para la síntesis de nanopartículas de metal líquido, con propiedades catalíticas y fotocatalíticas para aplicaciones de remediación ambiental.

1.5 Metodología para síntesis de nanopartículas a base de metales líquidos

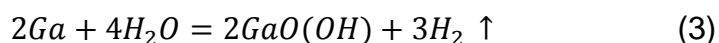
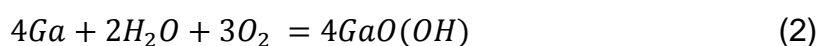
El galio se caracteriza por una capa de óxido formada instantánea y atómicamente delgada cuando se expone a un entorno oxidante (M. Yunusa, G. J. Amador, 2018). Por ejemplo, al entrar en contacto con el aire se lleva a cabo la reacción expresada en la Ecuación (1):



Esta capa de óxido impide una mayor oxidación de los metales líquidos, pero es frágil a un tratamiento ácido o básico (A. Zavabeti et al, 2016; Y. Liu et al, 2020). Esta capa ayuda además a suprimir la elevada tensión superficial o interfacial de

los metales líquidos (4500 mNm^{-1}), que dificulta la ruptura de gotas de metal líquido en nanopartículas de metal líquido (T. Y. Liu et al, 2012) .

Para las aleaciones eutécticas a base de galio, la composición de la capa de óxido está determinada por la energía libre de Gibbs de óxidos metálicos derivados de diferentes elementos que constituyen el núcleo, es decir, $998.3, 830.7, \text{ y } 515.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ para $\text{Ga}_2\text{O}_3, \text{In}_2\text{O}_3, \text{SnO}_2$ respectivamente (Carey et al , 2017). Por lo tanto, todas las aleaciones eutécticas de galio, indio y estaño se les forma una capa mayormente compuesta de Ga_2O_3 , que se visualiza por un método de tacto e impresión (A. Zavabeti et al, 2017; Carey et al, 2017). De manera similar, las nanopartículas de metal líquido producidos por ultrasonido son envueltos también por una piel Ga_2O_3 , que ofrece una interfaz protectora para su estabilidad coloidal (Y. Lin et al , 2015). Sin embargo, el metal líquido prístino puede ser oxidado en GaO(OH) en presencia de moléculas de agua, a partir del disolvente o del aire húmedo, que posiblemente pase por las siguientes vías, Ecuaciones (2) y (3) (X. Li et al, 2018) :



Estas reacciones pueden causar la separación de fase y la transformación de la forma de las nanopartículas de metal líquido, ya que el producto GaO(OH) tiene una morfología similar a una varilla. Por lo tanto, ha sido difícil estabilizar las nanopartículas de metal líquido en soluciones acuosas (Y. Liu, Zhang, et al., 2021).

Ensamblaje de ligandos. El uso de ligandos ha sido una estrategia para estabilizar y funcionalizar materiales metálicos. En el caso de los metales líquidos, las moléculas sulfhídricas se utilizan con frecuencia para la pasivación superficial, aprovechando la formación de la unión de Ga-S (J. N. Hohman, M. Kim, G. A. Wadsworth, H. R. Bednar, J. Jiang, M. A. LeThai and P. S. Weiss, 2011).

El ensamblaje del ligando en una superficie metálica líquida tiene que competir con la oxidación espontánea de la superficie, y por lo tanto puede suprimir (no eliminar) la formación de la piel de óxido (Z. J. Farrell and C. Tabor, 2018). Las moléculas de

ligando pueden ayudar a la secesión de nano o microgotas de metal líquido formando una capa que actúa como borde en las nanopartículas de metal líquido recién generados, lo que permite mejorar la estabilidad. Además de los compuestos sulfhídricos, también se han desarrollado otros tipos de moléculas, incluidos los polifenoles, los tensioactivos, los silanos, los polímeros, y las proteínas, como posibles ligandos para los metales líquidos (Y. Lin, J. Genzer, W. Li, R. Qiao, M. D. Dickey and S.-Y. Tang, 2018).

La expansión de las moléculas de ligando disponibles permite la estabilización de nanopartículas de metal líquido en varios disolventes. Sin embargo, sus interacciones con la superficie de metal líquido han permanecido elusivas (Y. Liu, Zhang, et al., 2021). La adsorción electrostática se ha demostrado como un factor dominante en el cribado de ligandos apropiados, pero no siempre funciona en todos los casos (Y. Lin, Y. Liu, 2017). Otras interacciones, por ejemplo, coordinación, transferencia de electrones/radicales libres, e incluso gelación, también pueden contribuir con la técnica de adición de ligandos a las nanopartículas de metal líquido (Y. Liu, Zhang, et al., 2021) . Esto se muestra en el diagrama de la **Figura 13**.

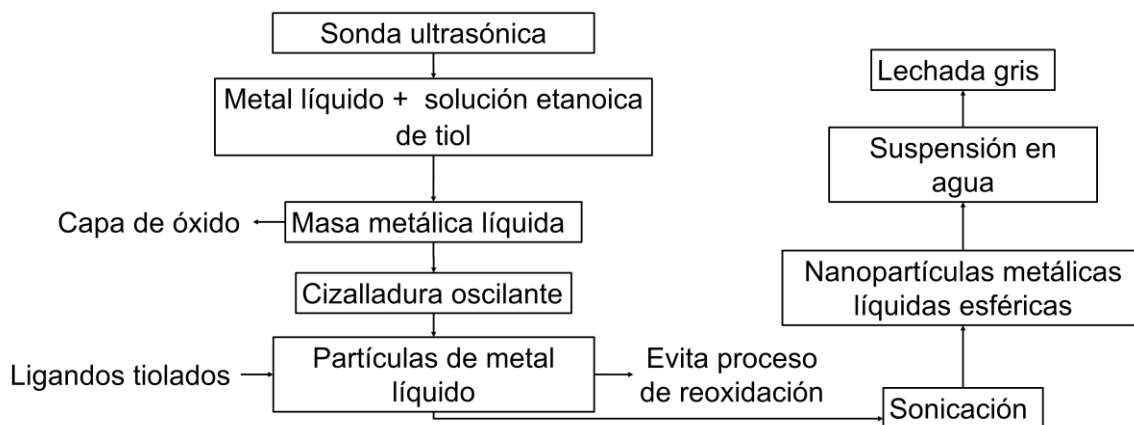


Figura 13. Preparación de nanopartículas de metal líquido

Fuente: (Q. Wang, Yu, et al., 2018).

En la literatura se han reportado múltiples técnicas para la formación de gotas por microfluídica, incluyendo la sonicación, agitación magnética, agitación con generadores de ondas acústicas superficiales y mediante la caída de metal líquido caliente en un baño de agua.

Método de sonicación y mezclado. Para el método de sonicación y mezclado, el metal líquido se sumerge en una solución. Si la solución contiene ligandos, el metal líquido se funcionaliza durante el proceso. En este método, el tiempo es crucial. Un tiempo de proceso prolongado suele dar lugar a tamaños de gota reducidos. Sin embargo, a menudo se obtienen distribuciones amplias en el tamaño de las gotas producidas. Por ello, se pueden aplicar como técnicas como la filtración y la centrifugación para reducir la distribución de tamaños. Es importante destacar que, si no se utilizan ligandos, los tiempos de procesamiento prolongados conducen a la conversión gradual de metal líquido en escamas de óxido. Por lo tanto, es necesario mantener un equilibrio de las gotas y minimizar la formación de óxido (Daeneke, Khoshmanesh, et al., 2018).

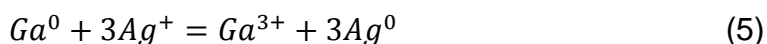
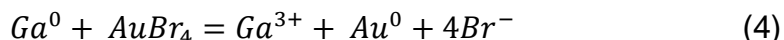
Durante la ecografía, todas las especies en el reactor, incluyendo metales líquidos, moléculas de solventes/ ligandos, e iones, experimentan reacciones e interacciones complicadas. Estos eventos se enriquecen particularmente alrededor de la superficie de metal líquido debido a la secreción continua de las partículas de metal líquido que resulta en el aumento de áreas específicas, ofreciendo enormes oportunidades para modificar las composiciones de la superficie, estructuras y propiedades (Y. Liu, Zhang, et al., 2021).

La superficie de metal líquido comprende varias especies de galio, como la piel del óxido de galio Ga_2O_3 con carga negativa, Ga^{3+} residual y Ga puro, lo que permite diferentes modos de interacción con otras especies en la solución, por ejemplo, la adsorción electrostática (con moléculas cargadas positivamente), coordinación superficial (con moléculas quelantes de metal), aleación (con iones metálicos o metales), y reemplazo galvánico (con iones metálicos) (Y. Liu, Zhang, et al., 2021).

Reemplazamiento galvánico. Es un proceso electroquímico en el que un metal es oxidado por los iones de otro metal con un mayor potencial de reducción.

Este concepto ha sido ampliamente utilizado para la fabricación controlada de nanoestructuras metálicas (X. Xia et al, 2013), y recientemente se ha extendido a los metales líquidos a base de galio (F. Hoshyargar et al, 2017). Los potenciales de reducción estándar bajos de Ga^{3+}/Ga^0 (0.529 V), In^{3+}/In^0 (0.340 V), y Sn^{4+}/Sn^0 (0.138 V) proporcionan fuerzas motrices significativas para sus reacciones de

reemplazo galvánico con una variedad de iones metálicos, por ejemplo, $AuBr^{4+}/Au^0(0.854 V)$ y $Ag^+/Ag^0(0.799 V)$ (Y. Liu, Zhang, et al., 2021):



Estas reacciones pueden tener lugar tanto en la superficie de los metales líquidos como en las nanopartículas de metal líquido, incluso durante la síntesis sonoquímica (R. David and N. Miki, 2019). Basado en el reemplazo galvánico, estructuras de metal/óxido metálico se pueden construir alrededor de las partículas de metal líquido, lo que no solo mejora su estabilidad en condiciones extremas (por ejemplo, sobre oxidación pesada y grabado ácido), sino también regula sus atributos básicos, por ejemplo, conductividad térmica/ eléctrica, actividad catalítica, y la absorción de resonancia de plasmón superficial amplia (RPS). Dentro de la base de estas interacciones primarias, se crea una capa de adsorción inicial en las partículas de metal líquido, que también es altamente reactiva y muy importante, y que además puede soportar el engrosamiento continuo (crecimiento o deposición) del revestimiento superficial (Y. Liu, Zhang, et al., 2021).

Después de ciclos de división de gotas, interacciones superficiales y engrosamiento de la capa, el sistema de reacción alcanzará un equilibrio al completarse la encapsulación de las partículas de metal líquido, produciendo una estructura de núcleo bien definida (Y. Liu, Zhang, et al., 2021).

En el diagrama de la **Figura 14** se presenta el proceso de síntesis por reemplazo galvánico



Figura 14. Síntesis por sonicación asistida por reemplazo galvánico de metal líquido

Fuente: (Olawale Oloye, Joseph F. S. Fernando, Eric R. Waclawik, 2020).

Método microfluídico. Esta técnica se basa en el uso de canales microfluídicos para la producción de gotas de un tamaño deseado. Las dimensiones de las gotas se pueden ajustar mediante medios mecánicos (modificando el tamaño del canal, boquilla), hidrodinámicos (modificando el flujo de los fluidos en cuestión) o eléctricos (modificando el voltaje aplicado). El canal microfluídico extruye las gotas en un depósito. Debido al control que se tiene de diversas variables, Mediante estos métodos es posible obtener distribuciones de tamaño de gotas altamente monodispersas. Las técnicas de microfluídica están limitadas por las restricciones inherentes a las tecnologías actuales de diseño de microcanales y, por lo general, sólo son adecuadas para generar gotas de metal líquido con diámetros superiores a micrómetros (Daeneke, Khoshmanesh, et al., 2018).

Síntesis de microgotas: Esta metodología para sintetizar microgotas de metal líquido consiste en exponer al metal en fase líquida a un cambio brusco de temperatura, lo que provocará la fragmentación del material. Es decir, cuando el metal caliente entra en contacto con el agua, se produce una “explosión” de vapor que conduce a la formación de microesferas metálicas. En este caso, el metal líquido caliente (entre 400-500 °C) se deja caer en un baño de agua a una temperatura mucho menor (cercana a la temperatura ambiente). Este método ha demostrado ser eficaz para el estaño líquido, aleaciones de *PbBi* y el metal de Field (aleación eutéctica de 32.5% Bi, 51% In, 16.5% Sn.). Puesto que la temperatura de fusión de estos metales está por encima de la temperatura del baño de agua, el metal se solidifica, formando micro partículas con tamaños típicos entre 1 y 100 micrómetros (Daeneke, Khoshmanesh, et al., 2018).

Explosiones coulombinas. Es técnica no convencional para fabricar nano-gotas de galio líquido se basa en las *explosiones coulombinas*. En este proceso esferas de galio recubiertas de sílice se irradian con un haz de electrones dentro de un microscopio electrónico de transmisión (TEM por sus siglas en inglés). La irradiación prolongada conduce a la acumulación de carga en la interfaz de la sílice que da lugar a la expulsión de gotas de galio líquido de tamaño nanométrico de la partícula madre más grande (Daeneke, Khoshmanesh, et al., 2018).

Enfriamiento encapsulado. Es una técnica de síntesis de nano y micropartículas de galio basada en el enfriamiento encapsulado en un óxido metálico/acetato metálico. Estas partículas de metal líquido sobre-enfriado pueden manipularse utilizando haces de electrones que cortan la capa encapsuladora. Este proceso se ha utilizado para crear complejas estructuras y superficies tridimensionales mediante la unión selectiva de partículas adyacentes de metal líquido. La manipulación también suele inducir la nucleación y la cristalización del líquido sobre-enfriado (Daeneke, Khoshmanesh, et al., 2018).

Algunos de estos métodos para la síntesis de nano gotas y nanopartículas han sido reportados en la literatura.

- Parveen et al. 2018 (K. Parveen, U. Rafique, M.J. Akhtar, 2018) sintetizaron microestructuras de forma romboédrica de óxidos de galio con el método de precipitación acoplado con ultrasonido. Como precursores de galio se emplearon nitrato de galio y metal líquido de galio. Los materiales sintetizados demostraron alta estabilidad fisicoquímica y eficacia para la degradación de contaminantes.
- Oloye et al. 2020 (Olawale Oloye, Joseph F. S. Fernando, Eric R. Waclawik, 2020) desarrollaron nanocompositos de óxidos de galio, cobre, indio y estaño, por reemplazo galvánico asistido por sonicación empleando metales líquidos de galio y galinstan en soluciones ácidas de sulfato de cobre. Los resultados obtenidos por los autores demuestran que los nanocompositos desarrollados presentan actividad fotocatalítica en la región visible del espectro solar.

En la **Tabla 3** se muestran las ventajas y desventajas de las técnicas para la síntesis de nanopartículas.

Tabla 3. Ventajas y desventajas de las técnicas para la síntesis de nanopartículas de galio líquido.

Técnica	Ventajas	Desventajas
Ensamblaje de ligandos	Minimiza la formación de la capa de óxido (Z. J. Farrell and C. Tabor, 2018). Acelera la reacción	Poca o nula interacción con la superficie de metal líquido (Y. Liu, Zhang, et al., 2021).

	Estabiliza las partículas de metal líquido (J. N. Hohman, et al, 2011).	
Reemplazamiento galvánico	Aporta estabilidad a los reactivos (Daeneke, Khoshmanesh, et al., 2018). Mejora las propiedades conductoras de los materiales (Y. Liu, Zhang, et al., 2021). Núcleos bien definidos al finalizar la reacción (Y. Liu, Zhang, et al., 2021) .	Generación de residuos altamente tóxicos Síntesis caótica (Y. Liu, Zhang, et al., 2021)
Sonicación	Permite la separación de fase y la transformación de la forma de las nanopartículas de metal líquido Disminución en el consumo de energía (Y. Liu, Zhang, et al., 2021) Formación de aleaciones homogéneas con un solo punto de fusión (Y. Liu, Zhang, et al., 2021)	Difícil estabilización en soluciones acuosas Área superficial de gotas amplia Condiciones de reacción extremas (Y. Liu, Zhang, et al., 2021).
Microfluídico	Tamaño de gota altamente monodisperso (Daeneke, Khoshmanesh, et al., 2018) Estructura definida (Daeneke, Khoshmanesh, et al., 2018)	Limitadas por las tecnologías de diseño de canales actuales (Daeneke, Khoshmanesh, et al., 2018) Fabricación de gotas con diámetros superiores a micrómetros (Daeneke, Khoshmanesh, et al., 2018) Costoso (Olawale Oloye, et al, 2020)
Caída de metal líquido en baño caliente	Tamaño de partícula entre 1-100 micrómetros (Daeneke, Khoshmanesh, et al., 2018).	

	Formación de microesferas (Daeneke, Khoshmanesh, et al., 2018) . Método simple (Olawale Oloye, Joseph F. S. Fernando, Eric R. Waclawik, 2020).	
--	---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	--

Capítulo 2

Antecedentes

En este capítulo se describen algunos resultados reportados en la literatura sobre el desarrollo de metodologías para el manejo integral de residuos sólidos eléctricos y electrónicos. Adicionalmente, se describen brevemente algunos resultados reportados en la literatura sobre la aplicación de nanopartículas de Ga_2O_3 para degradación de contaminantes.

2.1 Tendencias de recuperación de residuos

El manejo convencional de los residuos electrónicos presenta una dificultad significativa, sus partes complejas están compuestas por una gran variedad de materiales que son difíciles de transformar de nuevo en su forma original (Sahajwalla & Hossain, 2020). Además, es importante hacer notar la dificultad para mantener la calidad del material y controlar las emisiones tóxicas. Por el contrario, la recuperación selectiva a pequeña escala, es decir el micro reciclaje, puede capturar diferentes elementos valiosos en diferentes etapas, lo que es beneficioso no sólo para el medio ambiente sino también para la economía (Sahajwalla & Hossain, 2020).

En el micro reciclaje se realiza la transformación de los materiales (metales, polímeros y cerámicas) de residuos electrónicos por separado, como un efecto de la temperatura (entre 400 y 1,550 °C) y el tiempo (Sahajwalla & Hossain, 2020). Al permitir múltiples reacciones que utilizan la *transformación térmica selectiva*, se ha logrado la síntesis cuidadosa del metal puro, aleaciones, e incluso sin fundir los metales. El micro reciclaje ha establecido los fundamentos para generar aleaciones metálicas, nano cerámicas y emisiones de gases menos contaminantes en los residuos (Khushalini Ulman, 2018). En el micro reciclaje, se están llevando a cabo investigaciones para determinar qué pasa con estos residuos, en su nivel elemental, por lo que los enlaces entre los elementos pueden ser selectivamente rotos y reformados entre diferentes elementos, para formar nuevas combinaciones que serán las bases de nuevos materiales y productos “verdes” con un valor añadido (Sahajwalla & Hossain, 2020).

El concepto de micro reciclaje se ha desarrollado para ser implementado en microempresas, las cuales son espacios de trabajo a pequeña escala, diseñados a medida, de tan sólo 50 metros cuadrados, que pueden ser establecidos en cualquier lugar del mundo a un costo mínimo (Peter P Sheng, 2007). Su propósito es procesar residuos electrónicos de forma segura, eficiente y sostenible, a nivel local, generando y suministrando valor añadido a los materiales para uso de la industria local. Estas micro fábricas están diseñadas para manejar una amplia variedad de residuos, desde unos pocos gramos hasta cien kilogramos, basados en las

características de los residuos y tecnología que se utilizará para el procesamiento (Sahajwalla & Hossain, 2020).

El micro reciclado puede proteger potencialmente el medio ambiente de los efectos indeseables de la eliminación de la corriente de desechos tóxicos en los vertederos, así como reducir las cargas sobre los recursos naturales y permitir a los fabricantes acceder a recursos secundarios, que de otro modo se obtendrían de materias primas cada vez más caras (Sahajwalla & Hossain, 2020).

Otra vía para la recuperación de residuos eléctricos y electrónicos es la cadena de suministro de bucle cerrado (CLSC) la cual consiste en adquirir productos usados de los clientes, recuperar su valor residual y volver a comercializarlos. El enfoque de la CLSC consiste en dos actividades: 1) las devoluciones de productos, y 2) la recuperación del valor (Gaur & Mani, 2018).

Las devoluciones de productos se clasifican en tres grupos: a) devoluciones comerciales, b) devoluciones al final de su uso, y c) devoluciones al final de su vida útil. Las devoluciones comerciales son las que los clientes devuelven dentro de un plazo estipulado por cualquier motivo. Las devoluciones por fin de uso son aquellos productos usados que pueden tener una segunda vida a través del reacondicionamiento o la re-manufacturación, cuando un consumidor desea cambiar a una versión más nueva del producto (Guide & Van Wassenhove, 2009).

Las devoluciones al final de la vida útil no contienen ninguna utilidad para el usuario actual y las empresas pueden recuperar el valor residual mediante el reciclaje.

Las actividades de recuperación del valor implican la adquisición de productos usados, la disposición de los mismos (clasificación, prueba, desmontaje), el reprocesamiento y la recomercialización (Gaur & Mani, 2018). Existen principalmente cinco opciones de recuperación: reparación, reacondicionamiento re-fabricación, desmantelamiento y reciclaje (Thierry, Salomon, et al., 1995). En la reparación, se corrigen los fallos específicos de un producto. El reacondicionamiento requiere la reconstrucción o sustitución de los principales componentes o piezas. Los productos reacondicionados tienen un rendimiento y garantía más baja que un nuevo producto. En la re-fabricación, los productos desgastados se restablecen a una condición “como nueva” y los productos

remanufacturados tienen garantía igual a la de los productos nuevos equivalentes (King & Burgess, 2005). En el desmantelamiento se reutiliza una pequeña proporción del producto usado en la reparación, el reacondicionamiento o la refabricación de otros productos (Thierry, Salomon, et al., 1995). El reciclaje es el proceso de descomponer el producto usado a nivel de piezas, que luego están disponibles para su uso en la fabricación de productos nuevos o reciclados (Devika, Jafarian, et al., 2014).

Una de las principales características del CLSC es la sostenibilidad económica, además de la sostenibilidad medioambiental. Por ejemplo, el coste de remanufacturación se sitúa generalmente entre el 40-60% del coste de fabricación y sólo consume el 20% del esfuerzo de la empresa (Dowlatshahi, 2000).

Sin embargo, estas alternativas no son suficientes para reducir la marea inmensa de residuos eléctricos y electrónicos ya que son pocos o nulos los usuarios que devuelven sus productos al final de su vida útil. Por lo que se requieren propuestas de manejo y reciclaje más eficientes para combatir la contaminación por residuos electrónicos.

2.2 Síntesis de nanopartículas de metal líquido para aplicaciones en remediación ambiental

El metal líquido a temperatura ambiente es un material ideal para el diseño de materiales catalíticos. Esto ofrece la oportunidad de utilizar la fase líquida en la catálisis, que es muy superior al catalizador tradicional en fase sólida, considerando el bajo rendimiento y el reducido ámbito de aplicación de los catalizadores monofásicos de metal líquido existentes (S. Liang, Wang, et al., 2021).

La mayoría de los catalizadores de metal líquido se estudiaban por medio de catalizadores simples, y rara vez se informaba de los catalizadores bimetálicos y polimetálicos de metal líquido. El rendimiento catalítico de los catalizadores polimetálicos solía ser mejor que el de los catalizadores monometálicos. La funcionalización, las propiedades ecológicas y la alta eficiencia de los catalizadores de metal líquido son los principales retos en este campo. El dopaje de diferentes

partículas metálicas en el metal líquido puede mejorar la actividad del catalizador (S. Liang, Wang, et al., 2021).

La síntesis de nanopartículas de Ga_2O_3 , a partir de metal líquido, puede formar la estructura de esqueleto encapsulando el metal líquido. Este catalizador presenta propiedades catalíticas, bajo la irradiación solar. En el armazón se generan los pares electrón-hueco, lo que hace que los huecos sean casi libres de transferirse a la banda de valencia del Ga_2O_3 y promueve la descomposición de los contaminantes orgánicos (S. Liang, Wang, et al., 2021).

La sustitución in situ, mediante el depósito de paladio sobre las partículas de galio fue desarrollado, logrando catalizadores líquidos bimetálicos de Ga-Pd, con morfología rugosa. Los catalizadores líquidos, como Ni-Ga y Pt-Ga, tienen un gran potencial en la dirección catalítica de la hidrogenación, deshidrogenación y reducción de compuestos orgánicos (S. Liang, Wang, et al., 2021). Los catalizadores heterogéneos, como Ag-LM(metal líquido) y Au-LM(metal líquido), tienen un excelente rendimiento catalítico para la degradación de colorantes en solución de borohidruro de sodio (Hoshyargar, Khan, et al., 2015). En 2019, los electrocatalizadores metálicos líquidos se utilizaron para la reducción de CO_2 . Los resultados muestran el CO_2 pudo reducirse lentamente a hojas de carbono sólidas, lo que promovió la reducción del CO_2 a temperatura ambiente (Esrafilzadeh, Zavabeti, et al., 2019).

Liang et al. proponen un tipo de catalizador multimetálico compuesto de metal líquido y óxido metálico. La heteroestructura con núcleo de Ga_2O_3 se formó mediante la modificación química de los metales líquidos con diferentes nanometales Cu/W/Mo/Ni, y se aplicó a la degradación fotocatalítica del licor de rastreo orgánico contaminado. También exploraron los efectos de las diferentes especies metálicas en la tasa de degradación catalítica y la selectividad y la estabilidad del material catalítico compuesto. Los resultados indican el catalizador Ni-LM (metal líquido) degrada el azul de metileno y el rojo Congo en un 92% y un 79%, respectivamente.

Bae et al. sintetizaron óxidos de galio con óxidos de grafeno reducido ($\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-rGO}$) por el método hidrotérmico. La actividad catalítica fue estudiada por la eliminación de la 2-butanona, comparando estos resultados con los catalizadores de TiO_2 y Ga_2O_3 para el mismo contaminante. Los resultados obtenidos por los autores mostraron que con TiO_2 convencional, la 2-butanona se degradó al 62 % en 1 hora. Por otro lado, la 2-butanona se degradó al 93 %, en 1 hora cuando se utilizó Ga_2O_3 convencional, como catalizador. Mientras que la 2-butanona se degradó al 99.9 % empleando el catalizador $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-rGO}$. La actividad fotocatalítica mejorada del híbrido $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-rGO}$ se atribuyó a la transferencia efectiva del portador del Ga_2O_3 al rGO y al área superficial específica mejorada. La mejor actividad fotocatalítica que obtuvieron fue con Híbrido-1 (1 % en peso de rGO) en lugar de Híbrido-2 (5 % en peso de rGO), lo que indica que la presencia de rGO con (Bae, Yoo, et al., 2019). Además de la actividad fotocatalítica, investigaron la estabilidad y repetibilidad de la degradación de 2-butanona, los resultados mostraron que retuvo su actividad fotocatalítica, incluso después de una operación prolongada (Bae, Yoo, et al., 2019).

Shao et al. reportaron la degradación del ácido perfluorooctanoico (PFOA) con un fotocatalizador de Ga_2O_3 nanoestructurado sintetizado mediante un método hidrotérmico asistido por PVA y un posterior tratamiento térmico. Las láminas de Ga_2O_3 mostraron una notable actividad fotocatalítica para la descomposición del PFOA en agua pura, bajo irradiación UV-C de 254 nm, con una constante de velocidad de 4.85 h^{-1} , que fue 16 y 44 veces mayor que la del Ga_2O_3 (0.30 h^{-1}) y el P25 (0.11 h^{-1}) comerciales, respectivamente (Shao, Zhang, et al., 2013).

La tasa de descomposición del PFOA fue del 100% en 65 minutos utilizando el Ga_2O_3 en combinación con la irradiación UV-C. Las constantes de velocidad de descomposición del PFOA en las aguas residuales para el $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{/UV-C}$, fue de 4.29 h^{-1} . En el caso de P25 TiO_2 o el Ga_2O_3 comercial bajo irradiación UV-C no se produjo ninguna mejora significativa en comparación con la fotólisis directa UV-C, que elimina el 92% del PFOA tras 3 h de irradiación. Un resultado similar se obtuvo con respecto a la actividad de las láminas de Ga_2O_3 (Shao, Zhang, et al., 2013).

Capítulo 3

Metodología

En este **Capítulo** se presenta la metodología empleada para la síntesis de las nanopartículas de Ga_2O_3 y para el estudio de su actividad fotocatalítica. Además, se enlistan los materiales, reactivos y equipos empleados para el desarrollo de la investigación.

En la **Tabla 4** se muestran los equipos y reactivos utilizados en el proceso de síntesis. La **Tabla 5** muestra el instrumental empleado para para el desarrollo de nanopartículas de galio y su aplicación en decoloración de contaminantes presentes en agua.

Tabla 4. Materiales

Equipo y reactivos	Proveedor
Plancha de agitación	IKA C-MAG HS7
Ultrasonido	Branson 2510
Horno de secado	Memmert 0-109°C
Mufla	Terlab
Potenciómetro	pH Hanna
Espectrofotómetro IR	Thermo Scientific Nicolet iS10 FTIR
Difractómetro de rayos X	Bruker D2-Phase
Analizar Termogravimétrico	Perkin Elmer Modelo STA 6000
Espectrofotómetro UV-Vis	Thermo Scientific Evolution 3000
Balanza	OHAUS explorer pro EP214DC Max: 210/100g Intervalo de temperatura: 10C/40C Requerimientos energéticos: 12V-1 ^a
NH ₄ OH	MEYER CAS:1336-21-6 Lote: L0121017 Cat. 0590-1L
Metal líquido	Galio
H ₂ SO ₄	MEYER CAS:7664-93-9 Lote:C0221077 Cat. 0285-
HNO ₃	MEYER CAS:7697-37-2 Lote:C0121028 Cat.0195-1L
Lámpara	Intervalo de emisión de 320-700 nm de 13 W

Tabla 5. Instrumental

Instrumental	Capacidad
Barra magnética de agitación	
Vasos de precipitado	120 y 250 mL
Matraces de aforo	25 mL, 50 mL
Frasco de vidrio de boca ancha con tapa	50 mL
Pipetas	10 mL

3.1 Metodología experimental para síntesis de nanopartículas de galio

En la **Figura 15**, se presenta el diagrama de flujo para la síntesis de las nanopartículas a base de galio, por el método de precipitación asistida con ultrasonido.

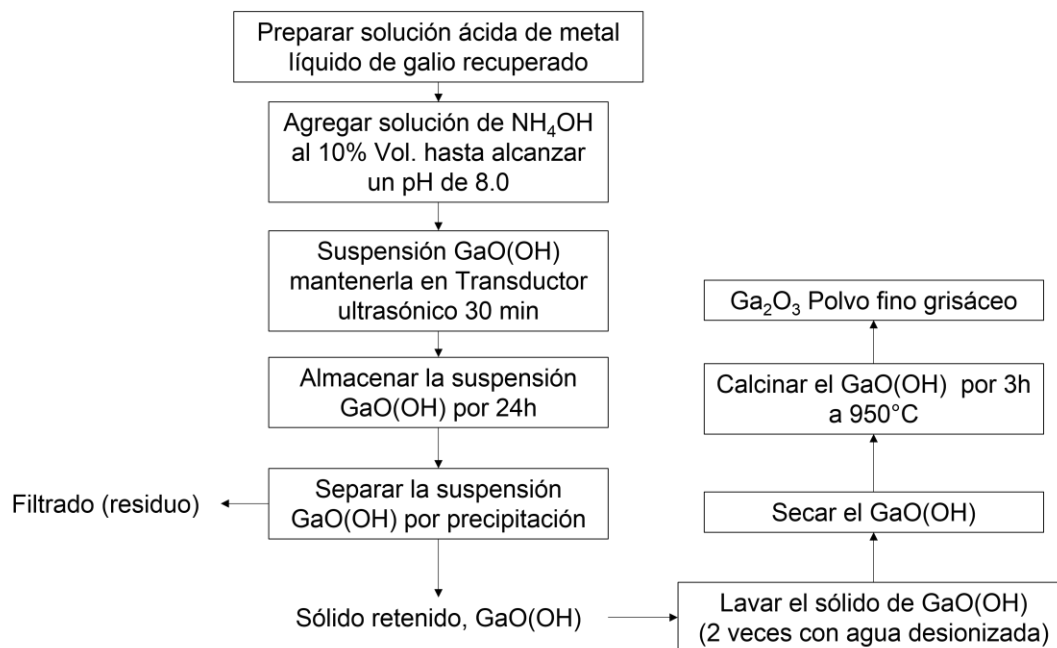


Figura 15. Diagrama de flujo para la síntesis de nanomateriales de Ga_2O_3 por precipitación asistida con ultrasonido

Fuente: (Orozco, Rivero, et al., 2022).

El proceso de síntesis consistió en la precipitación de oxi-hidróxidos de galio por la adición de la solución de NH_4OH (ver **Figura 15**). La suspensión formada se sometió

a un proceso de ultrasonido a 450 W, una amplitud de 40%, temperatura de 35°C y un tiempo de 30 minutos. Al finalizar el proceso de ultrasonido, la suspensión se almacenó y posteriormente se separó el precipitado. El precipitado fue lavado para eliminar el residuo de iones NH_4^+ y secado a 50°C por 24 horas. Finalmente, los oxihidróxidos de galio se sometieron a un proceso térmico a 950°C para formar las nanopartículas de galio, $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$.

3.2 Caracterización de las nanopartículas de galio

La caracterización de las nanopartículas de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ se realizó a través de Espectroscopía IR por Transformada de Fourier, Difracción de Rayos X, y Análisis Termogravimétrico.

El análisis de Espectroscopía IR por Transformada de Fourier permitirá identificar a los grupos funcionales presentes las nanopartículas de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$. El equipo utilizado para la recolección de los espectros fue un espectrómetro Thermo Scientific Nicolet iS10 FTIR. Los espectros obtenidos para cada muestra se realizaron en un intervalo de $4000\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ y con una resolución espectral de 4 cm^{-1} .

Para el análisis de la estructura cristalina de las nanopartículas de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ se empleó un difractor de rayos X Bruker D2-Phaser utilizando radiación CuK α a 30 kV y 10 mA.

El análisis termogravimétrico de las nanopartículas de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ se obtuvo empleando un equipo térmico Perkin Elmer Modelo STA 6000. La atmósfera utilizada fue oxígeno a un flujo de 30 mL/min y un intervalo de calentamiento de 25 a 850 °C a una velocidad de 10 °C/min.

3.3 Caracterización catalítica de las nanopartículas de galio

La actividad catalítica de las nanopartículas de galio fue determinada empleando un colorante modelo, Rodamina B (RdB). Para estudiar la influencia de la concentración de nanopartículas de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (0.3, 0.5, 0.75 y 1 g/L) y de colorante de RdB (0.011, 0.022 y 0.044 mM) se probaron diferentes concentraciones.

El estudio de la actividad fotocatalítica de las nanopartículas a base de galio se llevó a cabo en un reactor de mezclado perfecto con operación hidrodinámica tipo batch, de capacidad de 0.4 L. Una lámpara UVB-Vis (de emisión de 320-700 nm) fue usada como fuente de iluminación para la activación de catalizador. Las condiciones de decoloración fotocatalítica óptimas fueron determinadas previamente (Orozco, Rivero, et al., 2022). La concentración de agente oxidante (H_2O_2) empleada fue de 7 mM y a pH=3.00. En la **Figura 16** se presenta el diagrama de flujo para la decoloración de la rodamina B. La solución del colorante modelo se preparó disolviendo la rodamina B en agua ultrapura, y el valor pH fue ajustado a pH=3.00 con ácido nítrico (5% vol.). La primera muestra de la solución de colorante modelo fue recolectada, y se etiqueta para un tiempo igual con cero. Posteriormente, se agrega a la solución de colorante modelo, la cantidad de nanopartículas de $\beta-Ga_2O_3$ requerida para la concentración de estudio (0.3, 0.5, 0.75 y 1.0 g/L), previamente pesada. La suspensión se mantiene, 30 minutos, en agitación constante y en oscuridad total, con el fin de homogeneizarla y alcanzar el equilibrio de adsorción. Transcurrido el tiempo se tomó la segunda muestra. Posteriormente se agregó el agente oxidante a la suspensión, se encendió la lámpara y comenzó el proceso de decoloración fotocatalítica. El proceso de decoloración se mantuvo en agitación e iluminado por 5 horas, se tomaron muestras a los tiempos de 30, 60, 120, 180, 240 y 300 minutos. Para el análisis de las muestras obtenidas, se realizó un tratamiento previo de separación del catalizador, esto se llevó a cabo mediante centrifugación a 7,500 rpm durante 15 minutos, con el fin de separar las partículas de $\beta-Ga_2O_3$. Las muestras fueron analizadas por espectrofotometría UV- Vis, a una longitud de onda característica de la absorción del grupo cromóforo (555 nm).

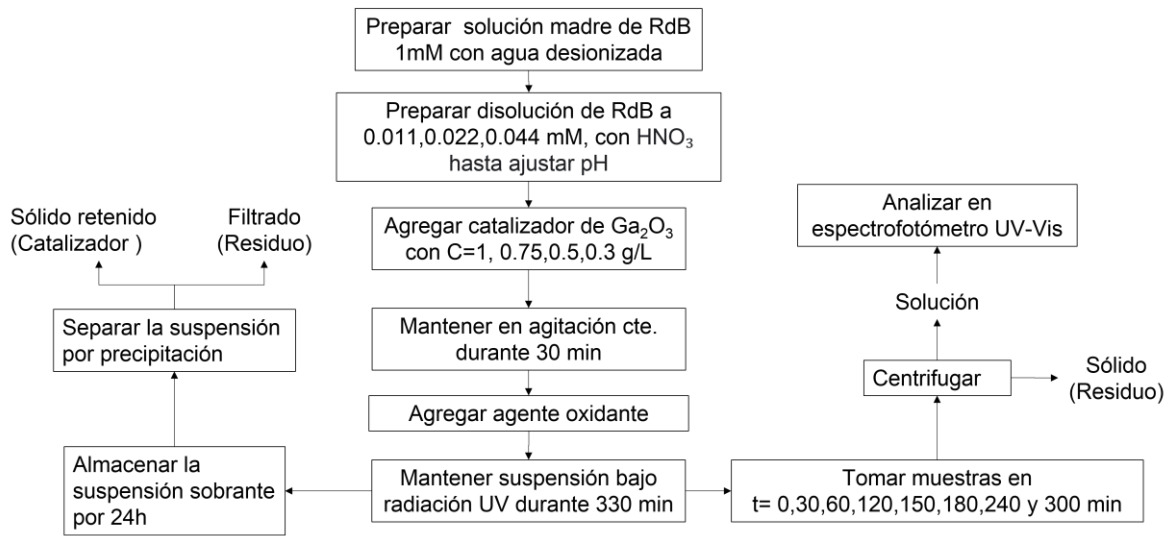


Figura 16. Diagrama de flujo para la decoloración de Rodamina B con radiación ultravioleta y catalizador a base de Ga_2O_3

Fuente: (Orozco, Rivero, et al., 2022)

Capítulo 4

Resultados

En este **Capítulo** se describen los resultados obtenidos de esta investigación y se desarrolla una breve discusión de éstos. Así como la descripción de la metodología propuesta para la recuperación y reciclaje del metal líquido basado en galio

4.1 Metodología para la recuperación y reciclaje de metales líquidos basados en galio

En la **Figura 17** se presentan los procesos para el tratamiento y recuperación de los residuos de dispositivos usables a través del tratamiento de los materiales poliméricos (soporte ligero) y metálicos (semiconductores) que los conforman. El proceso para la degradación del soporte ligero se divide según la fuente de obtención es decir de combustibles fósiles correspondiente a polímeros convencionales y/o de fuentes renovables correspondiente a polímeros biodegradables. Los procesos de reciclaje químicos (solventes orgánicos y/o inorgánicos) térmicos (pirólisis y/o incineración) y/o hidrotérmicos propuestos para el primer tipo de polímeros se reportó la disolución completa del EVA (etilvinilacetato) en menos de 60 minutos en tolueno en presencia de ultrasonido (Azeumo, Conte, et al., 2019). En algunas ocasiones, los disolventes orgánicos no pudieron eliminar el EVA que quedaba en la superficie, por lo que se requiere un tratamiento secundario como la pirólisis (Kang, Yoo, et al., 2012). Los procesos de degradación para el segundo tipo de polímeros son enzimáticos e hidrolíticos los cuales permiten la disminución de partícula de 7.27nm a 3.3nm y 0.66nm respectivamente (Chamieh, Biron, et al., 2015). Para la recuperación de los semiconductores se propone utilizar un proceso térmico a 800°C en una atmósfera de oxígeno por 4 horas seguido de un proceso de lixiviación ácida a través del ácido nítrico a una concentración de 4M obteniendo 80.35% de galio (Fang, Tao, et al., 2019a). Por otro lado el proceso de lixiviación alcalina no requiere pretratamiento térmico solo químico a través del uso de hidróxido de sodio al 2M a una temperatura de 80°C se obtiene 89.59% de galio (Fang, Tao, et al., 2019a). Esta metodología basada en la revisión bibliográfica podría ser una alternativa para el reciclaje de los dispositivos usables ya que hasta el momento no existe ningún método para el tratamiento de este tipo de residuos.

Metodología propuesta

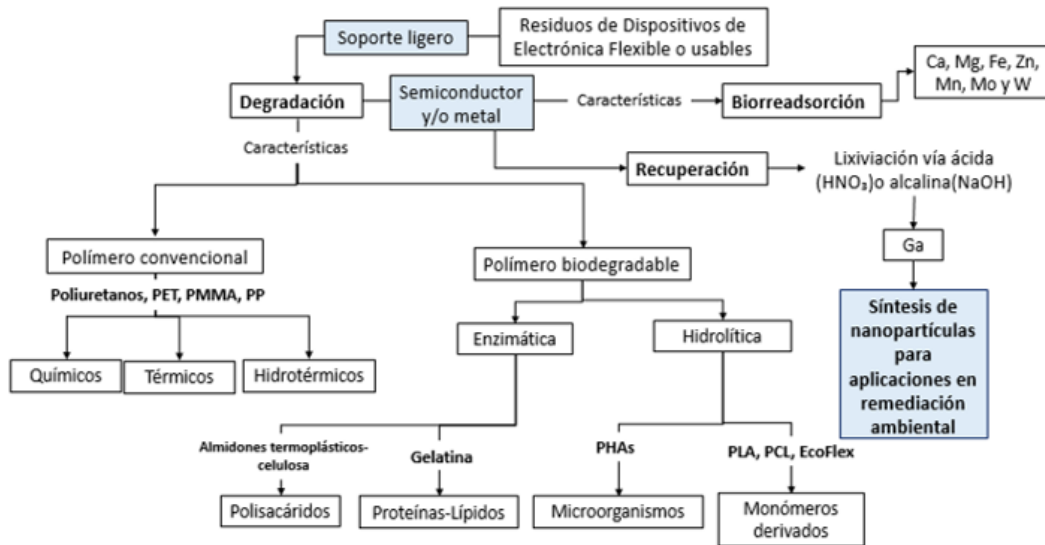


Figura 17. Esquema de recuperación y reutilización de residuos provenientes de electrónica flexible

Fuente: (Azeumo, Conte, et al., 2019; Chamieh, Biron, et al., 2015; Fang, Tao, et al., 2019b; Kang, Yoo, et al., 2012)

4.2 Caracterización de las nanopartículas de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$

Las nanopartículas de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ obtenidas del apartado 2 fueron caracterizadas por Espectroscopía IR, Difracción de Rayos X y Análisis Termogravimétrico, así como se estudió su actividad fotocatalíticas empleando un colorante modelo Rodamina B (RdB).

4.2.1 Difracción de rayos-X

En la **Figura 18**, se muestran los patrones de difracción de rayos-X obtenidos para las nanopartículas de GaO(OH) (A) y Ga₂O₃ (C) obtenidos de la síntesis por precipitación asistida por transductor ultrasónico y GaO(OH) (B) y Ga₂O₃ (D) son los patrones obtenidos de fichas cristalográficas indicadas y que se encuentran reportados.

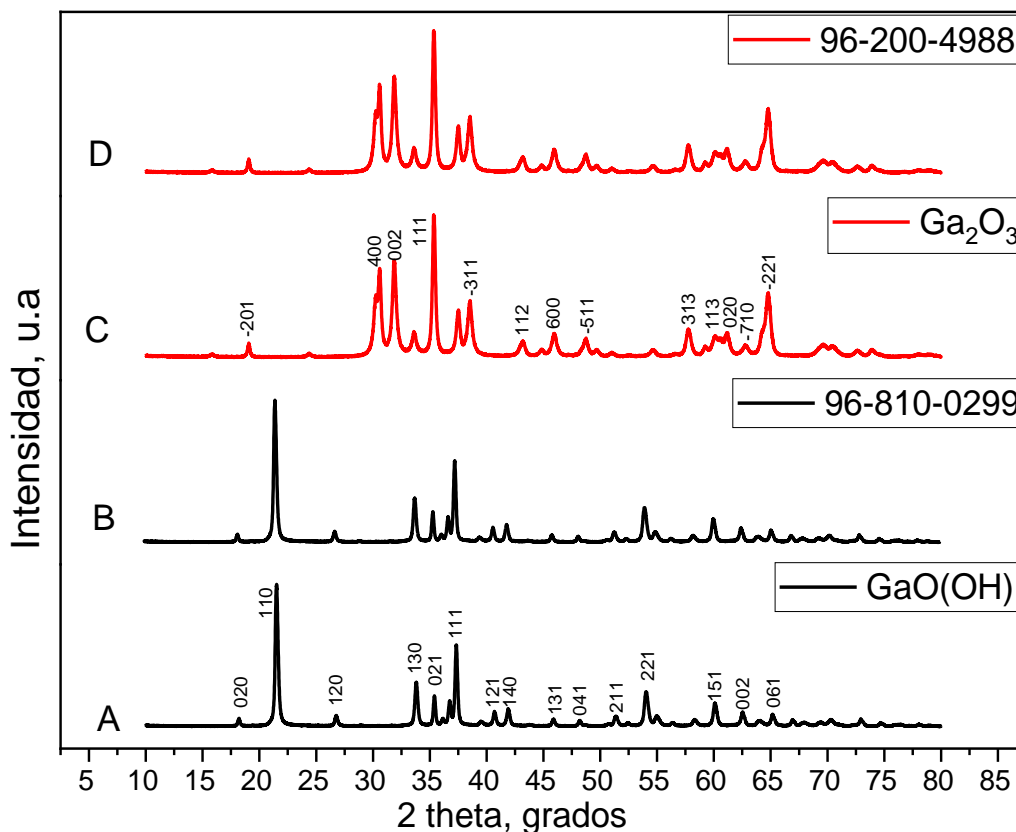


Figura 18. Patrones de difracción de rayos X de GaO(OH) y β -Ga₂O₃.

Los picos observados en (A) corresponden con cristales de GaO(OH), así como los observados en (C) corresponden con la estructura monoclinica en la fase β de Ga₂O₃ la cual se obtiene al calcinar los cristales de GaO(OH) a una temperatura de 950°C (Quan, Fang, et al., 2010).

Tabla 6. Parámetros cristalográficos de GaO(OH).

Fuente: Elaboración propia

2θ (°)	Índices de Miller			d(Å) experimental	d(Å) calculado	FWHM experimental (radianes)	FWHM calculado (Å)	CS (experimental) (Å)	CS calculado (Å)	N° de celdas
	h	K	l							
18.182	0	2	0	4.875	4.058	0.00342	0.00497	457.1	460.1	93.76410
21.525	1	1	0	4.125	2.825	0.00494	0.00590	317.4	318.6	76.94545
26.765	1	2	0	3.328	3.093	0.00456	0.00739	347.2	345.5	104.32692
33.819	1	3	0	2.648	2.921	0.00490	0.00944	328.2	320.9	123.94259
35.406	0	2	1	2.533	3.834	0.00375	0.00991	430.3	419.4	169.87761
37.351	1	1	1	2.405	3.542	0.00408	0.01050	397.5	385.3	165.28066
40.77	1	2	1	2.215	3.392	0.00431	0.01152	381.8	365.1	172.37020
41.888	1	4	0	2.154	2.940	0.00499	0.01189	330.3	315.3	153.34261
45.902	1	3	1	1.975	3.057	0.00487	0.01315	343.6	323.2	173.97468
48.221	0	4	1	1.885	3.497	0.00429	0.01390	393.6	366.6	208.80636
51.356	2	1	1	1.777	2.749	0.00553	0.01494	308.6	284.5	173.66347
53.998	2	2	1	1.696	2.490	0.00618	0.01583	280.3	254.7	165.27122
60.094	1	5	1	1.538	2.630	0.00602	0.01797	296	261.4	192.45773
62.553	0	0	2	1.483	2.926	0.00548	0.01887	329.2	287.2	221.98246
65.179	0	6	1	1.43	3.076	0.00529	0.01985	345.4	297.6	241.53846

Tabla 7. Parámetros cristalográficos de Ga₂O₃

Fuente: Elaboración propia

2θ (°)	h	K	l	d(Å) experimental	d(Å) calculado	FWHM experimental (rad)	FWHM calculado (Å)	CS experimental (Å)	CS calculado (Å)	N° de celdas
19.045	2	0	1	4.656	3.462	0.004014257	0.00520956	389.4	378.723537	83.6340
30.565	4	0	0	2.922	1.496	0.009494591	0.008486791	168.1	160.122084	57.5290
31.871	0	0	2	2.805	2.437	0.005846853	0.00886898	274	260.019145	97.6827
35.343	1	1	1	2.537	2.954	0.004869469	0.00989601	332.1	312.209368	130.902
38.551	3	1	1	2.333	2.624	0.005532694	0.010862454	294.8	274.783639	126.360
43.187	1	1	2	2.093	2.240	0.006579891	0.012291951	251.5	231.051495	120.162
45.954	6	0	0	1.973	2.317	0.006422812	0.013169248	260.3	236.702211	131.931
48.743	5	1	1	1.866	2.719	0.005532694	0.014073787	305.3	274.783639	163.612
57.754	3	1	3	1.595	2.378	0.006579891	0.017127448	267.1	231.051495	167.460
59.15	1	1	3	1.5606	3.445	0.004574508	0.017624705	327.5	332.34038	209.855
61.147	0	2	0	1.514	3.648	0.004363323	0.018351454	410.9	348.425654	271.400
62.768	7	1	0	1.479	3.161	0.005078908	0.018945957	355.3	299.334755	240.228
64.787	2	2	1	1.437	2.657	0.006108652	0.019714643	298.7	248.875467	207.863

En la **Tabla 6** se muestra los valores calculados de los parámetros cristalográficos de las nanopartículas, para los picos característicos de la fase cristalina. Los parámetros mostrados en la **Tabla 6** son distancia interplanar (d), la anchura a media altura ($FWHM$), el tamaño de cristalito (CS), número de celdas dentro del cristal (N° de celdas), así como los valores de los planos cristalinos y 2θ de $GaOOH$. En la **Tabla 7** se presentan los valores para el Ga_2O_3 .

Los cálculos de d y $FWHM$ se realizaron a través de la ecuación de Scherrer:

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}$$

donde β es $FWHM$, d es la distancia interplanar, θ es el ángulo de difracción, k es una constante con valor igual a 0.9 y λ la longitud de onda con valor igual a 1.54 (Å).

El parámetro CS se calculó a través de la ecuación siguiente:

$$\tau = \frac{k\lambda}{\beta \cos 2\theta}$$

donde τ es el parámetro CS .

El número de celdas dentro del cristal se calculó a través de la siguiente ecuación:

$$N^\circ \text{ de celdas} = \frac{\tau}{d}$$

4.2.2 Espectroscopía Infrarrojo por Transformada de Fourier (por sus siglas en inglés, FTIR)

En la **Figura 19** se muestran los patrones de espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier para las nanopartículas de $GaO(OH)$ (A) y Ga_2O_3 (B). En (A) se muestra la banda ancha a 2925.60 cm^{-1} correspondiente al estiramiento $H-O-H$ y al estiramiento $O-H$ de $GaO(OH)$. Las bandas a 2037.5 cm^{-1} y 1946.38 cm^{-1} corresponden a bandas de flexión de $Ga-OH$, así como las bandas a 1027.43 cm^{-1} y 951.2 cm^{-1} , podrían asignarse a bandas de flexión derivadas de $Ga-OH$.

El espectro de Ga_2O_3 **Figura 19(B)** presenta una banda a 665.34 cm^{-1} correspondiente a vibraciones de enlaces de Ga-O en el GaO_6 octaédrico, mientras que la banda a 753.1 cm^{-1} corresponde a vibraciones en el GaO_4 tetraédrico. Así como una banda de estiramiento H-O-H alrededor de 3400 cm^{-1} (Quan, Fang, et al., 2010).

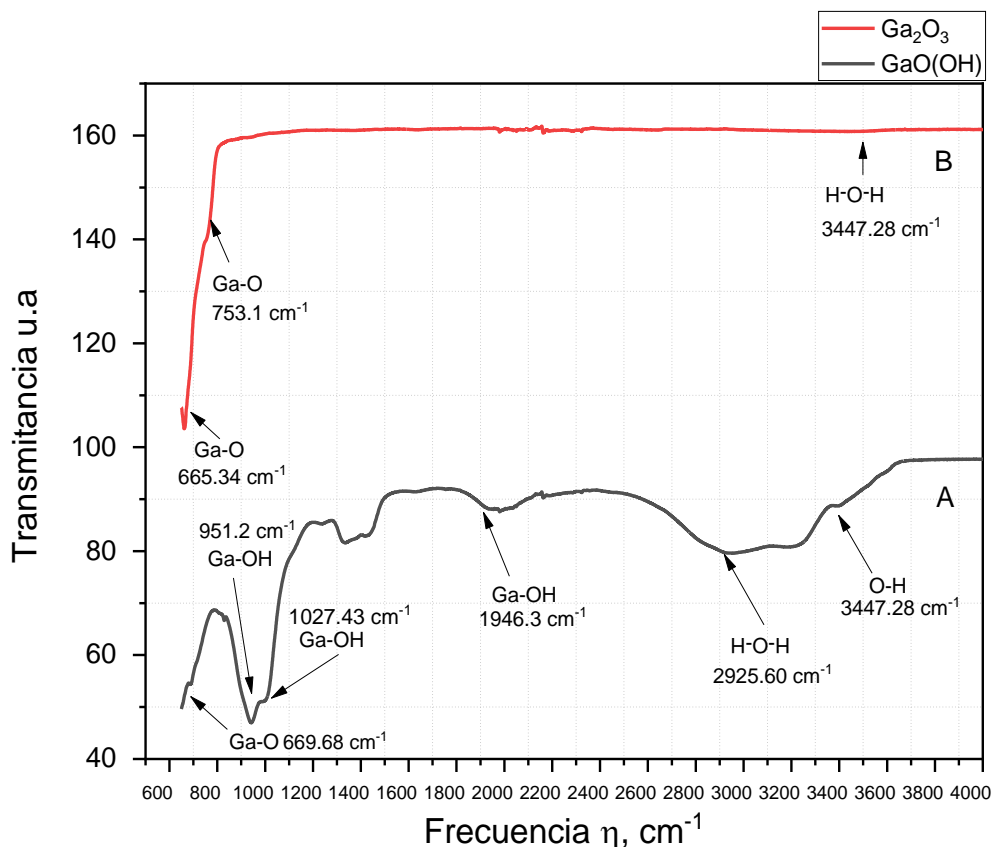
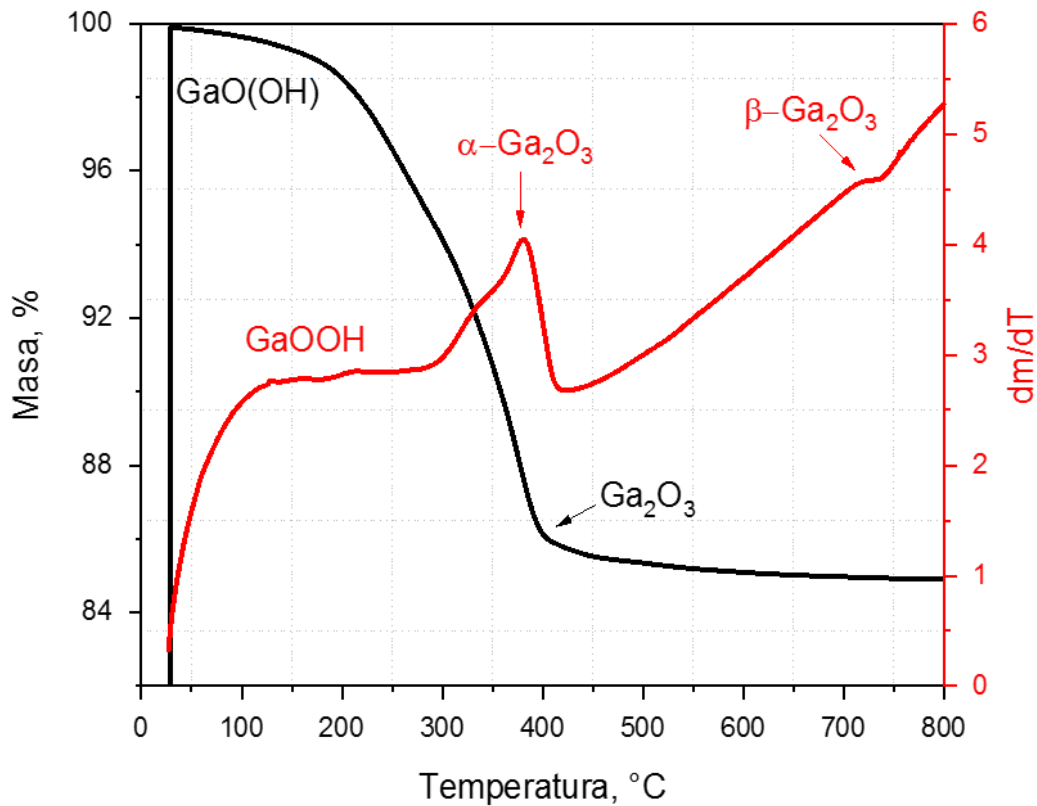


Figura 19. FTIR de GaO(OH) (A) y Ga_2O_3 (B).

4.2.3 Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico de oxi-hidróxidos para formar óxidos de galio fue realizado en una atmósfera de oxígeno, desde la temperatura ambiente hasta 800°C . Al utilizar dichas condiciones permite identificar fases de transformación oxidativas y determinar las condiciones del tratamiento térmico aplicado a la muestra de las nanopartículas de galio (Orozco, Rivero, et al., 2022).

La **Figura 20** muestra el porcentaje de pérdida de masa y la derivada de la masa



con respecto a la temperatura correspondiente a GaO(OH) y Ga_2O_3 .

Figura 20. Pérdida y cambio de masa.

Del análisis del porcentaje de pérdida de masa se distinguen tres rangos de temperatura: El primero de 28 a 250 °C con una pérdida de masa de 3.29 %, debido a la eliminación de agua superficial absorbida en GaO(OH) , el segundo de 250 a 400°C atribuido a la pérdida de grupos hidroxilo con la consiguiente formación de la fase alfa de Ga_2O_3 con una pérdida de masa de 10.45 % y el último por encima de 450°C en donde se producen los procesos de oxidación con el consiguiente cambio de fase de α - Ga_2O_3 a β - Ga_2O_3 con una pérdida de masa de 1.23% (Orozco, Rivero, et al., 2022).

Del análisis de la derivada de la masa con respecto a la temperatura se distinguen con mayor claridad los procesos anteriormente mencionados.

Del análisis del flujo de calor de los óxidos de galio, ver **Figura 21**, se distingue un pico endotérmico a 385°C correspondiente a la transformación de GaO(OH) a α -Ga₂O₃ (Orozco, Rivero, et al., 2022).

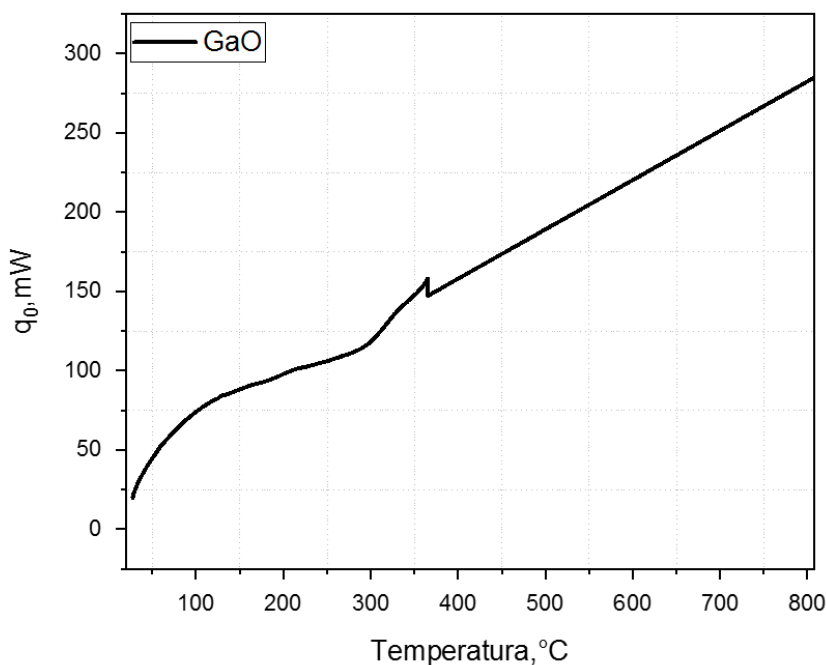


Figura 21. Flujo de calor como función de la temperatura.

4.3 Caracterización de las nanopartículas a base de galio

En esta sección se presentan los resultados de estudio de la actividad catalítica de las nanopartículas de Ga₂O₃. Los experimentos se llevaron a cabo a diferentes concentraciones de catalizador y de colorante para estudiar su efecto.

En la **Figura 22** se muestra los espectros de absorbancia UV-Vis durante el proceso de decoloración del contaminante RdB, a una concentración inicial de 0.022 mM de

RdB, 7 mM mM de H_2O_2 y 1 g/L de catalizador de Ga_2O_3 . El proceso de decoloración se llevó a cabo a un valor de pH= 3 y bajo iluminación UV-B.

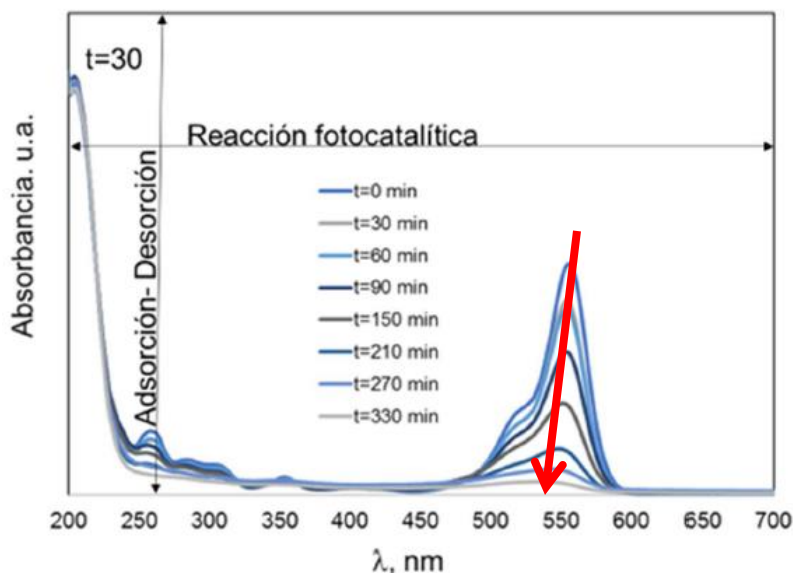


Figura 22. Espectro de absorción de decoloración de RdB

El proceso de decoloración ocurre en dos etapas: 1) la adsorción-desorción durante los primeros 30 min, seguido de 2) la reacción fotocatalítica durante los próximos 300 min, para dar un total de 330 min. En la **Figura 22**, la eliminación del grupo cromóforo se aprecia conforme la reacción fotocatalítica avanza.

La evaluación del proceso de decoloración se llevó a cabo por la técnica de Espectroscopia UV-Vis. Para ello se elaboró la curva de calibración que permitió encontrar la expresión que relaciona la absorbancia de la muestra de colorante en función de su concentración. Para el desarrollo de curva de calibración se siguió el grupo cromóforo a 555 nm (Pardeshi, Sonar, et al., 2013).

En la **Figura 23** se muestran las curvas de calibración, que corresponden a los valores del primer análisis de las disoluciones, a diferentes concentraciones asociados a la absorbancia uno. Así como los valores del segundo análisis

asociados a la absorbancia dos. Adicionalmente se presentan las ecuaciones y el coeficiente de determinación, obtenidas del ajuste lineal.

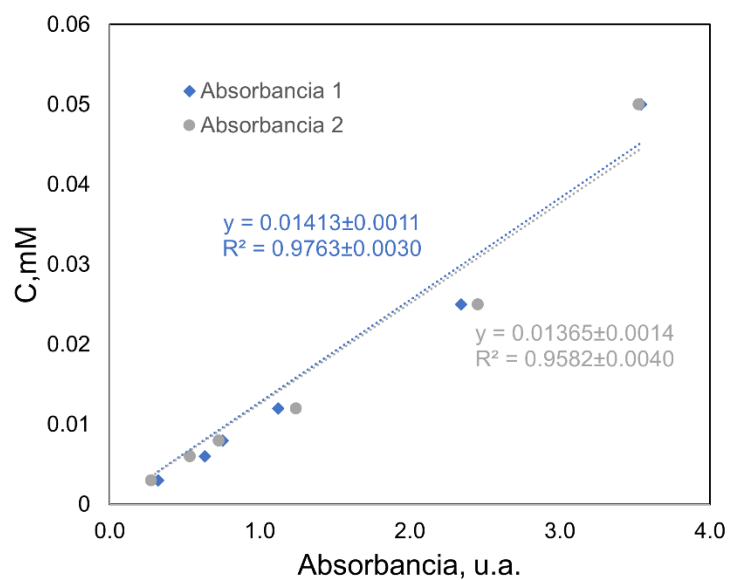


Figura 23. Curvas de calibración RdB

En la **Figura 24** se muestra el promedio de las absorbancias, así como la ecuación para determinar la concentración a una absorbancia dada, y el coeficiente de determinación.

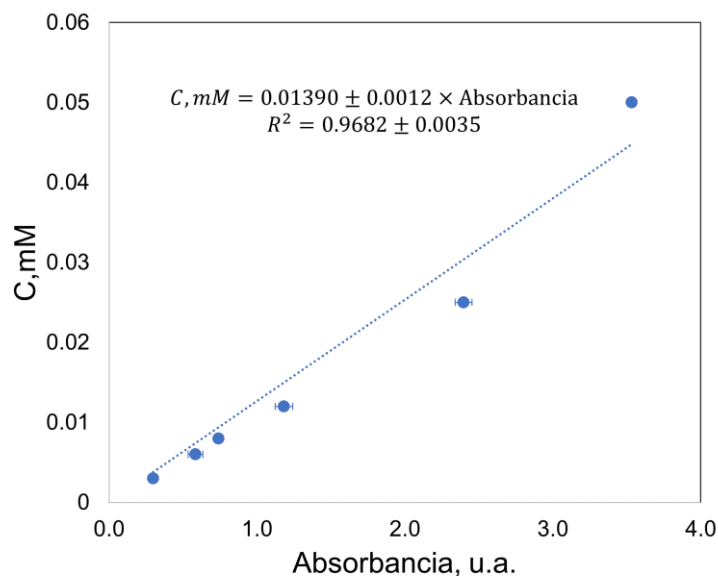


Figura 24. Curva de calibración promedio de las absorbancias.

Esta expresión permite evaluar la concentración de una muestra de colorante conociendo la absorbancia.

En la **Figura 25** se presenta los perfiles de decoloración fotocatalítica del colorante Rodamina B, bajo diferentes concentraciones de nanopartículas a base de galio (nanofotocalizador). Los resultados demuestran que el nanofotocalizador posee actividad fotocatalítica para la decoloración de más del 95% del colorante a lo largo de 300 min de reacción. Además, se observa que la concentración 0.5 g/L de nanofotocalizador a los 120 min decolora 68 % del contaminante en comparación con el resto de concentraciones del nanofotocalizador 1g/L(62%),0.75g/L(61%), 0.3g/L(62%) que están por debajo de este valor en el mismo intervalo de tiempo.

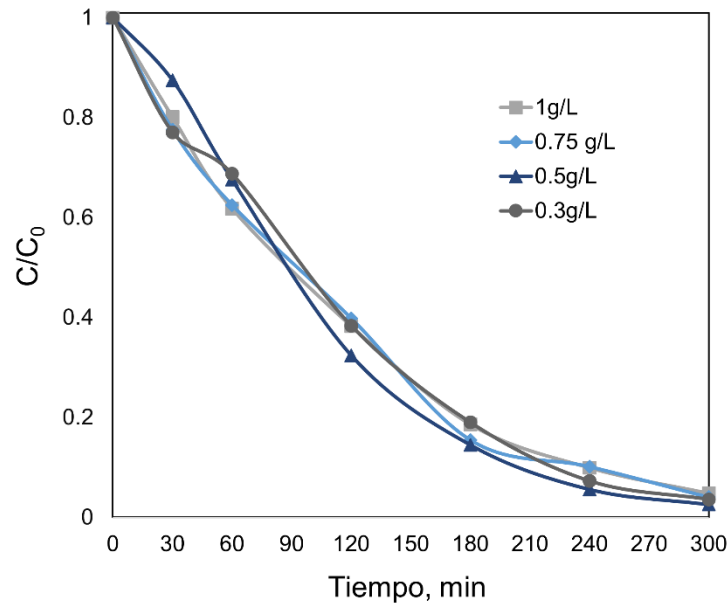


Figura 25. Perfiles de decoloración de catalizador bajo luz UV-B

En la **Figura 26** se presentan los perfiles de decoloración bajo diferentes concentraciones del colorante Rodamina B con una concentración de 0.5 g/L del nanofotocatalizador de Ga₂O₃. Los resultados para 0.011 y 0.022 mM de RdB, a los 300 minutos de reacción, el colorante se decolora más del 95%, mientras que para 0.044mM que es una concentración mayor de colorante, según la tendencia que muestra la gráfica se requeriría el doble de tiempo es decir 600 min aproximadamente para que el proceso de decoloración se complete.

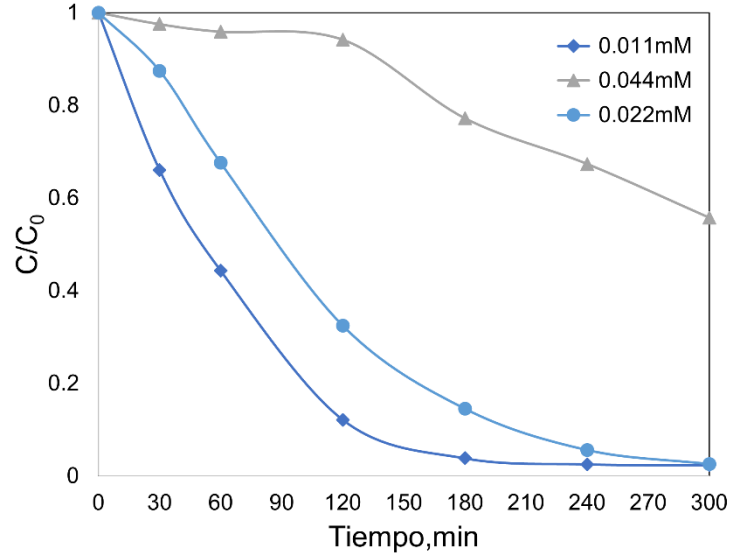


Figura 26. Perfiles de decoloración RdB, bajo iluminación UV-B.

Modelamiento cinético teórico

Con el propósito de evaluar la velocidad de decoloración, los resultados experimentales se ajustaron a un modelo cinético de pseudo orden cero (Ecuación (4)) y de primer orden (Ecuación(8)).

Modelo cinético orden cero

$$v_{RdB} = \frac{-dC_{RdB}}{dt} \quad (1)$$

$$-\frac{dC}{dt} = k_0 \quad (2)$$

$$-\int_{C_0}^C dc = k_0 \int_{t_0}^t dt \quad (3)$$

$$(C_0 - C_t) = k_0(t_0 - t) \quad (4)$$

Modelo cinético primer orden

$$v_{RdB} = \frac{-dC_{RdB}}{dt} C \quad (5)$$

$$-\frac{dC}{dt} = k_1 C \quad (6)$$

$$-\frac{dC}{C} = k_1 dt \quad (7)$$

$$-\int_{C_0}^C \frac{dC}{C} = k_1 \int_{t_0}^t dt \quad (8)$$

$$\ln \frac{C_0}{C} = k_1(t_0 - t) \quad (9)$$

En la **Figura 27** se presenta el ajuste de los resultados experimentales al modelo de pseudo orden cero, para los experimentos a diferentes valores de concentración de las nanopartículas de Ga₂O₃. Los resultados muestran un coeficiente de determinación de orden de 0.9.

En la **Figura 28** se presenta el ajuste de los resultados experimentales al modelo de pseudo primer orden, para los experimentos a diferentes valores de concentración de las nanopartículas de Ga₂O₃. Los resultados muestran un coeficiente de determinación de orden de 0.99. Como se puede observar los resultados experimentales tienen un mejor ajuste al modelo de pseudo primer orden, ya que la velocidad de reacción no solo depende del tiempo transcurrido de la reacción, sino que también es dependiente de la concentración inicial del colorante rodamina

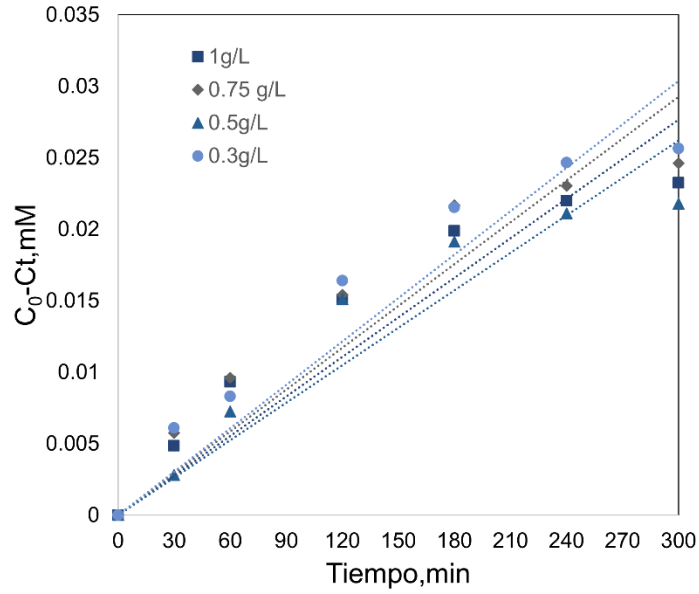


Figura 27. Modelo cinético pseudo orden cero de catalizador

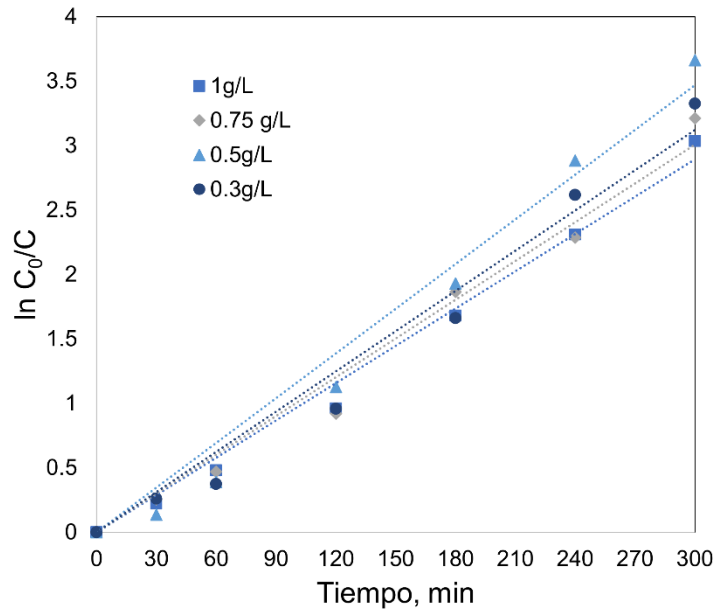


Figura 28. Modelo cinético pseudo primer orden de catalizador

En la **Figura 29** se presenta el comportamiento de las constantes de velocidad de la reacción fotocatalítica en función de las concentraciones de nanopartículas de Ga_2O_3 para un modelo de pseudo orden cero.

Los resultados demuestran que la concentración óptima de catalizador, para este ajuste fue de 0.3g/L, con una constante de velocidad del orden $1.15 \times 10^{-4} \text{ mMmin}^{-1}$.

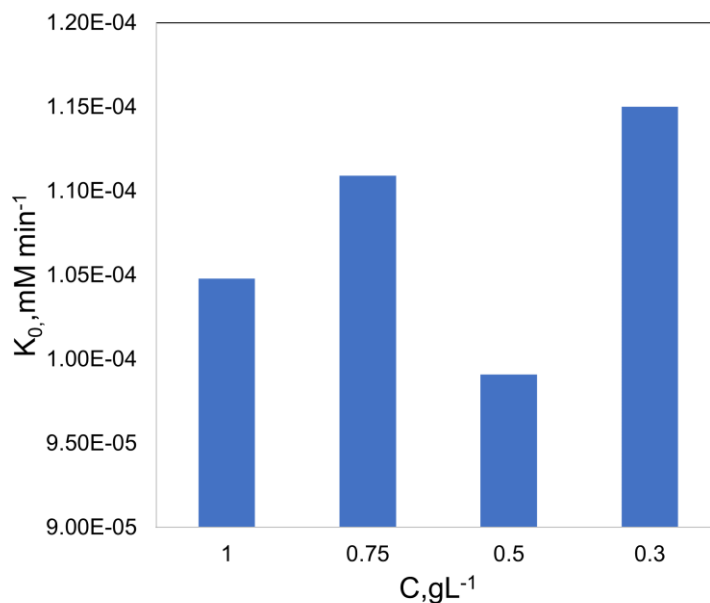


Figura 29. Constantes de velocidad de pseudo orden cero para las nanopartículas de Ga_2O_3 , a diferente concentración.

En la **Figura 30** se presenta el comportamiento de las constantes de velocidad de la reacción fotocatalítica en función de la concentración de nanopartículas de Ga_2O_3 para diferentes concentraciones, para un ajuste a un modelo cinético de pseudo primer orden. Los resultados muestran que la concentración óptima de catalizador según este modelo fue de 0.5 g/L, con una constante de velocidad del orden de 0.0132 min^{-1} .

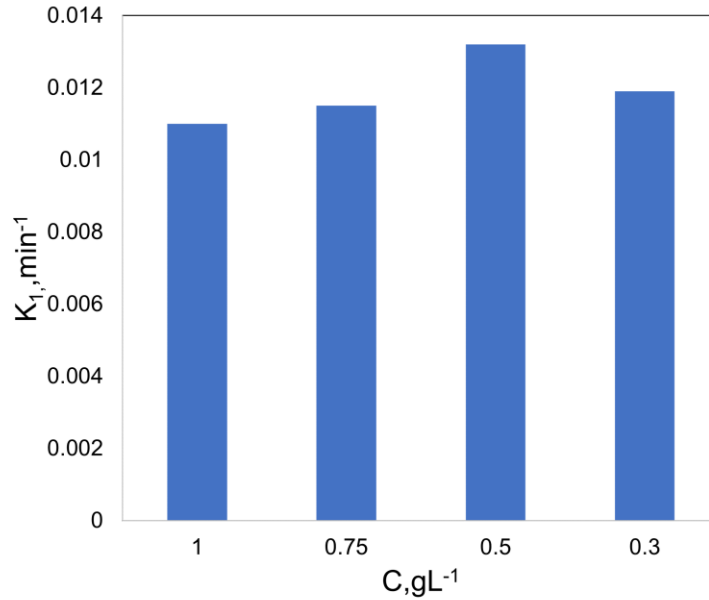


Figura 30. Constantes de velocidad pseudo primer orden de catalizador.

En la **Figura 31** se presenta el ajuste de los resultados experimentales al modelo de pseudo orden cero, para los experimentos a diferentes valores de concentración de colorante RdB, a una concentración de nanopartículas de Ga₂O₃ de 0.5 g/L. Los resultados muestran un coeficiente determinación de orden de 0.9.

En la **Figura 32** se presenta el ajuste de los resultados experimentales al modelo de pseudo primer orden, para los experimentos a diferentes valores de concentración de colorante RdB, a una concentración de nanopartículas de Ga₂O₃ de 0.5 g/L. Los resultados muestran un coeficiente determinación de orden de 0.99. Como se puede observar los resultados experimentales tienen un mejor ajuste al modelo de pseudo primer orden.

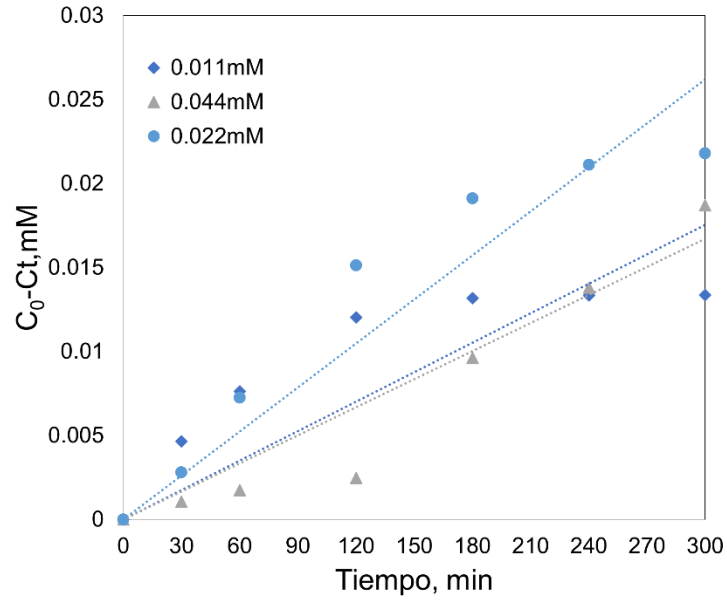


Figura 31. Modelo cinético de pseudo orden cero para diferentes, concentraciones de colorante RdB.

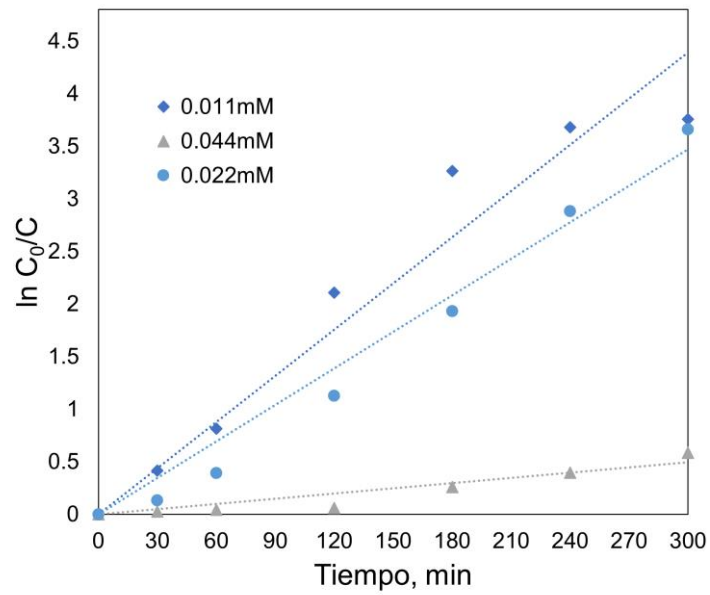


Figura 32. Modelo cinético pseudo primer orden para diferentes, concentraciones de colorante RdB.

En la **Figura 33** se presenta el comportamiento de las constantes de velocidad de la reacción fotocatalítica respecto a las concentraciones de Rodamina B basado, para un modelo de pseudo orden cero con una concentración de catalizador de 0.5g/L. Los resultados demuestran que el valor óptimo de concentración del colorante es de 0.022 mM con una constante de velocidad del orden de $9.906 \times 10^{-5} \text{ mM min}^{-1}$ según este modelo.

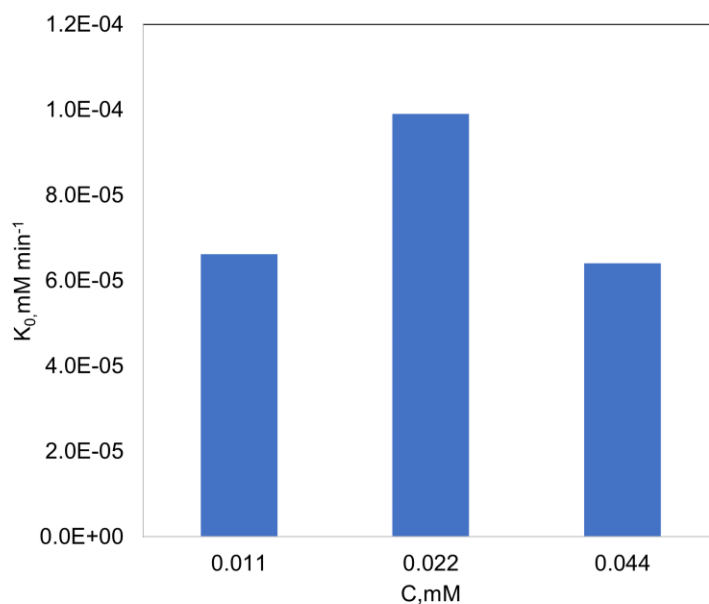


Figura 33. Constantes de velocidad pseudo orden cero del colorante

En la **Figura 34** se presenta el comportamiento de las constantes de velocidad de la reacción fotocatalítica respecto a las concentraciones de Rodamina B, para un modelo de pseudo primer orden, con una concentración de catalizador de 0.5g/L. Los resultados muestran que conforme la concentración de colorante se incrementa la velocidad de decoloración disminuye.

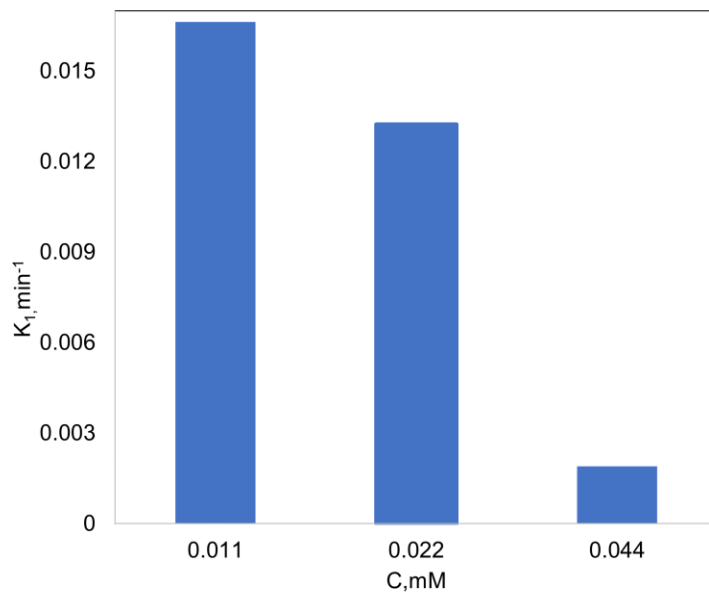


Figura 34. Constantes de velocidad pseudo primer orden del colorante

Tabla 8. Comparación de la foto decoloración de RdB, a partir de diferentes catalizadores

Tipo de Catalizador	Concentración de Catalizador g/L	Concentración de Colorante g/L	Fuente de iluminación	pH	K min ⁻¹	Ref
Compositos de son ₂ /ZnS	1.0	0.01	Lámpara de Xenón 500W	4.59	0.0221	(Hu, Chen, et al., 2016)
Bi-TiO ₂ Dopado con Bismunitratos(Bi (NO ₃) ₃ 5H ₂ O)	5.0	0.05	Luz solar Radiación UV	<7	0.0022	(Natarajan, Natarajan, et al., 2013)
ZnS/CdS Nanosemiconductores duales basados en ZnS (sulfuro de zinc)	1.0	0.00479	Lámpara de Hg 500 W	6	0.0094	(H. J. Wang, Cao, et al., 2018)
Zn ₃ (PO ₄) ₂	1.0	5.0	Lámpara de Xenón 35W	4.2	0.012	(Naciri, Ait Ahsaine, et al., 2018)
Ag-ZnO	0.5	0.004	Lámpara de Xenón 300 W	7	0.198	(Y. Liu, Zhang, et al., 2019)
Au-ZnO NPs(nanopartículas)	0.03	0.01	Luz Uv	6	0.015	(Ahmad, Rehman, et al., 2021)
10%PbCrO ₄ /ZnO	1.0	0.00479	Lámpara UV-A 15W	7	0.0458	(Hamza, Abd El-Rahman, et al., 2022)
ZnFe ₂ O ₄ -50%/ZnO	1.0	0.01	Luz visible por lámpara LED	7	0.0068	(Nguyen, Vo, et al., 2022)
C ₃ N ₄ (5.0 %)/ZnO	2.0	0.0045	Lámpara de Xenón 500 W	7	0.0367	(W. Liu, Wang, et al., 2012)
PbCrO ₄ /TiO ₂	0.5	0.00479	Lámpara de tungsteno 200 W	6	0.00105	(Abou-Gamra, Ahmed, et al., 2017)

$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$	0.5	0.00526	Radiación UVB 13W	3	0.0132	Este trabajo
-------------------------------	-----	---------	-------------------	---	--------	--------------

Discusión

Los valores de las constantes cinéticas k_0 y k_1 fueron obtenidas de los ajustes a los modelos cinéticos con coeficientes de determinación de 0.9-99. Los valores de las constantes de velocidad reportados en la literatura, para un modelo cinético de pseudo cero o primer orden son semejantes al valor obtenido en este trabajo.

El proceso de decoloración se realizó en dos etapas: la adsorción (los primeros 30 minutos) y la reacción fotocatalítica durante los siguientes 300 minutos con una decoloración completa del colorante a través del uso de una fuente de iluminación UV-B. Las condiciones ácidas favorecen el proceso de adsorción. A un pH = 3 se adsorbe más del 5% del colorante (Orozco, Rivero, et al., 2022).

Este comportamiento puede explicarse por las interacciones de la carga superficial del catalizador y la ionización del Rodamina B. Se ha informado de que el punto isoeléctrico para el Ga_2O_3 se da a un pH = 9 (Kosmulski, 2001). Por lo tanto, por debajo de este valor de pH, la superficie del GO se carga positivamente, favoreciendo la atracción del anión carboxílico (R-) del colorante Rodamina B. El proceso de adsorción influye en la decoloración ya que una mayor cantidad de moléculas de colorante Rodamina B se adsorbe en la superficie del catalizador, aumentando la tasa de decoloración del mismo (Orozco, Rivero, et al., 2022).

Los valores obtenidos de la comparación entre el catalizador Ga_2O_3 desarrollado en este trabajo y los diferentes tipos de catalizadores de TiO_2 y ZnO aleados por deposición de metales nobles, dopaje con elementos no metálicos, metales de transición y /o semiconductores se muestran en la **Tabla 8**.

Dichos valores demuestran que el catalizador Ga_2O_3 posee una capacidad notable para la decoloración del colorante RdB debido a que presenta una constante de velocidad elevada con respecto a algunos de los catalizadores en fase sólida. Lo anterior se debe a la diferencia de bandas de energía Ga_2O_3 (≈ 4.8 eV), TiO_2 (≈ 3.2 eV) (Orozco, Rivero, et al., 2022) y ZnO (≈ 3.2 eV) (Naciri, Ait Ahsaine, et al., 2018), por consiguiente, un mayor potencial de oxidación-reducción en el caso de Ga_2O_3 (Orozco, Rivero, et al., 2022).

Con respecto a los catalizadores de ZnO dopados o aleados que presentaron constantes de velocidad mayores a la reportada en este trabajo se debe a la variación de las condiciones experimentales y las diferencias estructurales entre los elementos utilizados y Ga₂O₃.

Las metodologías reportadas para los dispositivos basados en galio como los magnetos, los dispositivos fotovoltaicos tipo CIGS , y LEDs basados en arseniuros de galio y nitratos de galio permitieron plantear una metodología para la extracción de galio de los desechos de dispositivos electrónicos usables que son otra rama de dispositivos que contienen galio que recientemente se han desarrollado y es de interés ya que de estos dispositivos no está cuantificada la cantidad de toneladas de desechos que se han producido, ni el porcentaje de galio de los mismos y mucho menos una metodología para su reciclaje. La metodología teórica desarrollada en este trabajo es aplicable para dispositivos usables donde el porcentaje a recuperar y los rendimientos dependerán del contenido inicial de los mismos ya que existe una gran diversidad de dispositivos usables.

La tasa de crecimiento anual de los dispositivos usables es del 14.9 % del 2022 al 2030 por lo que para 2030 la cantidad de dispositivos usables será de 11.18 millones de toneladas siendo otro aliciente para proponer la metodología de reciclaje desarrollada en este trabajo.

El galio recuperado a través del proceso de lixiviación acida o básica señalada en la metodología teórica propuesta proviene del polvo de la deposición de vapor químico organometálico (MOCVD) llamado así por la técnica del mismo nombre utilizada para crear compuestos monocristalinos epitaxiales con elementos de los grupos III y V de la tabla periódica. Compuestos como arseniuro de galio, fosfuro de indio y nitruro de galio se utilizan en la fabricación de dispositivos optoelectrónicos, transistores, células fotovoltaicas y LED. El polvo MOCVD de desecho contiene 74 % de galio, 6% indio, 0.59 % de aluminio, 0.16 de magnesio y 0.08% de silicio y proviene de la fabricación de LEDs basados en nitruro de galio.

Capítulo 5

Conclusiones

En este **Capítulo** se describen los argumentos finales de la investigación y el trabajo a futuro.

Conclusiones

El reciclaje se considera cada vez más importante, debido el aumento de los residuos de dispositivos usables, el impacto y efectos de las sustancias peligrosas liberadas, por dichos productos al final de su vida útil y el riesgo de escasez de recursos. Además, el reciclaje ayuda a reducir el consumo de materias primas valiosas, los costos de producción y la reducción del consumo de energía.

Las tecnologías de reciclaje de módulos de diferentes tipos al final de su vida útil están ampliamente exploradas como se aprecia en este trabajo y algunas están comercialmente disponibles, aunque todavía quedan retos en cuanto a la eficiencia y la reducción de la complejidad de los procesos, los requisitos energéticos y el uso de productos químicos.

La aplicación a gran escala del reciclaje de dispositivos usables requiere una acción colaborativa entre fabricantes, gobiernos y usuarios. Se debe considerar cambios en los costos y en la regulación para desalentar el vertido en rellenos sanitarios de dispositivos eléctricos y electrónicos. Se debe incluir la viabilidad del reciclaje en el diseño de dispositivos eléctricos y electrónicos y considerar el uso de materiales de segunda vida. En el reciclaje de los dispositivos usables con la metodología propuesta en este trabajo permite recuperar materiales con alto valor como el galio y otros metales y con ello se reduce el costo de procesamiento durante el tratamiento de reciclaje. El galio reciclado del proceso de magnetohidrodinámica previamente explicado en el apartado de introducción puede emplearse para la síntesis de nanopartículas a base de galio (fotocatalizador Ga_2O_3), por lo que la hipótesis queda comprobada.

En este trabajo se desarrollaron nanopartículas a base de metal líquido de galio. Las nanopartículas a base de galio fueron sintetizadas por medio de precipitación simple asistida con ultrasonido. Las nanopartículas a base de galio fueron caracterizadas por difracción de rayos X, Espectroscopía IR y análisis termogravimétrico.

El patrón de difracción de rayos X mostró que el catalizador de Ga_2O_3 tiene diferentes estructuras cristalinas, a diferentes temperaturas de tratamiento térmico.

En particular, la fase β -Ga₂O₃ presenta fotoactividad elevada respecto a las fases cristalinas α y γ (Orozco, Rivero, et al., 2022). Adicionalmente, los óxidos de galio demuestran actividad fotocatalítica para la degradación de compuestos orgánicos (Hidaka & Tsukamoto, 2019; Sivananda Reddy, Hwan Ko, et al., 2011) y colorantes (Das, Das, et al., 2019; Du, Yang, et al., 2021; Quan, Fang, et al., 2010)

A partir del espectro IR obtenido para Ga₂O₃, las bandas IR del enlace Ga-O y las vibraciones de la red cristalina se identificaron en el intervalo de número de onda de 400-4000 cm⁻¹. El análisis de TGA mostró un pico endotérmico y una pérdida de masa poco significativa.

El catalizador de β -Ga₂O₃ fue puesto a prueba en la decoloración de RdB con el objetivo de comprobar su eficiencia.

La decoloración completa del colorante rodamina B se logra con el fotocatalizador a base de óxidos de galio en condiciones de iluminación UV-B a pH = 3. El proceso de decoloración se ajusta mejor a un modelo de pseudo primer orden, con coeficiente de correlación de 0.99.

Los resultados muestran que la concentración de catalizador a 0.5 g/L decoloro más del 95% del colorante a concentraciones de colorante RdB de 0.011 y 0.022 mM, después de 300 min de reacción.

Trabajo a futuro

- Elaborar un plan de gestión integral de dispositivos usables
- Implementación de la metodología propuesta para el reciclaje de dispositivos usables
- Producción a gran escala de fotocatalizadores a base de galio y con ello lograr su comercialización e implementación
- Ampliar o evaluar el potencial del catalizador de óxidos de galio para la eliminación de otros colorantes
- Evaluar el potencial del catalizador para la eliminación de contaminantes en medios como el suelo y el aire

Anexo

Preparación de curva de calibración para contaminante

En la **Figura 35** se presenta el proceso para realizar curva de calibración.

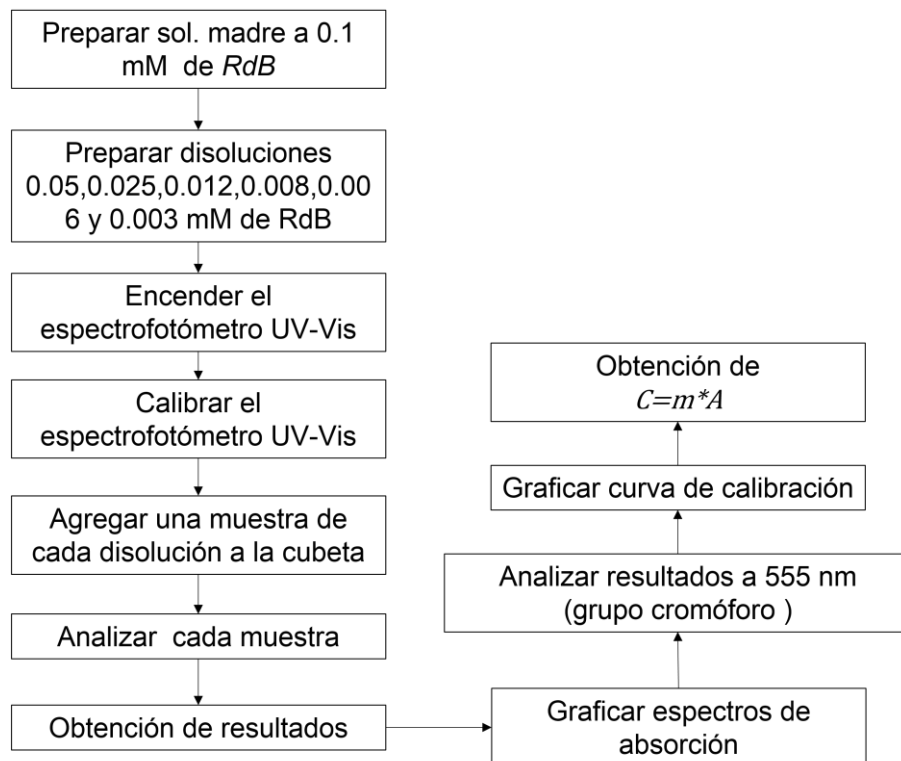


Figura 35. Proceso para realizar curva de calibración

En la **Figura 36 y 37** se presentan los resultados del análisis por espectrofotometría UV-Vis para disoluciones con las diferentes concentraciones 0.05, 0.025, 0.012, 0.008, 0.006 y 0.003 mM de RdB.

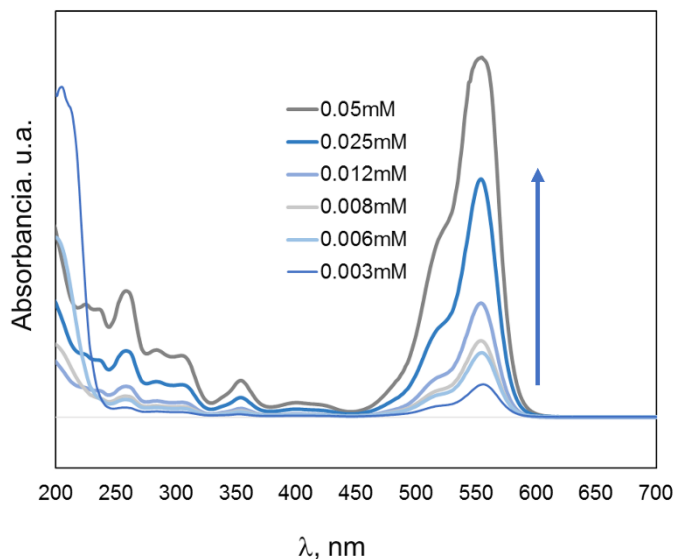


Figura 36. Espectros de absorción de RdB primer análisis

Como se aprecia en la **Figura 36 y 37** coinciden los valores, mostrando picos en 255 nm ,350 nm y el máximo en 555 nm.

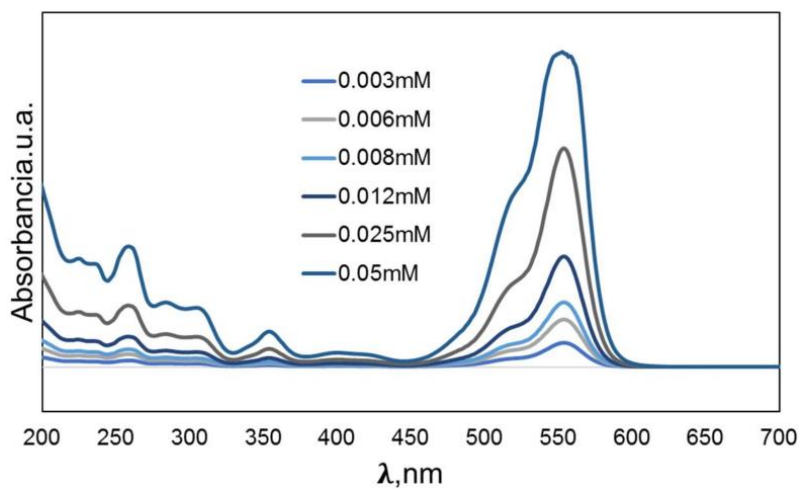


Figura 37. Espectros de absorción de RdB segundo análisis

Referencias

- Hamza, M. A., Abd El-Rahman, S. A., & Abou-Gamra, Z. M. (2022). Facile one-pot solid-state fabrication of a novel binary nanocomposite of commercial ZnO and commercial PbCrO₄ with enhanced photocatalytic degradation of Rhodamine B dye. *Optical Materials*, 124(December 2021). <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.111987>
- Orozco, S., Rivero, M., Montiel, E., & Espino Valencia, J. (2022). Gallium Oxides Photocatalysts Doped With Fe Ions for Discoloration of Rhodamine Under UV and Visible Light. *Frontiers in Environmental Science*, 0(May), 509. <https://doi.org/10.3389/FENVS.2022.884758>
- Nguyen, L. T. T., Vo, D. V. N., Nguyen, L. T. H., Duong, A. T. T., Nguyen, H. Q., Chu, N. M., Nguyen, D. T. C., & Tran, T. Van. (2022). Synthesis, characterization, and application of ZnFe₂O₄@ZnO nanoparticles for photocatalytic degradation of Rhodamine B under visible-light illumination. *Environmental Technology and Innovation*, 25. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.102130>
- Dickey, M. D., & Rivero, M. (2021). Metales líquidos: Más allá de Terminator T-1000. In M. Rivero, S. Orozco, & J. Vargas (Eds.), *Temas Selectos en Ciencia de Materiales y Nanotecnología*.
- Ahmad, M., Rehman, W., Khan, M. M., Qureshi, M. T., Gul, A., Haq, S., Ullah, R., Rab, A., & Mena, F. (2021). Phytogenic fabrication of ZnO and gold decorated ZnO nanoparticles for photocatalytic degradation of Rhodamine B. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(1). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104725>
- Liang, S., Wang, C., Li, F., & Song, G. (2021). Supported Cu/W/Mo/Ni—liquid metal catalyst with core-shell structure for photocatalytic degradation. *Catalysts*, 11(11). <https://doi.org/10.3390/catal11111419>
- Liu, Y., Zhang, W., & Wang, H. (2021). Synthesis and application of core-shell liquid metal particles: A perspective of surface engineering. *Materials Horizons*, 8(1), 56–77. <https://doi.org/10.1039/d0mh01117g>
- Aguilar-García, T. L., Rivero, M., Núñez, J., Alfonso, I., & Beltrán, A. (2021). Effect

- of electromagnetically driven liquid metal flows on the electric potential difference in a cuboid vessel. *Journal of Power Sources*, 483, 229162. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.229162>
- Du, F., Yang, D., Sun, Y., Jiao, Y., Teng, F., & Fan, H. (2021). Electrospun Zn-doped Ga₂O₃ nanofibers and their application in photodegrading rhodamine B dye. *Ceramics International*, 47(4), 4963–4971. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2020.10.072>
- Hartmann, F., Baumgartner, M., & Kaltenbrunner, M. (2021). Becoming Sustainable, The New Frontier in Soft Robotics. In *Advanced Materials* (Vol. 33, Issue 19, p. 2004413). John Wiley and Sons Inc. <https://doi.org/10.1002/adma.202004413>
- research grand view. (2020). *Wearable Technology Market Size, Share & Trends Analysis Report By Product*. <https://www.researchandmarkets.com/reports/5124989/wearable-technology-market-size-share-and-trends>
- Ren, Y., Sun, X., & Liu, J. (2020). Advances in Liquid Metal-Enabled Flexible and Wearable Sensors. In *Micromachines* (Vol. 11, Issue 2). <https://doi.org/10.3390/mi11020200>
- Chowdhury, M. S., Rahman, K. S., Chowdhury, T., Nuthammachot, N., Techato, K., Akhtaruzzaman, M., Tiong, S. K., Sopian, K., & Amin, N. (2020). An overview of solar photovoltaic panels' end-of-life material recycling. *Energy Strategy Reviews*, 27, 100431. <https://doi.org/10.1016/j.esr.2019.100431>
- Olawale Oloye, Joseph F. S. Fernando, Eric R. Waclawik, D. G. and A. P. O. (2020). Galvanic replacement of liquid metal Galinstan with copper for the formation of photocatalytically active nanomaterials. *New J. Chem.*, 44(14979).
- Martins, T. R., Tanabe, E. H., & Bertuol, D. A. (2020). Innovative method for the recycling of end-of-life LED bulbs by mechanical processing. *Resources, Conservation and Recycling*, 161(January), 104875. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.104875>
- Y. Liu et al. (2020). No Title. *Chem. Commun*, 56, 6229–6232.
- Origami & Kirigami Based Flexible Electronics*. (2020). <https://www.frontiersin.org/research-topics/16179/origami-kirigami-based->

flexible-electronics

- Forti V., Baldé C.P., Kuehr R., B. G. (2020). *The Global E-waste Monitor 2020: Quantities, flows and the circular economy potential*. http://ewastemonitor.info/wp-content/uploads/2020/12/GEM_2020_def_dec_2020-1.pdf
- He, P., Feng, H., Hu, G., Hewage, K., Achari, G., Wang, C., & Sadiq, R. (2020). Life cycle cost analysis for recycling high-tech minerals from waste mobile phones in China. *Journal of Cleaner Production*, 251. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119498>
- Sahajwalla, V., & Hossain, R. (2020). The science of microrecycling: a review of selective synthesis of materials from electronic waste. *Materials Today Sustainability*, 9, 100040. <https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2020.100040>
- Galván, J., Sellschopp, F. S., Beltrán, A., Vargas, J., & Rivero, M. (2020). Evaluation of a Cost-Effective Technology for the Experimental Investigation of Microflows With Water and Liquid Metal. *Journal of Fluids Engineering*, 143(2). <https://doi.org/10.1115/1.4048614>
- Venkatachary, S. K., Samikannu, R., Murugesan, S., Dasari, N. R., & Subramaniyam, R. U. (2020). Economics and impact of recycling solar waste materials on the environment and health care. *Environmental Technology and Innovation*, 20. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.101130>
- Fang, S., Tao, T., Cao, H., He, M., Zeng, X., Ning, P., Zhao, H., Wu, M., Zhang, Y., & Sun, Z. (2019a). Comprehensive characterization on Ga (In)-bearing dust generated from semiconductor industry for effective recovery of critical metals. *Waste Management*, 89, 212–223. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.04.011>
- Bae, H. J., Yoo, T. H., Kim, S., Choi, W., Song, Y. S., Kwon, D. K., Cho, B. J., & Hwang, W. S. (2019). Enhanced photocatalytic degradation of 2-butanone using hybrid nanostructures of gallium oxide and reduced graphene oxide under ultraviolet-C irradiation. *Catalysts*, 9(5). <https://doi.org/10.3390/catal9050449>
- Parajuly, K.; Kuehr, R. et al. (2019). Future E-waste Scenarios. In *StEP (Bonn), UNU VIE-SCYCLE (Bonn) & UNEP IETC (Osaka)*.

<https://drive.google.com/file/d/1uYaHH6EWQ19VLifdF2dEJOv7fmJWQnYI/view>

- R. David and N. Miki. (2019). No Title. *Nanoscale*, 11, 21419–21432.
- Liu, Y., Zhang, Q., Xu, M., Yuan, H., Chen, Y., Zhang, J., Luo, K., Zhang, J., & You, B. (2019). Novel and efficient synthesis of Ag-ZnO nanoparticles for the sunlight-induced photocatalytic degradation. *Applied Surface Science*, 476(January), 632–640. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.01.137>
- Slim, Ahmed and Lim, S. (2019). Recent advances in noninvasive flexible and wearable wireless biosensors. *Biosensors and Bioelectronics*, 141, 111–422.
- Esrafilzadeh, D., Zavabeti, A., Jalili, R., Atkin, P., Choi, J., Carey, B. J., Brkljača, R., O'Mullane, A. P., Dickey, M. D., Officer, D. L., MacFarlane, D. R., Daeneke, T., & Kalantar-Zadeh, K. (2019). Room temperature CO₂ reduction to solid carbon species on liquid metals featuring atomically thin ceria interfaces. *Nature Communications*, 10(1). <https://doi.org/10.1038/s41467-019-08824-8>
- Hidaka, H., & Tsukamoto, T. (2019). Ga₂O₃-photoassisted decomposition of insecticides. *Gallium Oxide: Technology, Devices and Applications*, 419–437. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814521-0.00018-X>
- Fang, S., Tao, T., Cao, H., He, M., Zeng, X., Ning, P., Zhao, H., Wu, M., Zhang, Y., & Sun, Z. (2019b). Comprehensive characterization on Ga (In)-bearing dust generated from semiconductor industry for effective recovery of critical metals. *Waste Management*, 89, 212–223. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.04.011>
- Azeumo, M. F., Conte, G., Ippolito, N. M., Medici, F., Piga, L., & Santilli, S. (2019). Photovoltaic module recycling, a physical and a chemical recovery process. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 193, 314–319. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2019.01.035>
- Deng, R., Chang, N. L., Ouyang, Z., & Chong, C. M. (2019). A techno-economic review of silicon photovoltaic module recycling. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 109, pp. 532–550). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.04.020>
- Das, B., Das, B., Das, N. S., Sarkar, S., & Chattopadhyay, K. K. (2019). Tailored

- mesoporous nanocrystalline Ga₂O₃ for dye-selective photocatalytic degradation. *Microporous and Mesoporous Materials*, 288, 109600. <https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2019.109600>
- Lv, Y., Xing, P., Ma, B., Liu, B., Wang, C., Zhang, Y., & Zhang, W. (2019). Separation and Recovery of Valuable Elements from Spent CIGS Materials. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 7(24), 19816–19823. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b05121>
- De Clercq G. (2018). solar recycling. *Europe's First Solar Panel Recycling Plant Opens in France*. www.reuters.com/article/us-solar-recycling/europes-first-solar-panel-recycling-plant-opens-in-france-idUSKBN1JL28Z.
- Gaur, J., & Mani, V. (2018). Antecedents of closed-loop supply chain in emerging economies: A conceptual framework using stakeholder's perspective. *Resources, Conservation and Recycling*, 139(May), 219–227. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2018.08.023>
- Lee, C.-H., Chang, Y.-W., Popuri, S. R., Hung, C.-E., Liao, C.-H., Chang, J.-E., & Chen, W.-S. (2018). *Environmental Engineering and Management* (Vol. 17, Issue 3). <http://www.eemj.icpm.tuiasi.ro/>; <http://www.eemj.eu>
- Naciri, Y., Ait Ahsaine, H., Chennah, A., Amedlous, A., Taoufyq, A., Bakiz, B., Ezahri, M., Villain, S., & Benlhachemi, A. (2018). Facile synthesis, characterization and photocatalytic performance of Zn₃(PO₄)₂ platelets toward photodegradation of Rhodamine B dye. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(2), 1840–1847. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.02.009>
- Daeneke, T., Khoshmanesh, K., Mahmood, N., de Castro, I. A., Esrafilzadeh, D., Barrow, S. J., Dickey, M. D., & Kalantar-zadeh, K. (2018). Liquid metals: fundamentals and applications in chemistry. *Chemical Society Reviews*, 47(11), 4073–4111. <https://doi.org/10.1039/C7CS00043J>
- M. Yunusa, G. J. Amador, D. M. D. and M. S. (2018). No Title. *Nano Lett.*, 18, 2498–2504.
- X. Li, M. Li, L. Zong, X. Wu, J. You, P. Du and C. Li. (2018). No Title. *Adv. Funct. Mater.*, 28, 1804197.
- Z. J. Farrell and C. Tabor. (2018). No Title. *Langmuir*, 34, 234–240.

- Y. Lin, J. Genzer, W. Li, R. Qiao, M. D. Dickey and S.-Y. Tang. (2018). No Title. *Nanoscale*, 10, 19871–19878.
- Khushalini Ulman, et al. (2018). *Thermal transformation of printed circuit boards at 500° C for synthesis of a copper-based product*. 198, 1485–1493.
- K. Parveen, U. Rafique, M.J. Akhtar, M. A. (2018). Ultrasound assisted synthesis of gallium hybrids for environmental remediation application. *Ultrasonics Sonochemistry*.
- Wang, H. J., Cao, Y., Wu, L. Le, Wu, S. S., Raza, A., Liu, N., Wang, J. Y., & Miyazawa, T. (2018). ZnS-based dual nano-semiconductors (ZnS/PbS, ZnS/CdS or ZnS/Ag₂S): A green synthesis route and photocatalytic comparison for removing organic dyes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(6), 6771–6779. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.10.034>
- Komoto, K., Lee, J.-S., Zhang, J., Ravikumar, D., Sinha, P., Wade, A., & Heath, G. A. (2018). *End-of-Life Management of Photovoltaic Panels: Trends in PV Module Recycling Technologies*. <https://doi.org/10.2172/1561523>
- Kuczyńska-Łażewska, A., Klugmann-Radziemska, E., Sobczak, Z., & Klimczuk, T. (2018). Recovery of silver metallization from damaged silicon cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 176, 190–195. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2017.12.004>
- Lee, J. K., Lee, J. S., Ahn, Y. S., Kang, G. H., Song, H. E., Kang, M. G., Kim, Y. H., & Cho, C. H. (2018). Simple pretreatment processes for successful reclamation and remanufacturing of crystalline silicon solar cells. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 26(3), 179–187. <https://doi.org/10.1002/pip.2963>
- Wang, Q., Yu, Y., & Liu, J. (2018). Preparations, Characteristics and Applications of the Functional Liquid Metal Materials. In *Advanced Engineering Materials* (Vol. 20, Issue 5). Wiley-VCH Verlag. <https://doi.org/10.1002/adem.201700781>
- Liang, S. T., Wang, H. Z., & Liu, J. (2018). Progress, Mechanisms and Applications of Liquid-Metal Catalyst Systems. *Chemistry – A European Journal*, 24(67), 17616–17626. <https://doi.org/10.1002/CHEM.201801957>
- Dassisti, M., Florio, G., & Maddalena, F. (2017). Cryogenic delamination and sustainability: Analysis of an innovative recycling process for photovoltaic

- crystalline modules. *Smart Innovation, Systems and Technologies*, 68, 637–646. https://doi.org/10.1007/978-3-319-57078-5_60
- Abou-Gamra, Z. M., Ahmed, M. A., & Hamza, M. A. (2017). Investigation of commercial PbCrO₄/TiO₂ for photodegradation of rhodamine B in aqueous solution by visible light. In *Nanotechnology for Environmental Engineering* (Vol. 2, Issue 1). <https://doi.org/10.1007/s41204-017-0024-9>
- Carey, B. J. (2017). No Title. *Nat. Commun.*, 8, 14482.
- A. Zavabeti et al. (2017). No Title. *Science*, 358, 332–335.
- Y. Lin, Y. Liu, J. G. and M. D. D. (2017). No Title. *Chem. Sci.*, 8, 3832–3837.
- F. Hoshyargar, J. Crawford and A. P. O’Mullane, J. A. (2017). No Title. *Chem. Soc.*, 139, 1464–1471.
- Frenzel, Max and Mikolajczak, Claire and Reuter, Markus A. and Gutzmer, J. (2017). Quantifying the relative availability of high-tech by-product metals – The cases of gallium, germanium and indium. *Policy Resources*, 52, 327–335.
- Baldé Cornelis P et al. (2017). *The global e-waste monitor 2017: Quantities, flows and resources. 2017: United Nations University, International Telecommunication Union, and*
- Pagnanelli, F., Moscardini, E., Granata, G., Abo Atia, T., Altimari, P., Havlik, T., & Toro, L. (2017). Physical and chemical treatment of end of life panels: An integrated automatic approach viable for different photovoltaic technologies. *Waste Management*, 59, 422–431. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.11.011>
- Dias, P., Javimczik, S., Benevit, M., & Veit, H. (2017). Recycling WEEE: Polymer characterization and pyrolysis study for waste of crystalline silicon photovoltaic modules. *Waste Management*, 60, 716–722. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.08.036>
- Huang, W. H., Shin, W. J., Wang, L., Sun, W. C., & Tao, M. (2017). Strategy and technology to recycle wafer-silicon solar modules. *Solar Energy*, 144, 22–31. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2017.01.001>
- Sabine, L. (2016). , *Fast machines, slow violence: ICTs, planned obsolescence, and ewaste. Globalizations*. 13(3), 300–309.

- Latunussa, C., Mancini, L., Blengini, G., Ardente, F., & Pennington, D. (2016). *Analysis of material recovery from silicon photovoltaic panels*.
- Hu, L., Chen, F., Hu, P., Zou, L., & Hu, X. (2016). Hydrothermal synthesis of SnO₂/ZnS nanocomposite as a photocatalyst for degradation of Rhodamine B under simulated and natural sunlight. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 411, 203–213. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2015.10.003>
- Tomioka, O. (2016). Japan tries to chip away at mountain of disused solar panels. *NIKKEA Asian Rev.*
- Rivero, M. et al. (2016). Magnetohydrodynamic flow induced by arrays of rotating permanent magnets. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 78, 30–40. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.expthermflusci.2016.05.008>
- A. Zavabeti et al. (2016). No Title. *Nat. Commun*, 7, 12402.
- Komoto, K. (2016). *Workshop on PV End-of-Life Management: Challenges and Opportunities at the 32 nd EU-PVSEC Approaches to PV Waste Management in Japan*.
- Park, J., Kim, W., Cho, N., Lee, H., & Park, N. (2016). An eco-friendly method for reclaimed silicon wafers from a photovoltaic module: From separation to cell fabrication. *Green Chemistry*, 18(6), 1706–1714. <https://doi.org/10.1039/c5gc01819f>
- Jung, B., Park, J., Seo, D., & Park, N. (2016). Sustainable System for Raw-Metal Recovery from Crystalline Silicon Solar Panels: From Noble-Metal Extraction to Lead Removal. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 4(8), 4079–4083. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b00894>
- Zhang, L., & Xu, Z. (2016). Separating and recycling plastic, glass, and gallium from waste solar cell modules by nitrogen pyrolysis and vacuum decomposition. *Environmental Science and Technology*, 50(17), 9242–9250. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b01253>
- Latunussa, C. E. L., Ardente, F., Blengini, G. A., & Mancini, L. (2016). Life Cycle Assessment of an innovative recycling process for crystalline silicon photovoltaic panels. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 156, 101–111. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.03.020>

- Dias, P., Javimczik, S., Benevit, M., Veit, H., & Bernardes, A. M. (2016). Recycling WEEE: Extraction and concentration of silver from waste crystalline silicon photovoltaic modules. *Waste Management*, 57, 220–225. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.03.016>
- Løvik AN et al. (2015). The global anthropogenic gallium system: determinants of demand, supply and efficiency improvements. *Environ Sci Technol.*, 49(9), 5704–5712. <https://doi.org/doi:10.1021/acs.est.5b00320>. Epub 2015 Apr 27. PMID: 25884251.
- Sung K. Engineering and Technology (WASET). (2015). A review on upcycling: current body of literature, knowledge gaps and a way forward. *ICECESS 2015 17th Int. Conf. Environ. Cult. Econ. Soc. Sustain. Venice: World Academy of Science*, ;, 28–40.
- Redlinger, M., Eggert, R., & Woodhouse, M. (2015). Evaluating the availability of gallium, indium, and tellurium from recycled photovoltaic modules. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 138, 58–71. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2015.02.027>
- Hoshyargar, F., Khan, H., Kalantar-Zadeh, K., & O'Mullane, A. P. (2015). Generation of catalytically active materials from a liquid metal precursor. *Chemical Communications*, 51(74). <https://doi.org/10.1039/c5cc05246g>
- Chamieh, J., Biron, J. P., Cipelletti, L., & Hervécottet, H. (2015). *Monitoring Biopolymer Degradation by Taylor Dispersion Analysis*. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.5b01260>
- Y. Lin, C. Cooper, M. Wang, J. J. Adams, J. G. and M. D. D. (2015). No Title. *Small*, 11, 6397–6403.
- Lokanc, M., Eggert, R., & Redlinger, M. (2015). *The Availability of Indium: The Present, Medium Term, and Long Term*. www.nrel.gov/publications.
- Komoto, K. (2014). Developments on PV recycling in japan. *24th European Photovoltaic Solar Energy Conference. Hamburg*.
- Paper, W. (2014). *Solving the E-waste problem(StEP) initiative*. [https://www.step-initiative.org/files/_documents/whitepapers/StEP_WP_One Global Definition of E-waste_20140603_amended.pdf](https://www.step-initiative.org/files/_documents/whitepapers/StEP_WP_One%20Global%20Definition%20of%20E-waste_20140603_amended.pdf)

- Yi, Y. K., Kim, H. S., Tran, T., Hong, S. K., & Kim, M. J. (2014). Recovering valuable metals from recycled photovoltaic modules. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 64(7), 797–807. <https://doi.org/10.1080/10962247.2014.891540>
- Granata, G., Pagnanelli, F., Moscardini, E., Havlik, T., & Toro, L. (2014). Recycling of photovoltaic panels by physical operations. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 123, 239–248. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2014.01.012>
- Devika, K., Jafarian, A., & Nourbakhsh, V. (2014). Designing a sustainable closed-loop supply chain network based on triple bottom line approach: A comparison of metaheuristics hybridization techniques. *European Journal of Operational Research*, 235(3), 594–615. <https://doi.org/10.1016/J.EJOR.2013.12.032>
- Natarajan, T. S., Natarajan, K., Bajaj, H. C., & Tayade, R. J. (2013). Enhanced photocatalytic activity of bismuth-doped TiO₂ nanotubes under direct sunlight irradiation for degradation of Rhodamine B dye. *Journal of Nanoparticle Research*, 15(5). <https://doi.org/10.1007/s11051-013-1669-3>
- Jin, C., Zhang, J., Li, X., Yang, X., Li, J., & Liu, J. (2013). *Injectable 3-D Fabrication of Medical Electronics at the Target Biological Tissues*. <https://doi.org/10.1038/srep03442>
- Pardeshi, S. D., Sonar, J. P., Zine, A. M., & Thore, S. N. (2013). Kinetic and thermodynamic study of adsorption of methylene blue and rhodamine B on adsorbent prepared from *Hyptis suaveolens* (Vilayti Tulsi). *Journal of the Iranian Chemical Society*, 10(6), 1159–1166. <https://doi.org/10.1007/s13738-013-0256-y>
- X. Xia, Y. Wang, A. Ruditskiy and Y. Xia. (2013). No title. *Adv. Mater.*, 25, 6313–6333.
- Shao, T., Zhang, P., Jin, L., & Li, Z. (2013). Photocatalytic decomposition of perfluorooctanoic acid in pure water and sewage water by nanostructured gallium oxide. *Applied Catalysis B: Environmental*, 142–143, 654–661. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.05.074>
- Zhang, J., Lv, F., Ma, L. Y., & Yang, L. J. (2013). The status and trends of crystalline silicon PV module recycling treatment methods in Europe and China. *Advanced*

- Materials Research*, 724–725, 200–204.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.724-725.200>
- Lee, C. H., Hung, C. E., Tsai, S. L., Popuri, S. R., & Liao, C. H. (2013). Resource recovery of scrap silicon solar battery cell. *Waste Management and Research*, 31(5), 518–524. <https://doi.org/10.1177/0734242X13479433>
- Liu, W., Wang, M., Xu, C., & Chen, S. (2012). Facile synthesis of g-C₃N₄/ZnO composite with enhanced visible light photooxidation and photoreduction properties. *Chemical Engineering Journal*, 209, 386–393. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.08.033>
- T. Y. Liu, P. S. and C. J. C. J. K. (2012). No Title. *Microelectromech. Syst.*, 21, 443–450.
- Kim, Y., & Lee, J. (2012). Dissolution of ethylene vinyl acetate in crystalline silicon PV modules using ultrasonic irradiation and organic solvent. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 98, 317–322. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2011.11.022>
- Kang, S., Yoo, S., Lee, J., Boo, B., & Ryu, H. (2012). Experimental investigations for recycling of silicon and glass from waste photovoltaic modules. *Renewable Energy*, 47, 152–159. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2012.04.030>
- Pohl, W. L. (2011). *Economic geology: principles and practice*. (John Wiley & Sons. (Ed.)).
- Sivananda Reddy, L., Hwan Ko, Y., & Su Yu, J. (2011). *Hydrothermal Synthesis and Photocatalytic Property of β -Ga₂O₃ Nanorods*. <https://doi.org/10.1186/s11671-015-1070-5>
- J. N. Hohman, M. Kim, G. A. Wadsworth, H. R. Bednar, J. Jiang, M. A. LeThai and P. S. Weiss. (2011). No Title. *Nano Lett.*, 11, 5104–5110.
- Quan, Y., Fang, D., Zhang, X., Liu, S., & Huang, K. (2010). Synthesis and characterization of gallium oxide nanowires via a hydrothermal method. *Materials Chemistry and Physics*, 121(1–2), 142–146. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.01.009>
- Dill, H. G. (2010). The “chessboard” classification scheme of mineral deposits: Mineralogy and geology from aluminum to zirconium. In *Earth-Science Reviews*

- (Vol. 100, Issues 1–4, pp. 1–420). Elsevier.
<https://doi.org/10.1016/j.earscorev.2009.10.011>
- Klugmann-Radziemska, E., Ostrowski, P., Drabczyk, K., Panek, P., & Szkodo, M. (2010). Experimental validation of crystalline silicon solar cells recycling by thermal and chemical methods. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94(12), 2275–2282. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2010.07.025>
- Guide, V. D. R., & Van Wassenhove, L. N. (2009). OR FORUM—The Evolution of Closed-Loop Supply Chain Research. *Https://Doi.Org/10.1287/Opres.1080.0628*, 57(1), 10–18. <https://doi.org/10.1287/OPRE.1080.0628>
- Peter P Sheng, et al. (2007). *Recovery of gold from computer circuit board scrap using aqua regia*. 25(4), 380–383.
- Hagelucken Christian. (2006). Improving metal returns and eco-efficiency in electronics recycling—a holistic approach for interface optimisation between pre-processing and integrated metals smelting and refining. *In Proceedings of the 2006 IEEE International Sympo.*
- Quinet Patricia et al. (2005). *Recovery of precious metals from electronic scrap by hydrometallurgical processing routes*. 22(1), 17–22.
- King, A. M., & Burgess, S. C. (2005). The development of a remanufacturing platform design: A strategic response to the Directive on Waste Electrical and Electronic Equipment. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture*, 219(8), 623–631. <https://doi.org/10.1243/095440505X32526>
- Olper Marco et al. (2004). Process for recovering metals, in particular precious metals, from electronic scrap. *Google Patents*.
- Born M, W. K. (2004). Pyrolysis of EVA and its application in recycling of photovoltaic modules. *Environ Sci*, 16, 889–93.
- Lehner Theo. (2003). *E&HS aspects on metal recovery from electronic scrap*.
- Schwarz-Schampera, U., & Herzig, P. M. (2002). *Indium: Geology, mineralogy, and economics*. (Springer S).
- Manbir S Sodhi and Bryan J or-Spektrum Reimer. (2001). *Models for recycling*

- electronics end-of-life products*. 23(1), 97–115.
- Doi, T., Tsuda, I., Unagida, H., Murata, A., Sakuta, K., & Kurokawa, K. (2001). Experimental study on PV module recycling with organic solvent method. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 67(1–4), 397–403. [https://doi.org/10.1016/S0927-0248\(00\)00308-1](https://doi.org/10.1016/S0927-0248(00)00308-1)
- Kosmulski, M. (2001). Pristine Points of Zero Charge of Gallium and Indium Oxides. *Journal of Colloid and Interface Science*, 238(1), 225–227. <https://doi.org/10.1006/JCIS.2001.7484>
- Frank E Mark and Theo. (2000). *Association of Plastics Manufacturers in Europe Lehner, Brussels, Belgium, Plastics recovery from waste electrical & electronic equipment in non-ferrous metal processes*.
- Dowlatshahi, S. (2000). Developing a theory of reverse logistics. *Interfaces*, 30(3), 143–155. <https://doi.org/10.1287/INTE.30.3.143.11670>
- Fthenakis, V. M. (2000). End-of-life management and recycling of PV modules. *Energy Policy*, 28(14), 1051–1058. [https://doi.org/10.1016/S0301-4215\(00\)00091-4](https://doi.org/10.1016/S0301-4215(00)00091-4)
- J Shibata and S %J N Matsumoto. (1999). *Development of environmentally friendly leaching and recovery process of gold and silver from wasted electronic parts*.
- Theo, L. (1998). Integrated recycling of non-ferrous metals at Boliden Ltd. Ronnskar smelter. *Proceedings of the 1998 IEEE International Symposium on Electronics and the Environment. ISEE-1998 (Cat. No. 98CH36145)*. 1998. Ieee.
- Aleksandrovich S, et al. (1998). *Method of processing of products based on ahalcogenides of base metals containing metals of platinum group and gold*. 11(02).
- Bohland JR, A. I. . (1997). Possibility of recycling silicon PV modules. *Photovolt. Spec. Conf. 1997., Conf. Rec. Twenty-Sixth IEEE. IEEE*, 1173–5.
- Thierry, M., Salomon, M., van Nunen, J., & van Wassenhove, L. (1995). Strategic Issues in Product Recovery Management: <Http://Dx.Doi.Org/10.2307/41165792>, 37(2), 114–135. <https://doi.org/10.2307/41165792>
- Veldhuizen Hennie et al. (1994). *Mining discarded electronics*. 17(3), 7–11.

- Joseph G Day Google Patents. (1984). *Recovery of platinum group metals, gold and silver from scrap.*
- MarketWatch, 2020. (n.d.). *Gallium Market.*
- Zhou Lu, S. F. Z. (n.d.). *Glass separation method of a crystalline silicon solar cell module.* CN105355709B.
- National Minerals Information Center, U. (n.d.). *mcs2020.pdf - Mineral Commodity Summaries 2020.*
- Wang S. (n.d.). Method and device for decomposing and recycling photovoltaic component. CN102544239A.
- Frisson, L., Lieten, K., Bruton, T., Declercq°, K., Szlufcik°, J., De Moor +, H., Goris, M., Benali ∇, A., Aceves, O., Kapeldreef, S., & Belgium, L. (n.d.). Recent improvements in industrial PV module recycling. In *European Photovoltaic Solar Energy Conference*. Retrieved May 8, 2021, from <https://www.researchgate.net/publication/228810136>
- TM., B. (n.d.). Recycling of high value, high energy content components of silicon PV modules. *12th EC-PVSEC.*, 303–4.
- Jia Z, F. L. (n.d.). Review of solar photovoltaic system recycling technologies and regulations in China. *DEStech Trans Environ Energy Earth Sci2016:I.*
- Bombach E, Röver I, Müller A, Schlenker S, Wambach K, K. R. et al. (n.d.). Technical experience during thermal and chemical recycling of a 23 year old PV generator formerly installed on Pellworm island. *21st Eur. Photovolt. Sol. Energy Conf.*, 4–8.
- Wambach K, Schlenker S, Konrad B, M. A. A. (n.d.). *voluntary take back scheme and industrial recycling of photovoltaic modules.*