



TEMAS SELECTOS EN CIENCIA DE MATERIALES Y NANOTECNOLOGÍA 2020

Editores:

Michel Rivero

Sayra Orozco

Joel Vargas



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES UNIDAD MORELIA
ESCUELA NACIONAL DE ESTUDIOS SUPERIORES UNIDAD MORELIA

TEMAS SELECTOS EN CIENCIA DE MATERIALES Y NANOTECNOLOGÍA, Año 1, No. 1, enero-diciembre 2021, es una publicación anual editada por la Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, Delegación Coyoacán, C.P. 04510, México, D.F., a través del Instituto de Investigaciones en Materiales, Avenida Universidad 3000, Col. Copilco, Del. Coyoacán, C.P. 04510, Ciudad de México, Tel. (55)56224500 y (55)56224581, www.iim.unam.mx, vinculacion@materiales.unam.mx. Editores responsables: Michel Alejandro Rivero Corona, Sayra Lissette Orozco Cerros y Joel Vargas Ortega. Reserva de Derechos al uso Exclusivo No. 04-2021-110817114700-203, otorgada por el Instituto Nacional del Derecho de Autor, ISBN: 978-607-30-6216-9. Responsable de la última actualización de este número, Instituto de Investigaciones en Materiales, Michel Alejandro Rivero Corona, Avenida Universidad 3000, Col. Copilco, Del. Coyoacán, C.P. 04510, Ciudad de México, fecha de la última modificación, 29 de junio de 2021.

Las opiniones expresadas por los autores no necesariamente reflejan la postura del editor de la publicación. Se autoriza la producción total o parcial de los textos aquí publicados siempre y cuando se cite la fuente completa y la dirección electrónica de la publicación.

Temas Selectos en Ciencia de Materiales y Nanotecnología

Este libro es un esfuerzo colectivo del Instituto de Investigaciones en Materiales Unidad Morelia y la Escuela Nacional de Estudios Superiores Unidad Morelia de la UNAM.

AUTORES: Monserrat Bizarro Sordo, Agileo Hernández Gordillo, Sandra Elizabeth Rodil Posada, Mauricio Torres Arellano, Saúl Piedra González, Sayra Lissette Orozco Cerros, Erick R. Bandala, Ernesto Rivera García, Michael D. Dickey y Michel Alejandro Rivero Corona.

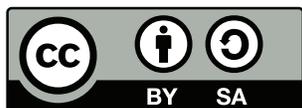
Editores: Michel Alejandro Rivero Corona,
Sayra Lissette Orozco Cerros,
Joel Vargas Ortega.

Representación gráfica del título: Rocío de la Torre Sánchez, Michel Alejandro Rivero Corona

Primera Edición, Formato Digital, 2021

Universidad Nacional Autónoma de México
Circuito Exterior S/N ,
Circuito de la Investigación Científica,
Ciudad Universitaria
Coyoacán, 04510, Ciudad de México,
www.iim.unam.mx/unidadmorelia/
Tel. 5556237886, 4431477886

ISBN: 978-607-30-6216-9



Este trabajo está sujeto a una licencia internacional
Creative Commons Reconocimiento - Compartir Igual 4.0.

Las imágenes u otro material de terceros en este artículo están incluidos en la licencia Creative Commons del trabajo, a menos que se indique lo contrario en la línea de crédito. Si el material no está incluido bajo la licencia Creative Commons, los usuarios necesitarán obtener permiso del titular de la licencia para reproducir el material. Para ver una copia de esta licencia, visite <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

Trabajo realizado con el apoyo del Programa UNAM-DGAPA-PAPIME PE107920.

Hecho en México.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

Rector

Dr. Enrique Graue Wiechers

Secretaría General

Dr. Leonardo Lomelí Vanegas

Secretaría Administrativa

Dr. Luis Agustín Álvarez Icaza Longoria

Secretaría de Desarrollo Institucional

Dr. Alberto Ken Oyama Nakagawa

Abogado General

Dr. Alfredo Sánchez Castañeda

Coordinación de la Investigación Científica

Dr. William Henry Lee Alardín

Coordinación de Humanidades

Dra. Guadalupe Valencia García

Coordinación para la Igualdad de Género

Dra. Tamara Martínez Ruiz

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

Director

Dr. José Israel Betancourt Reyes

Secretaría Académica

Dr. Ilich Argel Ibarra Alvarado

Secretaría Técnica

Ing. Jorge Ernesto Witte Moreno

Secretaría Administrativa

Lic. Beatriz Peña Huerta

Jefe de Unidad IIM Morelia

Dr. Joel Vargas Ortega

ESCUELA NACIONAL DE ESTUDIOS SUPERIORES
UNIDAD MORELIA

Director

Dr. Mario Rodríguez Martínez

Secretaría General

Dra. Yesenia Arredondo León

Secretaría Técnica

Dr. Santiago Cortés Hernández

Secretaría Académica

Dra. Mercedes Martínez González

Secretaría de Investigación y Posgrado

Dr. Hernando Rodríguez Correa

Secretaría de Vinculación

Dr. Silvana Martén Rodríguez

Secretaría Administrativa

Lic. Ana Gabriela Vargas Gómez

Coordinación de la Licenciatura en Ciencia de Materiales Sustentables

Dra. Araceli Martínez Ponce

Índice general

Prefacio	1
Lista de símbolos	3
1. Evaluación fotocatalítica de semiconductores	12
1.1. Introducción	12
1.2. Conceptos básicos	13
1.2.1. Semiconductores	13
1.2.2. Semiconductores fotocatalíticos	14
1.3. Propiedades de los semiconductores y su determinación	15
1.3.1. Observables ópticas	15
1.3.2. Brecha óptica	18
1.3.3. Obtención del coeficiente de absorción	23
1.3.4. Posición de las bandas de energía del semiconductor	28
1.3.5. Interfase semiconductor-electrolito	30
1.4. Proceso de fotocatalisis heterogénea	32
1.5. Metodología de determinación de la actividad fotocatalítica	39
1.6. Procesos involucrados en las reacciones fotocatalíticas	42
1.6.1. Fotólisis	44
1.6.2. Adsorción	45
1.6.3. Fotodecoloración-fotoblanqueado	47
1.6.4. Fotosensibilización	48
1.6.5. Fotodegradación	49
1.6.6. Cinética	49
1.6.7. Mineralización	54
1.6.8. Metodología	55
1.7. Resumen	56
Bibliografía	57
2. Materiales compuestos	61
2.1. Introducción	61
2.2. Materiales compuestos	62
2.2.1. Resinas termoestables	62

2.2.2. Fibras de refuerzo	64
2.3. Procesos de manufactura	65
2.3.1. Generalidades	65
2.3.2. Autoclave	65
2.3.3. Moldeo por transferencia de resina (RTM)	67
2.3.4. Infusión de resina asistida por vacío (VARI)	68
2.4. Micromecánica de materiales compuestos	71
2.4.1. Propiedades físicas de un material compuesto	71
2.4.2. Propiedades mecánicas de un material compuesto	72
2.5. Aplicaciones de los materiales compuestos en la industria aeronáutica	81
2.5.1. Estructura de la aeronave	81
2.5.2. Materiales compuestos en el ala	81
2.5.3. Materiales compuestos en el fuselaje	81
2.5.4. Materiales compuestos en el empenaje	82
2.5.5. Materiales compuestos en superficies hipersustentadoras	82
2.5.6. Materiales compuestos en tren de aterrizaje	82
2.6. Resumen	82
Bibliografía	83
3. Remediación Ambiental	85
3.1. Introducción	85
3.1.1. Contaminantes emergentes	86
3.1.2. Tecnologías de tratamiento	90
3.2. Proceso de adsorción	96
3.3. Modelos de isotermas de adsorción	98
3.3.1. Un parámetro	98
3.3.2. Dos parámetros	100
3.3.3. Tres parámetros	104
3.3.4. Cuatro parámetros	108
3.3.5. Cinco parámetros	109
3.4. Aplicaciones de procesos de adsorción para la remoción de contaminantes	110
3.4.1. Biochar	110
3.4.2. Remoción de pesticidas	124
3.4.3. Biosorción de metales	129
3.4.4. Remoción de compuestos farmacéuticos	134
3.5. Comentarios del trabajo	145
3.5.1. Tecnologías de cambios de fase	145
3.5.2. Procesos biológicos	146
3.5.3. Procesos avanzados de oxidación	146
3.6. Resumen	147
Bibliografía	148

4. Polímeros con aplicaciones opto-electrónicas	181
4.1. Introducción	181
4.2. Polímeros π -conjugados	182
4.2.1. El poliacetileno	184
4.2.2. Polímeros π -conjugados procesables	186
4.2.3. Diodos electroluminiscentes	187
4.2.4. Sensores ópticos y electroquímicos	189
4.3. Antenas Moleculares	190
4.4. Celdas solares tipo heterounión	192
4.5. Resumen	193
Bibliografía	194
5. Metales líquidos	196
5.1. Introducción	196
5.2. Electrónica flexible, elástica y suave	198
5.2.1. Antecedentes	198
5.2.2. Metales líquidos	202
5.2.3. Métodos para moldear metales líquidos	205
5.2.4. Conductores e interconexiones estirables y autorreparables	209
5.2.5. Antenas elásticas	213
5.2.6. Componentes electrónicos 100% suaves	215
5.2.7. Sensores blandos	217
5.2.8. Compósitos	218
5.2.9. Reconfigurable	219
5.2.10. Desafíos y oportunidades	223
5.2.11. Otras consideraciones	227
5.3. Microfluídica	227
5.3.1. Componentes suaves para microfluídica	230
5.3.2. Generación continua de microgotas de metal líquido	247
5.3.3. Conclusiones y perspectivas a futuro	253
5.4. Resumen	255
Bibliografía	255

Prefacio

Los materiales son elementos que se presentan en prácticamente todas las actividades del ser humano, incluyendo el transporte, energía, vivienda, vestimenta, comunicación, tecnología, y la lista puede crecer. Desde el punto de vista histórico, el desarrollo y evolución del ser humano no se podrían concebir sin la capacidad del ser humano para producir y conformar los materiales para satisfacer sus necesidades. Si bien, durante la mayor parte de la historia de la humanidad, ésta había tenido acceso a un número limitado de materiales (piedra, madera, pieles, arcilla, etc.), la evolución le permitió descubrir y desarrollar nuevas técnicas que le permitieran mejorar las propiedades de los materiales, o bien crear nuevos materiales con propiedades superiores (como los metales y sus aleaciones, cerámicos, etc.). Sin embargo, no fue sino hasta la segunda mitad del Siglo XX, que se comprendió la relación que existe entre la estructura de los materiales y sus propiedades, que han habilitado la creación de materiales más complejos con características muy específicas, como lo son polímeros, vidrios, fibras y nuevas generaciones de aleaciones. Sin este avance en la ciencia e ingeniería de materiales sería impensable la tecnología actual (en todas las áreas) que utilizamos cotidianamente.

En el área de materiales es importante definir la ciencia y la ingeniería de materiales. La ciencia de materiales se refiere al proceso de investigación de materiales para determinar la relación existente entre su estructura y sus propiedades. Por otro lado, la ingeniería de materiales se basa en las relaciones existentes entre la estructura y sus propiedades, y diseña nuevos materiales con estructuras y propiedades específicas.

En este sentido, el Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM-UNAM) surge en 1967 para realizar investigación de materiales, teniendo como misión la investigación científica y tecnológica sobre la estructura, propiedades, procesos de transformación y desempeño de los materiales.

El crecimiento de la población, y del consumo de energía asociado a ello, ha conllevado a una mayor demanda de recursos naturales. Para atender esta problemática global, se debe tener la capacidad de proponer y ejecutar proyectos de planificación que se apoyen en el desarrollo de las nuevas tecnologías para lograr un uso sustentable de los recursos. Atendiendo a esta problemática, en 2013 se aprobó la creación de la Unidad Morelia del IIM enfocada en investigaciones de frontera dentro del área de materiales sustentables. La formación de estudiantes de licenciatura y posgrado capaces de comprender y desarrollar tecnológicamente estos nuevos materiales y procesos es por tanto un aspecto clave para el desarrollo de nuestro país.

La Escuela de Ciencia de Materiales y Nanotecnología (ECMyN) se organiza de manera anual por el Instituto de Investigaciones en Materiales en Morelia desde 2005. Este evento busca contribuir con el desarrollo regional y nacional en áreas de ciencia de materiales, proporcionando a estudiantes de licenciatura diversas opciones de integración a grupos académicos nacionales e internacionales en diferentes modalidades. La ECMyN es una plataforma que permite la interacción e intercambio de experiencias, ideas y conocimientos entre estudiantes de licenciatura, académicos y especialistas nacionales e internacionales. La ECMyN consta de cinco cursos impartidos por investigadores nacionales e internacionales, cuyos temas están diseñados para estudiantes en el área de ciencia de materiales y afines, así como de conferencias que complementen la formación académica de los estudiantes y les brinden un panorama más amplio sobre esta área.

En 2020, la pandemia por el COVID-19 no sólo implicó retos para la realización de actividades, sino que permitió diversificar la manera en la que se llevan a cabo los procesos de enseñanza-aprendizaje. En este sentido, el IIM Unidad Morelia, consciente de las realidades sociales y necesidades en la educación decidió realizar la XV ECMyN en un formato completamente virtual, buscando con ello la universalidad del conocimiento y brindando flexibilidad a los estudiantes para asistir a este tipo de eventos.

En este trabajo se presentan las notas de los cinco cursos que se impartieron en la XV ECMyN ([disponibles en la página oficial del IIM](#)) y cuya finalidad es proporcionar un panorama general a los estudiantes y profesores asistentes al evento sobre los temas que allí se trataron. Para la XV edición de la ECMyN se contó con la participación de dos ponentes internacionales y tres investigadores nacionales. La Dra. Sandra E. Rodil, del IIM - UNAM, expuso las bases para la evaluación fotocatalítica de semiconductores. De la misma institución, el Dr. Ernesto Rivera habló sobre polímeros con aplicaciones optoelectrónica. El Dr. Mauricio Torres, del Centro Nacional de Tecnologías Aeroespaciales (CENTA) discutió sobre los materiales compuestos para la industria aeronáutica. El Dr. Erick Bandala, del Instituto de Investigaciones del Desierto (DRI), Nevada, USA, compartió su experiencia sobre los materiales avanzados para restauración ambiental, así como los nuevos contaminantes emergentes. Finalmente, el Dr. Michael Dickey de la Universidad Estatal de Carolina del Norte, impartió el curso “Liquid Metal: Beyond the Terminator” en el cual se presentó el estado del arte y las aplicaciones de los metales líquidos en electrónica blanda, electrónica reconfigurable, robótica suave, entre otras.

Para el desarrollo de este proyecto se contó con el apoyo del Programa UNAM-DGAPA-PAPIME PE107920, así como del Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales. Este libro es editado por el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM. Esperamos que este trabajo pueda contribuir en el desarrollo de la Ciencia e Ingeniería de Materiales en la región y en el país, y que sea fuente de inspiración para estudiantes.

*Michel Rivero
Sayra Orozco
Joel Vargas
Noviembre de 2020*

Lista de símbolos

Letras griegas

α	Coefficiente de absorción (cm^{-1})
α_{FS}	Parámetro de Fritz-Schlunder
β	Constante Dubinin-Radushkevich
β_{FS}	Parámetro de Fritz-Schlunder
β_{RP}	Exponente de la isoterma de Radke-Prausnitz
β_s	Exponente de la isoterma de Sips
γ	Tensión interfacial (N m^{-1})
γ_0	Tensión interfacial máxima en el potencial de carga cero (N m^{-1})
δ_c	Elongación longitudinal (m)
δ_f	Elongación de la fibra (m)
δ_m	Elongación de la resina (m)
ϵ	Potencial Polanyi (J mol^{-1})
ϵ'	Absortividad molar ($\text{M}^{-1} \text{m}^{-1}$)
ϵ_A	Coefficiente de extinción molar del aceptor ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)
θ	Fracción cubierta de la superficie
θ_{ads}	Fracción de moléculas adsorbidas
κ	Constante colisional
λ	Longitud de onda (cm)
ν	Número de onda (s^{-1})
σ	Conductividad eléctrica (S m^{-1})
σ_{ii}	Esfuerzo mecánico normal (N m^{-2})
τ	Esfuerzo cortante (N m^{-2})
τ_D	Tiempo de vida media del donador en el estado excitado (ns)
χ	Electronegatividad absoluta
ω	Energía de interacción entre las moléculas adsorbidas (J mol^{-1})
$\hbar\Omega$	Energía del fonón (J)

Nomenclatura

A	Absorbancia
A, B	Constantes de Harkin-Jura
A_i	Área transversal (m^2)
a_k	Constante del modelo de adsorción de Khan
A_k	Constante de la isoterma de Koble-Carrigan

A_{RP}	Constante de la isoterma de Redlich-Peterson ($L g^{-1}$)
$A_{m\acute{a}x}$	Absorbancia máxima
a_s	Constante del modelo de isoterma de Sips ($L g^{-1}$)
b	Constante de Temkin ($L mg^{-1}$)
B	Número entero
b_i	Ancho de la estructura (m)
b_k	Constante del modelo de adsorción de Khan
B_k	Constante de la isoterma de Koble-Carrigan
bo	Constante de equilibrio de Bauder
B_{RP}	Constante de Redlich-Peterson ($L mg^{-1}$)
c	Velocidad de la luz en el vacío ($299, 792, 458 m s^{-1}$)
C	Concentración del analito ($mol L^{-1}$)
C_{ads}	Concentración del analito adsorbido ($mol L^{-1}$)
C_e	Concentración en equilibrio del adsorbato sobre el adsorbente ($mg L^{-1}$)
C_0	Concentración inicial del analito ($g L^{-1}$)
C_{EDL}	Capacitancia de EDL por unidad de área ($F m^{-2}$)
C_f	Concentración final ($mg L^{-1}$)
C_o	Concentración inicial del adsorbente ($mg g^{-1}$)
C_t	Concentración a un tiempo t ($mg L^{-1}$)
d	Espesor de material (cm^{-1})
d_i	Elongación del componente i (m)
e_i	Deformación del componente i (m)
E	Energía (eV, J) §1 Módulo de Young (Pa) §2 Energía de adsorción media ($J g^{-2}$) §3
E_{ae}	Afinidad electrónica (eV)
E_c	Energía de la banda de conducción (eV)
E_F	Energía de Fermi (eV)
E_g	Banda prohibida (por sus siglas en inglés) (eV)
E_{ion}	Energía de ionización (eV)
E_l	Módulo elástico longitudinal (Pa)
E_t	Módulo elástico transversal (Pa)
E_v	Energía de la banda de valencia (eV)
E_{vac}	Nivel de vacío, energía de los estados electrónicos con respecto al nivel de vacío
F	Función de Schuster-Kubelka-Munk §1 Constante de isoterma de Jossen §3
F_i	Fuerza sobre componente i (N)
g	Densidad conjunta (BV y BC) de estados electrónicos
g_i	Deformación angular del componente i (rad)
G_i	Módulo cortante del componente i (Pa)
G_{lt}	Módulo de corte en el plano (Pa)
ΔG^o	Cambio de energía libre estándar ($J mol^{-1}$)

LISTA DE SÍMBOLOS

h	Constante de Planck ($6.62607015 \times 10^{-34}$ J s)
H	Constante de isoterma de Jossen
ΔH_{ads}	Calor de adsorción (J mol^{-1})
I	Intensidad luminosa (cd)
$J(\lambda)$	Área de traslape espectral
k	Coefficiente de extinción §1 Rigidez (N m^{-1}) §2
k_1	Constante de velocidad del modelo de pseudo-primer orden (h^{-1})
k_2	Constante de velocidad del modelo de pseudo-segundo orden ($\text{g mg}^{-1} \text{h}^{-1}$)
k_D	Constante cinética del donador
k_{ET}	Constante de transferencia de energía
K	Momento electrónico (eV s m^{-1}) §1 Constante de equilibrio de adsorción (L mg^{-1}) §3
K_{app}	Constante de velocidad cinética aparente
K_D	Constante de Hill
K_e	Constante de equilibrio de adsorción (L mg^{-1})
K_E	Constante de Elovich
K_F	Constante de adsorción de Freundlich ($\text{L m}^{-1}\text{g}$)
K_{FG}	Constante de equilibrio de Fowler-Guggenheim (L mg^{-1})
K_{FS}	Constante de equilibrio de Fritz-Schlunder (mg g^{-1})
K_{Ha}	Constante de Halsey
K_{HE}	Constante de adsorción de Henry
K_i	Constante de equilibrio de Kiselev (L mg^{-1})
K_J	Constantes de Jovanovic
K_{KF}	Constante de equilibrio Flory-Huggins (L mol^{-1})
K_L	Constante de Langmuir (L mg^{-1})
K_{LT}	Constante del modelo de isoterma de Toth (mg g^{-1})
K_{MJ}	Constante de equilibrio de Marczewski-Jaroniec (mg g^{-1})
K_{MLF}	Constante de equilibrio para el sólido heterogéneo de Langmuir-Freundlich (L mg^{-1})
K_{MRP}	Constante de adsorción de Radke-Prausnitz
K_n	Constante de equilibrio de la formación del complejo entre las moléculas adsorbidas
K_r	Constante de velocidad de reacción
K_s	Constante de velocidad de adsorción específica de molécula de prueba §1 Constante del modelo de isoterma de Sips (L g^{-1}) §3
K_{si}	Coefficiente de adsorción de los productos intermediarios
K_1	Constante de Hill-Deboer (L mg^{-1})
K_T	Constante de la isoterma de Temkin (L g^{-1})
K_{1K}	Constantes de Kiselev
K_2	Constante energética de la interacción entre las moléculas adsorbidas (kJ mol^{-1})

l	Ancho (m) §1 Longitud (m) §2
m	Masa (g)
m_i	Masa del componente i (g)
m_{BS}	Masa del biosorbente (g)
m_{CA}	Masa del carbón activado (g)
M	Elemento de matriz
M_{FS}	Exponente del modelo de Fritz-Schlunder
M_i	Fracción másica de componente i
M_{LF}	Parámetro heterogéneo de Langmuir-Freundlich
M_{MJ}	Parámetro que caracteriza la heterogeneidad de la superficie del adsorbente de Marczewski-Jaroniec
M_{RP}	Parámetro de adsorción de Radke-Prausnitz
n	Índice de refracción complejo §1 Constante del modelo de adsorción §3
n^{-1}	Intensidad de adsorción
n_A	Número de adsorbatos ocupando sitios de adsorción
n_H	Constante de Hill
n_{Ha}	Constante de Halsey
n_{MJ}	Parámetro que caracteriza la heterogeneidad de la superficie del adsorbente de Marczewski-Jaroniec
n_T	Constante del modelo de isoterma de Toth (mg g^{-1})
N	Número de moléculas (mol)
p	Constante de la isoterma de Koble-Carrigan
p_J	Constante de isoterma de Jossen
p_1, p_2, p_3, p_4	Parámetros de la isoterma de Weber y Van Vliet
q_e	Capacidad de adsorción en equilibrio (mg g^{-1})
q_H	Constante de Hill
q_m	Capacidad de adsorción (mg g^{-1})
q_{max}	Consumo máximo de adsorbato
q_{ml}	Capacidad máxima de adsorción de Langmuir del adsorbente (mg m^{-1})
q_{MLF}	Capacidad de adsorción de Langmuir-Freundlich (mg g^{-1})
q_{MFS}	Capacidad máxima de adsorción de Fritz-Schlunder (mg g^{-1})
q_{MMJ}	Capacidad máxima de adsorción de Marczewski-Jaroniec (mg g^{-1})
q_{MRP}	Capacidad de adsorción de Radke-Prausnitz
q_t	Capacidad de adsorción en equilibrio en un tiempo (t) (g mg^{-1})
Q_e	Capacidad de adsorción de Khan (mg g^{-1})
Q_{max}	Capacidad máxima de adsorción de Khan (mg g^{-1})
Q_D	Rendimiento cuántico del donador
r	Velocidad de la reacción de degradación (M s^{-1})
R	Reflectancia §1 Constante universal de los gases ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) §3
R_0	Radio de Förster (Å)

LISTA DE SÍMBOLOS

R_{da}	Distancia entre los grupos donador-aceptor (Å, m)
R_L	Constante de Langmuir (mg g ⁻¹)
R_∞	Reflectancia difusa
t	Tiempo (h,min,s)
t_T	Constante de Temkin
T	Transmitancia §1 Temperatura (K, °C) §3
T_g	Transición vítrea, (°C)
T_t	Tiempo de retención, (min)
v	Velocidad de la luz en el material (m s ⁻¹)
v_i	Volumen del componente i (m ³)
ν_l	Relación de Poisson longitudinal
ν_t	Relación de Poisson transversal
V	Volumen total (L)
\mathcal{V}_0	Potencial de carga cero (V)
V_i	Fracción volumétrica del componente i
V_B	Potencial de doblamiento (eV)
V_{BP}	Potencial de banda plana (eV)
V_H	Potencial de Helmholtz (eV)
W	Cantidad de polvo adsorbente (g)
x	Parámetro de Bauder
X	Cantidad de compuesto adsorbido (mg)
y	Parámetro de Bauder

Acrónimos

2,4-D	Ácido 2,4-diclorofenoxiacético
2PP	<i>Two-photon polymerization</i>
AIP	<i>American Instituto of Physics</i>
AP	Agua pura
ART	Aguas residuales domésticas tratadas
ASE	Área superficial específica
BC	Banda de conducción §1 Biochar §3
BLB	Bouguer-Beer-Lambert
B-M	Burstein - Moss
BV	Banda de valencia
BET	Isoterma de adsorción de Brunauer–Emmett–Teller
BRME	Biorreactores membrana electroquímica
CA	Carbón activado §3 Corriente alterna §5
CCP	Coprecipitación química (por sus siglas en inglés)
CD	Corriente directa
CE	Contaminantes emergentes
CENTA	Centro Nacional de Tecnologías Aeronáuticas

CEW	Electromojado continuo (por sus siglas en inglés)
CFRP	Plástico reforzado con fibra de carbono (por sus siglas en inglés)
CIC	Capacidad de intercambio catiónico
CIP	Ciprofloxacina
CNT	Nanotubo de carbono (por sus siglas en inglés)
COT	Carbono orgánico total
CPRF	Compuesto polimérico reforzado con fibras
CTE	Coefficiente de expansión térmica ($^{\circ}\text{C}^{-1}$)
DDT	Diclorodifeniltricloroetano
DET	N-Ndietil-m-toluamida
DI	Destilada
DQO	Demanda química de oxígeno
DRX	Difracción de rayos X
E_{NH}	Electrodo normal de hidrógeno (en inglés NHE)
EBB	Enriquecimiento del elemento objetivo por bioacumulación (por sus siglas en inglés)
EDL	Doble capa eléctrica (por sus siglas en inglés)
EDPB	Ésteres de difenilo polibromados
EGaIn	Aleación eutéctica de Galio-Indio
EMI	Interferencias electromagnéticas (por sus siglas en inglés)
EWOD	Electromojado en dieléctricos (por sus siglas en inglés)
FDA	Administración de Alimentos y Medicamentos de los Estados Unidos (por sus siglas en inglés)
Fe(VC)	Hierro valencia cero
FT-IR	Espectroscopía de infrarrojo (por sus siglas en inglés)
FRET	<i>Fluorescence resonance energy transfer</i>
FRP	Polimerización por radicales libres (por sus siglas en inglés)
GFRP	Plástico reforzado con fibra de vidrio (por sus siglas en inglés)
HOMO	Máximo orbital molecular ocupado (por sus siglas en inglés)
HPLC	Cromatografía de líquidos de alto rendimiento (por sus siglas en inglés)
IFNPsAP	Impregnación de nano-partículas funcionales después de la pirólisis (por sus siglas en inglés)
IMONPsAP	Inserción de nano-partículas de óxido metálico después de la pirólisis (por sus siglas en inglés)
IOP	<i>Institute of Physics</i>
ITO	Óxido de indio-estaño (por sus siglas en inglés)
LED	Diodo de emisión de luz (por sus siglas en inglés)
LUMO	Mínimo orbital molecular desocupado (por sus siglas en inglés)
MEMS	Sistemas micro-electromecánicos (por sus siglas en inglés)
MHD	Magnetohidrodinámica
ML	Metal líquido
MRN	<i>Matrix reticular network</i>
MF	Microfiltración

LISTA DE SÍMBOLOS

NCS	<i>North Carolina State University</i>
NF	Nanofiltración
N-MO/H B	Compósitos de óxidos/hidróxidos de nanometales sobre biochar (por sus siglas en inglés)
NPs	Nanopartículas
NTC	Nanotubos de carbono
NTC-PM	Nanotubos de pared múltiple
NTC-PS	Nanotubos de pared simple
OD	Ósmosis directa
OECD	Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos
OFET	Transistor orgánico de efecto de campo (por sus siglas en inglés)
OI	Ósmosis inversa
OLED	Diodo orgánico de emisión de luz (por sus siglas en inglés)
OOC	<i>Out-of-autoclave</i>
PA	Poliacetileno
PAA	Ácido poliacrílico (por sus siglas en inglés)
PAn	Polianilina
PAN	Poliacrilonitrilo
PAO	Procesos avanzados de oxidación
PCBM	[6,6]fenil-C ₆₁ -ácido butírico metil ester
PCC	Punto de carga cero
PCBFNPs	Pre-revestimiento de la biomasa con nano-partículas funcionales (por sus siglas en inglés)
PCR	Reacción en cadena de polimerasa (por sus siglas en inglés)
PDMS	Polidimetilsiloxano
PEDOT	Poli(3,4-etilendioxitiofeno)
PEG	Polietilenglicol
PEI	Polietilenimina
PEN	Polietileno 2,6-naftalato
PFA	Poli(fenilacetileno)
PFCP	Productos farmacéuticos y de cuidado personal
PP	Poli(<i>p</i> -fenileno)
PPV	Poli(fenilvinileno)
PPy	Polipirrol
PNS	Poli(nitruro de azufre)
PT	Politiofeno
PTBIIs	Pretratamiento de la biomasa utilizando iones de Fe (por sus siglas en inglés)
PTBMS	Pretratar la biomasa con sal metálica (por sus siglas en inglés)
PVA	Alcohol polivinílico (por sus siglas en inglés)
PVK	Poli(N-vinilcarbazol)
RFID	<i>Radio-frequency identification</i>
RM	Resonancia magnética

RTM	Moldeo por transferencia de resina (por sus siglas en inglés)
SBE	Sistema bioelectroquímico
SEM	Microscopia de barrido electrónico (por sus siglas en inglés)
TD	Tierra de diatomeas
UF	Ultrafiltración
VER	Volumen elemental representativo
VARI	Infusión asistida por vacío (por sus siglas en inglés)

Capítulo 1

Evaluación fotocatalítica de semiconductores activos en el visible

MONSERRAT BIZARRO
AGILEO HERNÁNDEZ-GORDILLO
SANDRA E. RODIL

*Instituto de Investigaciones en Materiales
Universidad Nacional Autónoma de México, México*

1.1. Introducción

La fotocatalisis heterogénea es un proceso a través del cual se pueden producir reacciones químicas utilizando un material semiconductor activado por luz. Desde su descubrimiento en los años 70's, ha habido un gran interés por encontrar semiconductores que sean fotocatalizadores eficientes para aplicarse en la degradación y mineralización de contaminantes orgánicos en agua y aire, en la fotodisociación del agua para obtener hidrógeno como combustible, así como para la reducción de CO_2 . Por mucho tiempo, el óxido de titanio (TiO_2) se posicionó como el mejor fotocatalizador. Sin embargo, una de sus limitaciones es que sólo puede activarse con luz ultravioleta. La conciencia sobre el uso eficiente de los recursos naturales y el aprovechamiento de las energías renovables ha despertado el interés por encontrar fotocatalizadores que puedan funcionar con luz visible, con la finalidad de aprovechar la luz solar. Por otro lado, se ha enfatizado en la nanoestructura de los materiales como vía para aumentar su eficiencia, pues la nanoestructura es capaz de aumentar drásticamente el área superficial del material en bulto. Así, un material nanoestructurado con gran área superficial puede tener un gran número de sitios activos que favorezcan las reacciones, haciéndolo muy eficiente. En los últimos años se han investigado nuevos materiales con el afán de obtener fotocatalizadores eficientes en el visible que cumplan las propiedades termodinámicas mínimas necesarias para llevar a cabo las reacciones de interés. Sin embargo, después

de años de investigación, aún no se ha logrado la implementación práctica de procesos de fotodisociación de agua y de fotocatalisis a gran escala con materiales que funcionen absorbiendo luz solar. Mucho se debe a la falta de métodos y estándares que permitan comparar un material con otro y a que generalmente no se estudian de manera cuidadosa los aspectos esenciales que son indicativos para el éxito del fotocatalizador^[1]. En este capítulo se discuten los conceptos fundamentales involucrados en cada paso del proceso fotocatalítico. En primer lugar, se aborda el estudio de las propiedades básicas de los semiconductores que deben medirse para identificar si un material cumple los requisitos termodinámicos, tales como la brecha óptica y los métodos accesibles para la estimación de la posición de las bandas de valencia y de conducción. El siguiente paso es la revisión del proceso fotocatalítico y la cinética, parámetros que definen la eficiencia del material para llevar a cabo la degradación de las especies y el papel que juega la adsorción de dichas especies sobre la superficie del semiconductor. Al final, como conclusión del trabajo, se presenta una propuesta metodológica para la evaluación de los semiconductores que permite determinar la capacidad real del material para funcionar como un fotocatalizador en el espectro visible.

1.2. Conceptos básicos

1.2.1. Semiconductores

Los materiales se pueden clasificar en tres grupos con base en sus propiedades eléctricas: 1) los conductores, que esencialmente son los metales y cuya conductividad eléctrica (σ) es del orden de 10^7 S m^{-1} ; 2) los aislantes, como las cerámicas y los plásticos, que tienen conductividades entre $10^{-17} \text{ S m}^{-1}$ y $10^{-10} \text{ S m}^{-1}$, respectivamente; y 3) los semiconductores, un grupo intermedio de materiales que bajo ciertas condiciones pueden conducir la electricidad. Su conductividad es del orden de 10^{-6} a 10^{-4} S m^{-1} cuando se someten a un cierto estímulo^[2]. Es decir, se requiere proporcionar energía para que sus electrones puedan moverse. Esta energía puede ser térmica, eléctrica o en algunos casos lumínica.

El comportamiento eléctrico de los materiales es una consecuencia directa del tipo de enlace químico que existe entre los átomos que lo conforman. La física del estado sólido permite una visualización simplificada de la distribución de los electrones en los diferentes materiales a través del “modelo de bandas”^[3,4]. Estas bandas surgen por el solapamiento de los orbitales electrónicos de los átomos en un sólido, pues al haber del orden de 10^{23} átomos, los niveles electrónicos que eran discretos en los átomos individuales se pueden visualizar como bandas continuas de energía en donde los electrones se acomodan. En general, un sólido tiene un número considerable de bandas de energía permitidas provenientes de los diferentes niveles de energía atómicos; las bandas de interés son aquellas que se forman con los orbitales más externos. Los electrones se distribuyen ocupando los niveles de menor energía, de forma que la última banda llena se conoce como banda de valencia (BV). A una energía mayor se encuentra la banda

de conducción (BC), formada por estados electrónicos permitidos pero desocupados. Entre las bandas de energía permitidas existen intervalos de energía en los cuales no hay estados electrónicos permitidos. A esta brecha de energía se le conoce como banda prohibida (*energy gap*, E_g). A la temperatura $T = 0$ K, los electrones ocupan los estados electrónicos hasta un cierto valor, denominado energía de Fermi (E_F). La posición de la energía de Fermi con respecto a las bandas de valencia y de conducción indica el tipo de material que es: “n” o “p”. De esta forma, en los metales la E_F puede estar dentro de la banda de valencia, dejando estados vacíos, o puede haber un traslape de la BV y la BC. Por otro lado, en los semiconductores y los aislantes la E_F está localizada en el punto medio de la banda prohibida, como se representa en la figura 1.1. La diferencia entre un semiconductor y un aislante es el tamaño de su E_g . En los semiconductores la E_g es relativamente pequeña, por lo que con cierta energía se pueden promover los electrones de la BV a la BC en donde pueden moverse. En los aislantes la energía requerida para llegar a la BC es muy grande, por lo que es difícil que ocurra. La energía de la brecha prohibida, E_g , es una propiedad intrínseca del material, por ejemplo, para el TiO_2 en fase anatasa $E_g = 3.2$ eV, mientras que para el Silicio es de 1.1 eV y ambos son materiales semiconductores.

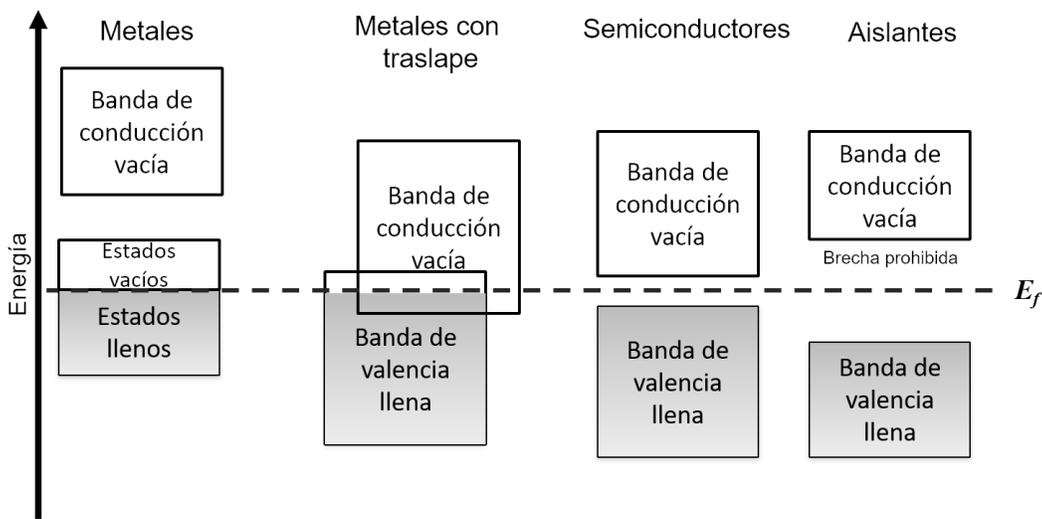


Figura 1.1: Modelo de bandas de los materiales.

1.2.2. Semiconductores fotocatalíticos

Dentro de los materiales semiconductores, existen algunos que pueden excitarse con luz, es decir, que al iluminarlos con luz de energía mayor o igual a la energía de su brecha prohibida ($h\nu > E_g$) se promueven electrones de la banda de valencia a la de conducción. Estos semiconductores tienen brechas prohibidas entre 2.0 y 3.3 eV, energía que corresponde con la región visible y ultravioleta cercano del espectro electromagnético. Los materiales que tienen brechas prohibidas en este intervalo son candidatos potenciales

como fotocatalizadores, pues los portadores de carga fotogenerados pueden inducir reacciones de oxidación y reducción. Sin embargo, existen otras características que se deben considerar para tener un fotocatalizador: la absorción eficiente de luz, alta movilidad de portadores de carga, posición correcta de sus bandas, ser no tóxicos y químicamente estables^[5].

1.3. Propiedades de los semiconductores y su determinación

Para los fines de la aplicación fotocatalítica de los semiconductores, hay dos propiedades que son de mayor relevancia: la brecha óptica y la posición en energía de los bordes de las bandas medidas con respecto a los potenciales de oxidación-reducción de interés. Sin embargo, para entender el proceso fotocatalítico y la eficiencia del material existen muchos otros parámetros relevantes que se deben considerar, tales como la tasa de recombinación del par electrón-hueco, la vida media de los portadores, la producción de radicales-hidroxilo durante la iluminación, los procesos de transferencia de carga semiconductor-electrolito o semiconductor-especies adsorbidas, entre otras. En este documento abordaremos primordialmente el proceso de obtención de la brecha de energía utilizando el método de absorbancia óptica y se discutirán algunos detalles sobre los métodos de determinación de la posición relativa de los bordes de las bandas.

1.3.1. Observables ópticas

Las propiedades ópticas de los materiales se determinan midiendo la respuesta a su interacción con la radiación electromagnética en el intervalo de energías del ultravioleta al visible. La luz incidente interactúa con los electrones del material dando lugar a diferentes respuestas, entre las que se incluyen la refracción, la transmisión, la reflexión, la emisión y la dispersión elástica o inelástica^[6]. En la figura 1.2 se representa cada uno de los mecanismos de la interacción de la luz con la materia individualmente, aunque en un material suelen ocurrir varias de estas respuestas simultáneamente (figura 1.3).

Siguiendo el principio de conservación de la energía, se debe considerar que la energía de la radiación incidente en el material debe ser igual a la suma de cada una de las energías asociadas a los procesos de interacción, es decir,

$$E_{incidente} = E_{transmitida} + E_{reflejada} + E_{absorbida} + E_{emitida} + E_{dispersada} . \quad (1.1)$$

Como la radiación electromagnética, particularmente la luz, se cuantifica midiendo su intensidad (I), la ecuación (1.1) puede expresarse como

$$I_{incidente} = I_{transmitida} + I_{reflejada} + I_{absorbida} + I_{emitida} + I_{dispersada} . \quad (1.2)$$

La medición de la dispersión y emisión normalmente se estudian utilizando equipos especializados. Puesto que su intensidad es relativamente baja en comparación con

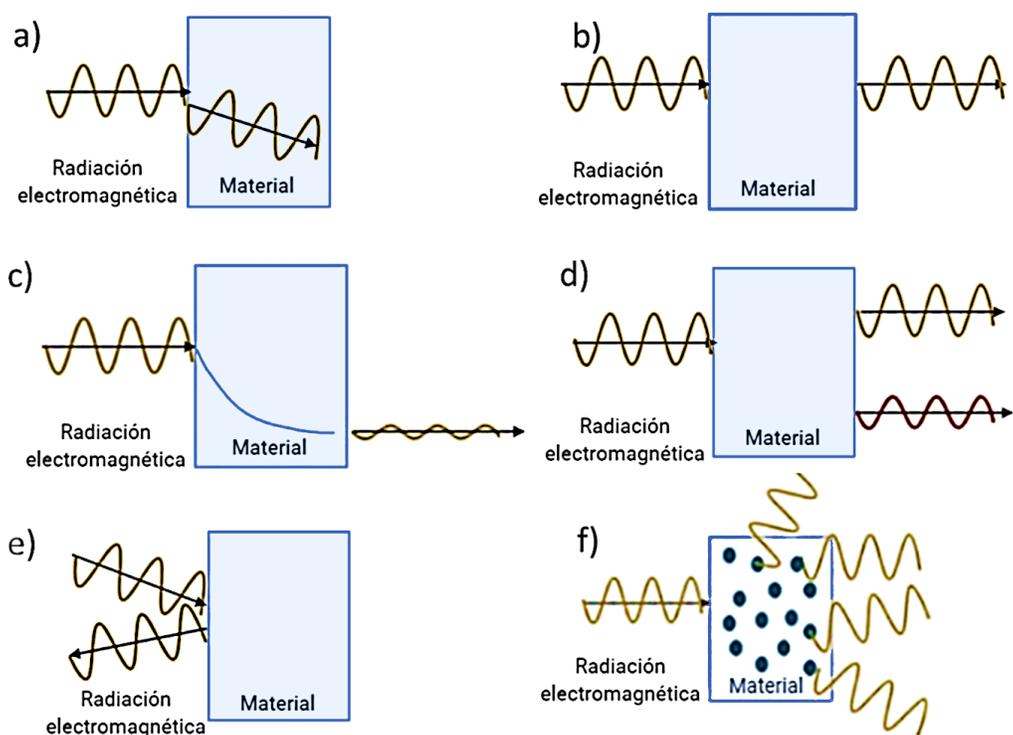


Figura 1.2: Interacción de la luz con la materia, observables experimentales: a) refracción, b) transmisión, c) absorción, d) luminiscencia, e) reflexión, f) dispersión.

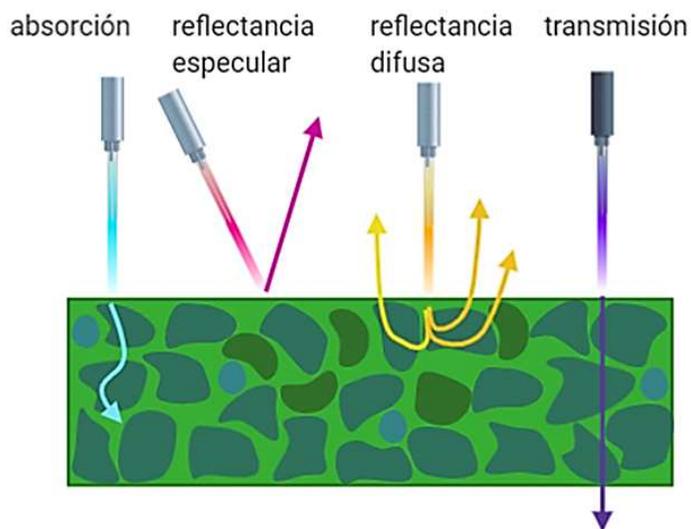


Figura 1.3: Procesos de interacción luz-materia en un solo material.

los primeros tres procesos y que no todos los materiales la presentan, las energías asociadas a estos mecanismos comúnmente se desprecian. Si consideramos únicamente

la transmisión, reflexión y absorción, podemos normalizar con respecto a la intensidad incidente y obtener la ecuación simplificada

$$1 = T + R + A, \quad (1.3)$$

donde T , R y A están definidas como

$$\text{la transmitancia} \quad T = \frac{I_{\text{transmitida}}}{I_{\text{incidente}}}, \quad (1.4)$$

$$\text{la reflectancia} \quad R = \frac{I_{\text{reflejada}}}{I_{\text{incidente}}} \text{ y} \quad (1.5)$$

$$\text{la absorbancia} \quad A = \log_{10} \left(\frac{1}{T} \right), \quad (1.6)$$

donde T y R son cantidades medibles de forma directa y a partir de las cuales es posible estimar la cantidad de luz que ha sido absorbida por el material. Para entender el proceso de la absorción de la luz, recordemos que la propagación de la luz a través de un material está descrita macroscópicamente por el índice de refracción complejo asociado al material

$$n - ik, \quad (1.7)$$

donde la parte real, n , refleja el cambio en la velocidad de propagación de la luz al viajar por el material y está definida como la razón de la velocidad de la luz en el vacío (c) y la velocidad de la luz en el material ($n = c/v$). La parte imaginaria corresponde al coeficiente de extinción, k , en el que se resumen los procesos microscópicos o internos de la interacción de la luz con los electrones dentro del material. En la descripción mecano-cuántica, estas interacciones se estudian como transiciones electrónicas entre niveles permitidos debido a la acción de la luz. El índice de refracción no es una constante, ya que depende de la energía de la luz incidente, es decir, tanto n como k son funciones dependientes de la energía.

De modo que, al obtener la absorbancia (A) y representarla en función de la longitud de onda (o la energía) de la luz incidente, se obtiene información sobre las transiciones electrónicas que ocurren en el material. Por lo tanto, la absorbancia está directamente relacionada con la brecha óptica. De la ecuación (1.3) vemos que, si medimos la transmitancia y la reflectancia, se puede determinar la absorbancia y con ella, a su vez, la brecha óptica del material. Es importante mencionar que existen otros métodos experimentales para determinar la brecha óptica, tales como la conductividad eléctrica, el efecto Hall, y la fotoconductividad.

La reflectancia es principalmente consecuencia del cambio en el índice de refracción entre el vacío (aire) y el material^[6]. En una interfase *, cuando la luz incide perpendicular a la superficie del material, representado por un índice de refracción $n_s - ik_s$, la

*En esta obra se diferencia entre “interfase” e “interfaz”. “Interfase” se refiere a la superficie física de separación entre dos fases, en tanto que “interfaz” se refiere a una conexión funcional entre dos aparatos o sistemas y puede ser física o no (por ejemplo una interfaz de usuario inalámbrica).

reflectancia está dada por

$$R = \frac{(n_{aire} - n_s)^2 + k_s^2}{(n_{aire} + n_s)^2 + k_s^2} = \frac{(1 - n_s)^2 + k_s^2}{(1 + n_s)^2 + k_s^2}. \quad (1.8)$$

Para materiales transparentes, o al incidir luz con energías menores a la brecha óptica, no hay absorción de la luz, y $k_s = 0$, por lo que la reflectancia es simplemente

$$R = \frac{(1 - n_s)^2}{(1 + n_s)^2}. \quad (1.9)$$

Esta ecuación nos sirve para estimar el porcentaje de reflectancia esperado por un semiconductor, por ejemplo, para un óxido metálico, cuyo índice de refracción (n) es del orden de 2.4 – 2.7 (a 2 eV), la reflectancia es de alrededor del 20 %.

1.3.2. Brecha óptica

Para los materiales semiconductores, lo que observamos al iluminarlos con radiación electromagnética es que un cierto porcentaje de la luz será reflejado debido al cambio en los índices de refracción entre el medio y el material. Si la energía de la luz incidente es inferior a la energía de la banda prohibida (E_g), la luz se transmite a través del material. Por el contrario, si la energía de la luz incidente es superior a la banda prohibida, la energía de la luz se absorbe, por lo que la intensidad de la luz decae al viajar a través del material. Este decaimiento depende de la sección transversal de absorción (probabilidades cuánticas de transición entre los niveles permitidos) y del nivel de ocupación de las bandas de valencia y conducción, así como de la distancia recorrida por la luz dentro del material (espesor de la muestra).

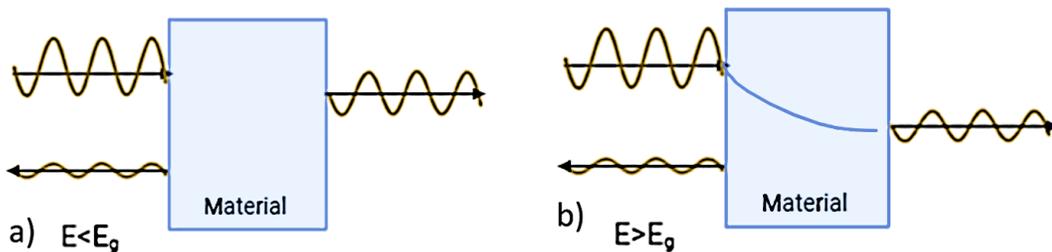


Figura 1.4: Efecto de la brecha óptica en la transmisión de la luz. a) Si la energía de los fotones es menor a la brecha óptica, la luz transmitida disminuye su intensidad solo por efecto de la reflectancia. b) para energías de los fotones superiores a la brecha óptica, la intensidad de la luz transmitida disminuye por efecto de la reflectancia y va decayendo a medida que viaja a través del material.

En los sólidos, el proceso de absorción corresponde a la excitación de los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción; por cada electrón que pasa a la BC se forma un hueco en la BV. Los fotones del haz incidente transfieren su energía a los electrones permitiendo su excitación de un nivel electrónico base en una banda llena (BV) a un nivel electrónico desocupado en la BC, pero sólo cuando su energía es

superior a la brecha óptica. La figura 1.5 muestra el ejemplo del silicio cristalino, donde se observa que para longitudes de onda menores a 1000 nm (1.24 eV) la transmitancia es absolutamente cero.

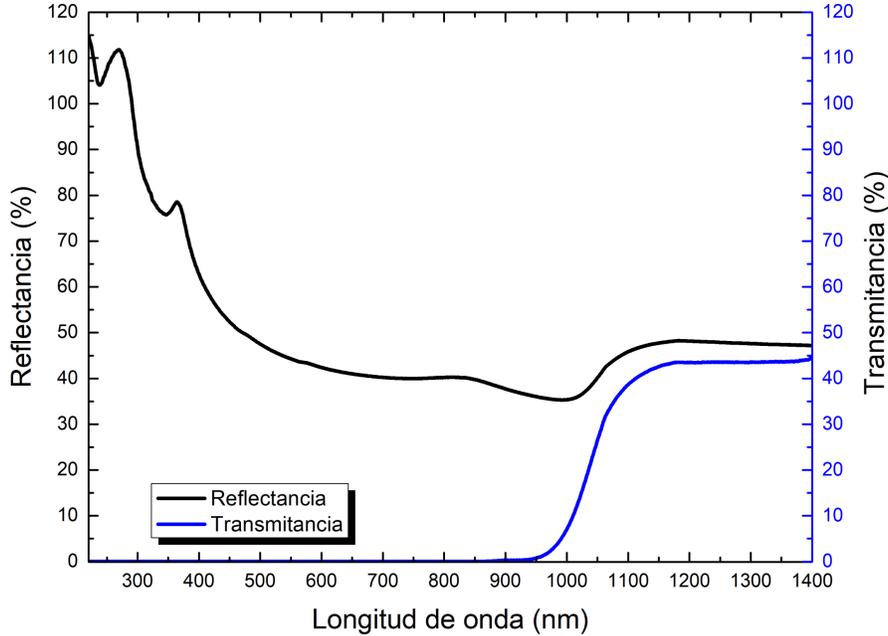


Figura 1.5: Espectros de reflectancia y transmitancia de una muestra de silicio monocristalino.

Para luz con energía superior a la brecha óptica, la intensidad de la luz incidente va disminuyendo al viajar a través del semiconductor, siguiendo la ecuación^[6]:

$$I = I_o \exp(-\alpha d) , \quad (1.10)$$

donde d es el grosor del material (cm) y α es el coeficiente de absorción (cm^{-1}), el cual es una propiedad intrínseca de cada material y es en realidad una función dependiente de la energía. La relación entre el coeficiente de absorción y el coeficiente de extinción (ecuación (1.7)) está dada por

$$\alpha (\text{cm}^{-1}) = \frac{4\pi k}{\lambda(\text{cm})} . \quad (1.11)$$

En esta expresión el numerador es adimensional, pero recordemos que k es una función de la energía, por lo que el coeficiente de absorción es también una función de la energía $\alpha(E)$. Relación a la que también podemos llegar si consideramos que la unidad de cm^{-1} corresponde a números de onda ($1/\lambda$) y podemos pasar a unidades de energía (eV) utilizando la ecuación $E = hc/\lambda$.

La brecha óptica del material semiconductor se define como la energía umbral que determina la frontera entre absorbancia nula y absorbancia diferente de cero. Sin embargo, la forma específica de la curva $\alpha(E)$ está definida por las propiedades del semiconductor, en particular por su estructura electrónica^[4,6].

La estructura electrónica de los semiconductores cristalinos se deriva del tratamiento mecano-cuántico de los sólidos. La existencia de la brecha de energía se obtiene como consecuencia de resolver la ecuación de onda que describe a los electrones dentro de un sólido, donde hay un potencial atractivo periódico debido al ordenamiento de los núcleos en los sitios de la red cristalina. Para entender los efectos de absorción de la luz por dichos electrones, se utiliza un modelo semi-clásico en el que la radiación electromagnética sigue siendo descrita como una onda electromagnética que perturba el movimiento de los electrones en el sólido. Es decir, se considera la probabilidad de que el electrón en la BV sea excitado a la BC ($W_{BV \rightarrow BC}$) debido a la perturbación (luz) y el coeficiente de absorción es proporcional a dicha probabilidad, la cual está descrita por

$$W_{BV \rightarrow BC} = \frac{2\pi}{\hbar} |M|^2 g(E) , \quad (1.12)$$

donde M es el elemento de matriz de la transición, que describe el efecto de la perturbación externa (luz) sobre los electrones en el sólido, y $g(E)$ es la densidad conjunta (BV y BC) de los estados electrónicos, es decir, la distribución de estados electrónicos dentro de cada una de las bandas^[7,8]. La forma específica de la función de la densidad de estados no puede generalizarse para todos los materiales. Sin embargo, puede trabajarse en la aproximación cercana a la brecha óptica ($E \approx E_g$), donde puede asumirse que $g(E)$ tiene una forma parabólica para la mayoría de los materiales.

El modelo de bandas planas descrito anteriormente es una simplificación de la descripción mecano-cuántica de los sólidos, la cual define que las bandas electrónicas tienen una cierta estructura definida por la periodicidad de la red cristalina y se representan en diagramas de “energía (E) vs. momento electrónico (K)”. En esta descripción se pueden distinguir dos tipos de transiciones de BV a BC, las transiciones directas e indirectas (ver figura 1.6). Las transiciones directas se describen como una interacción de dos partículas: el electrón y el fotón. Mientras que las transiciones indirectas, involucran tres partículas: electrón, fotón y fonón. Los fonones corresponden a las vibraciones cuantizadas de la red cristalina, las cuales están activadas debido al efecto de la temperatura ambiente^[6].

En cada una de las transiciones, directa e indirecta, deben cumplirse las reglas de conservación de energía y de momento. Considerando las reglas de selección para transiciones electrónicas, la aproximación parabólica, que no hay defectos o impurezas, ni atracciones Coulómbicas entre el electrón y el hueco, la ecuación (1.12) puede aproximarse para obtener la relación entre el coeficiente de absorción y la energía para transiciones directas (ecuación (1.13))

$$\alpha = \begin{cases} 0 \dots\dots\dots & E < E_g , \\ \sim (E - E_g)^{1/2} \dots\dots & E \geq E_g . \end{cases} \quad (1.13)$$

Para energías del fotón (E) inferiores a la brecha óptica del semiconductor (E_g), el coeficiente de absorción es absolutamente cero. Cuando la energía del fotón es igual o superior a la brecha óptica, la absorción óptica aumenta siguiendo la función \sqrt{E} .

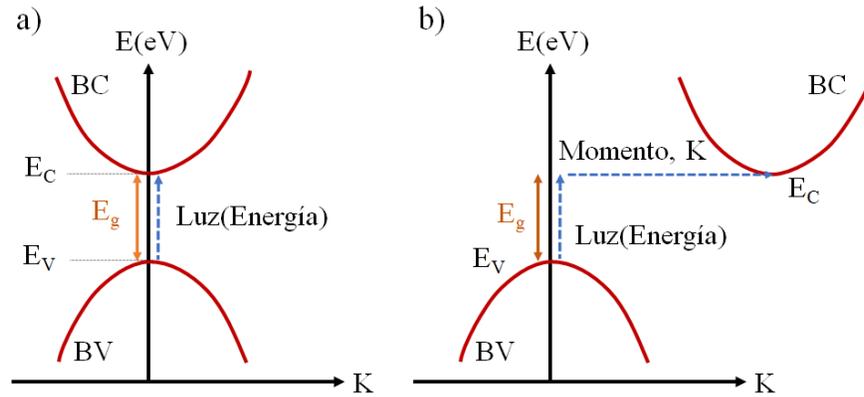


Figura 1.6: Transiciones a) directa y b) indirecta.

Para las transiciones indirectas, además del cambio en la energía de los electrones también debe darse un cambio en su momento, el cual es proporcionado únicamente (en el caso de la absorción óptica) por los fonones. Bajo los mismos supuestos anteriores, pero exigiendo que la transición sea apoyada por fonones, se obtiene que el coeficiente de absorción es en general menor, y tiene la forma

$$\alpha = \begin{cases} 0 \dots \dots \dots & E < E_g, \\ \sim (E \pm \hbar\Omega - E_g)^2 \dots & E \geq E_g. \end{cases} \quad (1.14)$$

donde $\hbar\Omega$ es la energía del fonón, el signo menos corresponde a que el fonón absorbe energía del fotón y el signo negativo a que la emite. Dado que en general $\hbar\Omega \ll E_g$, el coeficiente de absorción para semiconductores de brecha indirecta se asume como $\alpha \sim (E - E_g)^2$.

Entonces, el objetivo de las mediciones de absorción óptica es obtener el coeficiente de absorción, $\alpha(E)$, a partir del cual se puede obtener la brecha óptica haciendo las gráficas α^2 vs. E y $\alpha^{1/2}$ vs. E , para las transiciones directas e indirectas, respectivamente. En estas gráficas E_g se determina extrapolando un ajuste de la sección lineal hasta cruzar el punto de absorción nula, como se observa en las figuras 1.7 y 1.8. La fig. 1.7 muestra un caso ideal de un semiconductor de brecha directa, donde la gráfica α^2 vs. E muestra claramente que se obtiene una línea recta, mientras que al aplicar el modelo de brecha indirecta $\alpha^{1/2}$ vs. E , la región lineal no queda claramente definida.

Un punto importante es considerar que dichas aproximaciones (ecuaciones (1.13) y (1.14)) solo son válidas para valores de energía cercanos a la brecha óptica y por lo tanto solo deben aplicarse a regiones pequeñas alrededor de la brecha. En el ejemplo del silicio presentado anteriormente, cuando se calcula $\alpha(E)$ a partir de las mediciones de reflectancia y transmitancia, la diferencia entre brecha directa e indirecta no es tan obvia (figura 1.8). Solamente con el conocimiento previo de la estructura de bandas, se puede estar seguro de que la brecha óptica del Si es 1.1 eV y es de carácter indirecto.

Esta incertidumbre en el análisis de las brechas y el hecho de que sus valores pueden

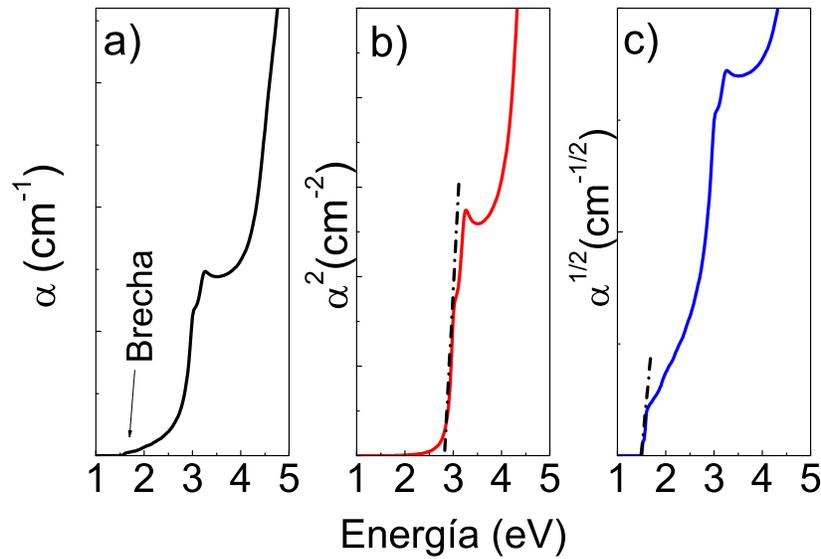


Figura 1.7: a) Gráfica del coeficiente de absorción vs. energía de los fotones para un material hipotético, donde se observa que la brecha óptica debe estar alrededor de 1.5 eV, valor en que α se incrementa desde cero. b) Modelo de brecha directa donde la zona de aproximación lineal indica una brecha demasiado grande comparada con lo observado en la absorción. c) Modelo de brecha indirecta, donde la región de aproximación lineal coincide con lo observado en el espectro de absorción.

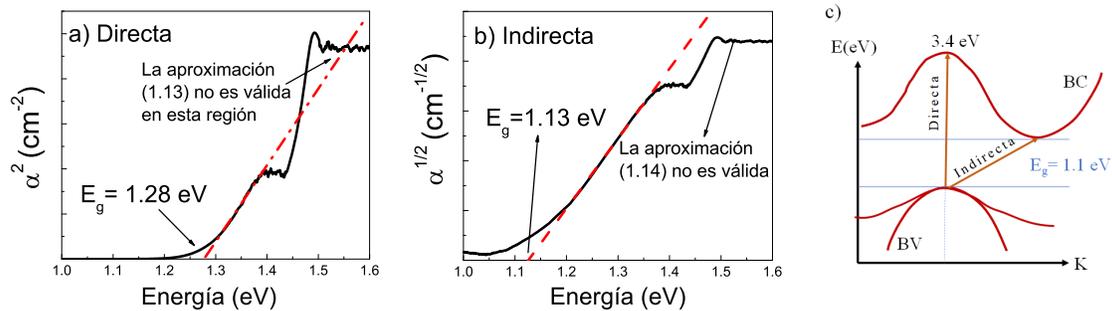


Figura 1.8: Estimación de la brecha óptica del silicio monocristalino usando los modelos de brecha directa (a) e indirecta (b). Diagrama de bandas del Si (c).

variar ligeramente dependiendo de la zona lineal que se utilice durante el ajuste hacen que la propuesta de Zanatta^[7] sea muy interesante. En su artículo, Zanatta^[7] propone aplicar algoritmos de minimización de curvas no-lineales para obtener, sin aproximaciones, el tipo de brecha y su valor energético.

Un error muy común es llamar a estas aproximaciones (ecuaciones (1.13) y (1.14)), la “gráfica o aproximación de Tauc”. El modelo de Tauc^[9] es aplicable solo a semiconductores amorfos, en los que el desorden introduce estados electrónicos en los bordes de las bandas, por lo que la aproximación realizada por Tauc es diferente y supone que la brecha óptica se obtiene de la extrapolación de la curva $(\alpha E)^{1/2}$ vs. E . El mal uso del modelo Tauc también es criticado por Dolgonos et al.^[10] quienes proponen otra aproximación para semiconductores altamente dopados donde las interacciones electrón-

electrón y electrón-impureza no pueden despreciarse y causan un ensanchamiento de los estados iniciales y finales, e incluso considera los efectos de corrimiento Burstein-Moss (B-M)^[11]. El corrimiento B-M es un fenómeno común observado en semiconductores altamente dopados para aplicaciones en fotocatalisis donde la brecha óptica se amplía con el dopado en lugar de cerrarse (figura 1.9). Esto es debido al llenado de los niveles de menor energía en la banda de conducción alrededor del punto $K = 0$, lo que demanda que los estados de energía final en una excitación óptica se desplacen a mayor energía.

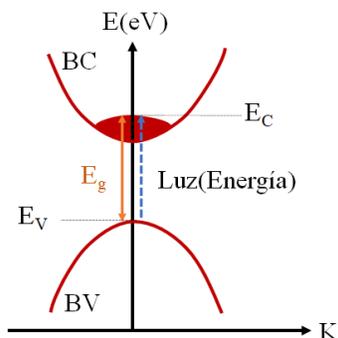


Figura 1.9: Efecto Burstein-Moss, la brecha óptica se amplía por efecto del dopado.

1.3.3. Obtención del coeficiente de absorción

Como hemos visto, para poder conocer la brecha óptica del semiconductor, y así determinar si dicho material podrá inducir fotocatalisis en el visible, debemos obtener el coeficiente de absorción, $\alpha(E)$, experimentalmente.

El coeficiente de absorción se puede estimar de forma indirecta considerando la absorbancia a partir de la ecuación (1.3) como la fracción de flujo de radiación incidente que no es reflejada ni transmitida ($A = 1 - T - R$), o de forma más precisa como se describe en las siguientes secciones. Para fotocatalisis, las muestras se encuentran en forma de polvos micro o nanométricos, o como películas delgadas. En ambos casos debe obtenerse la información sobre los procesos de absorción óptica en el intervalo UV-VIS, en el que ocurren las transiciones electrónicas para los semiconductores. A continuación se detallan los métodos usados para determinar $\alpha(E)$, ya sea en películas o en polvos.

Películas

La transmitancia y reflectancia de películas delgadas puede medirse cuando éstas son depositadas sobre sustratos transparentes. Idealmente, el sustrato debería tener una brecha óptica más amplia que el semiconductor que estudiamos.

El equipo por utilizar para las mediciones de transmitancia y reflectancia es un espectrofotómetro que trabaje en el intervalo UV-VIS (200 – 1900 nm), aunque también los hay del UV-VIS-IR (190 – 4000 nm). El modo de transmitancia es simple y basta con

que tenga un aditamento para colocar la película delgada de forma perpendicular al haz incidente. Se utiliza un sustrato limpio como línea base para determinar la intensidad de la radiación incidente. En el caso de la reflexión, hay diferentes aditamentos, siendo el más simple el de reflexión especular, en donde se mide la luz reflejada a ángulos cercanos a cero ($6 - 8^\circ$). Otra opción es una esfera integradora que determinará la radiación reflejada en todos los ángulos (reflectancia difusa). Sin embargo, si la película es plana, uniforme y con rugosidades inferiores a las longitudes de onda de la luz incidente, casi toda la luz reflejada será especular. Aunque debe considerarse que en todas las interfases aire-película o película-sustrato habrá una cierta reflectancia, como se indica en la figura 1.10.

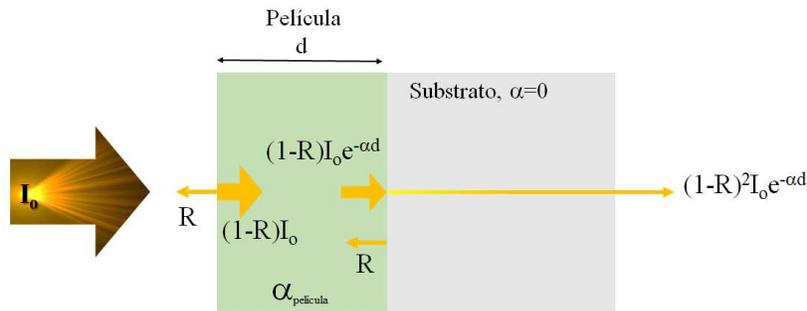


Figura 1.10: Procesos de reflectancia, transmitancia y absorción en una película semiconductor ($\alpha > 0$ para energías del fotón superiores a E_g) depositada sobre un sustrato transparente ($\alpha = 0$).

El coeficiente de absorción puede determinarse a diferentes niveles de aproximación dependiendo de la rigurosidad del estudio y de los equipos disponibles:

1. El primer nivel de aproximación consiste en despreciar la reflectancia (pero solo es aconsejable en caso de no tener acceso a un aditamento adecuado), para lo cual solo se mide la transmitancia, T (figura 1.11).

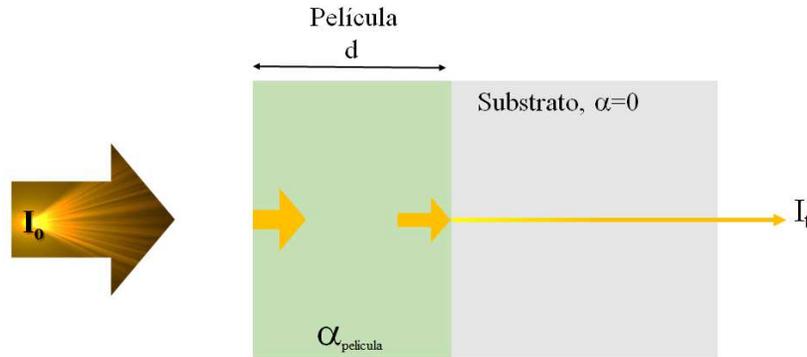


Figura 1.11: Estimación del coeficiente de absorción para una película ligeramente absorbente.

En este caso, el coeficiente de absorción puede obtenerse como

$$\alpha \text{ (cm}^{-1}\text{)} = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{1}{T} \right), \quad (1.15)$$

donde d es el espesor de la película expresado en cm y T la transmitancia en fracciones.

Como se mostró anteriormente, para un óxido metálico, la reflectancia en el visible alcanza hasta un 20 % y en el ejemplo del silicio (figura 1.5) se tiene un 40–50 % de reflectancia. De modo que la estimación del coeficiente de absorción utilizando la ecuación (1.15), sin considerar la reflectancia, nos conlleva a errores bastante altos. Esta ecuación debe utilizarse con precaución como un método para identificar cambios en el material, pero no es recomendable para cálculos de valores absolutos, como la brecha óptica.

2. Para una película ligeramente absorbente o gruesa (αd grande) sobre un sustrato transparente, al medirse la reflectancia y la transmitancia se puede considerar que toda la reflectancia proviene solo de las interfaces aire-película y película-aire (figura 1.10), entonces

$$\alpha \text{ (cm}^{-1}\text{)} = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{(1-R)^2}{T} \right). \quad (1.16)$$

3. Para películas donde el producto αd es pequeño, se da el fenómeno de reflexiones múltiples, donde se observan máximos y mínimos en los espectros de transmitancia y reflectancia (figura 1.12).

En este caso, la aproximación más apropiada para obtener el coeficiente de absorción a partir de mediciones de reflectancia y transmitancia, está dada por la ecuación (1.17).

$$\alpha \text{ (cm}^{-1}\text{)} = \frac{1}{d} \ln \left\{ \frac{(1-R)^2}{2T} + \sqrt{\frac{(1-R)^4}{4T^2} + R^2} \right\}. \quad (1.17)$$

En la figura 1.12, se ilustra el caso en que al comparar la transmitancia del vidrio (sustrato) y las películas, el decaimiento observado en la transmitancia para todas las muestras está determinado por la absorción del vidrio. Esto sugiere que la brecha óptica de las muestras es superior a la del vidrio y en caso de que se quiera determinar E_g , debe utilizarse un sustrato con brecha óptica superior a la del vidrio. O bien, utilizarse alguna otra técnica, como por ejemplo la elipsometría espectroscópica, la cual trabaja en el modo de reflexión, por lo que la absorción del vidrio no afecta la medición.

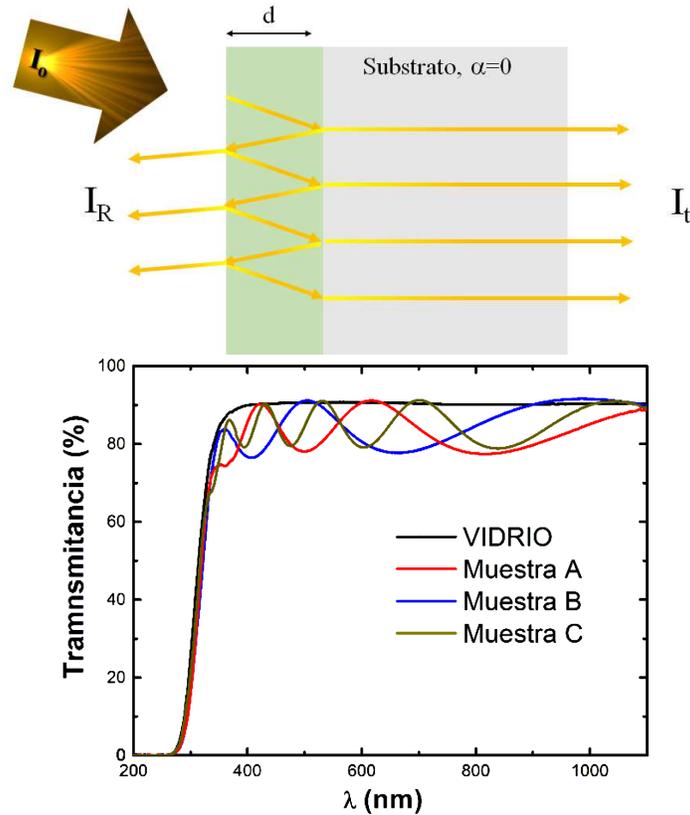


Figura 1.12: Reflexiones múltiples para una película semiconductor (o aislante) sobre un sustrato. Espectro de transmitancia de películas transparentes al visible, mostrando las bandas de interferencia y la absorbancia del sustrato (vidrio). Estimación del coeficiente de absorción para una película transparente.

Polvos

Para los polvos, la técnica utilizada para determinar α es la reflectancia difusa. El polvo se coloca en el portamuestras y debe compactarse para formar una pastilla. El sistema es complejo, ya que la luz en la partícula del polvo puede sufrir reflexión, transmisión y absorción, y el sistema complejo genera el fenómeno de dispersión, de modo que los haces de luz se encuentran en todas direcciones (figura 1.13). Experimentalmente se ha determinado que, al obtenerse la reflectancia difusa, es decir integrando la intensidad de luz reflejada en todas direcciones, y bajo condiciones específicas, se tiene una función (Schuster-Kubelka-Munk) que es proporcional al coeficiente de absorción^[12,13]. La función de Schuster-Kubelka-Munk está definida por

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty}, \quad (1.18)$$

donde R_∞ es la reflectancia difusa de la muestra medida con respecto a una muestra de referencia que presenta la máxima reflectancia (generalmente se usa BaSO_4).

La validez de la ecuación de Schuster-Kubelka-Munk depende de que la pastilla

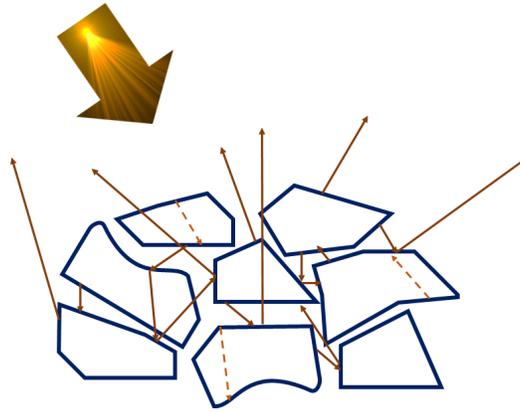


Figura 1.13: Reflectancia difusa para muestras en polvo.

de polvo sea lo suficientemente gruesa para asegurar que la luz no sea transmitida (los granos son mucho menores que el espesor), que los cristales se encuentran aleatoriamente orientados y tienen tamaños menores a la longitud de onda de la luz incidente. En este caso, la función $F(R_\infty)$ se utiliza en la misma forma que el coeficiente de absorción para determinar el valor de la brecha óptica. Esta técnica también se utiliza para películas cuya rugosidad superficial es superior a las longitudes de onda de la luz, lo importante es asegurarse de que se cumpla la condición de no-transmitancia^[14], como se ilustra en la figura 1.14.

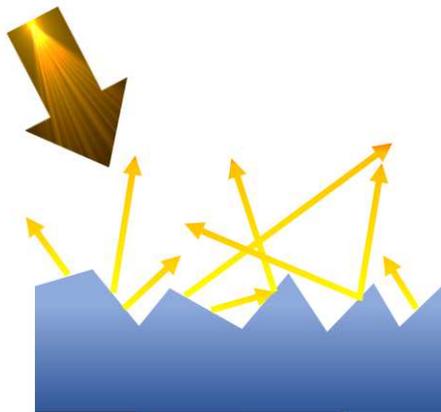


Figura 1.14: Reflectancia difusa en superficies rugosas.

Resumiendo, la brecha óptica de las películas o polvos de material semiconductor pueden determinarse a partir de mediciones de la reflectancia, absorbancia o transmitancia óptica. Los modelos utilizados para su determinación son válidos cuando los espectros medidos incluyen la región de energía correspondiente a la brecha óptica. Al ser aproximaciones, es importante ser riguroso tanto en la medición, como en el análisis de los resultados.

1.3.4. Posición de las bandas de energía del semiconductor

Las reacciones redox de interés en fotocatalisis ocurren a través de la transferencia de electrones entre las especies adsorbidas (sorbatos) y la superficie del semiconductor. Para que ocurra dicha transferencia es requisito que los estados energéticos de los electrones en el semiconductor y los potenciales redox de los sorbatos estén adecuadamente alineados y sin mucha diferencia entre ellos. Los estados electrónicos de interés en un semiconductor son los correspondientes al mínimo de energía de la banda de conducción (E_C) y al máximo de energía de la banda de valencia (E_V), los cuales son respectivamente equivalentes al mínimo orbital molecular desocupado (LUMO, por sus siglas en inglés) y el máximo orbital molecular ocupado (HOMO, por sus siglas en inglés). En estado sólido, estas energías, al igual que la brecha óptica, son reportadas con respecto al nivel de vacío (E_{vac}), como se muestra en la figura 1.15.

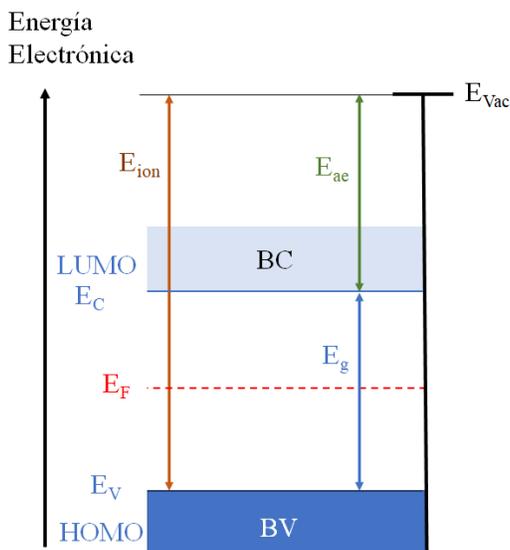


Figura 1.15: Energía de los estados electrónicos con respecto al nivel de vacío, E_{vac} . E_{ion} es la energía de ionización, E_{ae} es la afinidad electrónica y E_F el nivel de Fermi.

Por otro lado, la energía de los estados electrónicos de los sorbatos se miden con respecto al electrodo normal de hidrógeno (ENH). Por lo tanto, para determinar la relación entre las energías de los estados electrónicos del semiconductor y los potenciales redox de las moléculas de interés disueltas en agua, lo primero que debe hacerse es definir una escala de energía a la cual se puedan referenciar ambos procesos^[15,16]. Para soluciones acuosas el potencial absoluto se define con respecto al potencial estándar de hidrógeno según la ecuación (1.19), y las conversiones con respecto de otros electrodos de referencia se presentan en la figura 1.16^[15].

$$E^0 (H^+|H_2)_{abs} = 4.44 \pm 0.02 \text{ V} \quad \text{a } 298.15\text{K}. \quad (1.19)$$

De la figura 1.15 podemos ver que E_V es una medida del potencial de ionización, y E_C es equivalente a la afinidad electrónica del átomo. El nivel o energía de Fermi representa

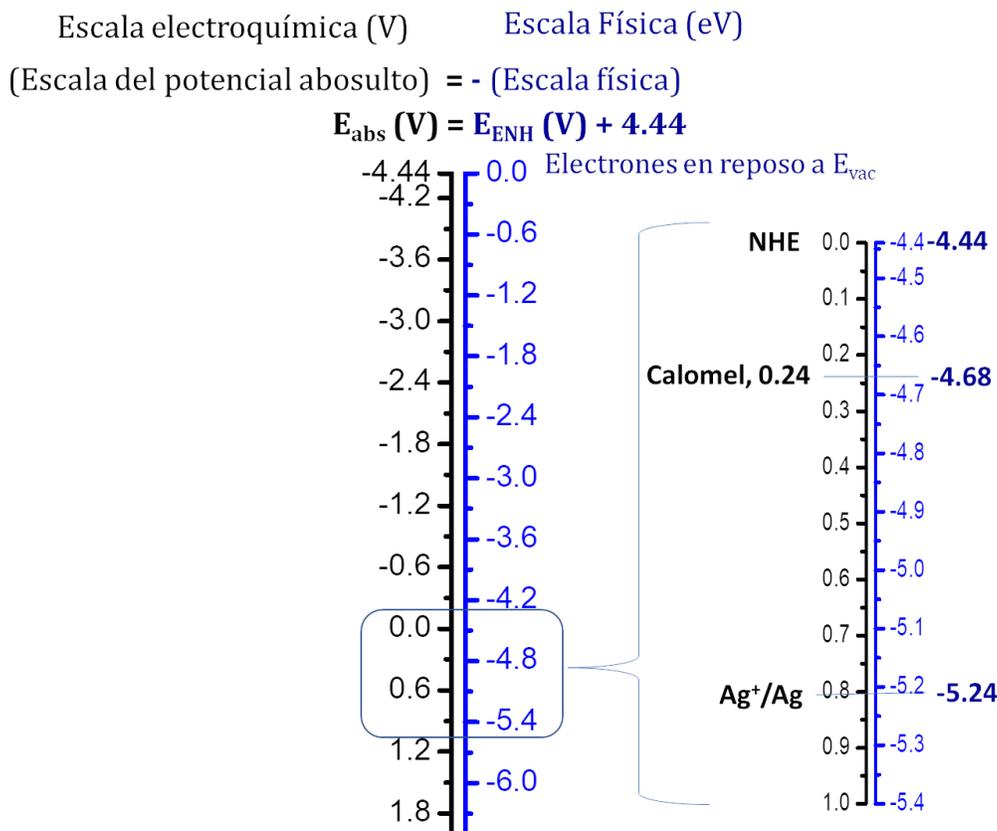


Figura 1.16: Conversión de potenciales relativos de energía utilizados en electroquímica a las energías electrónicas.

al potencial químico de los electrones en el semiconductor y para un semiconductor prístino (sin dopar) corresponde a la electronegatividad (χ) absoluta^[17]. De modo que, conociendo la electronegatividad absoluta y la brecha óptica, la posición del borde de la banda de conducción, E_C , en el punto de carga cero (PCC, el pH en el que la carga superficial es nula) está dado por las expresiones (1.20).

$$E_C = \chi - 4.44 \text{ eV} - 0.5E_g \quad \text{y} \quad E_V = E_g + E_C. \quad (1.20)$$

Para los óxidos metálicos y algunos compuestos (M_aX_b), se estima la electronegatividad absoluta como la media aritmética de la afinidad electrónica y el primer potencial de ionización, mientras que la electronegatividad absoluta del compuesto se calcula como la media geométrica de las electronegatividades absolutas de los átomos constituyentes (χ_M y χ_X)^[17,18]

$$E_C = \left[(\chi_M)^a (\chi_X)^b \right]^{1/(a+b)} - 4.44 \text{ eV} - 0.5E_g. \quad (1.21)$$

Estas ecuaciones son válidas en el PCC del semiconductor, donde la adsorción de especies redox es nula. Además, debe considerarse que cualquier impureza en los semi-

conductores, traslada el nivel de Fermi de su posición intermedia y dichas ecuaciones dejan de ser válidas.

La consideración del pH de la solución es importante ya que la respuesta fotocatalítica se evalúa teniendo al semiconductor sumergido en una solución acuosa, donde tanto la adsorción de especies como los potenciales redox se modifican con el pH.

Además de esta solución analítica, las posiciones de las bandas también pueden obtenerse de mediciones electroquímicas (Mott-Schottky), fotoelectroquímicas y por espectroscopia de fotoelectrones^[18-24], para lo cual es importante introducir el concepto de potencial de banda plana.

1.3.5. Interfase semiconductor-electrolito

Los métodos electroquímicos requieren que el semiconductor se encuentre en forma de un electrodo (película), depositado sobre un sustrato conductor, al cual se le pueda aplicar un potencial. Al colocarse el semiconductor en una solución o electrolito (iones libres), de manera inmediata ocurre una transferencia de cargas en la interfase, la cual continúa hasta que los potenciales químicos de ambas fases se igualan. Es decir, el nivel de Fermi del semiconductor alcanza el mismo potencial redox de la solución^[25,26]. Dependiendo de las posiciones relativas entre el E_F y potencial redox del par H^+/H_2 , en la superficie del semiconductor puede quedar un exceso de carga positiva o negativa. Ésta se conoce como la zona de carga espacial, la cual establece un potencial de doblamiento (V_B) que en equilibrio impide que la transferencia de carga continúe. Por lo tanto, las posiciones E_C y E_V se ven modificadas al estar en el electrolito. El espesor de la carga espacial varía entre unos 10 nm y varias micras, dependiendo de la cantidad de portadores en exceso que tenga el material. Es obvio que en el electrolito también se forma una separación de las cargas, donde los iones de carga opuesta a la de la zona espacial del semiconductor quedan adsorbidos en su superficie y su concentración disminuye al alejarse de éste, formando la llamada doble capa de Helmholtz. En esta capa, cuyos espesores son del orden de 0.1 nm, se establece otra caída de potencial (V_H), la cual hace que el potencial de doblado no sea simplemente la diferencia entre E_F y el potencial redox de par^[17].

Además, el valor del V_H dependerá del pH de la solución, ya que la adsorción de especies varía con el pH, siendo dominada por iones hidroxilo a $pH > PCC$ y por iones de hidrógeno a $pH < PCC$.

En la práctica, V_B y V_H no son susceptibles de medirse, lo que se determina es el potencial de banda plana V_{BP} , el cual como su nombre lo indica corresponde al valor de potencial al cual las bandas del semiconductor son planas (cero carga espacial) medido con respecto a un electrodo de referencia^[20]. Es una condición en la cual el semiconductor en contacto con otro material no está polarizado en su zona interfacial. Esta condición puede inducirse aplicando un potencial externo o iluminando al semiconductor, y se establece la condición (1.22) donde el efecto del potencial de Helmholtz queda implícito en el potencial de banda plana, ya que V_H no es afectado por la excitación

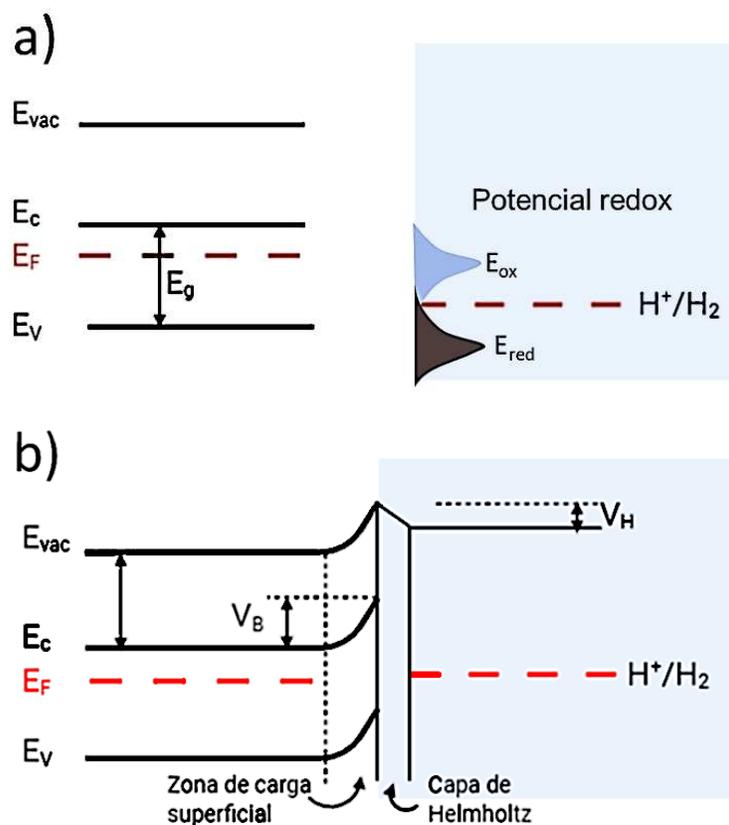


Figura 1.17: Diagrama de niveles de energía en la unión semiconductor-electrolito para un semiconductor tipo n. a) energías antes de la unión, b) energías y potenciales establecidos después de la unión.

externa

$$V_B = E_F - V_{BP}. \quad (1.22)$$

Sin embargo, cualquier cambio en la composición del electrolito que origine una distribución diferente de iones adsorbidos en el semiconductor, afectará los valores de V_H y V_{BP} . En las soluciones acuosas, los cambios en el pH afectan las principales especies adsorbidas (H^+ y OH^-) y, por lo tanto V_{BP} depende del pH.

El potencial de banda plana es una propiedad de la interfase semiconductor-electrolito, y puede estimarse de forma analítica^[27] a partir de la ecuación (1.23)

$$V_{BP} = (E_{ae} + \Delta E_F - V_H) - 4.44 \text{ eV}, \quad (1.23)$$

donde E_{ae} es la afinidad electrónica del semiconductor y ΔE_F es la diferencia entre el nivel de Fermi y el borde de la banda de conducción (cuyo valor es pequeño, 0.1 eV para semiconductores altamente dopados) y V_H , el potencial del Helmholtz. En el PCC, el potencial de Helmholtz se cancela porque no hay especies adsorbidas, y el V_{BP} (PCC) iguala al nivel de Fermi intrínseco del semiconductor.

Para óxidos metálicos, el potencial de banda plana varía con el pH siguiendo una relación lineal tipo Nernst^[27], que a 25°C y 1 atm es igual a

$$V_{BP} (V) = V_{BP}^{PCC} + 0.059 (\text{pH}_{PCC} - \text{pH}) . \quad (1.24)$$

El PCC del semiconductor puede determinarse experimentalmente por titulaciones potenciométricas o tomarse valores reportados en la literatura. Experimentalmente, el potencial de banda plana es justamente lo que se mide aplicando el análisis de Mott-Schottky o por mediciones foto-electroquímicas^[20,28].

Una vez obtenido el potencial de banda plana, la posición de los bordes de la BV y BC pueden determinarse

Semiconductor	Banda de conducción	Banda de valencia	
Tipo-n	$E_C = V_{BP}$	$E_V = E_C + E_g$,	(1.25)

Tipo-p	$E_C = E_V - E_g$	$E_V = -V_{BP}$.	(1.26)
--------	-------------------	-------------------	--------

En la siguiente sección se describe cómo el conocimiento de estas posiciones nos permite predecir si un semiconductor puede o no llevar a cabo las reacciones de oxidación-reducción requeridas para la degradación de contaminantes o la producción de hidrógeno.

1.4. Proceso de fotocatalísis heterogénea

Desglosando los conceptos involucrados en el término “fotocatalísis heterogénea”, podemos entender su significado. Catálisis se define como el proceso de acelerar la velocidad de una reacción química añadiendo un material (al que llamaremos catalizador), el cual no se consume durante la reacción catalizada. En términos termodinámicos, la catálisis es un proceso que provee una nueva ruta para una reacción química con una energía de activación menor^[29]. Los procesos catalíticos son esenciales para la industria química participando en más del 90% de los productos químicos producidos. Normalmente se utiliza un catalizador y temperatura para activar las reacciones deseadas^[30]. En el caso de la fotocatalísis, el efecto de la energía suministrada al sistema a través de la temperatura es sustituido por energía suministrada a través de radiación electromagnética (luz). El fotocatalizador es un material semiconductor (sólido) que al ser irradiado por luz con energía superior a su brecha de energía prohibida (brecha óptica o bandgap) tiene la capacidad de llevar a cabo reacciones de reducción y/u oxidación, las cuales transforman las moléculas que se encuentren disueltas en agua o en aire^[5].

Si en el sistema de reacción el catalizador está en la misma fase que los reactivos, el proceso catalítico se considera homogéneo, pero si están en distinta fase, digamos el catalizador en estado sólido y los reactivos en estado líquido o gaseoso, se considera catálisis heterogénea.

La fotocatalisis heterogénea es entonces un proceso catalítico que acelera una reacción cuando dicho catalizador se activa mediante luz. El proceso inicia cuando el semiconductor se ilumina con energía mayor a su E_g . Los electrones de la banda de valencia saltan hasta la banda de conducción. Cada electrón (e^-) que pasa a la BC deja un “hueco” en la BV. Este hueco (h^+) se comporta como una partícula con carga positiva. En materiales ordinarios los electrones foto-excitados se recombinan rápidamente, regresando al material a su estado original. En los fotocatalizadores la recombinación es más lenta, permitiendo que las cargas migren a la superficie y puedan interactuar químicamente con otras especies adsorbidas en la superficie del material, como se muestra en la figura 1.18.

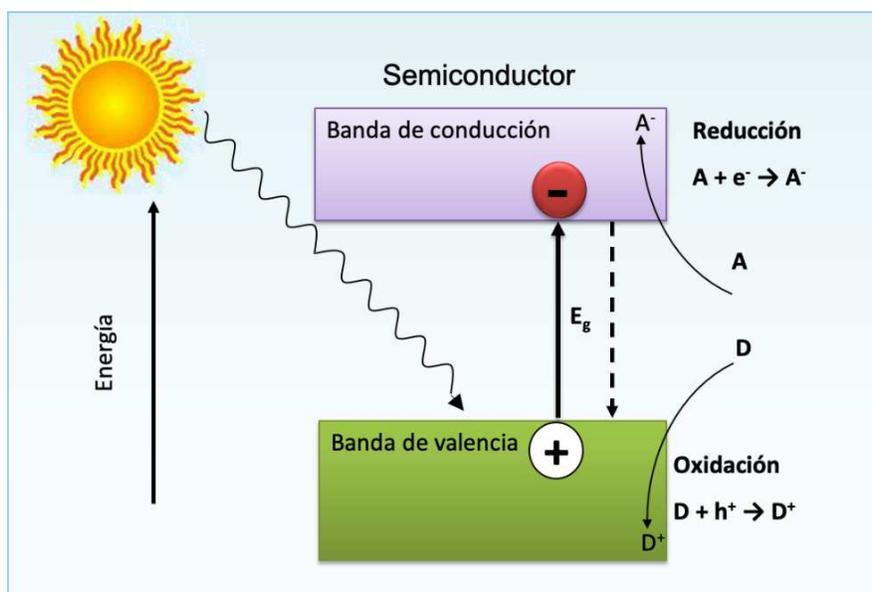
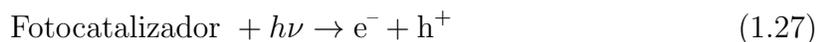
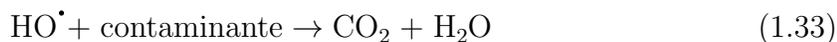


Figura 1.18: Representación esquemática del proceso de fotocatalisis.

El electrón fotogenerado puede interactuar con una molécula “aceptora” de electrones (A) y se produce una reacción de reducción, mientras que el hueco de la BV puede interactuar con una molécula “donadora” de electrones (D) produciendo una reacción de oxidación. Reducción significa ganancia de electrones y oxidación significa pérdida de electrones. Ambas reacciones ocurren siempre de forma simultánea y cuando una especie química (átomo/ion/molécula) pierde uno o más electrones en una reacción química, otra especie debe ganar estos electrones. En conjunto las llamamos reacciones redox. Estas reacciones redox son de gran interés pues pueden aplicarse a diferentes procesos fotocatalíticos, como degradación de diferentes contaminantes en el agua o aire o a la producción de energía.

Las reacciones que ocurren durante el proceso de fotocatalisis en un medio acuoso son típicamente las siguientes^[31]:





De aquí se observa que el hueco fotogenerado en el semiconductor oxida al agua y produce radicales hidroxilo (HO^\bullet) y el electrón reduce al oxígeno y produce radicales superóxido ($O_2^{\bullet-}$). Estos radicales son especies de oxígeno muy reactivas (o con un alto poder oxidante) y son los verdaderos responsables de la descomposición de los contaminantes hasta llegar a dióxido de carbono, agua y un mineral inocuo^[32].

Cuando hablamos de especies químicas de alto poder oxidante-reductor, nos referimos a especies químicas cuyo potencial redox medido con respecto al electrodo normal de hidrógeno (ENH) sea muy positivo (oxidante) o muy negativo (reductor). En general, para la degradación de moléculas orgánicas contaminantes, es conveniente la formación de especies con alto poder oxidante. El radical hidroxilo (HO^\bullet) es una de las especies oxidantes más relevantes formadas en las reacciones fotocatalíticas, ya que posee un potencial de oxidación-reducción de 2.8 V vs. ENH y una vida media inferior a los 70 nano segundos en agua, por lo que reacciona prácticamente en el momento en que se genera en la superficie del material. Ello permite la rápida degradación de contaminantes por oxidación no selectiva, llevando a la descomposición de moléculas orgánicas hasta sus productos minerales (CO_2 y H_2O) y a la precipitación de algunos metales pesados en su forma de óxidos. Los potenciales redox de algunas especies químicas se presentan en la Tabla 1.1.

Las reacciones fotocatalíticas han cobrado relevancia en la industria energética, pues en presencia de agentes de sacrificio tienen la capacidad de dividir a la molécula del agua en hidrógeno y oxígeno en fase gas, por lo que se vislumbra su uso escalado en el campo de las energías limpias.

Los semiconductores más empleados en los procesos fotocatalíticos son los óxidos metálicos, aunque también se suelen usar las nanopartículas metálicas, los haluros y calcogenuros metálicos, entre otros^[33-35].

El proceso de fotocatalisis heterogénea se lleva a cabo en varias etapas y puede dividirse en siete pasos, 1) la transferencia de los agentes contaminantes de la fase acuosa a la superficie del fotocatalizador, 2) la adsorción de los compuestos en la superficie del fotocatalizador, 3) la absorción de fotones por parte del semiconductor y la generación de portadores de carga (especies oxidantes y reductoras); 4) la migración de los portadores de carga a la superficie del fotocatalizador; 5) las reacciones de oxidación y reducción entre los portadores de carga y las moléculas adsorbidas en la superficie del fotocatalizador; 6) la desorción de los productos de degradación; y 7) la difusión de los productos de reacción desde la superficie del catalizador hacia el seno de la disolución.

Tabla 1.1: Potenciales de oxidación de algunas especies químicas.

Especie química	Potencial redox (V vs. ENH)
Fluoruro (F^-)	+2.890
Radical hidroxilo ($\cdot OH$)	+2.80
Oxígeno atómico (O^-)	+2.42
Ozono (O_3)	+2.07
Peróxido de hidrógeno (H_2O_2)	+1.78
Permanganato (MnO_4^-)	+1.68
Dióxido de cloro (ClO_2^-)	+1.36
Hipoclorito de sodio ($NaClO$)	+1.49
Cloruro (Cl^-)	+1.36
Bromuro (Br^-)	+1.09
Yoduro (I^-)	+0.54
H_2	-0.827
Mg	-2.36
Ca	-2.868
K	-2.931
Li	-3.04

En el paso 1) tiene lugar la difusión de especies contaminantes existentes en la solución a la superficie del fotocatalizador. Esta difusión se asegura a través de un proceso de agitación controlada, que permite la migración de dichas especies hasta el semiconductor. En este momento inicia el paso 2) en el que las especies contaminantes se adsorben en la superficie del fotocatalizador. La adsorción depende fuertemente de las cargas eléctricas tanto del mismo fotocatalizador como de las especies en cuestión. Un aspecto que se evalúa en los fotocatalizadores es su punto isoeléctrico o punto de carga cero. Dicho punto nos indica el pH al cual la superficie del fotocatalizador tendrá una carga neta neutra o cero. A partir de este punto, el pH de la solución puede regularse para cambiar la carga neta superficial y favorecer o desfavorecer la adsorción de las especies en el semiconductor. En seguida ocurre la absorción de la luz o fotones por parte del semiconductor sólido (paso 3), siempre y cuando la energía de la radiación incidente sea superior a la brecha prohibida del semiconductor. En ese caso, los electrones que se encuentran en los orbitales más altos de la banda de valencia son energéticamente promovidos hacia los orbitales desocupados de menor energía en la banda de conducción. Una vez promovido el electrón de la BV a la BC, se genera el par redox conocido como “par electrón-hueco” o “portadores de carga fotoinducidos”. En la figura 1.19 se muestra el proceso mediante el cual un semiconductor cristalino absorbe luz para producir a los portadores de carga y eventualmente derivar en el proceso de fotocatalisis heterogénea en agua, produciendo las especies reactivas de oxígeno para llegar hasta el objetivo final de descomposición total de las moléculas orgánicas en agua y CO_2 , proceso conocido como mineralización.

Una vez que se han generado los portadores de carga, dos procesos, excluyentes entre

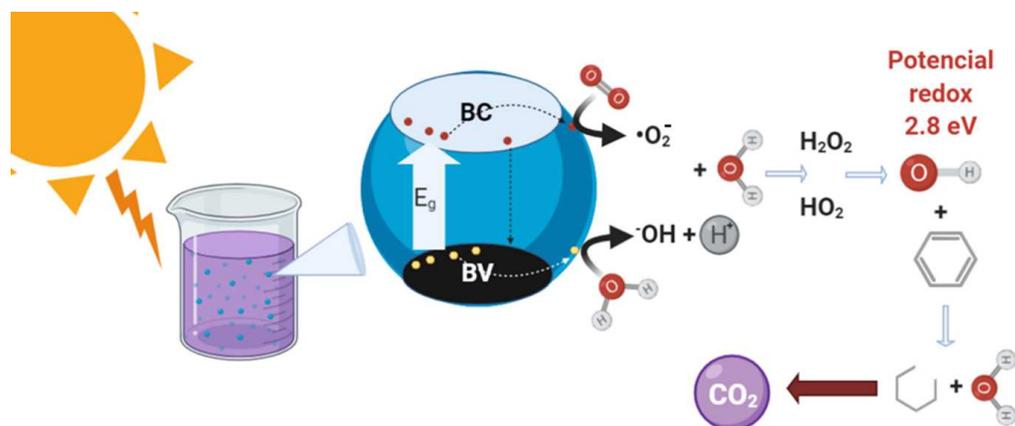


Figura 1.19: Activación fotocatalítica de un semiconductor y proceso de fotocatalisis heterogénea en el tratamiento de agua.

sí, pueden ocurrir. Por un lado, los pares foto-generados pueden recombinarse, en virtud de que el electrón excitado libera la energía adquirida en forma de calor o fluorescencia; este proceso se conoce como “recombinación” y el semiconductor vuelve a su estado original o estado base. Por el contrario, si los pares electrón-hueco no se recombinan, entonces pueden migrar hacia la superficie del cristal (paso 4) y reaccionar con las moléculas donadoras o aceptoras de electrones que se hallan adsorbidas, dando paso a reacciones de oxidación y reducción (paso 5), respectivamente. La migración de los portadores de carga hacia la superficie del cristal puede verse favorecida por los defectos superficiales del semiconductor, tales como las vacancias de oxígeno o bien impedida, cuando los defectos funcionan como centros de recombinación. Una vez ocurridas las reacciones, las nuevas especies químicas se desorben del semiconductor y se difunden hacia el seno de la solución, completando los pasos 6 y 7. Es importante que ocurra la desorción de los productos formados para que la superficie del semiconductor pueda recibir otras especies que puedan reaccionar y el proceso continúe.

Cada uno de estos pasos son importantes, pero el punto clave para que se lleven a cabo las reacciones catalizadas por el sólido activado con luz es que la energía relativa de los fotoportadores generados (electrón y hueco) con respecto al potencial estándar de hidrógeno permita la generación de los radicales oxidantes-reductores con la capacidad de degradar a las moléculas orgánicas de interés. Para determinar la capacidad de los foto-portadores de producir especies oxidantes-reductoras en matrices acuosas debemos ser capaces de determinar la brecha prohibida, E_g , y la posición energética relativa de los bordes de la banda de valencia (hueco) y conducción (electrón). Con esta información pueden compararse los potenciales redox (vs. ENH) con respecto a la energía de los fotoportadores, como se ilustra en la figura 1.20. En esta figura se transforma la posición de las bandas medidas en eV a la escala universal (ENH) para una condición fija de pH, presión parcial de oxígeno y temperatura. Puede verse que en general los huecos tienen un alto poder oxidante, y los electrones un poder reductor.

Los portadores de carga en la superficie del semiconductor interactúan con las

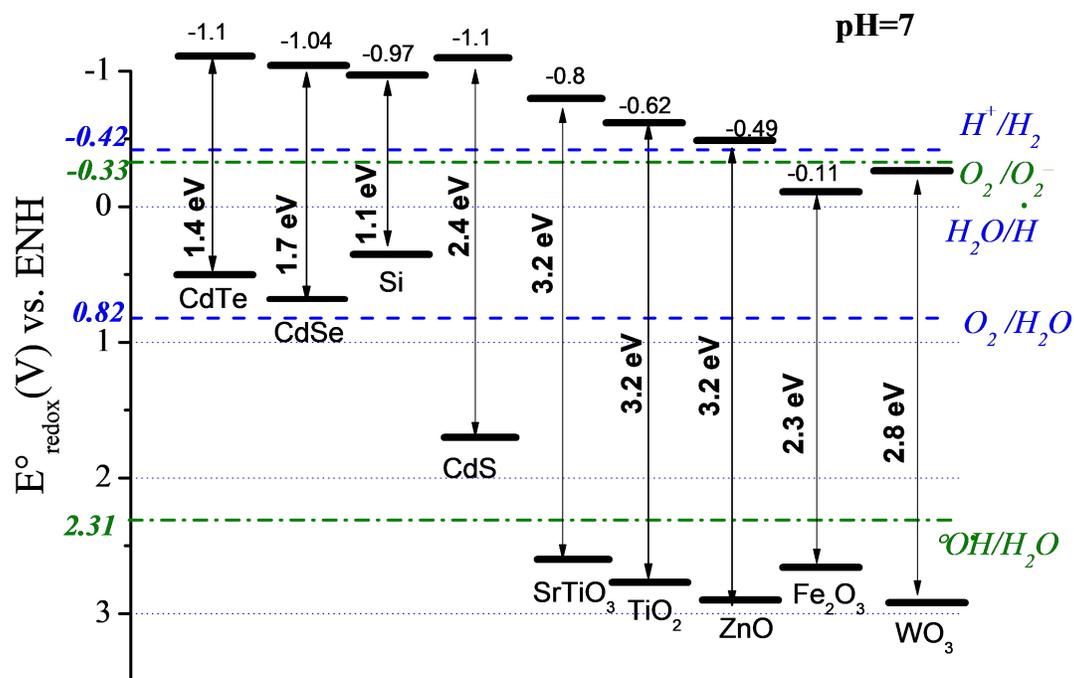


Figura 1.20: Posición relativa de los bordes de las bandas de valencia y conducción para varios semiconductores de interés.

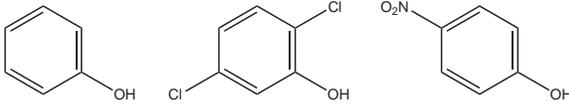
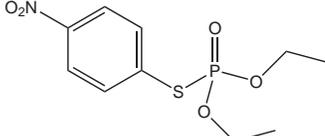
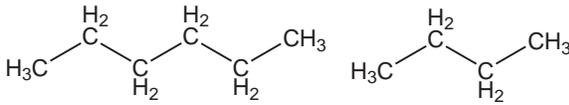
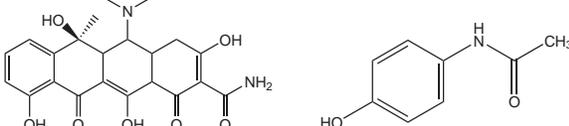
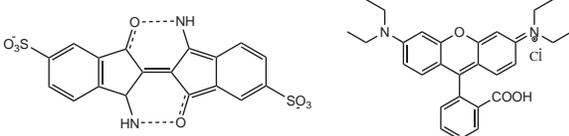
moléculas adsorbidas en la superficie, donde pueden a) oxidar a los compuestos orgánicos por transferencia directa del hueco, es decir, los huecos foto-formados son en ocasiones capaces de degradar directamente los compuestos orgánicos adsorbidos en la superficie del semiconductor; o b) interactuar con las moléculas de agua adsorbidas para formar especies fuertemente oxidantes como el radical hidroxilo $\cdot OH$ (figura 1.19), toda vez que el potencial de oxidación de los foto-huecos sea el adecuado para la oxidación de la molécula del agua y del ion OH^- . Del mismo modo, el foto-electrón es capaz de reaccionar con un electrófilo, como el oxígeno disuelto en el agua, generando al radical superóxido ($\cdot O_2^-$). Los radicales $\cdot OH$ y $\cdot O_2^-$ son conocidos como especies reactivas de oxígeno, las cuales tienen un papel relevante en las rutas de oxidación de los contaminantes adsorbidos en la superficie del fotocatalizador. El radical superóxido reacciona con las moléculas de agua adsorbidas para producir al peróxido de hidrógeno, mismo que puede producir radicales hidroxilos activados ($\cdot OH$) al reaccionar con moléculas de agua. O bien c) un proceso combinado en donde el alto poder oxidante de los radicales hidroxilo y superóxido, junto con los huecos foto-formados permite llevar a cabo la completa oxidación de las moléculas orgánicas, como los ácidos carboxílicos, compuestos fenólicos, las moléculas poliaromáticas cloradas, entre otras, transformándolas en compuestos inocuos.

Para que el proceso de fotocatalisis heterogénea sea eficaz se requiere, en términos del material, un semiconductor cristalino con pocos defectos para evitar la recombinación de portadores, que la posición relativa de las bandas de valencia y conducción se encuentre adecuadamente alineadas para promover la transferencia de huecos o la

formación de radicales ($\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{O}_2^-$) y que las moléculas orgánicas sean adsorbidas en la superficie del semiconductor, lo que requiere una alta área superficial, de aquí que la fotocatalisis heterogénea ha tomado un gran auge con el desarrollo de los nanomateriales. En términos del dispositivo, se requiere proveer al semiconductor de la iluminación adecuada (energía de la luz mayor al E_g) y un sistema de flujo o agitación para promover la transferencia de especies hacia el semiconductor y la adsorción-desorción de dichas especies.

Dado que las especies reactivas de oxígeno tienen un alto potencial de oxidación, éstas pueden degradar numerosos compuestos contaminantes que incluyen fenoles, clorofenoles, pesticidas clorados, alifáticos, nitrofenoles, alcoholes, ácidos carboxílicos, fármacos, colorantes, entre otros (Tabla 1.2). Sin embargo, existen algunos contaminantes que son muy estables y difíciles de degradar, mientras que otros forman numerosos productos intermediarios sin llegar a la mineralización^[36].

Tabla 1.2: Estructura química de contaminantes comunes en procesos de degradación.

Nombre	Estructura química	Ref.
Fenoles, Clorofenoles, Nitrofenoles		[37,38]
Pesticidas		[37,38]
Alifáticos		[37,38]
Fármacos		[39,40]
Colorantes		[40]

La eficacia del proceso de fotocatalisis heterogénea ha sido ampliamente demostrada para el TiO_2 , el cual se considera el catalizador por excelencia, con la desventaja de que en tal caso debe iluminarse artificialmente porque su E_g cae en el intervalo del UV, donde la radiación solar solo tiene un 4 – 5%. Esto demanda una gran cantidad de fotocatalizador, que entorpece el funcionamiento, o el uso de luz UV artificial haciéndolo poco costeable. El reto actual es encontrar un semiconductor que funcione efectivamente en el visible, producido con elementos abundantes en la naturaleza, no tóxicos y estables en las condiciones de iluminación e inmersión en agua. Una revisión de la

literatura publicada en la última década nos señalaría que hay una gran cantidad de semiconductores que efectivamente cumplen los requisitos para funcionar con luz solar o visible. Sin embargo, en la práctica sigue siendo solo el TiO_2 iluminado con luz UV, el fotocatalizador que se utiliza en reactores a gran escala^[41].

Esta incongruencia ha generado varias críticas interesantes en las que se discuten los aspectos fundamentales de la fotocatálisis en donde es evidente que hay grandes diferencias con respecto a un proceso catalítico estándar y muchas incógnitas aún por resolver.

Desde nuestro análisis, consideramos que parte de las incongruencias están relacionadas con la forma en que se mide la actividad fotocatalítica de diversos semiconductores. En la siguiente sección ofrecemos algunos lineamientos mínimos para realizar una mejor evaluación del fotocatalizador y no caer en errores.

1.5. Metodología de determinación de la actividad fotocatalítica de semiconductores

En principio, buscamos determinar el porcentaje máximo de degradación ($\%Deg$) y la velocidad de la reacción de degradación (r) de una molécula orgánica disuelta en agua debido a la acción conjunta del semiconductor y la luz. Para esto tenemos que dar seguimiento a la reacción en función del tiempo de iluminación.

Los métodos experimentales para dar seguimiento a la reacción en función del tiempo son:

- **Cromatografía de líquidos de alto rendimiento (HPLC de sus siglas en inglés *High Performance Liquid Chromatography*):** Se utiliza para separar los componentes individuales de una solución al pasar por una fase sólida (columna), la separación es debida a las diferentes interacciones químicas o físicas del líquido con la fase sólida. Al final se pueden identificar las diferentes moléculas contenidas en la fase líquida. Una de las desventajas es que solo es posible hacer determinaciones cuantitativas para compuestos específicos, es decir, debe conocerse primero cuáles son los compuestos específicos que se buscan. Esto puede resolverse cuando el equipo de separación tiene acoplado un espectrómetro de masas.
- **Espectrofotometría UV-VIS:** Se puede identificar y analizar la concentración de moléculas orgánicas (analito) en solución debido a excitaciones electrónicas, las cuales dan lugar a una banda de absorción característica cuya intensidad es proporcional a la concentración.
- **Medición del contenido de carbono orgánico total (COT):** El carbono orgánico total engloba la suma de todos los compuestos orgánicos presentes en una solución, su determinación está basada en dos procesos básicos: oxidar el carbono orgánico a dióxido de carbono, y medir la cantidad de dióxido de carbono generado.

Las técnicas estándar para la determinación de la composición molecular de soluciones son la cromatografía de líquidos y la absorbancia óptica. La primera es una técnica costosa y que requiere un alto grado de entrenamiento, de modo que se utiliza para corroborar la degradación, pero muy poco para dar seguimiento en el tiempo a las reacciones. Mientras que la absorbancia óptica es una técnica muy simple y de fácil acceso en casi cualquier laboratorio. Algunas moléculas podrían tener bandas vibracionales de absorbancia características en el intervalo del IR, pero debido a que están disueltas en agua, y el agua absorbe toda la radiación IR, es imposible trabajar en el IR. En el caso de UV-VIS, el agua no absorbe y por lo tanto se puede determinar la presencia de las moléculas orgánicas debido a transiciones electrónicas características. En la Tabla 1.3 se presentan las longitudes de onda de la máxima absorción y la absorptividad para algunos de los colorantes.

Tabla 1.3: Longitud de onda de la banda de máxima absorción para algunos colorantes utilizados en la evaluación fotocatalítica de semiconductores.

Colorante	λ (nm)	ε ($M^{-1}cm^{-1}$)
Naranja ácido (AO7)	485	2500
Índigo carmín (IC)	507	3000
Azul de metileno (MB)	663	9100
Rodamina B (RhB)	554	13500

La concentración del contaminante en solución se determina utilizando la ley de Bouguer-Beer-Lambert (BLB), la cual correlaciona la absorbancia (A) con la concentración (C).

La ley de BLB establece que, si se envía radiación electromagnética de intensidad incidente I_o a una solución acuosa con el analito contenida en un recipiente de dimensiones fijas, la atenuación ($-dI/I(x)$) que sufre la luz al viajar a través del recipiente es proporcional a la concentración del analito (C en moles) y a la distancia (x) que recorre la luz.

$$-\frac{dI}{I(x)} = C\varepsilon' dx, \quad (1.34)$$

donde la constante de proporcionalidad es el coeficiente de extinción molar, ε' (absortividad molar) de unidades $M^{-1}m^{-1}$. Esta ecuación puede expresarse en forma diferencial

$$\frac{dI}{dx} = -C\varepsilon'I(x). \quad (1.35)$$

De modo que para un recipiente rectangular de ancho l , como se ilustra en la figura 1.21, la ecuación (1.35) puede integrarse para obtener

$$I = I_o \exp(-C\varepsilon'l), \quad (1.36)$$

$$\ln\left(\frac{I}{I_o}\right) = -C\varepsilon'l \Rightarrow \ln\left(\frac{I_o}{I}\right) = C\varepsilon'l. \quad (1.37)$$

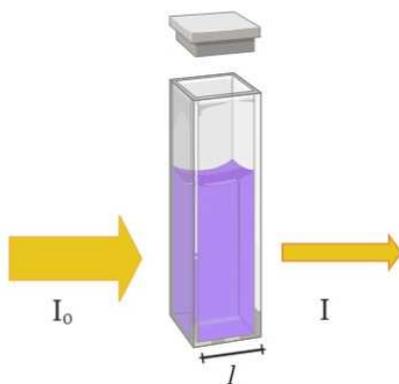


Figura 1.21: Estimación de la concentración del analito utilizando la luz transmitida.

Tomando logaritmo base 10 de ambos lados, se obtiene la forma común de la Ley de Bouguer-Beer-Lambert

$$\log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right) = A = C\varepsilon l, \quad (1.38)$$

donde $\varepsilon = \varepsilon'/2.303$ y la cantidad $\log_{10} (I_0/I) = A$ es llamada absorbancia, y se obtiene directamente del equipo de medición. La absorbancia, A , es directamente proporcional a la concentración, C . La atenuación de la luz debido al material de la celda se compensa experimentalmente, de modo que al final solo se tiene la contribución de la concentración del analito y su correspondiente absortividad. La absorción de la luz por el analito es consecuencia de transiciones electrónicas del nivel base a un nivel excitado molecular y ε es una medida de la probabilidad cuántica de que dicha transición electrónica ocurra, por lo que es característica de cada molécula orgánica y cada transición, punto que es importante recordar más adelante.

El procedimiento más común en los experimentos de fotocatalisis es la espectrofotometría UV-VIS, donde lo que seguimos en el tiempo es la disminución de la absorción característica del contaminante de estudio. En el laboratorio preparamos una disolución del analito a la concentración inicial deseada C_0 (g/L) y medimos la absorbancia característica de dicha concentración, estableciendo una relación empírica entre el valor de la absorbancia máxima ($A_{\text{máx}}$) y la concentración inicial C_0 .

Al colocar el semiconductor de estudio en la solución e iluminarlo, seguimos la degradación del analito de forma indirecta, midiendo la variación de la absorbancia en función del tiempo de iluminación.

De esta forma asumimos que se mide la “degradación” del analito en función del tiempo, lo que nos permite estimar una velocidad de degradación, la cual asumimos como la velocidad de la reacción fotocatalítica. Es decir, en una evaluación fotocatalítica, se da el seguimiento de la concentración relativa (C/C_0) del contaminante en solución después de la irradiación, a través de técnicas analíticas como la espectroscopia de absorbancia. En la espectroscopia de absorbancia, la concentración del contaminante se determina siguiendo la disminución de la absorbancia máxima ($A_{\text{máx}} = C_n$) del analito. De esta manera, una disminución en la concentración relativa (C/C_0) del

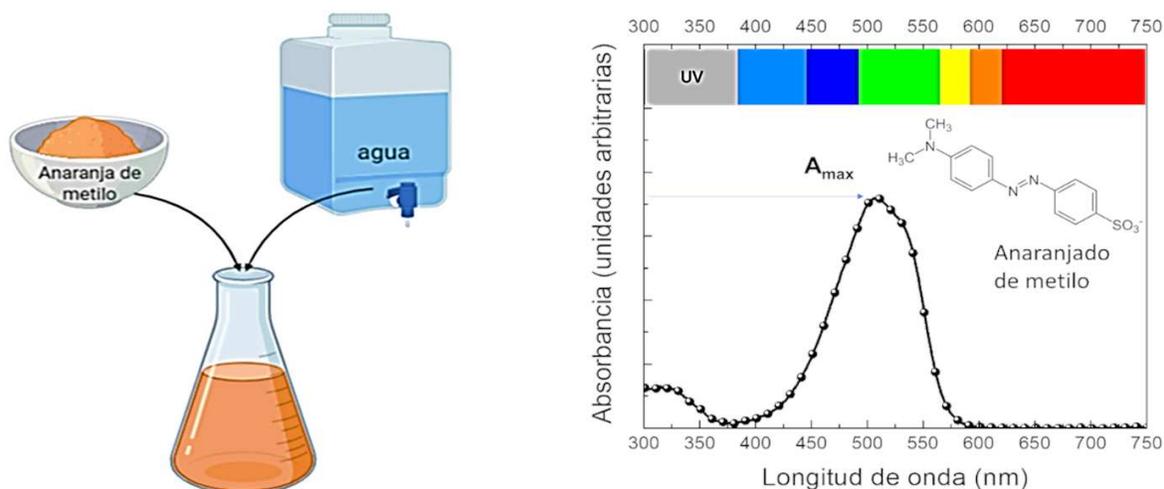


Figura 1.22: Preparación de la solución de colorante y su espectro de absorción.

contaminante, suele interpretarse directamente como el porcentaje de fotodegradación ($\%C_{deg} = (1 - C/C_0) \times 100$) de las moléculas contaminantes bajo irradiación.

Si bien la técnica descrita es bastante sencilla experimentalmente, hay que considerar que se mide la degradación de forma indirecta, no se determinan los productos finales ya que, en la mayoría de los casos, estos no presentan absorción en el visible, y no se puede suponer que se ha obtenido la mineralización total del analito. Es recomendable complementar la evaluación de la actividad fotocatalítica de un semiconductor con alguna de las otras técnicas mencionadas, cromatografía o COT.

Por otro lado, durante un experimento de degradación fotocatalítica hay varios procesos que necesitan determinarse de forma complementaria para asegurar que la disminución en la intensidad de la banda de absorción del analito es consecuencia de su degradación molecular por efecto de las reacciones de oxidación-reducción inducidas por los foto-portadores del semiconductor. Dependiendo del tipo del material, contaminante, especies de oxígeno reactivas y condiciones de reacción (agitación, pH de la solución, condiciones aeróbicas o anaeróbicas) pueden ocurrir otros procesos fotoactivados que afectan la correcta evaluación del material como fotocatalizador y que, en consecuencia, afectan la determinación de los parámetros cinéticos (velocidad de reacción, orden de reacción y constante cinética aparente de reacción).

1.6. Procesos involucrados en las reacciones fotocatalíticas

La capacidad de un material para llevar a cabo el proceso de fotodegradación, depende de varios factores: a) de su potencial para generar especies reactivas de oxígeno, que a su vez, depende de las condiciones aeróbicas o anaeróbicas de la reacción, b) de su capacidad de adsorción, que a su vez depende del tipo de contaminante y del pH de

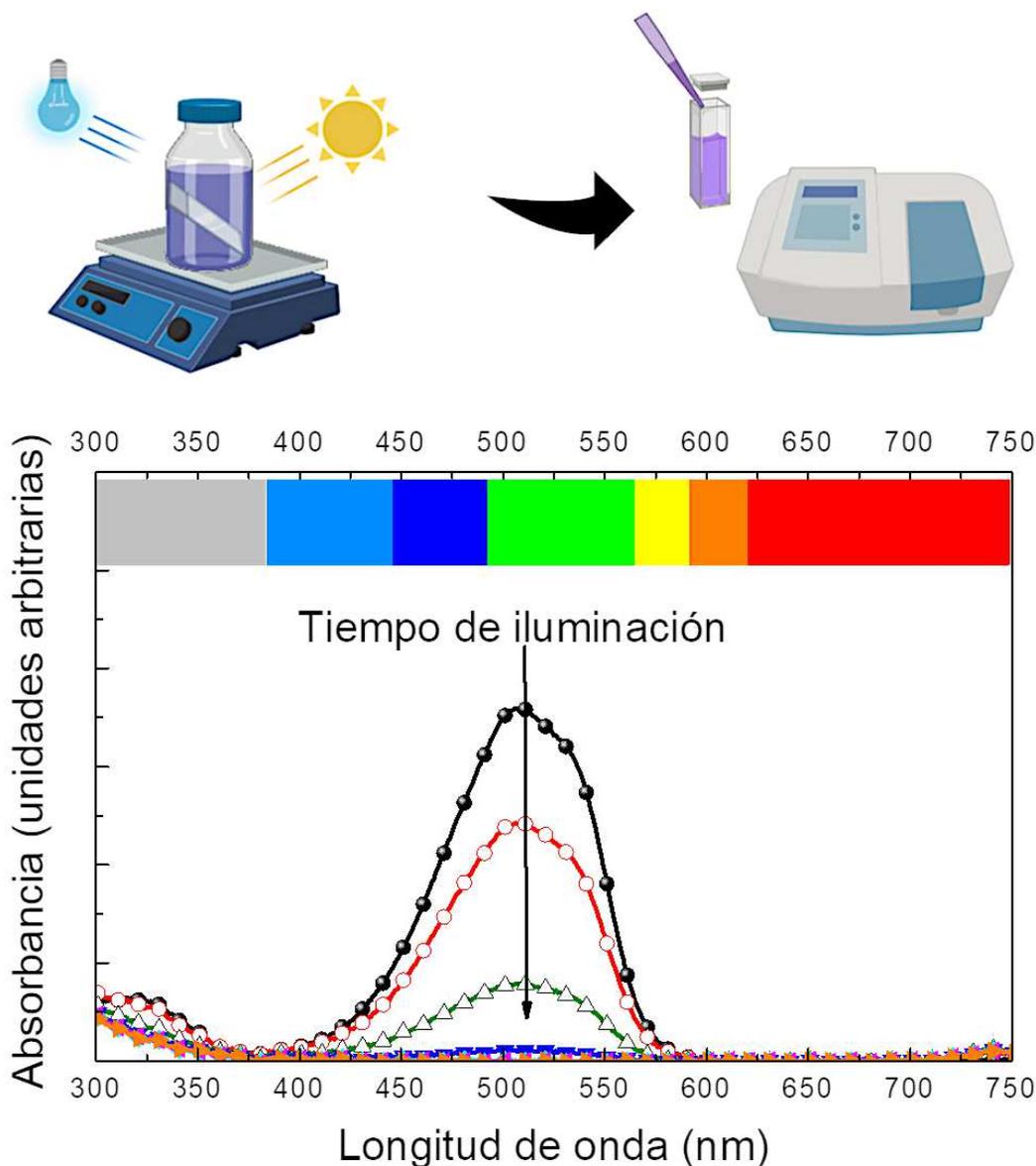


Figura 1.23: Estimación de la actividad fotocatalítica utilizando la espectrofotometría UV-VIS.

la solución, y c) de su velocidad de transferencia de electrones, que a su vez depende de la interacción con el contaminante y de las condiciones de agitación, entre otros.

Para evaluar la “actividad fotocatalítica” de un material y determinar los parámetros cinéticos de reacción, es necesario realizar el seguimiento de los procesos de adsorción y fotodegradación del contaminante en función del tiempo, en oscuridad y en irradiación, respectivamente. Ambos procesos deben ocurrir, preferencialmente, en condiciones de alta agitación y en presencia de alta concentración de oxígeno disuelto, condiciones aeróbicas que garantizan la generación de especies reactivas de oxígeno y donde la reacción de oxidación del contaminante no está limitada por los procesos de difusión de

oxígeno^[42]. De esta manera la actividad fotocatalítica puede ser medida en función del porcentaje de adsorción y fotodegradación del contaminante, o en su defecto en función del porcentaje de mineralización. Sin embargo, para cierto tipo de contaminantes, principalmente colorantes, durante el tiempo de irradiación pueden existir otros procesos fotoactivados en competencia: fotólisis, fotoblanqueado o fotodecoloración y fotosensibilización, que pudieran provocar también la disminución de la absorbancia ($A_{\text{máx}}$), pero que no se debe a la actividad fotocatalítica del material.

A continuación, se describen a detalle los procesos más relevantes que consideramos debemos entender para realizar la evaluación de la respuesta fotocatalítica de materiales semiconductores: fotólisis, adsorción, fotoblanqueado, fotosensibilización y finalmente, la fotodegradación y su cinética.

1.6.1. Fotólisis

La fotólisis se refiere al proceso de degradación del analito por la acción de la luz. Es un fenómeno que ocurre frecuentemente al exponer una sustancia o compuesto orgánico a la luz del sol. Esto es particularmente obvio cuando se trata de sustancias coloridas, pues a simple vista nos damos cuenta que después de algún tiempo, el color se vuelve menos intenso y decimos que se decoloraron. Esto se conoce como “fotólisis” y no es más que la descomposición de moléculas por efecto de la luz. Algunos compuestos químicos pueden descomponerse en fragmentos más pequeños cuando absorben fotones energéticos o por la reacción química con especies oxidantes generadas en solución acuosa debido a la luz ultravioleta. Esto es un fenómeno muy común en los colorantes y productos farmacéuticos, pues poseen anillos aromáticos unidos por un doble enlace que se rompe fácilmente al ser expuestos a la radiación UV o incluso luz visible. En el caso de los colorantes se observa una pérdida de color, que se registra con una disminución del máximo de su banda de absorción.

Por esta razón, durante una prueba de fotocatalisis, es necesario medir el efecto de la luz sobre la molécula de prueba. Esta medición debe hacerse en las mismas condiciones en las que se evalúa el fotocatalizador (concentración, pH, intensidad y tipo de luz, agitación, etc.). La determinación de la fotólisis es importante puesto que muchas sustancias pueden alcanzar un grado elevado de degradación, especialmente si se someten a fuentes de radiación muy intensas. Si esto ocurre, el efecto del material fotocatalizador puede verse amplificado por la fotólisis.

La determinación de la fotólisis por espectroscopía UV-VIS se realiza siguiendo el máximo del espectro de absorción $A_{\text{máx}}$ de la solución que contiene a la molécula de prueba. Esta solución se expone a la fuente de iluminación y se mide la absorbancia en intervalos regulares de tiempo. Usualmente esta muestra se deja reaccionar durante el mismo tiempo que dura el experimento con la muestra que contiene el fotocatalizador. De esta manera se puede obtener la contribución de la fotólisis ($\%C_{\text{fotólisis}} = C(t)/C_0$) al término de la reacción fotocatalítica y descontarla del porcentaje alcanzado por la muestra que contenga el fotocatalizador. En una gráfica de C/C_0 vs. tiempo de irradiación se puede comparar el efecto de la luz con el del fotocatalizador, como se

muestra en la figura 1.24.

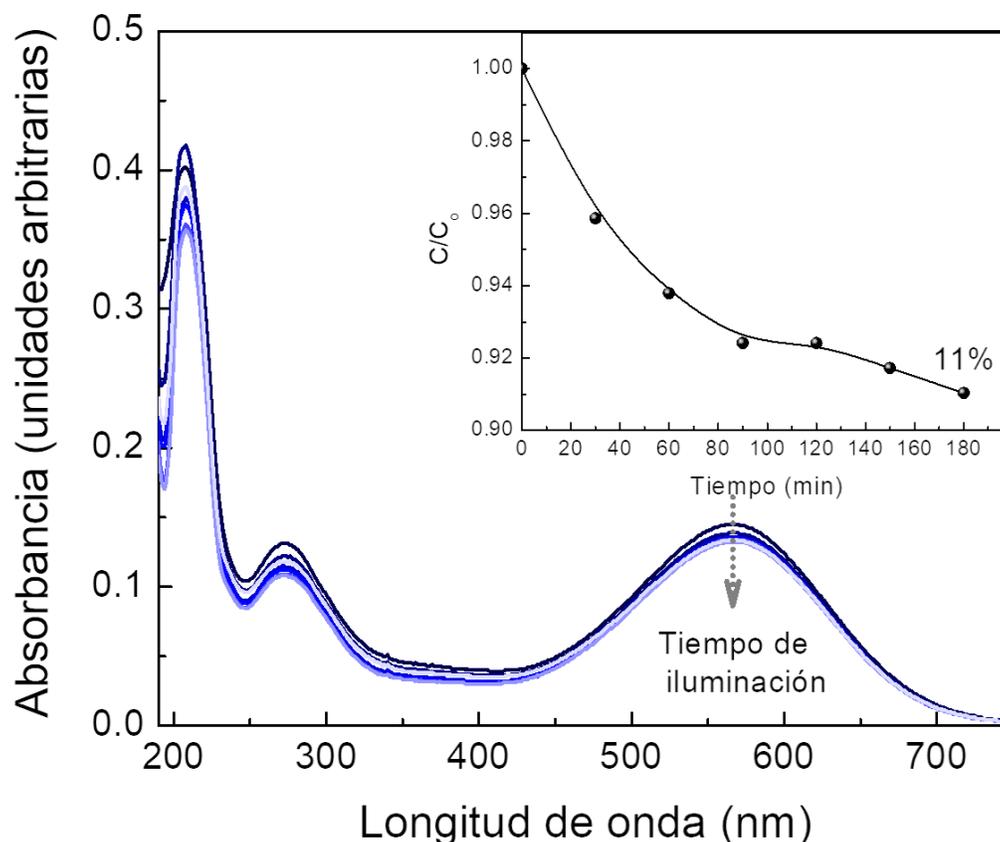


Figura 1.24: Fotólisis de la molécula de prueba, después de 180 minutos de iluminación, hay un 11 % de degradación de la molécula del azul ácido bajo la iluminación utilizada.

1.6.2. Adsorción

La adsorción de la molécula de prueba sobre la superficie del fotocatalizador es un paso fundamental durante el proceso fotocatalítico. Como se mencionó previamente, la adsorción se debe a la atracción electrostática generada por las cargas de la molécula de prueba y de la superficie del fotocatalizador. Si se varía el pH de la disolución se alteran estas cargas cambiando la fuerza de atracción o repulsión entre ellos. Para medir y cuantificar la adsorción de una molécula sobre determinada superficie fotocatalítica es necesario introducir dicho fotocatalizador en la disolución en condiciones de oscuridad y monitorear el cambio en el máximo de la absorción $A_{m\acute{a}x}$, el cual es equivalente a un cambio en la concentración del analito en la disolución, C . Por lo que se debe medir esta absorbancia como función del tiempo en oscuridad ($C_{ads} = C(t)/C_0$) para no activar al semiconductor hasta alcanzar el equilibrio. El equilibrio se observa graficando la curva C/C_0 vs. tiempo. Usualmente los primeros puntos de la gráfica son decrecientes

y cuando la curva se “aplana” se ha llegado a una condición estable o de equilibrio, como se muestra en la figura 1.25.

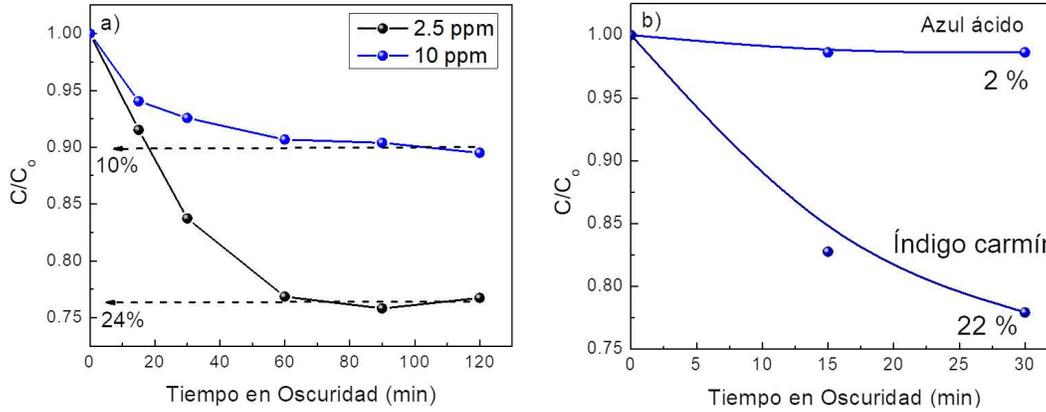


Figura 1.25: Determinación del porcentaje de adsorción. a) Variación de la adsorción del colorante sobre el mismo semiconductor con la concentración: se observa mayor adsorción, 24 % a menor concentración, 2.5 ppm. b) Variación del porcentaje de adsorción sobre el mismo semiconductor dependiendo del tipo de colorante: azul ácido e índigo carmín al mismo pH.

Esta condición indica la fracción de moléculas (θ_{ads}) de la solución original que se adsorbieron en el fotocatalizador formando una monocapa. Esto se puede expresar mediante la siguiente ecuación:

$$\theta_{ads} = (1 - C_{ads}) \times 100. \quad (1.39)$$

La cantidad de moléculas adsorbidas en el catalizador durante la oscuridad determinará la cantidad de moléculas disponibles en la solución, o en otras palabras, la concentración real a la cual iniciará el proceso de fotocatalisis (C_1). Si la adsorción no se cuantifica, la actividad fotocatalítica del material será errónea, puesto que se sobreestimaré. Por tanto, para determinar correctamente la adsorción de la molécula de prueba sobre el fotocatalizador se debe medir la absorbancia de la solución inicial, luego introducir el fotocatalizador a esa solución en la oscuridad y medir la absorbancia en intervalos regulares de tiempo. Cuando la absorbancia ya no cambia ($C(t_n) = C(t_{n-1})$), se ha alcanzado el equilibrio y se puede proceder entonces a la parte con iluminación.

La adsorción es un fenómeno de interacción entre la superficie y las moléculas del analito, de modo que depende de muchos factores, tales como el pH de la solución, la concentración del analito, y obviamente de propiedades de la superficie de estudio. La figura 1.25a da ejemplos del cambio en el porcentaje de colorante adsorbido en la superficie de un mismo semiconductor en función de la concentración inicial. Mientras que la figura 1.25b muestra el cambio en la adsorción sobre el mismo semiconductor (al mismo pH) al cambiar el colorante. Las moléculas de colorantes se adsorben fácilmente en la superficie de los materiales a través de enlaces hidrógeno y fuerzas Van der Waals, por lo que la adsorción funciona como un proceso eficaz de remoción de colorantes^[43].

1.6.3. Fotodecoloración-fotoblanqueo

La fotodecoloración ocurre particularmente con colorantes en condiciones de baja concentración de oxígeno, donde la velocidad de difusión de oxígeno es limitada, como en atmósfera de N_2 , baja agitación o en presencia de agentes hidrogenantes/reductores ($NaHB_4$, NH_2NH_2), también conocidos como donadores de electrones, causando así un proceso de reducción^[44]. Este fenómeno es común para leuco-colorantes que tienen dos arreglos moleculares donde uno de ellos presenta la forma hidrogenada/reducida, la cual es incolora (sin absorbancia en el intervalo visible). Debido a esto, durante la irradiación del colorante-prueba, se observa una disminución en la intensidad de su absorbancia ($A_{m\acute{a}x}$), como resultado de la transferencia de carga (un proceso oxidativo o reductor) entre los portadores fotogenerados en el fotocatalizador y la molécula de colorante adsorbida (figura 1.26). Esta transferencia de carga origina un cambio en la distribución de los enlaces π -conjugados responsables del color visible y, por tanto, también en la absorbancia; sin embargo, no hay ruptura de ningún enlace químico (es decir, no hay degradación)^[45]. Cabe destacar que este fenómeno de decoloración también se le conoce como fotoblanqueo, y enfatizamos que no es un proceso de fotodegradación. Los leucos pueden formarse por cambios en el pH o reacciones de oxidación-reducción, en cuyo caso la reacción puede ser reversible. Mientras que el calor o la luz pueden conducir a conversiones irreversibles

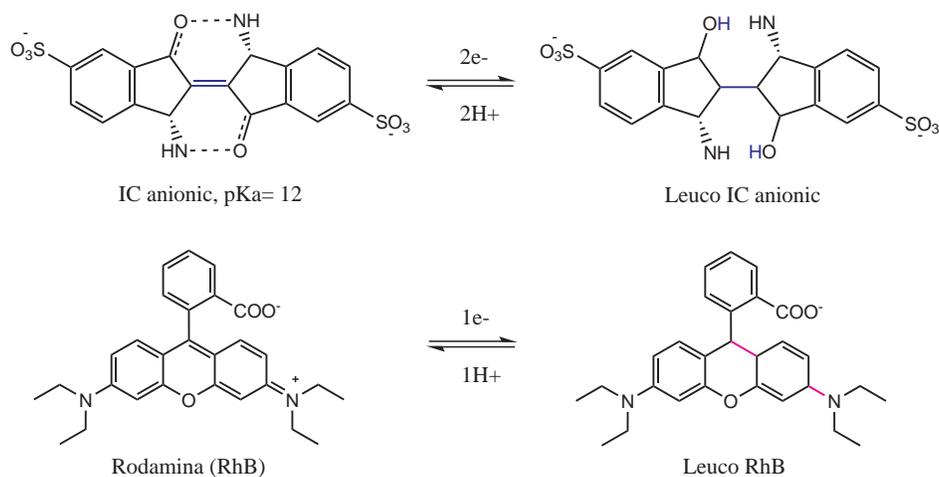


Figura 1.26: Formación de estructura Leuco-colorantes mediante proceso hidrogenación/reducción.

Algunos colorantes utilizados en la literatura, como el violeta cristal, el índigo carmín, el verde malaquita y la rodamina B^[46], pertenecen a la familia de los leuco-colorantes, en donde su decoloración medida durante un experimento fotocatalítico (observada como una disminución de $A_{m\acute{a}x}$) puede deberse en parte al proceso de fotoblanqueo. Esto puede observarse en la figura 1.27 para un experimento con el índigo carmín, donde la presencia del Leuco-IC se identifica debido a la aparición de varios puntos isobésticos^[47,48]. Un punto isobéstico se define como una longitud de onda en la que los coeficientes de absorción molar son iguales para dos especies, y su presencia

nos indica que ambas especies coexisten en equilibrio.

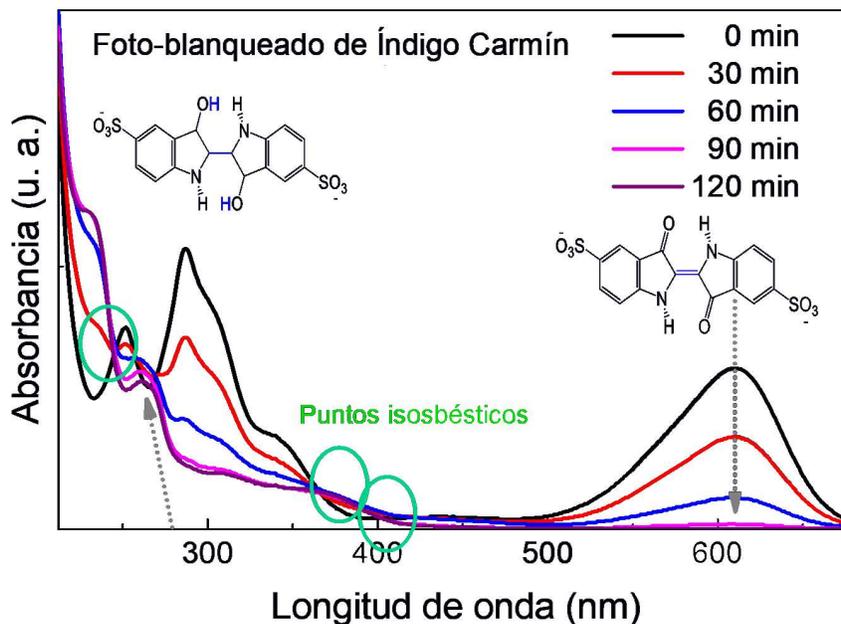


Figura 1.27: Formación del Leuco-IC bajo iluminación del semiconductor. Véase que, analizando únicamente la señal a 600 nm, parecería que se obtuvo la degradación total de la molécula.

1.6.4. Fotosensibilización

La fotosensibilización puede ocurrir con la mayoría de las moléculas de colorantes, en condiciones anaeróbicas o aeróbicas, ya que el propio colorante funciona como fotosensibilizador, absorbiendo la luz incidente y transfiriendo sus electrones desde el orbital molecular más alto ocupado (HOMO) de la molécula a la banda de conducción del fotocatalizador. Este proceso sinérgico involucra el fotocatalizador, el colorante adsorbido y la absorción de luz; sin embargo, sólo puede ocurrir cuando la longitud de onda de la luz incidente sea absorbida por la molécula colorante, particularmente en el intervalo visible. Una vez que el sistema ha sido fotosensibilizado, da como resultado la formación de un radical catiónico inestable ($S^{+\bullet}$) que se degrada fácilmente generando productos intermedios, que son totalmente diferentes a los productos de degradación fotocatalítica generados por las especies reactivas de oxígeno. Debido a esto, durante la irradiación del colorante-prueba, se puede observar una disminución o un incremento en la intensidad de la absorbancia ($A_{\text{máx}}$), como resultado de la absorbancia de los productos intermedios. Algunos colorantes utilizados en la literatura, como el anaranjado de metilo^[49] y rodamina B (RhB), se transforman a través del mecanismo de sensibilización formando derivados de trizina o N-desetilación, respectivamente, generando cambios hipsocrómicos del $A_{\text{máx}}$ de la RhB hacia longitudes de onda menores (λ). Estos colorantes pertenecen a la familia de colorantes-fotosensibilizadores, y enmascaran la

verdadera actividad fotocatalítica del material.

1.6.5. Fotodegradación

Los materiales semiconductores pueden ser usados como fotocatalizadores en procesos de oxidación avanzada con la finalidad de eliminar compuestos contaminantes presentes en el agua, ya que la formación del par electrón-hueco en el semiconductor mediante la activación con luz promueve la generación de especies de oxígeno reactivas (radicales superóxidos y/o hidroxilos), que oxidan o degradan al contaminante hasta alcanzar su mineralización. A este proceso se le conoce como degradación fotocatalítica o simplemente fotodegradación, causando la escisión molecular del contaminante en diversos productos intermedios^[50].

Como se describió anteriormente, la evolución de la concentración relativa del colorante durante la fotodegradación ($\%C_{deg}$) con respecto al tiempo de irradiación se puede estimar a partir de las variaciones en la absorbancia (A_{max}) debido a la correlación de la ley de Bouger-Beer-Lambert, $A_{m\acute{a}x} = C\epsilon l$. Sin embargo, cuando el colorante-prueba forma compuestos secundarios durante la degradación (intermediarios), o productos de la fotodecoloración y/o fotosensibilización, los cuales tienen valores diferentes de la absorptividad ϵ , pero que absorben a valores similares de $\lambda_{m\acute{a}x}$ del colorante-prueba inicial, entonces la correlación directa $A_{m\acute{a}x} = C_n$ deja de tener validez porque se traslapan las señales de diferentes moléculas, como se ilustra en la figura 1.28 para la rodamina B. Por lo tanto, recomendamos que se realice un análisis cuidadoso de los cambios en el espectro de absorbancia en todo el intervalo de energía.

Analizando todo el espectro, es posible detectar la presencia de compuestos que indican que la fotodegradación del colorante-prueba está ocurriendo, y una vez confirmada la fotodegradación cualitativa y la validez de la ecuación ($A_{m\acute{a}x} = C_n$), entonces se procede a estimar el porcentaje de degradación ($\%C_{Deg}$) final como se ilustra en la figura 1.29. Con esta información se procede a evaluar los parámetros cinéticos (velocidad, orden de reacción y constante de velocidad cinética aparente, K_{app}). A partir de este análisis, el valor de la K_{app} se puede utilizar para comparar la actividad del fotocatalizador con la de otros materiales.

1.6.6. Cinética

En la degradación fotocatalítica bajo condiciones apropiadas (aeróbicas o anaeróbicas, pH de la solución, irradiación, concentración de contaminante y masa del fotocatalizador sólido), una sustancia contaminante (colorante-prueba) puede degradarse o transformarse en otras que constituyen diferentes especies químicas (productos intermediarios o producto final). Si esto ocurre decimos que se ha efectuado una reacción química y, por tanto, se estudian estas reacciones considerando los cambios físicos y energéticos que tienen lugar, su mecanismo y la velocidad con que se forman los productos. De esta manera, la cinética química, trata principalmente del estudio de la velocidad de reacción, considerando todos los factores que influyen sobre ella y expli-

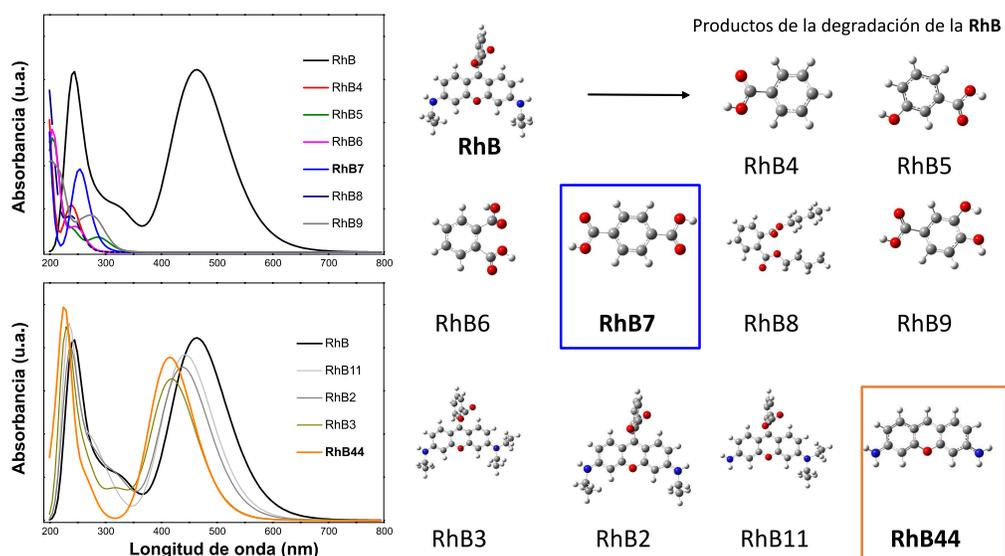


Figura 1.28: Absorbancia de los diferentes productos de la degradación de la RhB, donde puede observarse que varios de ellos presentan absorción en la misma región del espectro que la Rh. Por ejemplo, la señal de la molécula identificada como Rh44 se traslapa con la RhB, pero su valor de absorptividad será diferente. Mientras que el caso de l residuo Rh7 no hay ninguna interferencia. Espectros calculados teóricamente, cortesía de la Dra. Ana María Martínez.

cando la causa de su magnitud. Tal velocidad de reacción se caracteriza mediante una ecuación cinética y su forma puede provenir de consideraciones teóricas o del resultado de un procedimiento empírico de ajuste de curvas. En ambos casos, el valor de los coeficientes cinéticos de la ecuación solamente puede determinarse experimentalmente. La velocidad de reacción no puede medirse directamente, se obtiene de la interpretación de datos obtenidos desde un reactor. Los reactores para obtener tales datos empíricos pueden clasificarse en: reactores de flujo y en reactores discontinuos o por lotes. Este último es un recipiente que contiene las sustancias reaccionantes (ejemplo colorante-prueba), y se usa para determinar la extensión de la reacción a distintos tiempos, siguiendo la concentración de la sustancia reaccionante (componente) mediante alguna propiedad física o química^[51]. Para el caso del colorante-prueba, la degradación se sigue observando las variaciones en la absorbancia máxima ($A_{\text{máx}}$), siempre y cuando se verifique la validez de la ecuación ($A_{\text{máx}} = C_n$). Además, el reactor por lotes suele operar isotérmicamente o bajo irradiación constante y a volumen constante, debido a la fácil interpretación de los resultados experimentales.

El modo de expresar las leyes cinéticas depende, en gran parte, del tipo de reacción que se va a utilizar, resultando el esquema más útil en dividir las de acuerdo con el número y tipo de fases implicadas, como lo son: sistemas homogéneos y heterogéneos. En un sistema homogéneo, la reacción se efectúa en una sola fase, mientras que, en un heterogéneo, ocurre en presencia de dos fases y, por tal motivo, la velocidad de reacción puede estar afectada por diversos factores (variables). En sistemas homogéneos las va-

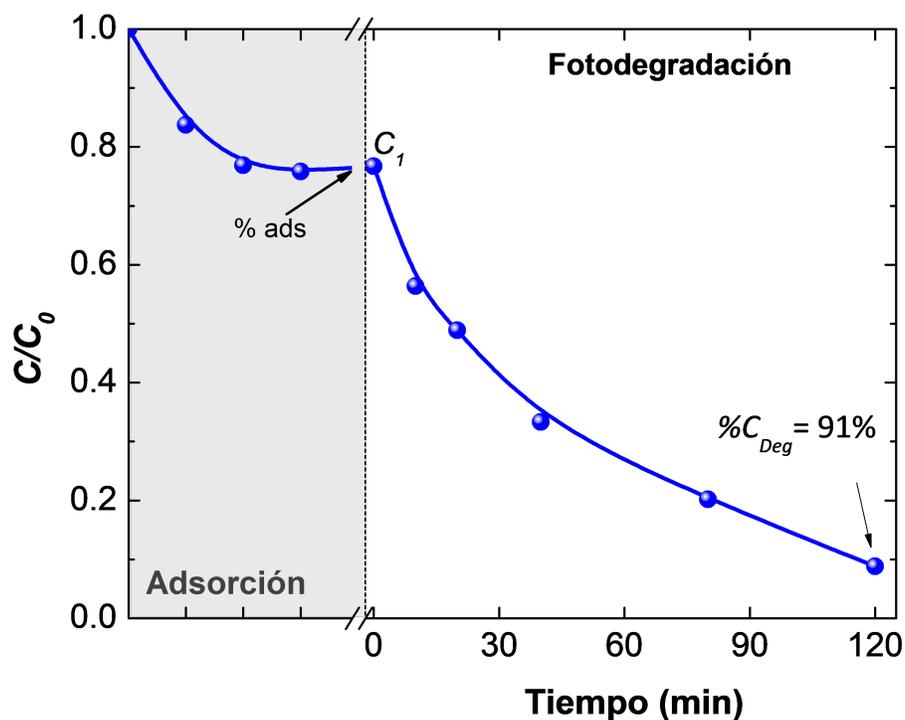


Figura 1.29: Seguimiento de la relación C/C_0 en función del tiempo para determinar el tipo de cinética y el porcentaje máximo de degradación.

Reactor Discontinuo

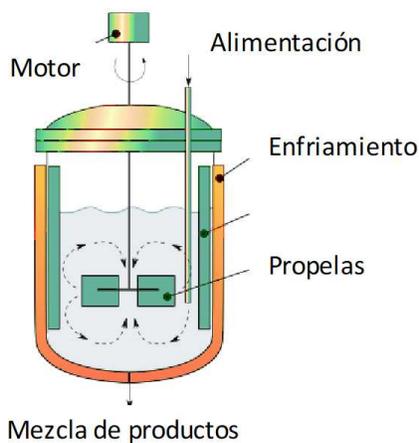


Figura 1.30: Esquema de un reactor discontinuo donde se efectúa la reacción fotocatalítica.

riables son la intensidad de irradiación, y la composición, mientras que, en los sistemas heterogéneos, será más complejo, debido a la presencia de la velocidad de transporte de materia, es decir la difusión de la sustancia hasta la superficie del sólido semiconductor. Una vez conocida la magnitud de cada factor, se podrá definir la velocidad de reacción

seleccionando el componente (i) para definir la velocidad en función de ese componente. Si la velocidad de cambio en el número de moles (N) de ese componente es debido a la reacción, entonces se define como dN/dt , y, por consecuencia, esa velocidad se expresa en sus formas basadas en la unidad de volumen del fluido, masa del sólido, unidad de superficie^[52].

Unidades de	Expresiones de velocidad de reacción
Volumen	$r_v = \frac{1}{v} \frac{dN}{dt}$ (1.40)
Masa	$r_m = \frac{1}{m} \frac{dN}{dt}$ (1.41)
Superficie	$r_s = \frac{1}{s} \frac{dN}{dt}$ (1.42)

En los sistemas homogéneos, como es la fotólisis de un colorante de prueba, el volumen del fluido en el reactor es casi siempre idéntico al volumen del reactor, y en estos casos no hay distinción entre ellos. Así, por ejemplo, en un reactor fotoquímico bañado enteramente por radiación, la velocidad está regida por la intensidad de radiación que recibe el volumen de fluido constante, y al duplicar el volumen de fluido se duplica el número de moles (N) que reaccionan en la unidad de tiempo; por consiguiente, la expresión más adecuada de la velocidad de reacción será^[51]:

$$r_s = \frac{1}{V} \frac{dN}{dt} = \frac{d(N/V)}{dt} = \frac{dC}{dt} = -\frac{dC}{dt} = k_0. \quad (1.43)$$

En los sistemas heterogéneos todo el proceso ocurre en varias etapas (difusión, adsorción, reacción y desorción), entonces esto originará distintas formas de velocidades de reacción en diferentes etapas (r_1, r_2, r_3, \dots). Por lo tanto, la velocidad de reacción se expresa en términos de la concentración global, la cual involucra la velocidad de transporte de materia y la energía del fluido a la superficie del sólido. Dado que la reacción global consta de varias etapas en serie; la etapa más lenta es la que ejerce la mayor influencia y podemos decir que es la etapa controlante, por lo que es necesario conocer qué variables afectan a cada una de estas etapas y en qué grado. Entonces, resulta aplicable cualquier definición de velocidad de reacción (ecuación (1.40), (1.41) o (1.42)), y la elección de la forma de la ecuación cinética empleada será cuestión de conveniencia. En este caso, la velocidad de reacción es función del estado del sistema, que involucra las variables que afectan a la reacción. Así para el caso de la degradación fotocatalítica de contaminantes catalizada por sólidos, el número de moléculas (N) que reaccionan en la unidad de tiempo es independiente del volumen del fluido, pero es directamente proporcional a la superficie disponible del sólido. En consecuencia, la velocidad de reacción ha de referirse a la unidad de superficie disponible, o sea la ecuación (1.42).

Una vez determinada la forma de la ecuación cinética, el siguiente paso es analizar los datos cinéticos y para ello se emplean dos métodos: el diferencial y el integral. En el método diferencial se ensaya directamente el ajuste de la expresión cinética a dichos datos. Sin embargo, es necesario calcular los valores de $\frac{1}{V} \frac{dN}{dt}$ a partir de los datos. En el método integral se selecciona la forma integrada de la ecuación cinética y se deducen las coordenadas que han de tomarse para que al representar el dato experimental, proporcional a la concentración, en función del tiempo, se obtenga un línea recta ($A_{\text{máx}} = C_n$). Si los datos experimentales se distribuyen sobre una recta, entonces decimos que es satisfactoria o que se ajusta a la ecuación cinética seleccionada^[53].

Para los procesos de degradación de contaminante catalizada por sólidos, se consideran reacciones de superficie unimoleculares, y dado que el sistema es a volumen constante, la expresión cinética para la desaparición del componente (i) la tasa de conversión (r) o la constante de velocidad (k_r) de la formación de productos intermedios se describe, generalmente, de acuerdo con la ley de acción de masas. Considerando la adsorción como la etapa controlante, la expresión para la tasa de conversión está dada por^[54]:

$$r = -\frac{dC_1(t)}{d(t)} = k_r \theta_{ads}, \quad (1.44)$$

donde: C_1 es la concentración de colorante en solución en el tiempo t después de la adsorción, k_r es la constante de velocidad de reacción y θ_{ads} es la fracción de moléculas adsorbidas en la superficie del fotocatalizador. El signo negativo indica que la concentración de colorante-prueba disminuye. Se asume comúnmente que el equilibrio de adsorción-desorción (θ_{ads}) sigue una isoterma de adsorción de Langmuir. Por lo tanto, se estima k_r , asumiendo que durante las reacciones fotocatalíticas el equilibrio (θ_{ads}) todavía se satisface, y está dado por

$$\theta_{ads} = \frac{K_s C_1}{1 + K_s C_1}. \quad (1.45)$$

donde K_s es la constante de velocidad de adsorción específica de la molécula prueba.

Sin embargo, a medida que avanza la reacción, las moléculas de colorante y los productos intermedios formados (I_i) compiten por la adsorción en la superficie (θ_{ads}); por tanto, asumiendo el modelo cinético Langmuir – Hinshelwood^[55,56], la velocidad de reacción durante la fotorreacción toma la forma:

$$r = k_r \theta_{ads} = \frac{k_r K_s C_1}{1 + K_s C_1 + \sum_{i=1}^n K_{si} I_i}, \quad (1.46)$$

donde K_{si} es el coeficiente de adsorción de los productos intermedios.

Sin embargo, no es posible estimar K_{si} , por lo que comúnmente se asume que es igual al coeficiente de adsorción de la molécula-prueba. Además, estos productos intermedios se encuentran presentes en cantidades pequeñas después de un tiempo muy corto, sus velocidades de cambio en el sistema nunca pueden ser grandes; por lo tanto, pueden considerarse nulas. A esto se le denomina aproximación al estado estacionario.

Este tipo de reacción de superficie unimolecular muestra dos leyes de velocidades limitantes, correspondientes a los dos comportamientos extremos de la isoterma de Langmuir:

- a) A altas concentraciones iniciales de colorante: para los valores de C_1 que conducen a una cobertura de la superficie en estado estacionario cercano a la unidad ($\theta_{ads} \approx 1$), se observa una reacción de orden cero ($r = k_r$). Esto significa que la velocidad de reacción superficial no depende ni de la concentración del colorante ni de la concentración de productos intermedios en solución.

$$r_s = -\frac{dC_1}{dt} = k_r C_1. \quad (1.47)$$

- b) A bajas concentraciones iniciales de colorante: para valores de C_1 que no sean lo suficientemente altos como para saturar los sitios de adsorción, la cobertura de la superficie en estado estable es mucho menor que la unidad ($\theta_{ads} \ll 1$); así, se obtiene una reacción de primer orden. Esto significa que la velocidad de reacción de la superficie depende de la concentración de colorante inicial y de la concentración de productos intermedios en la solución [54].

En este caso, la ecuación (1.47) se puede aproximar como

$$r = k_r \theta_{ads} \approx k_r K_s C_1(t) = K_{app} C_1(t), \quad (1.48)$$

que define el parámetro cinético de uso común K_{app} .

Aplicando el método de integración para analizar los datos, de la ecuación (1.48) integrada conduce a un método simple para estimar K_{app} como la pendiente de la gráfica:

$$-\ln \frac{C_n}{C_1} = K_{app} t. \quad (1.49)$$

Por lo tanto, trazando los datos $-\ln(C_n/C_1)$ obtenidos del análisis de los espectros usando la ecuación (1.49) versus el tiempo de irradiación, t , se puede estimar K_{app} si se observa una buena correlación lineal, como se ilustra en la figura 1.31 para diferentes concentraciones iniciales. De esta manera se obtienen los parámetros cinéticos para la evaluación de la actividad fotocatalítica del material semiconductor.

Entonces, por regla general, las reacciones solamente son de orden cero en ciertos intervalos de concentración (el de las más altas concentraciones), pero si la concentración descende lo suficiente, entonces la velocidad de reacción siempre dependerá de la concentración y el orden de reacción es superior a cero.

1.6.7. Mineralización

El último paso de la evaluación del semiconductor debe incluir una prueba de su capacidad de mineralizar a las moléculas orgánicas. Es decir, debemos demostrar la

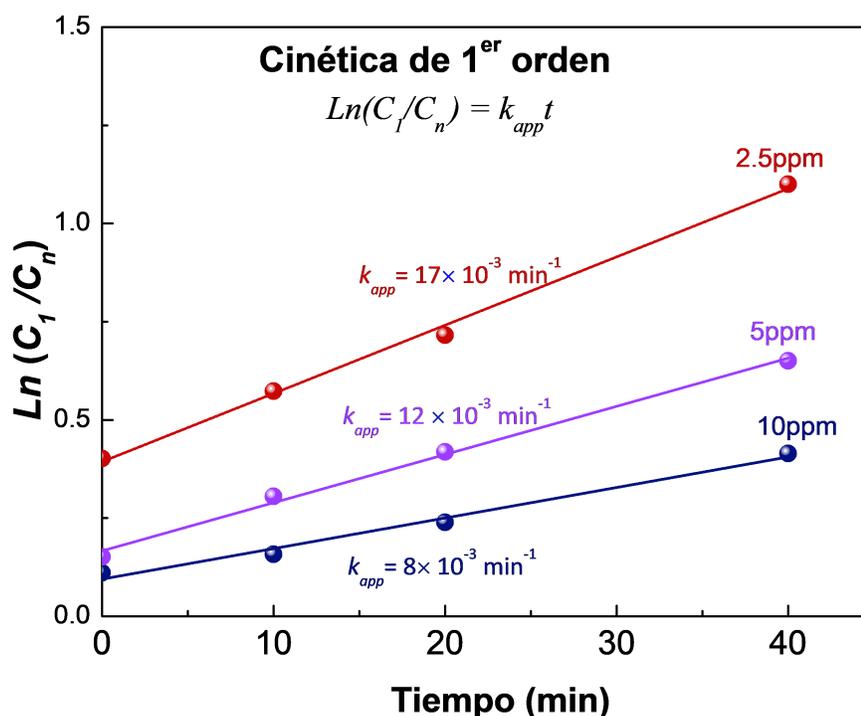


Figura 1.31: Cálculo de la constante de reacción con el modelo de primer orden.

degradación completa del colorante y no solo el rompimiento de los enlaces que proveen el color característico, es decir, los grupos azo- o los π -conjugados. Este punto es crítico, ya que la pérdida del color en las mediciones de absorbancia, no asegura que al final se alcance la conversión total o parcial de las moléculas orgánicas en agua y dióxido de carbono. El objetivo final de la fotocatalisis debe ser alcanzar un alto porcentaje de mineralización, ya que en general la toxicidad de los subproductos es aún mayor que la de la molécula original. La mineralización o el porcentaje alcanzado de mineralización después de transcurrido un cierto tiempo de iluminación, típicamente a tiempos mayores al cual la absorbancia ($A_{m\acute{a}x}$) es nula, se mide utilizando un equipo de contenido total de carbono o puede utilizarse la cromatografía de líquidos para determinar las moléculas residuales.

De manera paralela, para fines prácticos, podría también medirse la toxicidad de la solución tratada por fotocatalisis en comparación con la no tratada y así determinar el beneficio del proceso^[57].

1.6.8. Metodología

Considerando el papel que juegan los diferentes procesos fotoactivados y la adsorción para definir la eficiencia fotocatalítica de un material, hemos planteado una propuesta metodológica en la que se midan cada una de las contribuciones de forma separada y así

llegar a una conclusión más asertiva sobre el material de estudio. Los diferentes procesos que debemos evaluar para estudiar a un semiconductor en el visible y evaluar su capacidad de degradar a los colorantes-prueba se muestran esquemáticamente en la figura 1.32. Cada uno de los procesos, fotólisis, adsorción y degradación, debe realizarse bajo constante agitación o burbujando oxígeno, para evitar que la deficiencia de oxígeno sea el factor limitante de la reacción. La medición de la degradación en el visible y en el UV de forma separada, nos permitirá discernir si hay un proceso de fotosensibilización, ya que ésta no puede ocurrir en el UV. Para una buena evaluación de la fotodegradación, proponemos dar seguimiento a todo el espectro de absorción y no solamente al valor del máximo ($A_{\text{máx}}$), ya que como se comentó, si hay desplazamientos o corrimientos del máximo, la relación entre absorbancia y concentración deja de ser válida. El cálculo de los parámetros cinéticos debe realizarse aplicando de forma adecuada los modelos; una curva C/C_o vs. tiempo con decaimiento lineal, indicaría un orden cero. Mientras que una curva con decaimiento logarítmico puede aproximarse a primer orden. Es importante reportar los porcentajes de fotólisis, adsorción y degradación. Finalmente, cuando la absorbancia del colorante haya alcanzado casi el cero, es recomendable determinar el grado de mineralización, lo que nos dará la información del grado de reducción del contenido de carbono orgánico total.

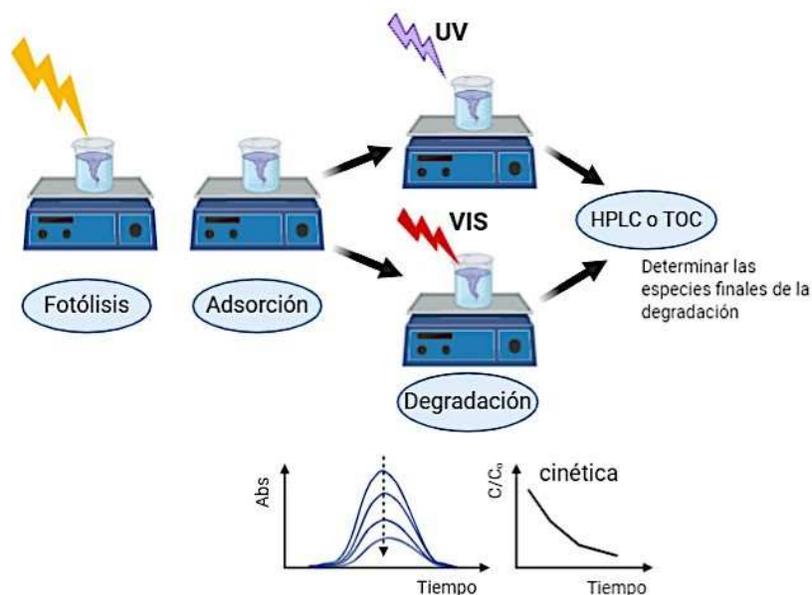


Figura 1.32: Propuesta de pasos a seguir para una evaluación más precisa de semiconductores activos en el visible.

1.7. Resumen

En este capítulo, hemos dado un panorama general de los procesos importantes que ocurren durante la evaluación fotocatalítica de semiconductores utilizando la absorban-

cia óptica, que es la técnica más simple y de mayor acceso. Considerando estos procesos planteamos una metodología que ayudará a producir resultados más precisos y ciertos, donde realmente se determine si hay fotodegradación de las moléculas orgánicas de interés. Esta información, aunada con la determinación de las propiedades ópticas del semiconductor permiten establecer bases firmes para continuar la optimización del material o descartarlo, pero no debe considerarse como el punto final de la investigación.

Agradecimientos: CONACYT-Cátedras/1169, CONACYT-Fronteras 1740, UNAM-PAPIIT IN101419 e IN108618. Figuras realizadas con Biorender.com.

Bibliografía

- [1] A. Hernández-Gordillo, M. Bizarro, T. A. Gadhi, A. Martínez, A. Tagliaferro, y S. Rodil. Good practices for reporting the photocatalytic evaluation of a visible-light active semiconductor: Bi_2O_3 , a case study. *Catalysis Science & Technology*, 9(6):1476–1496, 2019.
- [2] W. Callister y D. Rethwisch. *Materials Science and Engineering, An introduction*. and John Wiley & Sons, Inc., 2014.
- [3] J. P. McKelvey. *Solid state and semiconductor physics*. Harper & Row, Publishers Inc, 1966.
- [4] C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley & Sons, Inc, 1976.
- [5] A. Hernández-Ramírez y I. Medina-Ramírez, editores. *Photocatalytic Semiconductors: Synthesis, Characterization, and Environmental Applications*. Springer International Publishing, 2015.
- [6] M. Fox. *Optical Properties of Solids*. Oxford University Press, 2001.
- [7] A. Zanatta. Revisiting the optical bandgap of semiconductors and the proposal of a unified methodology to its determination. *Scientific Reports*, 9(1):11225, 2019.
- [8] M. Dresselhaus. Optical properties of solids. 1998.
- [9] J. Tauc. Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si. *Materials Research Bulletin*, 3(1):37–46, 1968.
- [10] A. Dolgonos, T. O. Mason, y K. R. Poeppelmeier. Direct optical band gap measurement in polycrystalline semiconductors: A critical look at the Tauc method. *Journal of Solid State Chemistry*, 240:43–48, 2016.
- [11] E. Burstein. Anomalous optical absorption limit in InSb. *Physical Review*, 93(3):632–633, 1954.
- [12] P. Kubelka y F. Munk. Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche. *Zeitschrift für Technische Physik*, 593–603, 1931.
- [13] P. Croce y L. Prod'homme. Light transmitted and reflected by a high scattering medium. *Journal of Optics*, 17(6):289–298, 1986.

- [14] C. Amra. Calculation and measurement of scattering for investigation of micro-roughness in optical coatings. *Journal of Optics*, 21(3):83–98, 1990.
- [15] S. Trasatti. The “absolute” electrode potential—the end of the story. *Electrochimica Acta*, 35(1):269–271, 1990.
- [16] S. Trasatti. The absolute electrode potential: an explanatory note. *Pure and Applied Chemistry*, 58(7):955–966, 1986.
- [17] A. J. Nozik. Photoelectrochemistry: Applications to Solar Energy Conversion. *Annual Review of Physical Chemistry*, 29(1):189–222, 1978.
- [18] X. Yong y A. A. S. Martin. The absolute energy positions of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals. *American Mineralogist*, 85(4):543–556, 2000.
- [19] A. Hankin, J. Alexander, y G. Kelsall. Constraints to the flat band potential of hematite photo-electrodes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(30):16176–16186, 2014.
- [20] A. Hankin, F. E. Bedoya-Lora, J. Alexander, A. Regoutz, y G. Kelsall. Flat band potential determination: avoiding the pitfalls. *Journal of Materials Chemistry A*, 7(45):26162–26176, 2019.
- [21] R. Beranek. (Photo)electrochemical Methods for the Determination of the Band Edge Positions of TiO₂-Based Nanomaterials. *Advances in Physical Chemistry*, 2011:786759, 2011.
- [22] K. Gelderman, L. Lee, y S. W. Donne. Flat-Band Potential of a Semiconductor: Using the Mott–Schottky Equation. *Journal of Chemical Education*, 84(4):685, 2007.
- [23] A. Lasia. Semiconductors and Mott-Schottky Plots. En A. Lasia, editor, *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*, 251–255. Springer New York, 2014.
- [24] I. Zonno, A. Martinez-Otero, J.-C. Hebig, y T. Kirchartz. Understanding Mott-Schottky Measurements under Illumination in Organic Bulk Heterojunction Solar Cells. *Physical Review Applied*, 7(3):34018, 2017.
- [25] Y. V. Pleskov. *Electric Double Layer on Semiconductor Electrodes*, 291–328. Springer US, 1980.
- [26] M. J. Sparnaay. Semiconductor surfaces and the electrical double layer. *Advances in Colloid and Interface Science*, 1(3):278–333, 1967.
- [27] M. Butler y D. Ginley. Prediction of Flatband Potentials at Semiconductor-Electrolyte Interfaces from Atomic Electronegativities. *Journal of The Electrochemical Society*, 125(2):228, 1978.
- [28] L. Zhang, J. Ran, S.-Z. Qiao, y M. Jaroniec. Characterization of semiconductor photocatalysts. *Chemical Society Reviews*, 48(20):5184–5206, 2019.
- [29] J. Ross. Heterogeneous catalysis – chemistry in two dimensions. En J. R. H. Ross, editor, *Heterogeneous Catalysis*, 1–15. Elsevier, 2012.

- [30] C. M. Friend y B. Xu. Heterogeneous Catalysis: A Central Science for a Sustainable Future. *Accounts of Chemical Research*, 50(3):517–521, 2017.
- [31] M. Bizarro. High photocatalytic activity of ZnO and ZnO:Al nanostructured films deposited by spray pyrolysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, 97(1):198–203, 2010.
- [32] J.-M. Herrmann. Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications In honor of Pr. R.L. Burwell Jr. (1912–2003), Former Head of Ipatieff Laboratories, Northwestern University, Evanston (Ill). *Topics in Catalysis*, 34(1):49–65, 2005.
- [33] C. Belver, J. Bedia, A. Gómez-Avilés, M. Peñas-Garzón, y J. J. Rodríguez. Semiconductor photocatalysis for water purification. En S. Thomas, D. Pasquini, S.-Y. Leu, y D. A. Gopakumar, editores, *Nanoscale Materials in Water Purification*, 581–651. Elsevier, 2019.
- [34] E. Kowalska, M. Endo, Z. Wei, K. Wang, y M. Janczarek. Noble metal nanoparticles for water purification. En S. Thomas, D. Pasquini, S.-Y. Leu, y D. A. Gopakumar, editores, *Nanoscale Materials in Water Purification*, 553–579. Elsevier, 2019.
- [35] N. Serpone y A. Emeline. Semiconductor Photocatalysis — Past, Present, and Future Outlook. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 3(5):673–677, 2012.
- [36] R. Vinu y M. Giridhar. Environmental remediation by photocatalysis. *Journal of the Indian Institute of Science*, 90(2), 1990.
- [37] D. S. Bhatkhande, V. G. Pangarkar, y A. A. C. M. Beenackers. Photocatalytic degradation for environmental applications - a review. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 77(1):102–116, 2002.
- [38] C. Guillard, J. Disdier, C. Monnet, J. Dussaud, S. Malato, J. Blanco, M. I. Maldonado, y J.-M. Herrmann. Solar efficiency of a new deposited titania photocatalyst: chlorophenol, pesticide and dye removal applications. *Applied Catalysis B: Environmental*, 46(2):319–332, 2003.
- [39] M. Oelgemoller y O. Shvydkiv. Recent advances in microflow photochemistry. *Molecules*, 16(9):7522–7550, 2011.
- [40] W. K. Darkwah y K. A. Oswald. Photocatalytic Applications of Heterostructure Graphitic Carbon Nitride: Pollutant Degradation, Hydrogen Gas Production (water splitting), and CO₂ Reduction. *Nanoscale Research Letters*, 14(1):234, 2019.
- [41] Q. Guo, C. Zhou, Z. Ma, y X. Yang. Fundamentals of TiO₂ Photocatalysis: Concepts, Mechanisms, and Challenges. *Advanced Materials*, 31(50):1901997, 2019.
- [42] W. Y. Teoh, J. A. Scott, y R. Amal. Progress in Heterogeneous Photocatalysis: From Classical Radical Chemistry to Engineering Nanomaterials and Solar Reactors. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 3(5):629–639, 2012.
- [43] U. Shanker, M. Rani, y V. Jassal. Degradation of hazardous organic dyes in water by nanomaterials. *Environmental Chemistry Letters*, 15(4):623–642, 2017.

- [44] J. Piella, F. Merkoçi, A. Genç, J. Arbiol, N. G. Bastús, y V. Puentes. Probing the surface reactivity of nanocrystals by the catalytic degradation of organic dyes: the effect of size, surface chemistry and composition. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(23):11917–11929, 2017.
- [45] M. M. Sousa, C. Miguel, I. Rodrigues, A. J. Parola, F. Pina, J. S. Seixas de Melo, y M. J. Melo. A photochemical study on the blue dye indigo: from solution to ancient Andean textiles. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 7(11):1353–1359, 2008.
- [46] H. S. Devi, N. Rajmuhon Singh, H. Premananda Singh, y T. David Singh. Facile synthesis of biogenic gold nanocatalyst for efficient degradation of organic pollutants. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(3):2042–2049, 2015.
- [47] L. S. Gómez-Velázquez, A. Hernández-Gordillo, M. J. Robinson, V. J. Leppert, S. E. Rodil, y M. Bizarro. The bismuth oxyhalide family: thin film synthesis and periodic properties. *Dalton Transactions*, 47(35):12459–12467, 2018.
- [48] A. Hernández-Gordillo, V. Rodríguez-González, S. Oros-Ruiz, y R. Gómez. Photodegradation of Indigo Carmine dye by CdS nanostructures under blue-light irradiation emitted by LEDs. *Catalysis Today*, 266:27–35, 2016.
- [49] N. Muhd Julkapli, S. Bagheri, y S. Bee Abd Hamid. Recent advances in heterogeneous photocatalytic decolorization of synthetic dyes. *ScientificWorldJournal*, 2014:692307, 2014.
- [50] G. Palmisano, V. Augugliaro, M. Pagliaro, y L. Palmisano. Photocatalysis: a promising route for 21st century organic chemistry. *Chemical Communications*, (33):3425–3437, 2007.
- [51] O. Levenspiel. *Ingeniería de las reacciones químicas*. 1987.
- [52] S. Yurdakal, V. Loddò, G. Palmisano, V. Augugliaro, y L. Palmisano. A quantitative method of photoadsorption determination for irradiated catalyst in liquid–solid system. *Catalysis Today*, 143(3-4):189–194, 2009.
- [53] R. W. Missen, C. A. Mims, y B. A. Saville. *Introduction to chemical reaction engineering and kinetics*. John Wiley & Sons, Inc, 1928.
- [54] N. Barka, A. Assabbane, A. Nounah, y Y. A. Ichou. Photocatalytic degradation of indigo carmine in aqueous solution by TiO₂-coated non-woven fibres. *Journal of Hazardous Materials*, 152(3):1054–1059, 2008.
- [55] K. V. Kumar, K. Porkodi, y F. Rocha. Langmuir–Hinshelwood kinetics – A theoretical study. *Catalysis Communications*, 9(1):82–84, 2008.
- [56] W. M. Irvine. Langmuir-Hinshelwood Mechanism. En M. Gargaud, R. Amils, J. C. Quintanilla, H. J. Cleaves, W. M. Irvine, D. L. Pinti, y M. Viso, editores, *Encyclopedia of Astrobiology*, 905. Springer Berlin Heidelberg, 2011.
- [57] W.-L. Wang, Q.-Y. Wu, N. Huang, Z.-B. Xu, M.-Y. Lee, y H.-Y. Hu. Potential risks from UV/H₂O₂ oxidation and UV photocatalysis: A review of toxic, assimilable, and sensory-unpleasant transformation products. *Water Research*, 141:109–125, 2018.

Capítulo 2

Materiales compuestos para la industria aeronáutica

MAURICIO TORRES ARELLANO
SAÚL PIEDRA GONZÁLEZ

CONACYT, CIDESI-CENTA, Querétaro, México

2.1. Introducción

Un material compuesto (compuesto o compósito en lengua castellana, *composite* como anglicismo) es el resultado de la combinación de dos o más materiales con el fin de obtener una combinación única de las propiedades originales de cada uno de los componentes del compuesto. Los materiales compuestos poliméricos reforzados con fibras largas son los más recurrentes en aplicaciones estructurales, como es el caso de los plásticos reforzados con fibra de vidrio (GFRP por sus siglas en inglés) y los plásticos reforzados con fibra de carbono (CFRP por sus siglas en inglés)^[1-3].

En el material compuesto, la fibra ofrece resistencia y rigidez mientras que la matriz permite la transmisión de cargas, la cohesión entre fibras y, en mayor medida, las propiedades térmicas y eléctricas del material. Las propiedades del material compuesto están determinadas principalmente por:

- a) Las propiedades de la fibra.
- b) Las propiedades de la matriz.
- c) La adhesión entre la fibra y la matriz.
- d) La geometría y orientación de las fibras en el material compuesto.
- e) La proporción de la fibra/resina existente en el material compuesto.

En la industria aeronáutica, los materiales compuestos han sido utilizados desde 1980. En la actualidad, el 50 % del peso de la estructura de las aeronaves consiste de materiales compuestos. Esto hace que se tengan beneficios tanto en reducción de resistencia al avance como en consumo de combustible, haciendo más eficiente la aeronave.

Un ejemplo representativo de estos preceptos es la aeronave Boeing 787-8. En la figura 2.1 se ilustran las partes estructurales y el tipo de material compuesto que se utiliza en su fabricación [1].

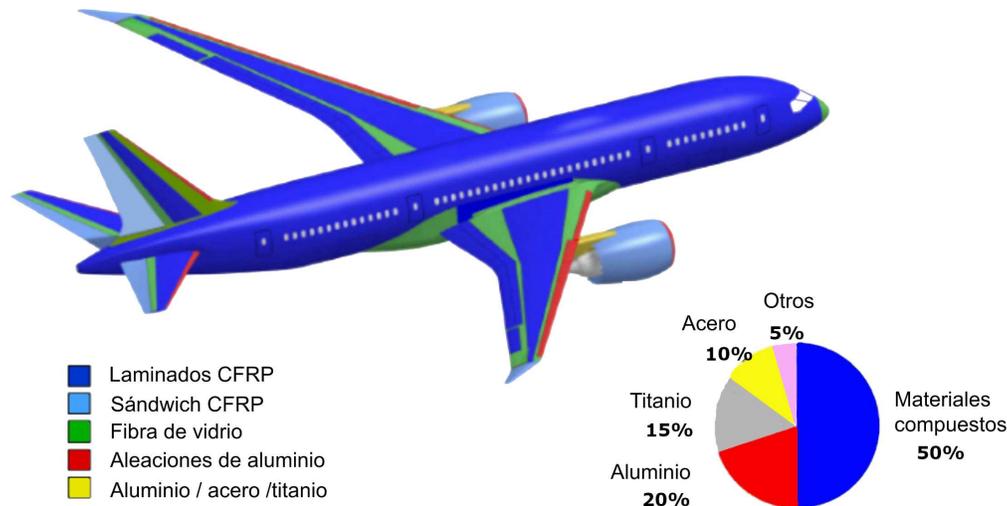


Figura 2.1: Aeronave Boeing 787-8, empleo de compuestos en su estructura. Boeing, 2018.

2.2. Materiales compuestos

2.2.1. Resinas termoestables

Las matrices poliméricas se dividen en: 1) termoplásticas y 2) termoestables. En aeronáutica, las matrices o resinas termoestables son las más utilizadas, debido a su buena cohesión con las fibras, y sus elevadas propiedades específicas, dieléctricas y anticorrosivas. En la figura 2.2 se muestran los principales tipos de matrices termoestables, resultado de mezclar dos componentes líquidos: 1) resina-catalizador o 2) resina-endurecedor. La mezcla de los dos componentes hace que los líquidos se solidifiquen mediante un proceso de polimerización o curado, que es una reacción química irreversible que permite obtener un material insoluble e infusible.

a) Resinas poliéster.

Estas son las resinas más económicas y proveen al material compuesto de una interfase débil. Por lo general, funcionan bien con fibra de vidrio para aplicaciones no estructurales debido a sus bajas propiedades mecánicas. Son poco recomendadas para aplicaciones estructurales y no deben ser combinadas con fibras de carbono, aramida, o de alto módulo.

b) Resinas viniléster.

Estas resinas típicamente tienen un tercio de resistencia con respecto a las resinas epoxi. Tienen pobre adherencia a las fibras de carbono y de aramida, por lo que

tampoco son recomendables para aplicaciones estructurales. Sin embargo, han sido ampliamente utilizadas en aplicaciones estéticas (interiores de aeronaves) y en piezas sometidas a desgaste o abrasión.

c) Resinas epoxi.

Las resinas epóxi tienen mejores propiedades adhesivas que las resinas poliéster y viniléster. Su adhesión superior se debe a dos razones principales:

- i) La presencia de grupos hidróxilo polares y grupos éter mejora la adhesión a nivel molecular.
- ii) A nivel macroscópico, las resinas epoxi se curan a baja contracción.

Los diversos contactos establecidos entre la superficie de la resina líquida y el refuerzo no se ven afectados significativamente durante el curado. El resultado es una interfase más homogénea entre las fibras y la resina, y por ende una mejor transferencia de carga. Una alta adhesión entre la matriz y la fibra es especialmente importante en la resistencia a la formación de microgrietas.

d) Resinas cianatoéster.

Las resinas cianatoéster tienen como ventaja principal una elevada temperatura de transición vítrea ($T_g = 250^\circ\text{C}$), baja constante dieléctrica, estabilidad térmica y baja flamabilidad, lo que las hace excelentes candidatas para aplicaciones electrónicas, de interiores de aeronaves y de estructuras espaciales.

En la Tabla 2.1 se muestran las propiedades típicas para los diferentes tipos de resinas mencionados en esta sección.

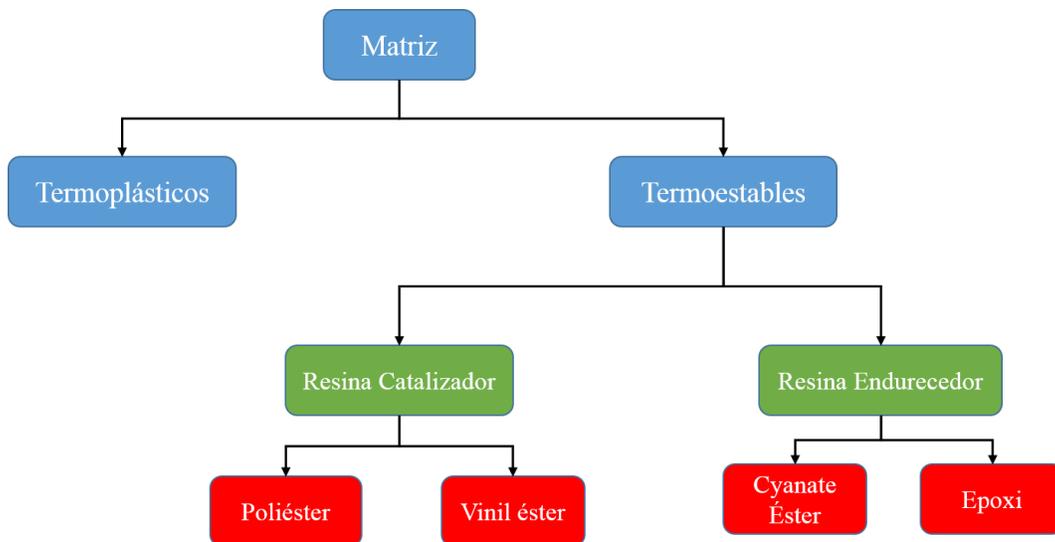


Figura 2.2: Clasificación de resinas.

Tabla 2.1: Propiedades de resinas^[1].

Tipo de Resina	Densidad (g cc ⁻¹)	Viscosidad (mPa s-RT)	Módulo de Elasticidad (GPa)	Resistencia última (MPa)	T_g (°C)
Poliéster	1.09 – 1.11	400 – 650	3 – 3.5	40 – 90	80 – 110
Viniléster	1.08 – 1.14	200 – 300	3.3 – 3.8	80 – 95	90 – 120
Epoxi	1.08 – 1.14	400 – 650	2.5 – 4	70 – 80	170 – 200
Cianatoéster	1.17 – 1.2	150 – 200	3 – 4.2	80 – 100	195 – 240

2.2.2. Fibras de refuerzo

Las fibras continuas y con relación de aspecto longitud-diámetro grande son preferibles para aplicaciones estructurales gracias a sus propiedades mecánicas intrínsecas. Las fibras continuas más utilizadas para aplicaciones estructurales son: la fibra de vidrio, fibra de carbono y fibras de aramida, las cuales se describen brevemente a continuación.

a) Fibra de vidrio.

Su estructura a base de silicatos y cal presenta propiedades de resistencia y rigidez de bajas a moderadas. La fibra de vidrio tipo E es la de menor desempeño mecánico en la clasificación, seguida por la tipo S, la cual tiene una relación de desempeño mecánico/precio intermedio entre la fibra de carbono y la fibra de vidrio tipo E.

b) Fibra de carbono.

Obtenida a partir de la carbonización del poliacrilonitrilo (PAN), la fibra de carbono presenta excelentes propiedades específicas (relación propiedades/peso), aunque presenta fragilidad y baja resistencia a la fatiga. El precio es alto, aproximadamente 25 dólares/m², y su disponibilidad en el mercado es variable.

c) Fibra de aramida.

La fibra de aramida, es la que presenta las mejores propiedades específicas, sobre todo en cuanto a tenacidad, resistencia al impacto y abrasión. Sin embargo, su alta dificultad de procesamiento, manufactura y costo hace que no sea factible para aplicaciones industriales de gran volumen.

En la Tabla 2.2 se comparan las propiedades mecánicas de las principales fibras usadas en la manufactura de plásticos reforzados, previamente descritas.

La información previamente citada pretende mostrar la familia de constituyentes para fabricar materiales compuestos poliméricos reforzados con fibras para aplicaciones en industrias como la construcción, automotriz, aeronáutica, naval y espacial. Dependiendo de la aplicación, cada familia de materiales debe contemplar las propiedades mecánicas, físicas, costo y aplicación en el mercado.

Tabla 2.2: Propiedades de fibras de refuerzo^[1].

Tipo de Fibra	Densidad (g cc ⁻¹)	Diámetro (μm)	Módulo de elasticidad (GPa)	Resistencia última (MPa)	CTE (10 ⁻⁶ K ⁻¹)
Vidrio S	2.5	5 – 20	70 – 80	3000 – 3500	5.0
Vidrio E	2.6	8 – 14	80 – 90	3500 – 4600	5.6
Carbono	1.7 – 1.9	5 – 8	230 – 580	2500 – 5900	-0.4--1.2
Aramida	1.4 – 1.5	10 – 12	80 – 185	2300 – 2900	16.9 – 17.3

2.3. Procesos de manufactura

2.3.1. Generalidades

Los materiales compuestos se han utilizado desde 1980 en prácticamente todos los programas aeronáuticos. Esta tecnología tuvo un gran auge debido a que los materiales compuestos ofrecen una elevada resistencia específica, baja reactividad a ambientes corrosivos y un buen rendimiento ante cargas cíclicas y ambientales.

En la actualidad, los materiales compuestos forman parte de la estructura primaria de aeronaves tales como el Boeing B787 y el Airbus A380. Para lograrlo, estas estructuras son fabricadas a base de preimpregnados, que requieren infraestructura específica para su manufactura, la cual debe incluir un cuarto gris y un autoclave para llevar a cabo el proceso de polimerización.

Debido a las políticas de consumo energético responsable, los materiales compuestos “*out-of-autoclave*” (OOA) están siendo considerados para aplicaciones estructurales. Por lo anterior, las técnicas de manufactura de materiales compuestos por vía húmeda, como moldeo por transferencia de resina (RTM, por sus siglas en inglés) o infusión asistida por vacío (VARI, por sus siglas en inglés), están teniendo avances significativos para aplicaciones aeroespaciales.

El CENTA cuenta con un laboratorio de manufactura de materiales compuestos, en donde pueden manufacturarse piezas mediante los métodos que a continuación se describirán: i) autoclave, ii) moldeo por transferencia de resina y iii) infusión asistida por vacío.

2.3.2. Autoclave

El proceso de curado en autoclave es ampliamente usado en la manufactura de estructuras aeronáuticas fabricadas con materiales compuestos preimpregnados. Un autoclave es un recipiente aislado con un sistema de calentamiento, un sistema de presurización, sistemas de control de los ciclos térmicos y de presurización, así como un sistema de monitoreo in-situ para la medición de los parámetros relevantes durante el ciclo de curado (ver figura 2.3)^[2-4].

La consolidación del preimpregnado dentro del autoclave se obtiene a través de



Figura 2.3: Autoclave de CENTA.

embolsar el material compuesto (molde por bolsa de vacío) junto con una serie de insumos apropiados que facilitan la polimerización del mismo (ver figura 2.4). La alta calidad de las piezas de material compuesto se obtiene gracias a la combinación de tres parámetros relevantes durante la etapa de curado: temperatura, presión y vacío. Cada uno de estos influye significativamente en las propiedades físicas del material compuesto, tales como la relación volumen de fibra-resina y la porosidad, y que impactan directamente sobre las propiedades mecánicas finales.

El modelado y control del ciclo de curado de la autoclave ha sido siempre uno de los retos ingenieriles más importantes para los fabricantes de materiales compuestos de alto rendimiento. En el caso del proceso de curado de compuestos con matriz polimérica termoestable, la estructura tipo red reticulada de la matriz (*Matrix Reticular Network - MRN*) se consolida cuando el calor aplicado activa las reacciones químicas responsables del curado y la solidificación de la matriz. La MRN provee de enlaces cruzados que unen una cadena de polímero con otra, haciendo el material más rígido^[3,5].

Los fenómenos de expansión que acompañan el proceso de curado generan esfuerzos residuales en el material compuesto debido a la disimilitud entre los coeficientes de expansión térmica de los constituyentes (fibra y resina). Por lo tanto, para llevar a cabo la producción de partes estructurales de grado aeronáutico mediante curado en autoclave es necesario caracterizar íntegramente el ciclo de curado para aseverar la consolidación adecuada de cada componente^[6,7].

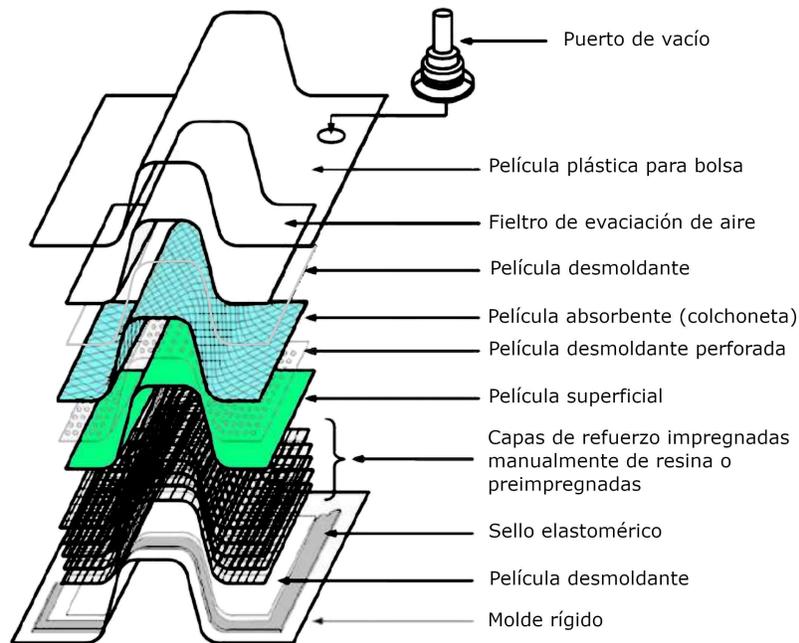


Figura 2.4: Configuración de la bolsa de vacío^[2].

2.3.3. Moldeo por transferencia de resina (RTM)

El proceso de moldeo por transferencia de resina (RTM) se utiliza principalmente para componentes de geometrías complejas, volumen medio de producción (500 – 5000 piezas por año), buenas tolerancias geométricas, alto rendimiento mecánico y buena calidad superficial en ambas caras del componente^[2,3,8].

El proceso de RTM se emplea en la industria automotriz para la fabricación de piezas clase A y en la industria aeronáutica para piezas no estructurales. El principio del RTM consiste en inyectar la resina a presión (< 100 psi) dentro de un molde rígido cerrado (positivo-negativo) donde se ubica la preforma (fibra de refuerzo seca) del componente, como se muestra en la figura 2.5. Las resinas termoestables de baja viscosidad (< 1000 MPa·s) son idóneas para este proceso debido a que pueden fluir con mayor facilidad por los espacios entre las fibras. Generalmente, el molde está provisto de un arreglo de resistencias eléctricas para calentarlo y mejorar el flujo de la resina. Adicionalmente, al molde se le aplica presión externa con una prensa hidráulica o neumática, a fin de obtener un espesor uniforme. Cuando la preforma está completamente impregnada, se detiene el flujo de resina y se espera a que ésta polimerice. Al finalizar el tiempo de curado, se puede retirar el componente del molde, con el fin de que siga con los pasos adicionales de acabado y control dimensional (ver figura 2.5)^[9].

En algunas aplicaciones aeroespaciales, el proceso RTM ha demostrado un ahorro del costo de manufactura de hasta 2/3 partes comparado con componentes de autoclave. Sin embargo, su aplicación en este ámbito sigue siendo reducido ya que, típicamente, el proceso de RTM proporciona laminados con 45 – 55 % de volumen de fibra, lo cual lo

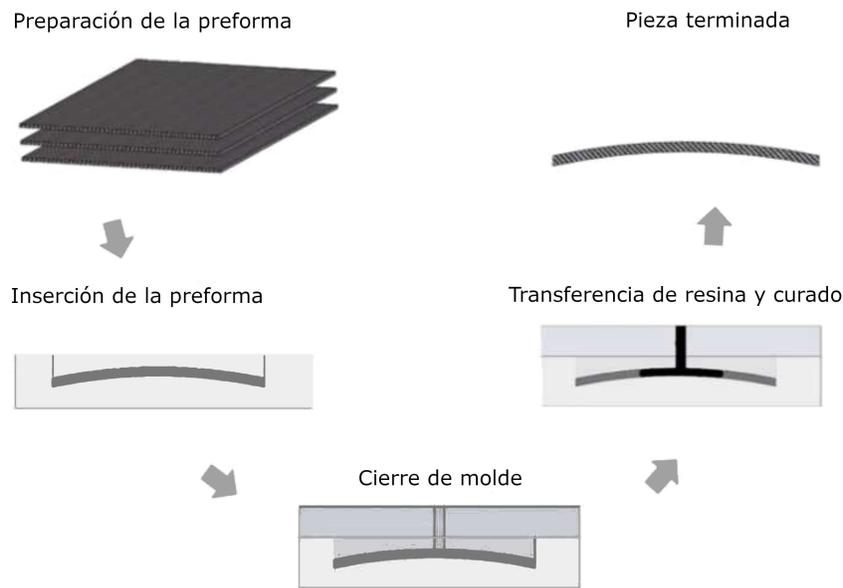


Figura 2.5: Esquema del proceso de RTM. Bolom, 2019.

hace adecuado para partes semi-estructurales o componentes no críticos. El proceso de RTM debe tener un balance delicado entre la rapidez de llenado del molde, la integridad de la microestructura de la preforma (evitando que las fibras se muevan durante el llenado del molde), la impregnación de los manojos de fibras y la eliminación del aire del molde. La particularidad de las piezas de RTM se obtiene gracias a la combinación de cuatro parámetros relevantes: i) presión de inyección, ii) flujo de resina, iii) temperatura del molde/resina y iv) permeabilidad de la preforma. Todas estas variables deben ser consideradas de manera simultánea para asegurar que el producto final sea de calidad y económicamente rentable (ver figura 2.6)^[10,11].

La selección del material y diseño de preforma está basado en criterios de comportamiento mecánico de la pieza final, y debe existir un compromiso entre los requerimientos ingenieriles, el proceso de manufactura, la durabilidad y el coste. El mayor desafío es el impregnar completamente la preforma con resina. El grado de compactación y la orientación de las fibras afectan directamente a la permeabilidad de la preforma e influyen en la capacidad de la resina para fluir en el molde. Otro aspecto importante en el diseño de la preforma es la posible existencia de insertos metálicos, puntos de anclaje y otros materiales de refuerzo de distinta naturaleza.

2.3.4. Infusión de resina asistida por vacío (VARI)

Este método se utiliza principalmente para componentes de geometrías complejas, de bajo número de piezas, con bajo coste, buenas tolerancias geométricas y una adecuada calidad superficial^[2,3,12]. El proceso de VARI se emplea en la industria automotriz para piezas clase A y en el ámbito aeroespacial para piezas no estructurales.



Figura 2.6: Inyectoras RTM de CENTA.

El principio de infusión consiste en hacer fluir la resina dentro de un molde rígido donde se ubica la preforma del componente. Al molde se le aplican una serie de insumos, que ayudan a que la totalidad de la preforma quede impregnada. Se tiene un molde rígido (metálico) y un contramolde flexible (bolsa de vacío), el cual se sella en la periferia para retirar el aire encerrado mediante una bomba de vacío. Una vez hecho esto, se libera el paso de la resina para que impregne la preforma con ayuda de la succión realizada. Cuando la preforma está completamente impregnada, se espera a que la resina cure. Al finalizar el tiempo de curado, se puede retirar el componente del molde, con el fin de que siga con los pasos adicionales de acabado y control dimensional (ver figura 2.7).

Generalmente, los componentes fabricados por VARI requieren de un “post-curado” a temperaturas cercanas a la T_g (temperatura de transición vítrea) entre $60-90^\circ\text{C}$, por un lapso de entre 2 h y 8 h. Este proceso se realiza con la finalidad de que el polímero se consolide totalmente e incremente un 20 % sus propiedades mecánicas y térmicas. Adicional a ello, los componentes fabricados mediante VARI, muestran una rugosidad clase A en la “cara molde”, mientras que una rugosidad clase B o C en la “cara bolsa”. Para ensambles adhesivos y mecánicos, se aprovecha la rugosidad de la cara bolsa para mejorar el anclaje de la unión (ver figura 2.8).

El proceso VARI depende fuertemente de las propiedades de la resina (viscosidad, tiempo de gelado, temperatura de exotermia, etc.) y de las características de la fibra

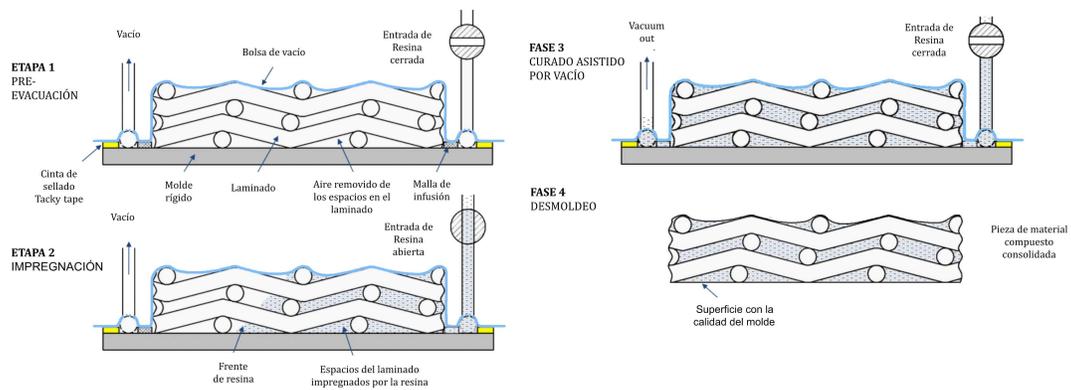


Figura 2.7: Esquema de VARI. www.intermasgroup.com, 2014.

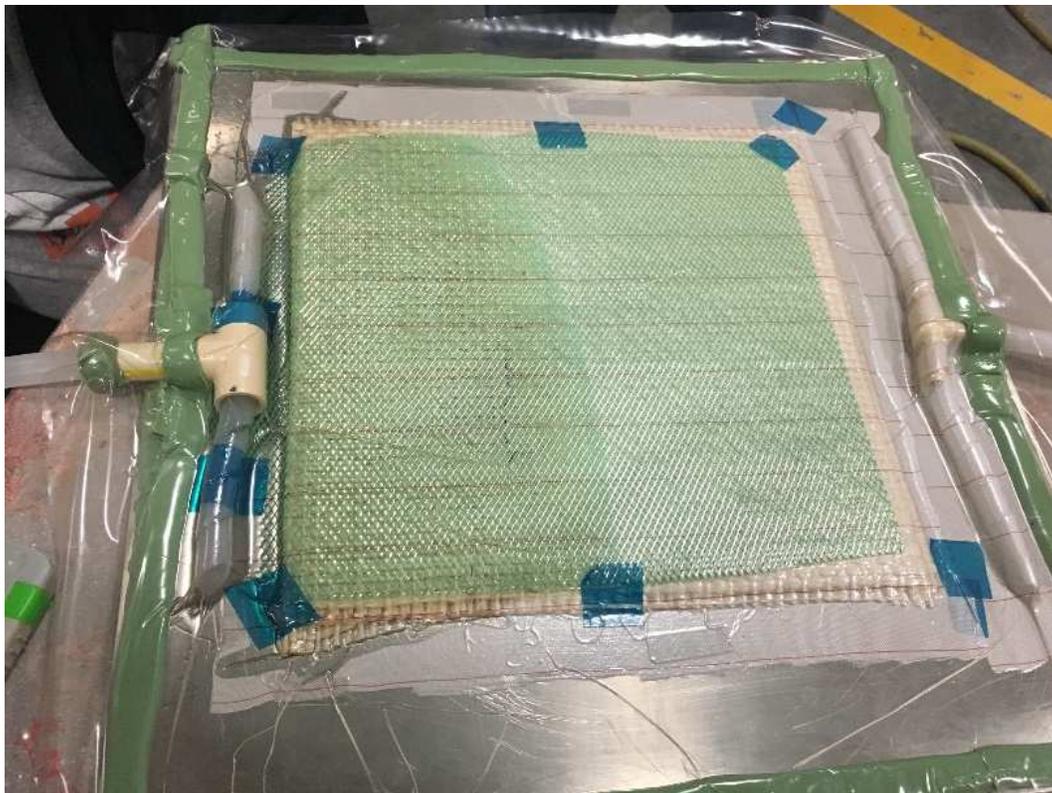


Figura 2.8: Inyección asistida por vacío en CENTA.

(permeabilidad, mojabilidad, tamaño y tipo de celda, diámetro del torón, etc.). Las interacciones de la resina con la fibra definen la presencia o ausencia de defectos (zonas ricas de resina y/o puntos secos) y que finalmente repercuten en el comportamiento mecánico del componente^[12–16]. El proceso VARI, comúnmente proporciona componentes con 35 – 45 % de volumen de fibra, lo cual lo hace adecuado para componentes no estructurales.

2.4. Micromecánica de materiales compuestos

2.4.1. Propiedades físicas de un material compuesto

Un compuesto polimérico reforzado con fibras (CPRF) está constituido por 2 o más constituyentes. La fracción individual de cada uno de ellos determinará la sinergia en las propiedades del material resultante.

Las propiedades físicas relevantes de los constituyentes, y que se usan para calcular las propiedades físicas del compuesto, son:

- a) Masa de la resina (g).
- b) Masa superficial de la fibra (g m^{-2}).
- c) Densidad de la resina (g cc^{-1}).
- d) Densidad del material de la fibra (g cc^{-1}).

La masa de un compuesto (m_c) está formado por la masa del refuerzo (m_f) y de la matriz (m_m), descartando la masa de los poros (m_p), pues la masa del aire es insignificante comparada con la de los otros constituyentes. Por tano, la masa del compuesto se define por:

$$m_c = m_f + m_m . \quad (2.1)$$

Si normalizamos la expresión anterior con la masa total del compuesto, obtenemos una expresión en términos de la fracción másica (M_i), que corresponde a la relación entre la masa del constituyente y la masa del compuesto, es decir,

$$1 = \frac{m_f}{m_c} + \frac{m_m}{m_c} , \quad (2.2)$$

$$1 = M_f + M_m . \quad (2.3)$$

Análogamente, el volumen de un compuesto (v_c) está formado por el volumen del refuerzo (v_f), de la matriz (v_m) y de los poros (v_p). En este caso, el volumen de poros o porosidad sí debe ser tomado en cuenta, pues las moléculas de aire, provenientes de mezclar mecánicamente la resina o durante el proceso de inyección, sí llegan a ocupar un espacio considerable dentro del volumen del compuesto. El volumen del compuesto se define por:

$$v_c = v_f + v_m + v_p . \quad (2.4)$$

Si racionalizamos la expresión anterior, la relación entre el volumen del constituyente y el volumen del compuesto, se conoce como fracción volumétrica (V_i).

$$1 = \frac{v_f}{v_c} + \frac{v_m}{v_c} + \frac{v_p}{v_c} , \quad (2.5)$$

$$1 = V_f + V_m + V_p . \quad (2.6)$$

Las fracciones volumétricas definen el comportamiento mecánico, térmico y eléctrico, así como su respuesta ante otros estímulos externos.

2.4.2. Propiedades mecánicas de un material compuesto

Las propiedades mecánicas teóricas de un compuesto se pueden obtener a partir de las propiedades mecánicas de sus constituyentes. Para ello se propone un volumen elemental representativo (VER) del sistema refuerzo-matriz, mostrado en la figura 2.9. El VER se puede representar como una fibra cilíndrica (refuerzo) rodeada por un prisma de resina (matriz). La interfase, unión entre fibra y matriz, se asume idealizada, es decir que toda la superficie externa del cilindro (refuerzo) está perfectamente adherida al prisma (matriz). El eje principal (x) coincide con el eje longitudinal de la fibra (l). Los ejes transversales (t) corresponden a los ejes (y y z) y que son mutuamente ortogonales al eje longitudinal y entre sí.

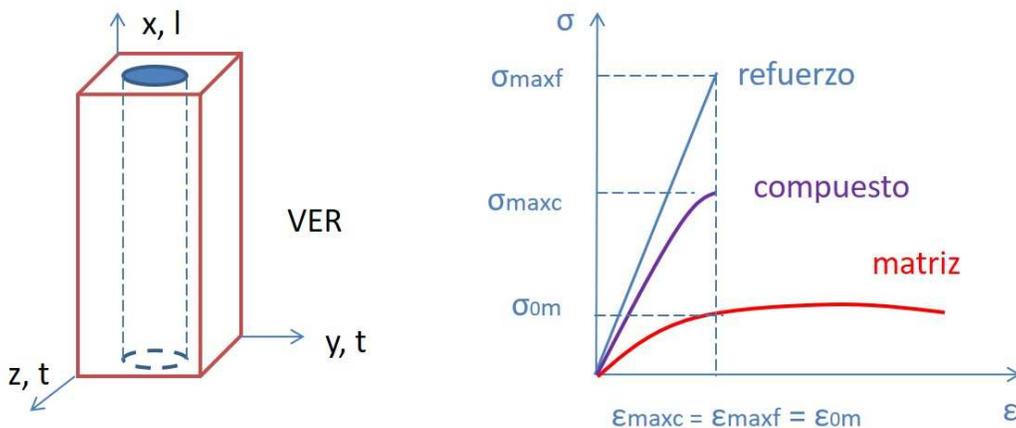


Figura 2.9: Volumen Elemental Representativo (VER) para un material compuesto.

La matriz es un material con un comportamiento elasto-plástico, mientras que el refuerzo generalmente es un material con un comportamiento elástico. Por lo tanto, las fracciones volumétricas determinarán el comportamiento mecánico global del compuesto. Si la fracción volumétrica de matriz (V_m) es la preponderante, el material compuesto se comportará más como un compuesto termoestable o termoplástico, según sea el caso. En cambio, si la fracción volumétrica de refuerzo (V_f) es mayoritaria, el material compuesto se comportará como un material cerámico (para el caso de fibras de vidrio o carbono) o como un plástico rígido (para el caso de la aramida). Cabe mencionar que, según la industria de aplicación, la fracción volumétrica de poros es un discriminante importante, debido a que existen requerimientos específicos para dicho parámetro. Para industrias como: i) construcción y mobiliaria, $V_p = 0.05 - 0.1$; ii) automotriz, $V_p = 0.02 - 0.04$ y iii) aeronáutica y espacial, $V_p = 0.01$.

La obtención de las propiedades que describen el comportamiento elástico de un material compuesto, es aplicable para la condición de esfuerzo plano. La condición de esfuerzo plano establece que $\sigma_{zz} = 0$, debido a que el espesor del material es relativamente inferior en orden de magnitud comparado con el largo y ancho del compuesto. Por tanto, una lámina de material compuesto, no soporta carga fuera del plano.

Las propiedades mecánicas de un material compuesto son:

- Módulo elástico longitudinal (E_l).
- Módulo elástico transversal (E_t).
- Relación de Poisson longitudinal (ν_l).
- Relación de Poisson transversal (ν_t).
- Módulo de corte en el plano (G_{lt}).

Para el cálculo de las propiedades mecánicas, se toma el VER, y se realiza un modelo mecánico equivalente a un sistema de resortes sometido a fuerzas externas.

Módulo elástico longitudinal de un CPRF (E_l)

Para el cálculo del módulo elástico longitudinal, modelamos la fibra y la resina como un sistema de dos resortes en paralelo (ver figura 2.10). Dichos resortes son sometidos a una fuerza de tensión (F_c) cuya dirección sigue el eje longitudinal del VER.

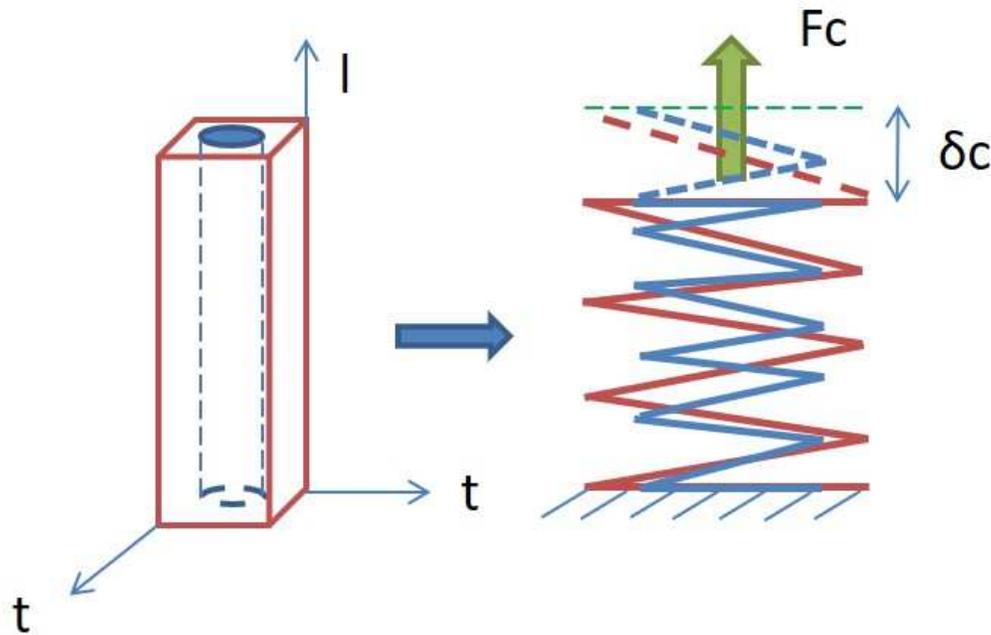


Figura 2.10: Modelado del módulo elástico longitudinal mediante un sistema de resortes en paralelo.

Si el material se somete a una elongación (δ_c) en dirección longitudinal, la elongación sufrida por la fibra (δ_f) y por la resina (δ_m) es la misma. La fuerza ejercida sobre el compuesto (F_c) puede considerarse como la suma de las fuerzas actuando en la fibra (F_f) y en la matriz (F_m):

$$\delta_c = \delta_f = \delta_m, \quad (2.7)$$

$$F_c = F_f + F_m . \quad (2.8)$$

Trabajando con resortes, la fuerza se puede escribir en términos de su rigidez (k) y elongación (d):

$$F_i = k_i d_i . \quad (2.9)$$

Por lo tanto, la suma de fuerzas se puede reescribir en términos de la ley de Hooke:

$$k_c d_c = k_f d_f + k_m d_m . \quad (2.10)$$

La rigidez la podemos expresar en función del tipo de material, representado por el módulo de Young (E), y de los parámetros geométricos de la estructura, área transversal (A) y longitud (l), como

$$k_i = \frac{E_i A_i}{l_i} , \quad (2.11)$$

$$\frac{E_c A_c d_c}{l_c} = \frac{E_f A_f d_f}{l_f} + \frac{E_m A_m d_m}{l_m} . \quad (2.12)$$

Ya que las elongaciones y longitudes de los constituyentes son iguales entre sí ($d_c = d_f = d_m$ y $l_c = l_f = l_m$), éstas pueden eliminarse:

$$E_c A_c = E_f A_f + E_m A_m . \quad (2.13)$$

Si racionalizamos la ecuación entre el área del compuesto (A_c):

$$E_c = E_f \frac{A_f}{A_c} + E_m \frac{A_m}{A_c} , \quad (2.14)$$

donde las relaciones (A_i/A_c) corresponden a las fracciones volumétricas (V_i), considerando la igualdad de las elongaciones. Puesto que el módulo de elasticidad del compuesto fue calculado en la dirección longitudinal, el subíndice c puede cambiarse por l :

$$E_l = E_f V_f + E_m V_m . \quad (2.15)$$

Módulo elástico transversal de un CPRF (E_t)

Para el cálculo del módulo elástico transversal, modelamos la fibra y la resina como un sistema de dos resortes en serie (ver figura 2.11). Dichos resortes son estirados por una fuerza (F_c) aplicada en la dirección transversal del VER.

Para simplificar el modelo, condensamos en un prisma el volumen de la fibra que se une lateralmente con un prisma condensando el volumen de la matriz. Si el material se somete a una fuerza (F_c), en dirección transversal, la fuerza ejercida sobre la fibra (F_f) y sobre la resina (F_m) es la misma. Por tanto, la elongación producida sobre el compuesto (d_c) puede considerarse como la suma de las elongaciones resultantes en la fibra (d_f) y en la matriz (d_m):

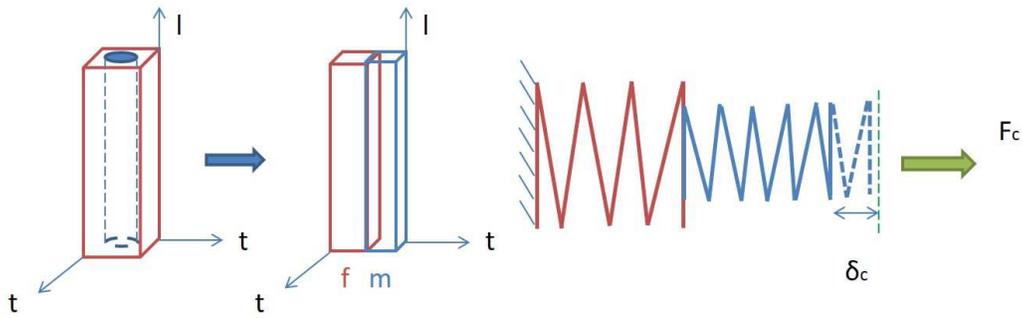


Figura 2.11: Modelado del módulo elástico transversal mediante un sistema de resortes en serie.

$$F_c = F_f = F_m, \quad (2.16)$$

$$d_c = d_f + d_m. \quad (2.17)$$

Trabajando con resortes, la elongación (d) se puede escribir en términos de la rigidez (k) y la fuerza (F):

$$d_i = \frac{F_i}{k_i}. \quad (2.18)$$

De esta manera, la suma de elongaciones se puede escribir en términos de la ley de Hooke:

$$\frac{F_c}{k_c} = \frac{F_f}{k_f} + \frac{F_m}{k_m}. \quad (2.19)$$

Nuevamente, la rigidez la podemos expresar en función del tipo de material, representado por el módulo de Young (E) y de los parámetros geométricos de la estructura: área transversal (A) y longitud (l):

$$k_i = \frac{E_i A_i}{l_i}, \quad (2.20)$$

$$\frac{F_c l_c}{E_c A_c} = \frac{F_f l_f}{E_f A_f} + \frac{F_m l_m}{E_m A_m}. \quad (2.21)$$

Ya que las fuerzas ($F_c = F_f = F_m$) y las áreas transversales ($A_c = A_f = A_m$) de los constituyentes son iguales entre sí, éstas pueden eliminarse:

$$\frac{l_c}{E_c} = \frac{l_f}{E_f} + \frac{l_m}{E_m}. \quad (2.22)$$

Si dividimos la ecuación entre el ancho (longitud transversal) del compuesto (l_c):

$$\frac{1}{E_c} = \frac{l_f}{l_c E_f} + \frac{l_m}{l_c E_m}. \quad (2.23)$$

Puesto que las áreas transversales son iguales, las relaciones (l_i/l_c) se pueden interpretar como las fracciones volumétricas (V_i) . Dado que el módulo de elasticidad del compuesto fue calculado en la dirección transversal, el subíndice c se cambia por t :

$$\frac{1}{E_t} = \frac{V_f}{E_f} + \frac{V_m}{E_m}, \quad (2.24)$$

o bien,

$$E_t = \frac{1}{\frac{V_f}{E_f} + \frac{V_m}{E_m}}. \quad (2.25)$$

Relación de Poisson longitudinal (v_l)

Para el cálculo de la relación de Poisson longitudinal, retomamos la representación en donde condensamos en un prisma el volumen de la fibra unido y en otro prisma el volumen de la matriz, ambos unidos por sus caras laterales (ver figura 2.12). Si el material se somete a una fuerza (F_c) en dirección longitudinal, provocará una elongación longitudinal (d_{lc}) y, por conservación del volumen, habrá una contracción en dirección transversal (d_{tc}):

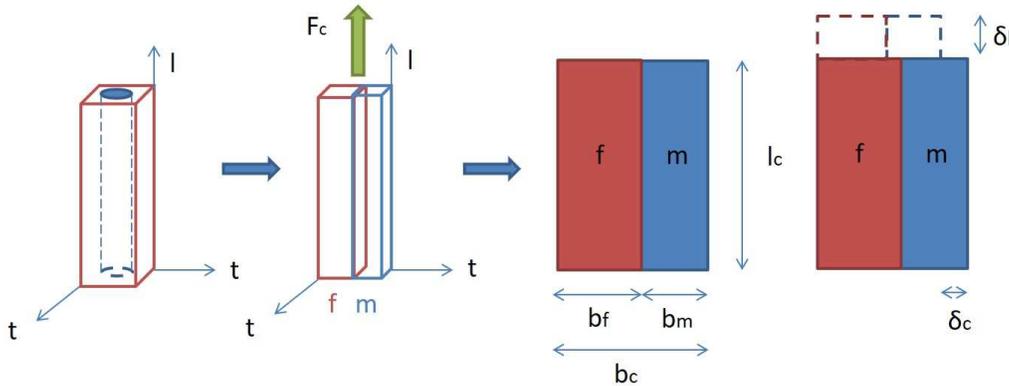


Figura 2.12: Modelado de la relación de Poisson longitudinal mediante VER.

La elongación longitudinal del compuesto (d_{lc}) es igual a las elongaciones longitudinales de los constituyentes (d_{lf}) y (d_{lm})

$$d_{lc} = d_{lf} = d_{lm}. \quad (2.26)$$

Por la naturaleza de los constituyentes, la elongación transversal del compuesto (d_{tc}) se define como la suma de las elongaciones transversales de los constituyentes (d_{tf}) y (d_{tm})

$$d_{tc} = d_{tf} + d_{tm}. \quad (2.27)$$

La relación de Poisson se define como la relación entre la deformación transversal (e_{ti}) y la deformación longitudinal (e_{li}):

$$v_{li} = \frac{e_{ti}}{e_{li}}. \quad (2.28)$$

A su vez, la deformación transversal (e_{ti}) se define como la relación de la elongación transversal (d_{ti}) respecto al ancho de la estructura (b_i), y de manera análoga, la deformación longitudinal (e_{li}) se define como la relación de la elongación longitudinal (d_{li}) respecto al largo de la estructura (l_i):

$$e_{ti} = \frac{d_{ti}}{b_i}, \quad (2.29)$$

$$e_{li} = \frac{d_{li}}{l_i}. \quad (2.30)$$

Con base en las definiciones previas, es posible expresar la relación de Poisson en función de la deformación transversal y longitudinal de cada constituyente:

$$v_i = \frac{e_{ti}}{e_{li}} = \frac{\frac{d_{ti}}{b_i}}{\frac{d_{li}}{l_i}} = \frac{d_{ti}l_i}{d_{li}b_i}, \quad (2.31)$$

de donde podemos despejar la elongación transversal (d_{ti}):

$$d_{ti} = \frac{v_i d_{li} b_i}{l_i}. \quad (2.32)$$

Reescribiendo la suma de elongaciones transversales para cada constituyente en función de los términos encontrados:

$$\frac{v_c d_{lc} b_c}{l_c} = \frac{v_f d_{lf} b_f}{l_f} + \frac{v_m d_{lm} b_m}{l_m}. \quad (2.33)$$

Si consideramos que las elongaciones longitudinales y el largo de los constituyentes son iguales entre sí ($d_{lc} = d_{lf} = d_{lm}$ y $l_c = l_f = l_m$), éstas pueden eliminarse:

$$v_c b_c = v_f b_f + v_m b_m. \quad (2.34)$$

Si racionalizamos la ecuación entre el ancho del compuesto (b_c):

$$v_c = v_f \frac{b_f}{b_c} + v_m \frac{b_m}{b_c}, \quad (2.35)$$

donde las relaciones (b_i/b_c) se pueden interpretar como las fracciones volumétricas (V_i). Ya que la relación de Poisson fue calculada utilizando una carga en dirección longitudinal, el subíndice c se cambia por l :

$$v_l = v_f V_f + v_m V_m. \quad (2.36)$$

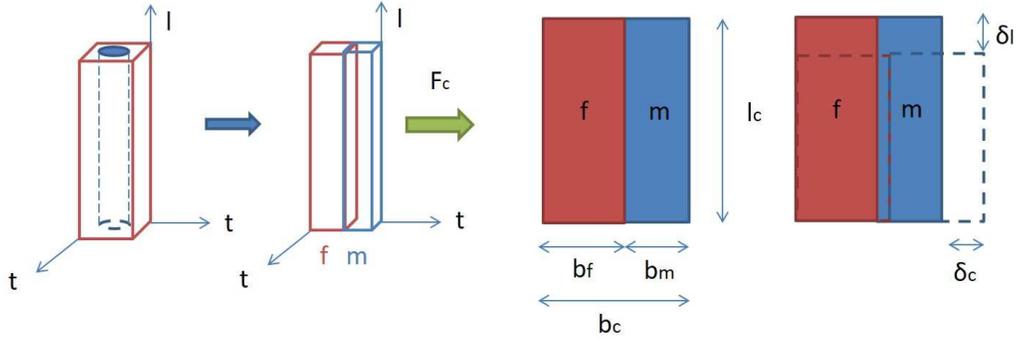


Figura 2.13: Modelado de la relación de Poisson transversal mediante VER.

Relación de Poisson transversal (v_t)

Para el cálculo de la relación de Poisson transversal, retomamos la representación condensada del VER (como se muestra en la figura 2.13). Si el material se somete a una fuerza (F_c), en dirección transversal, provocará las mismas elongaciones, d_{lc} y d_{tc} .

Para este caso se utilizan las mismas condiciones de frontera, solo que la definición de la relación de Poisson se invierte:

$$v_{it} = \frac{e_{li}}{e_{ti}}. \quad (2.37)$$

Las elongaciones longitudinales del compuesto (d_{lc}) y de los constituyentes (d_{lf} y d_{lm}) son iguales:

$$d_{lc} = d_{lf} = d_{lm}. \quad (2.38)$$

La elongación transversal del compuesto (d_{tc}) queda como la suma de las elongaciones transversales de los constituyentes d_{tf} y d_{tm}

$$d_{tc} = d_{tf} + d_{tm}. \quad (2.39)$$

Respetando la definición de deformación longitudinal y transversal obtenidos en la subsección anterior, la relación de Poisson la escribimos en función de la deformación longitudinal y transversal de cada constituyente:

$$v_i = \frac{e_{li}}{e_{ti}} = \frac{\frac{d_{li}}{l_i}}{\frac{d_{ti}}{b_i}} = \frac{d_{li}b_i}{d_{ti}l_i}. \quad (2.40)$$

Despejando la elongación transversal (d_{ti}) se obtiene

$$d_{ti} = \frac{d_{li}b_i}{v_i l_i}. \quad (2.41)$$

Rescribiendo la suma de elongaciones transversales para cada constituyente en función de los términos encontrados:

$$\frac{d_{lc}b_c}{v_c l_c} = \frac{d_{lf}b_f}{v_f l_f} + \frac{d_{lm}b_m}{v_m l_m}. \quad (2.42)$$

Puesto que las elongaciones longitudinales y el largo ($d_{lc} = d_{lf} = d_{lm}$ y $l_c = l_f = l_m$) de los constituyentes son iguales entre sí, éstas pueden eliminarse:

$$\frac{b_c}{v_c} = \frac{b_f}{v_f} + \frac{b_m}{v_m}. \quad (2.43)$$

Si racionalizamos la ecuación entre el ancho del compuesto (b_c):

$$\frac{1}{v_c} = \frac{b_f}{b_c v_f} + \frac{b_m}{b_c v_m}, \quad (2.44)$$

donde las relaciones (b_i/b_c) son las fracciones volumétricas (V_i). Ya que la relación de Poisson fue calculada utilizando una carga en dirección transversal, el subíndice c se cambia por t :

$$\frac{1}{v_t} = \frac{V_f}{v_f} + \frac{V_m}{v_m}, \quad (2.45)$$

o bien,

$$v_t = \frac{1}{\frac{V_f}{v_f} + \frac{V_m}{v_m}}. \quad (2.46)$$

Módulo cortante en el plano (G_{lt})

Para el cálculo del módulo de cortante en el plano, retomamos la representación condensada del VER (como se muestra en la figura 2.14). La fibra y la resina se modelan como un sistema de dos resortes de torsión en serie (ver figura 2.14). Si el material se somete a una fuerza (F_c) en dirección tangencial al área lateral del VER, se producirá una deformación angular (g) que puede ser descrita en función de las elongaciones de la fibra y resina.

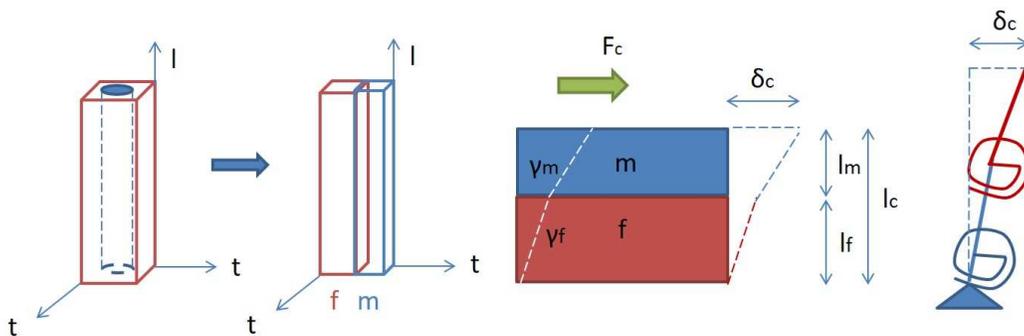


Figura 2.14: Modelado del módulo cortante en el plano mediante VER.

El esfuerzo cortante (τ) está descrito en términos de la fuerza tangencial (F_c) y el área lateral (A_t):

$$\tau = \frac{F_c}{A_t}. \quad (2.47)$$

Adicionalmente, el esfuerzo cortante está descrito en términos del módulo cortante (G) y de la deformación angular:

$$\tau = Gg. \quad (2.48)$$

La deformación angular, puede ser trigonométricamente descrita en función de la elongación del compuesto (d_c) y de la longitud inicial (l_c):

$$\tan g = \frac{d_c}{l_c}. \quad (2.49)$$

Considerando la aproximación para ángulos pequeños, la siguiente simplificación es válida:

$$g = \frac{d_c}{l_c}. \quad (2.50)$$

La fuerza tangencial (F_c) que se aplica sobre la cara lateral del VER es la misma para la fibra y resina, y por ende, la fuerza ejercida sobre los constituyentes (F_f y F_m) es la misma. La elongación ejercida sobre el compuesto (d_c) puede considerarse como la suma de las elongaciones resultantes en la fibra (d_f) y en la matriz (d_m), debido a la diferencia de rigideces de cada constituyente.

$$F_c = F_f = F_m, \quad (2.51)$$

$$d_c = d_f + d_m. \quad (2.52)$$

El desplazamiento del compuesto se escribe en función de las variables mecánicas descritas, representado por el módulo cortante (G) y de los parámetros geométricos de la estructura, área lateral (A) y longitud (l):

$$d_i = \frac{F_i l_i}{A_i G_i}, \quad (2.53)$$

$$\frac{F_c l_c}{A_c G_c} = \frac{F_f l_f}{A_f G_f} + \frac{F_m l_m}{A_m G_m}. \quad (2.54)$$

Ya que las fuerzas y las áreas laterales de los constituyentes son iguales entre sí ($F_c = F_f = F_m$ y $A_c = A_f = A_m$), éstas pueden eliminarse:

$$\frac{l_c}{G_c} = \frac{l_f}{G_f} + \frac{l_m}{G_m}. \quad (2.55)$$

Si se divide la ecuación anterior entre el ancho (longitud transversal) del compuesto (l_c):

$$\frac{1}{G_c} = \frac{l_f}{l_c G_f} + \frac{l_m}{l_c G_m}. \quad (2.56)$$

Las relaciones (l_i/l_c) son las fracciones volumétricas (V_i). Ya que el módulo de cortante provoca una deformación angular en el plano (l, t), el subíndice c se cambia por lt :

$$\frac{1}{G_{lt}} = \frac{V_f}{G_f} + \frac{V_m}{G_m}, \quad (2.57)$$

$$G_{lt} = \frac{1}{\frac{V_f}{G_f} + \frac{V_m}{G_m}}. \quad (2.58)$$

Con estas cinco constantes elásticas, podemos definir el comportamiento mecánico de un material compuesto ortotrópico, en condiciones de esfuerzo plano. Se invita al lector a consultar las referencias^[1,2,16] para el cálculo de esfuerzos y deformaciones de una lámina de material compuesto bajo el supuesto de anisotropía elástica.

2.5. Aplicaciones de los materiales compuestos en la industria aeronáutica

2.5.1. Estructura de la aeronave

La estructura de una aeronave se divide en 5 sistemas base:

- a) Ala.
- b) Fuselaje.
- c) Empenaje.
- d) Superficies hipersustentadoras.
- e) Tren de aterrizaje.

A continuación, se dará una breve descripción de los materiales compuestos utilizados y de los procesos de manufactura empleados en su fabricación.

2.5.2. Materiales compuestos en el ala

Para el ala de una aeronave comercial manufacturada en materiales compuestos se emplean preferentemente fibras de carbono unidireccionales y resinas epóxicas. En aeronaves deportivas ligeras, es común encontrar alas de fibra de vidrio. Para estas aplicaciones se utilizan apilados cuasi-isotrópicos (que emulan la isotropía de los metales), combinando pliegos a 0° , 45° y 90° , dependiendo de las cargas aerodinámicas. El proceso de manufactura utilizado es autoclave, pues es necesario obtener una alta fracción volumétrica de fibra y mínima porosidad. Si bien el ensamble aeronáutico por excelencia es el remachado, el empleo de uniones adhesivas e uniones híbridas (adhesivo-remache) es cada vez más frecuente.

2.5.3. Materiales compuestos en el fuselaje

Para el caso de un fuselaje de una aeronave comercial fabricado en materiales compuestos, igualmente se emplean fibras de carbono unidireccionales y resinas epóxicas. En aeronaves deportivas ligeras, es común emplear fibra de vidrio tejida. Al igual que para la fabricación del ala, se utilizan apilados cuasi-isotrópicos. El proceso de manufactura utilizado es autoclave. Sin embargo, existen aeronaves como el B787, en donde

se utiliza el bobinado filamentario para crear la estructura cilíndrica, y posteriormente el autoclave, de varios metros de diámetro, para su curado. El ensamble aeronáutico de los paneles del fuselaje es mediante remachado, pues al ser un cilindro presurizado, impera el principio de “despresurización antes de falla”.

2.5.4. Materiales compuestos en el empenaje

Para el empenaje de una aeronave se emplean estructuras tipo sándwich, donde los revestimientos son apilados de fibra de carbono y resina epóxica, y el núcleo de aramida tipo panal de abeja (honeycomb *NOMEXTM*), esto debido a que las cargas aerodinámicas son menores. Igualmente, el proceso de manufactura utilizado es autoclave, aunque en algunos subcomponentes es posible utilizar RTM (herrajes de sujeción).

2.5.5. Materiales compuestos en superficies hipersustentadoras

Las superficies hipersustentadoras (alergones, elevadores, frenos aerodinámicos, flaps, slots, etc.) se fabrican con estructuras tipo sandwich con revestimientos de carbono-epoxi y núcleo tipo honeycomb. Los núcleos tipo honeycomb de aramida o aluminio son comunes, e incluso algunas espumas rígidas termoplásticas son empleadas. Puesto que son los elementos estructurales que tienen mayor movimiento durante el vuelo, son los más expuestos a ráfagas e impactos, y por ende, deben ser diseñados para ser tolerantes al daño. El proceso de manufactura actual es autoclave, sin embargo, el RTM está tomando impulso, sobre todo por la rapidez de fabricación.

2.5.6. Materiales compuestos en tren de aterrizaje

El tren de aterrizaje es la sección de la estructura donde menos se emplean los materiales compuestos. Los compuestos se limitan a herrajes de sujeción y algunas partes móviles. En las aeronaves deportivas ligeras, es frecuente encontrar trenes de aterrizaje fijos, donde la armadura contiene elementos tubulares con fibras bidireccionales de carbono o vidrio y resina epóxica. Incluso, existen configuraciones con muelles de amortiguación, los cuales están fabricados mediante infusión o RTM.

2.6. Resumen

En este capítulo, se describieron los conceptos, procesos de manufactura y propiedades mecánicas relevantes de los materiales compuestos con especial énfasis en aeronáutica.

Las fibras más utilizadas son: vidrio, carbono y aramida. Las resinas más utilizadas son poliéster, viniléster, epóxi y cianatoéster.

Los procesos de manufactura más utilizadas son: infusión asistida por vacío (VARI), moldeo por transferencia de resina (RTM) y autoclave.

Las propiedades mecánicas que definen el comportamiento mecánico de un material compuesto son: i) módulo de elasticidad longitudinal, ii) módulo de elasticidad transversal, iii) relación de Poisson longitudinal, iv) relación de Poisson transversal y v) módulo cortante en el plano. Todas ellas dependen de las fracciones volumétricas de fibra, matriz y porosidad del material compuesto.

Bibliografía

- [1] S. Dutton, D. Kelly, y A. Baker. *Composite Materials for Aircraft Structures*. American Institute of Aeronautics and Astronautics, segunda edición, 2004.
- [2] H. Hernández-Moreno. *Materiales compuestos*. Politécnica, 2017.
- [3] S. Advani y K.-T. Hsiao, editores. *Manufacturing Techniques for Polymer Matrix Composites (PMCs)*. Woodhead Publishing, primera edición, 2012.
- [4] L. A. Khan, A. Kausar, y R. J. Day. Aerospace composite cured by quickstep and autoclave processing techniques: Evaluation and comparison of reaction progress. *Aerospace Science and Technology*, 65:100 – 105, 2017.
- [5] M. Torres, F. Collombet, B. Douchin, L. Crouzeix, y Y.-H. Grunevald. Numerical and experimental value added of multi-instrumented technological evaluator for the analysis of thick monolithic composite structures with singularity details. *Composite Structures*, 127:41 – 50, 2015.
- [6] F. Collombet, G. Luyckx, C. Sonnenfeld, Y.-H. Grunevald, Y. Davila, M. Torres, X. Jacob, K.-T. Wu, S. Rodriguez, B. Douchin, L. Crouzeix, R. Bazer-Bachi, T. Geernaert, J. Degrieck, y F. Berghmans. Cure monitoring of an autoclave manufactured industrial part: added value of complementary instrumentation. 2013.
- [7] M. Torres, F. Collombet, B. Douchin, L. Crouzeix, Y.-H. Grunevald, J. Lubin, y T. Camps. Monitoring of the curing process of composite structures by tunnelling junction sensors. *Sensors and Actuators A: Physical*, 235:256 – 264, 2015.
- [8] A. Harper. RTM – past, present and future. *Reinforced Plastics*, 53(8):30 – 33, 2009.
- [9] M. Torres. Parameters' monitoring and in-situ instrumentation for resin transfer moulding: A review. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 124:105500, 2019.
- [10] S. Mouton, D. Teissandier, P. Sébastien, y J. Nadeau. Manufacturing requirements in design: The rtm process in aeronautics. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 41(1):125 – 130, 2010.
- [11] C. Nardari, B. Ferret, y D. Gay. Simultaneous engineering in design and manufacture using the RTM process. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 33(2):191 – 196, 2002.

- [12] M. A. Yalcinkaya, E. M. Sozer, y M. C. Altan. Fabrication of high quality composite laminates by pressurized and heated-VARTM. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 102:336 – 346, 2017.
- [13] A. D. Kelkar, J. S. Tate, y P. Chaphalkar. Performance evaluation of VARTM manufactured textile composites for the aerospace and defense applications. *Materials Science and Engineering: B*, 132(1):126–128, 2006.
- [14] N. Kuentzer, P. Simacek, S. G. Advani, y S. Walsh. Correlation of void distribution to VARTM manufacturing techniques. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 38(3):802–813, 2007.
- [15] N. K. Naik, M. Sirisha, y A. Inani. Permeability characterization of polymer matrix composites by RTM/VARTM. *Progress in Aerospace Sciences*, 65:22–40, 2014.
- [16] A. Miraverte. *Materiales compuestos*. Reverté, 2007.

Capítulo 3

Tratamientos avanzados para la remoción de contaminantes en agua residual

SAYRA OROZCO

*Escuela Nacional de Estudios Superiores, Unidad Morelia
Universidad Nacional Autónoma de México, México*

ERICK BANDALA

*Division of Hydrologic Sciences,
Desert Research Institute, 755 E. Flamingo Road,
Las Vegas, NV 89119-7363, USA*

3.1. Introducción

El planeta Tierra es un planeta azul, ya que el 70 % de su superficie está cubierta por agua y sólo 30 % es tierra firme. La cantidad de agua promedio anual en el mundo es de aproximadamente 1,386 millones de km^3 , de los cuales el 97.5 % es agua salada y el 2.5 % restante, es decir 35 millones de km^3 , es agua dulce. Del agua dulce, aproximadamente el 70 % no está disponible para consumo humano debido a que se encuentra en forma de glaciares, nieve o hielo^[1].

El agua subterránea abastece de agua potable al menos al 50 % de la población mundial y representa el 43 % de toda el agua utilizada para el riego. A nivel global, la proporción promedio de extracción de agua es 59 % para el sector agropecuario, 23 % para el industrial y 18 % para el municipal^[1]. De acuerdo con el Fondo para la Comunicación y de Educación Ambiental^[1] se estima que el 20 % de los mantos acuíferos mundiales está siendo sobreexplotado, lo que tendrá consecuencias graves, como el hundimiento del suelo y la intrusión de agua salina. Además, la disponibilidad de agua

enfrenta presiones por contaminación natural antropogénica. En México, la sobreexplotación del recurso ha conducido a contaminación natural por arsénico, fluoruros y coliformes fecales, mientras que el desarrollo tecnológico ha provocado la presencia de una amplia variedad de contaminantes altamente tóxicos^[1]. De acuerdo con la Organización Mundial de la Salud, el cambio en los patrones del clima, el aumento en la escasez de agua, el crecimiento de la población, los cambios demográficos y la urbanización ponen en riesgo el abastecimiento de agua. Se estima que para el año 2025, la mitad de la población mundial vivirá en zonas con escasez de agua. En este sentido, la reutilización de las aguas residuales para reutilizar agua, recuperar nutrientes o generar energía es una estrategia para atender este problema mundial. Por ello la necesidad de una gestión adecuada de los recursos hídricos, así como del desarrollo y la implementación de tecnologías novedosas para el tratamiento de agua residual^[2].

3.1.1. Contaminantes emergentes

Los contaminantes emergentes son sustancias naturales o sintéticas que no se controlan en el medio ambiente y tienen efectos no deseados, conocidos o sospechosos, en humanos y ecosistemas. Algunos contaminantes emergentes son productos farmacéuticos y de cuidado personal (PFCP), pesticidas y hormonas que tienen efectos adversos en el sistema endocrino de los humanos y de la vida silvestre. Por esta razón, los PFCP están incluidos en el grupo de compuestos disruptores endocrinos (CDE). En los últimos años, con el desarrollo tecnológico, se han identificado una amplia variedad de contaminantes emergentes que, a concentraciones bajas, tienen efectos nocivos importantes. Los autores Richardson y Ternes^[3] incluyen como contaminantes emergentes a los edulcorantes artificiales, nanomateriales, compuestos perfluorados, productos para la desinfección de piscinas y agua potable, protectores solares y filtros UV, retardantes de llamas, benzotriazoles y benzotiazoles, siloxanos, ácidos nafténicos, almizcles, toxinas de algas y líquidos iónicos y priones. La atenuación natural y los procesos de tratamiento convencionales no son capaces de eliminar estos microcontaminantes de las aguas residuales y superficiales, así como del agua potable, y en algunos estudios se reporta que se bioacumulan en macroinvertebrados, en otros organismos en la red alimentaria acuática y en los humanos. Por tanto, la reutilización exitosa del agua no solo depende de la recuperación y procesos de tratamiento, sino también de que estos procesos sean los adecuados, considerando la naturaleza de los contaminantes presentes en aguas pluviales y residuales^[4-6].

En México existe poca información relacionada a los contaminantes emergentes. En aguas residuales se han encontrado altas cantidades de naproxeno, así como otros fármacos, antibióticos, ftalatos, compuestos químicos empleados en la elaboración de plásticos, ropa, esmaltes de uñas, parabenos, químicos para producir cosméticos, cremas y champús, nanomateriales basados en metales, microplásticos, pesticidas, entre otros^[7]. La escasez de información sobre los contaminantes emergentes dificulta su regulación, por lo que la falta de un marco regulatorio en México pone en riesgo constante la salud humana y los ecosistemas^[8]. Por lo anterior, y en un contexto de escasez crecien-

te de agua dulce, es importante la investigación y aplicación de tecnologías avanzadas para el tratamiento de aguas residuales. México aún tiene el reto de la implementación de tecnologías avanzadas para la eliminación de contaminantes emergentes, ya que los sistemas de tratamiento actuales para aguas residuales fueron diseñados para depurar sólidos, materia orgánica disuelta y nutrientes, por lo que los contaminantes emergentes pasan por el proceso de tratamiento con poca o ninguna modificación en su concentración^[9]. A continuación, se describen brevemente diversos contaminantes emergentes que son de interés para México.

Pesticidas

En las últimas décadas, los pesticidas sintéticos, entre estos los organoclorados utilizados para el control de malezas, insectos, plagas y enfermedades fúngicas, se han empleado desmesuradamente en la agricultura en países en desarrollo. Esto ha traído consigo graves problemas de contaminación y efectos adversos en la salud^[10–15].

México tiene grandes retos ambientales, entre los cuales se encuentran la presencia de pesticidas en mantos acuíferos y la utilización de pesticidas, que han sido prohibidos en Estados Unidos, en actividades agrícolas. Entre éstos destacan: diclorodifeniltriclo-roetano (DDT), ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D), aldrina y heptacloro. El DDT y heptacloro se han detectado con frecuencia a concentraciones altas ($\mu\text{g g}^{-1}$) en la región Norte del país. Un estudio reciente realizado en el sureste de México mostró que la tasa de mortalidad por envenenamiento agudo por pesticidas es de alrededor del 12 % en hombres (19–50 años) de las zonas rurales^[16].

En México, el consumo de pesticidas total (líquidos, polvos, herbicidas y defoliantes) solo para uso agrícola, fue de 55,770 toneladas para el año 2015^[17]. Actualmente, existen en proceso para su salida al mercado 360 pesticidas vinculados a 60 moléculas asociadas con efectos nocivos a la salud humana, entre los cuáles se pueden mencionar alaclor, paraquat, metamsodio y metamidofos, y que a pesar de estar prohibidos en el resto del mundo se siguen utilizando en el país. Ante esto, es imperante fortalecer una legislación equiparable a la de los países integrantes de la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos (OCDE), entre los que se encuentran Alemania, Australia, Canadá, España, Estados Unidos, Finlandia, Francia, Italia, Japón, Noruega, Países Bajos, Reino Unido, Suecia y Suiza^[18].

Compuesto farmacéuticos

A partir de mediados del Siglo XX, los medicamentos prescritos han jugado un papel muy importante en la salud de las poblaciones humanas. Los compuestos farmacéuticos han contribuido a aliviar el dolor, controlar y curar muchas enfermedades^[19]. Sin embargo, en las últimas décadas se han encontrado derivados farmacéuticos y productos de cuidado personal en aguas superficiales, subterráneas y residuales^[20], producto de desechos y subproductos industriales, excreciones humanas y animales, basura doméstica, entre otros. Además, se han observado diversos efectos nocivos de

varios grupos terapéuticos tales como los agentes citotóxicos, los antibióticos, los medicamentos hormonales, antiinflamatorios y los antidepresivos sobre la reproducción, fallo renal, muerte, resistencia a antibióticos y desórdenes endócrinos en diferentes especies animales^[19]. Puesto que estos grupos exhiben una baja biodegradabilidad, tienden a acumularse en los sistemas acuáticos^[21] y tienen efectos adversos para la salud humana y los ecosistemas.

De acuerdo con información farmacéutica^[22], se estima que una proporción considerable de los fármacos vendidos no se llegan a consumir y no existe una gestión adecuada de estos. Lo anterior ha conducido a que compuestos farmacéuticos estén contenidos en sistemas de recolección de basura, plantas tratadoras de agua y al medio ambiente. Los tratamientos aplicados en las plantas depuradoras de aguas residuales pueden eliminar algunos medicamentos, aunque esto depende de las características de los tratamientos y de la naturaleza del medicamento. En el medio ambiente los medicamentos se transforman y se transfieren entre los distintos sistemas (agua y suelo). La persistencia de los contaminantes en la naturaleza depende, entre otros factores, de las características de los fármacos, del volumen excretado y de las características de los sistemas ambientales^[22]. Por ejemplo, los fármacos liposolubles pueden acumularse en el tejido graso animal e incorporarse a la cadena alimentaria, como es el caso del fármaco etinilestradiol, que es un candidato potencial para bioacumularse en grandes depredadores.

Ejemplos de riesgos en el ambiente^[22]

- En Pakistán (2000-2003) se observó un incremento en la tasa de mortalidad de buitres expuestos al diclofenaco al alimentarse de cadáveres de ganado, previamente tratado con este fármaco.
- Alteración en la reproducción de peces expuestos a etinilestradiol.
- Cepas biológicas resistentes que fueron expuestas a antibióticos contenidos en descargas de aguas residuales provenientes de plantas farmacéuticas.
- Alteración en los sistemas acuáticos.

Ejemplos de riesgos en la salud humana^[22] La exposición puede ocurrir, principalmente, al consumir agua potable, verduras y tubérculos, carnes, pescados y lácteos. Los grupos farmacológicos cuyos residuos representan mayor preocupación son los antibióticos, antiparasitarios y antimicóticos, medios de contraste radiológicos (por su elevada persistencia) y antineoplásicos (por sus propiedades carcinogénicas, mutagénicas y teratógenas), así como los antiinflamatorios, betabloqueantes, hipolipemiantes y estrógenos. La preocupación radica en que no existe una legislación que establezca límites máximos permisibles de residuos de medicamentos en alimentos, derivados de animales, para consumo humano, ya que esta vía de exposición se considera insignificante.

Alrededor de 100 millones de sustancias químicas están registradas en bases de datos mundiales, de las cuales únicamente el 0.03 % están reguladas, aún cuando mu-

chas de ellas están clasificadas como contaminantes emergentes. Los fármacos entran en esta clasificación, y algunos de estos están en la lista de contaminantes de potencial importancia para México, esto en función del volumen de uso, interés toxicológico, sus mecanismos de acción y su relevancia para la salud pública. Entre estos destacan: etinilestradiol, ibuprofeno, diclofenaco, nimesulida, ketoprofeno, ácido clofíbrico, benza-fibrato, carbacepina, dexametasona, amlodipino, metoprolol, sildenafil, sulfametoxazol, trimetoprima, ciprofloxacino y cloranfenicol^[23].

A nivel global se hacen esfuerzos para investigar, gestionar, minimizar y prevenir sus efectos ecotóxicos en todas y cada una de las fases del ciclo de vida de los medicamentos, desde su diseño, fabricación, venta y distribución, hasta su prescripción, dispensación, uso y disposición final. Para ello se han enfocado en tres puntos importantes^[23]:

- Los efectos en organismos modelo y en la salud humana ante la exposición crónica de mezclas complejas de medicamentos, a bajas concentraciones.
- Los métodos de tratamiento de efluentes que reduzcan con mayor efectividad los efectos ecotoxicológicos de los medicamentos.
- La evaluación de los riesgos ambientales de los metabolitos de los medicamentos, así como los productos de transformación que se originan en el medio ambiente.

Metales

Los metales son componentes inocuos en la biosfera, vitales para la industria, infraestructura y vida cotidiana. A partir de la revolución industrial, los metales se han redistribuido en el medio ambiente, acumulándose en hábitats terrestres y acuáticos provocando contaminación y efectos adversos sobre la biota y la salud humana^[24].

La contaminación por metales proviene de residuos de sectores productivos como agrícola, metalúrgico, energético, tecnológico y minero, así como en lodos y aguas residuales provenientes de dichos sectores^[25,26].

En México, la contaminación por metales pesados es un problema que ha aumentado en los últimos años, debido a la industria minera. Esta industrial no lleva a cabo una gestión de manejo integral de los jales mineros, lo que ha ocasionado problemas de contaminación ambiental por metales. Los estados de Zacatecas, San Luis Potosí, Guerrero y Sonora, son algunos de los estados donde se ubican la mayor concentración de contaminación por metales^[27]. Hay reportes que indican que en México podrían existir millones de toneladas de jales dispersos en el territorio nacional, de los cuáles no se tiene información sobre su condición y su potencial de afectación al ambiente^[28].

En México existen reportes de la presencia de metales pesados en ríos, lagos, cultivos, suelos y aire de zonas urbanas, así como en ambientes costeros y marinos, donde se ha detectado la acumulación de metales pesados tóxicos en tejidos de peces y moluscos de consumo humano. En suelo, los metales contaminantes, dada su toxicidad y abundancia, detectados son: mercurio (Hg), arsénico (As), plomo (Pb) y cromo (Cr)^[27].

El mecanismo para la acumulación de metales, en plantas y suelos, es la deposición atmosférica. Las partículas de metales como As, Hg, Se (selenio) y Sb (antimonio)

se volatilizan, distribuyéndose como gases enriquecidos de partículas, mientras que Cu (cobre), Pb y Zn (zinc) se transportan como partículas. En ecosistemas terrestres, los suelos son el principal sumidero de contaminantes metálicos, mientras que los sedimentos son el principal sumidero de metales en los sistemas acuáticos. La contaminación por metales puede afectar los sistemas acuáticos a través de la escorrentía, lixiviación y transporte, a través de coloides móviles^[29,30].

En el ambiente, los metales representan un grave riesgo para los diferentes ecosistemas, debido a sus conocidos efectos toxicológicos y a su capacidad de migrar a aguas superficiales o subterráneas^[31]. Dada su persistencia y potencial de bio-acumulación y bio-augmentación, la remoción de metales del agua se ha convertido en una tarea esencial. Sin embargo, los procesos convencionales presentan varias limitaciones en la remoción de estos contaminantes del agua y, en muchos casos, no son efectivos ni económicamente viables para el tratamiento de bajas concentraciones de metales pesados. En años recientes, algunas tecnologías novedosas se han desarrollado para la remoción y recuperación de metales en agua, estas tecnologías están basadas en métodos biológicos y representan alternativas efectivas y económicamente atractivas^[32].

3.1.2. Tecnologías de tratamiento

Las tecnologías de tratamiento de agua no convencionales han evolucionado a lo largo del tiempo como resultado del desarrollo de tecnologías y técnicas. Estos tratamientos se pueden dividir en^[33]:

- Cambio de fase
- Procesos biológicos
- Procesos avanzados de oxidación

Los autores Rodríguez-Narváez y col.^[33] realizaron una revisión detallada de los procesos de vanguardia disponibles actualmente para eliminar contaminantes emergentes presentes en agua, y que el agua pueda ser utilizada sin crear riesgos potenciales para la salud humana y los ecosistemas. Además, los autores identifican las brechas de conocimiento actuales para determinar las futuras direcciones de investigación.

Tecnologías de cambio de fase

Las tecnologías de cambio de fase trasladan el contaminante de una fase (solución acuosa) a otra fase (un sólido), por procesos de adsorción. Los procesos de adsorción se han estudiado para la eliminación de varios contaminantes, entre ellos los contaminantes emergentes, CE^[21,34].

Adsorción sobre carbón activado El carbón activado (CA) es el material más utilizado, debido a su alta porosidad y área de superficie específica^[35,36]. Estas características hacen que el CA sea altamente adsorbente y efectivo para la remoción de

una variedad de contaminantes, como: lincomicina, levofloxacina, diclofenaco, ibuprofeno, trimetoprima, ciprofloxacina, eritromicina, carbamacepina, cafeína, primidona, N, N-dietil-m-toluanida (DET)^[37], paracetamol^[38], antibióticos^[39] y medicamentos antiinflamatorios^[40].

Adsorción sobre biochar El biochar es un material a base de carbón que se usa comúnmente como rectificador del suelo, este se produce por el calentamiento a alta temperatura de biomasa en ausencia de oxígeno, que es un proceso conocido como pirólisis^[41,42]. En los últimos años, el biochar ha sido investigado para el proceso de adsorción de CE^[43-45], la eficacia y selectividad depende de la biomasa utilizada. De acuerdo con los autores Rodríguez-Narváez y col.^[33], un área de conocimiento clave en el uso de biochar se relaciona con la sostenibilidad del proceso de producción. La materia prima utilizada para la producción de biochar puede originarse a partir de residuos agrícolas. Sin embargo, es necesario realizar el análisis del ciclo de vida de los residuos agrícolas para agotar su uso en otras aplicaciones de mayor valor ambiental y económico, como bioproductos o bioenergía, antes de ser considerados para su conversión a biochar. En el estudio del proceso de producción de biochar existe otra brecha de conocimiento importante, el empleo de hornos no eficientes, a pequeña escala, que requieren un alto aporte de energía. Por lo anterior, la evaluación precisa de la huella de carbono relacionada con el proceso de producción de biochar y la identificación de procesos de producción más limpios y eficientes es esencial para garantizar su uso sostenible.

Adsorción sobre nanotubos de carbono Los nanotubos de carbono (NTC) son un alótropo de carbono con una estructura similar al grafito y presentan diferentes características de adsorción de acuerdo con: el grado de curvatura, la generación de la lámina original, el diámetro, la geometría interna, las propiedades fisicoquímicas, el tratamiento y proceso de síntesis^[46-51]. Los NTC se definen como nanotubos de pared simple (NTC-PS), que tienen un diámetro interno de aproximadamente 1 nm^[52,53] y nanotubos de pared múltiple (NTC-PM), que consisten en varios tubos concéntricos o capas de grafeno laminado^[53-55].

En los procesos de adsorción, el área superficial juega un rol importante para su eficacia en la remoción de CE. El área superficial de los NTC depende de la presencia de estructuras de la pared simple o múltiple, lo que puede dar como resultado diferentes tasas de remoción, aunque esté involucrado el mismo contaminante, esto ha sido reportado por los autores Ji y col.^[56] en la remoción de tetracilina. Los NTC-PM pueden prepararse a partir de NTC-PS mediante el uso de procesos químicos adicionales^[57] con el objetivo de incrementar el área de contacto y la cantidad de sitios activos disponibles para la adsorción, así como para mejorar la eficacia en la eliminación de contaminantes. Sin embargo, se ha descubierto que todas estas características pueden no necesariamente significar un mejor rendimiento, debido a los efectos de tamizado molecular que se producen en los NTC-PM^[57-59].

En la literatura se ha reportado estudios de remoción por adsorción de contaminantes emergentes sobre NTC (de pared simple y múltiple) como: amoxicilina^[60], ciproflo-

xacina^[58], ibuprofeno/triclosan^[57], tetraciclina^[56], ofloxacina/norfloxacina^[61], norfloxacina^[62]. No obstante, los autores Rodríguez-Narváez y col.^[33] mencionan la importancia del desarrollo de una investigación detallada de esta área, en temas como: la combinación entre la naturaleza adsorbente de los NTC con otros nanomateriales reactivos (ejemplo: nanopartículas (NP) de hierro de valencia cero inmovilizadas dentro de la superficie de los NTC) para promover reacciones de degradación o/y acoplar los NTC con otros procesos de adsorción.

Adsorción sobre minerales arcillosos En la literatura se ha reportado el uso de arcillas minerales como caolinita, bentonita y montmorillonita para la remoción por adsorción de CE^[63–69], donde las características de los materiales adsorbentes influyen en el porcentaje de remoción. Un ejemplo de esto es que un tipo de arcilla puede producir diferentes eficacias de remoción dependiendo de la cantidad específica de nitrógeno, hierro u otros minerales presentes^[63,64,70]. La composición del material arcilloso define los parámetros fisicoquímicos del material como capacidad de intercambio catiónico (CIC), área superficial específica (ASE), entre otras. Sin embargo, estos parámetros pueden modificarse impregnando con varios iones y con esto mejorar el rendimiento del tratamiento y selectividad^[65,66]. En la literatura se han reportado la remoción de contaminantes emergentes con materiales arcillosos, ciprofloxacina/bentonita^[67], tetraciclina/montmorillonita^[66], sulfadimetoxina, sulfametoxazole, oxytetraciclina y tetraciclina/montmorillonita^[68], ciprofloxacina/caolinita^[69], ampicilina/bentonita (natural - orgánica)^[64], ciprofloxacina/montmorillonita (modificada con Na, Ca y Al)^[69], hidrocloreuro de tetraciclina/montmorillonita (Na, Ca y Micro) - hectorita^[63] y tetraciclina/montmorillonita (precursores de Ca)^[65].

En el trabajo de Rodríguez-Narváez y col.^[33] mencionan una aplicación interesante que es el acoplamiento de procesos (adsorción-degradación por catálisis), que utiliza las características de adsorción de los materiales arcillosos con las reacciones que se puedan efectuar los iones que se incorporan en la matriz del material arcilloso^[71].

Adsorción sobre otros adsorbentes Otros materiales han sido empleados como adsorbentes para el proceso de remoción de contaminantes emergentes son zeolita y piedra pómez/ciprofloxacina^[67], óxido binarios Fe-Mn/tetraciclina^[72], Al₂O₃/Fe/norfloxacina^[73], Al₂O₃/tetraciclina, clorotetraciclina y oxytetraciclina^[74], óxido de grafeno, Fe cero valente a nano escala, pirrolidona de polivinil/tetraciclina^[75], pirrolidona de polivinil óxido de Fe anhidro/tetraciclina^[76], polímero sin/con impresión molecular / diclofenaco - carbamacepina^[77,78], óxido de grafeno y compuestos de magnetita / ciprofloxacina y norfloxacina^[79] y Bi₂WO₆^[80]. De acuerdo con los autores Rodríguez-Narváez y col.^[33], el empleo de materiales arcillosos como adsorbentes es un área importante, que requiere mayor investigación.

Tecnología de membranas Los procesos de membrana son un tipo de procesos de cambio de fase, que se han empleado para la remoción de contaminantes emergentes.

Las membranas se producen a partir de materiales cuya principal característica es filtrar, esto en función del tamaño de poro, carga superficial e hidrofobicidad, y lo cual determina el tipo de contaminante que se puede retener^[81,82]. Los procesos de membrana se basan en el uso de la presión hidrostática para retener sólidos suspendidos y solutos de alta masa molecular, y dejar pasar el agua y solutos de baja masa molecular. En los procesos de membrana, es importante considerar los diferentes tipos de membrana y rangos de tamaño de poro, para la remoción de contaminantes presentes en agua. La filtración por membrana se puede clasificar de acuerdo con:

- Ultrafiltración, UF. Este proceso se ha utilizado para la remoción de una amplia variedad de CE, ya que estos tienen un tamaño de poro en el rango de 0.001–0.1 μm ^[83–86]. La eficacia de remoción puede variar ampliamente dependiendo del tipo de membrana y la naturaleza del contaminante^[87]. En la Tabla 3.1 se presentan los contaminantes emergentes que han sido removidos mediante UF. Los CE polares, altamente solubles en agua, se eliminan eficientemente mediante UF en comparación con compuestos no polares, poco solubles en agua. Algunos de estos CE son derivados de hormonas femeninas y los de tipo ácido orgánico como estrona, etinilestradiol, estradiol, diclofenaco y ketoprofeno que tienen las mayores eficiencias de remoción, mientras que menos polares como los ésteres de ftalato tienen menores tasas de remoción^[59,88–90].
- Nanofiltración, NF. Este proceso se puede utilizar para la remoción de los CE debido al tamaño de poro, en el 10–100 Å^[91–93]. Los procesos de NF funcionan a baja presión^[86,94,95], lo que significa una ventaja significativa en la operación y en el costo. El proceso de NF muestra mayor eficacia de remoción que UF en algunos CE, como cafeína, ketorolaco y trometamina^[83], como se observa en la Tabla 3.1. No obstante, esta tendencia no es universal. Algunos compuestos de alta masa molar como la estrona pueden tener altas tasas de eliminación usando UF o NF.
- Microfiltración, MF. Se usa ampliamente porque puede realizarse a presión atmosférica. Sin embargo, no es posible remover contaminantes de tamaño $< 1 \mu\text{m}$ (sólidos disueltos) y no es útil para la remoción de CE^[96,97].
- Ósmosis directa (OD). La ósmosis directa utiliza una membrana semipermeable para separar los solutos disueltos en el agua. En el proceso OD, el gradiente de concentración funciona para inducir un flujo neto de agua a través de la membrana.
- Ósmosis inversa (OI). La ósmosis directa utiliza una membrana semipermeable para separar los solutos disueltos en el agua. En el proceso OI, se usa presión hidráulica como la fuerza impulsora de la separación. El proceso de OI tiene una mayor eficiencia que OD, ya que puede remover partículas tan pequeñas como 10 Å y partículas coloidales (ver Tabla 3.1).

De acuerdo con Rodríguez-Narváez y col.^[33], se puede emplear un sistema de membranas para los contaminantes iónicos, debido a una mayor afinidad por la superficie de la membrana, logrando eficacia de remoción mayor que aquellas tecnologías con

CAPÍTULO 3. REMEDIACIÓN AMBIENTAL

Tabla 3.1: Remoción de CE por tecnologías de membranas, CE/eficacia de remoción (%).

Ultrafiltración	Nanofiltración	Ósmosis directa	Ósmosis inversa
1. Acetaminofén/11-20 ^[83] ^a	1. Acetaminofén/18-81 ^[98] ^d	1. 1,4-dioxano/55-68 ^[99] ^e	1. Carbamacepina/65-99 ^[99] ^{df}
2. Metoprolol/8-49	2. Fenacetina/70-78	2. Acetaminofén/45-89	2. 17 α -etinilestradiol/85-99
3. Cafeína/2-21	3. Cafeína/62-93	3. Metronidazol/70-99	3. Ibuprofeno/90-99
4. Antipirina/6-23	4. Metronidazol/47-93	4. Fenazona/85-99	4. Naproxeno/95-99
5. Sulfametoxazol/10-40	5. Fenazona/69-96	5. Cafeína/80-99	5. Fenoprofeno/95-99
6. Flumequina/23-43	6. Sulfametoxazol/71-98.5	6. Bisfenol-A/40-99	6. Gemfibrozil/95-99
7. Ketorolaco/6-49	7. Carbamacepina/74-98		7. Ketoprofeno/95-99
8. Atrazina/18-39	8. Ibuprofeno/88-98		
9. Isoproturon/17-42	9. Naproxeno/94-99		
10. Hidroxibifenilo/85-95	10. Atrazina/94-99		
11. Diclofenaco/26.5-53	11. 17- α -etinilestradiol/76.5-98		
1. Bisfenol A/75 ^[87] ^b	12. Estrona/79-97.5		
2. 17- α -etinilestradiol/85	13. Nonilfenol/90-98		
1. Ácido salicílico/40 ^[88] ^c	14. Bisfenol-A/51-97		
2. Naproxeno/70			
3. Diclofenaco/68			
4. Gemfibrozil/95			
5. Ibuprofeno/60			
6. Carbamacepina/15			
7. Ketoprofeno/70			
8. Bis-2-etilhexilftalato/78			
9. 4-Nonilfenol/50			
10. Ftalato de butilbencilo/98			
11. Bisfenol-A/85			
12. Triclosán/98			
13. Estrona/98			
14. Etilinestradiol/98			
15. Estradiol/99			

^aOsmónicos GE: GK, PT, PW (agua Ultrapura).

^bSistema de Membrana Koch de Polisulfona.

^cSistema Koch ABCOR, Fluoruro de polivinilideno, tamaño de poro de 100 kDa.

^dNF-200 y NF-90.

^eÓsmosis directa: Innovaciones de hidratación (HTI, Albania).

^fÓsmosis inversa: Membrana de poliamida aromática (Midland, MI).

superficies neutras. No obstante, es de gran importancia continuar con esta área de investigación para la comprensión y el análisis de la estructura-respuesta de diferentes CE, los cuales tienen una amplia variedad de composición química y propiedades físicas.

Procesos biológicos

Los procesos biológicos, anaerobios y aerobios, con sistemas de lodos activados y filtración biológica han sido empleados para degradar contaminantes emergentes, acoplados secuencialmente con procesos terciarios y han demostrado alta eficacia^[100-103]. En la Tabla 3.2 presentan algunos CE que han sido degradados con procesos biológicos. El éxito de la aplicación de los procesos biológicos para la biodegradación de los CE, en condiciones aeróbicas o anaeróbicas, está relacionado con las condiciones predominantes de aceptación de electrones. De acuerdo con la literatura, uno de los principales retos para la aplicación de los procesos biológicos, es la falta de metodologías analíticas

de alta precisión para la identificación y cuantificación de CE en lodos activados y/u otros subproductos de procesos biológicos como remoción de nutrientes biológicos y los biorreactores de membrana^[104].

Tabla 3.2: Degradación de CE por procesos biológicos, en condiciones aerobias y anaerobias, CE (eficacia, %).

Proceso biológico/Sistema	CE (% de degradación)
Digestión anaerobia / Lodos activados ^a	Estrona (79), 17- β -estradiol (0), estriol (45), estrona-3-sulfato (36), 17- β -etinilestradiol (34), 4-nonilfenol (0), mono y dietoxilado nonilfenol (88) y nonilfenoles polietoxilados (66) ^[105] .
Proceso aerobio y anaerobio / Lodos activados ^b	Bezafibrato (19-80), cafeína (78-100), N, N-dietil-meta-toluamida (23-30), trimetoprima (38-55) y naproxeno (97-100) ^[104] .
Proceso aerobio / Filtración del suelo ^c	Estrógenos (26), 17- β -estradiol (99), 17- β -etinilestradiol (27), triclosan (90) e ibuprofeno (18) ^[106] .
Proceso aerobio / Filtración biológica ^d	Cachemir (68), ibuprofeno (86), benzotiazol, 2- (metiltio) (66), tributil fosfato (22), di-hidro-jasmonato de metilo (97), tri-(2-cloroetil)-fosfato (2), diazone (8), cafeína (49), galaxolida (89), tonalide (90), terbutrin (94), carbamacepina (5), naproxeno (72), oxibenzona (89), triclosan (87), ketoprofeno (99) y diclofenaco (93) ^[107] .
Proceso de adsorción / Lodo activado ^e	Tetraciclina (30, 80, 75 62, 68, y 68) ^[108] .
Proceso aerobio / Lodo activado ^f	Ácido salicílico (97), naproxeno (75), diclofenaco (75), gemfibrozil (70), ibuprofeno (83), ácido 2,4-diclorofenoxiacético (>60), carbamacepina (9), ketoprofeno (71), di(2-etilhexil) ftalato (46), 4-nonilfenol (53), butilbencilftalato (72), bisfenol-A (84), triclosan (41), estrona (>95), etinilestradiol (>93) y 17- β -etinilestradiol (>96) ^[88] .
Proceso aerobio y anaerobio / Lodo activado ^g	Benzotriazol (36-46), 5-Metilbenzotriazol (61-100) y 5-Clorobenzotriazol (52-71) ^[109] .
Proceso anaerobio / Lodo activado ^h	Estrona (0-36), 17- β -estradiol (0-8), estradiol (0-1.67) y 17- β -etinilestradiol (0-4.2) ^[110] .
Proceso aerobio y anaerobio / Lodo activado ⁱ	Diclofenaco (0-26), bisoprolol (28-46) y naproxeno (97-100) ^[111] .
Proceso aerobio / Lodo activado ^j	Ibuprofeno (90) y ketoprofeno (92) ^[112] .
Proceso aerobio / Lodo activado ^k	Bezafibrato (>90), carbamacepina (0), naproxeno (>90), ibuprofeno (>90), diclofenaco (>90) y ácido diatrizoico (0) ^[113] .

^aPlanta de tratamiento de agua residual de Reino Unido.

^bPlanta de tratamiento de agua residual de Beijing.

^cAplicaciones terrestres en Lubbock, Texas.

^dPlanta piloto de filtración biológica basada en *Daphnia sp.*

^e $T = 25^\circ$, 0.1 g de lodo activo por 210 h.

^fPlanta de tratamiento de agua residual de México.

^gPlanta de tratamiento de agua residual de Australia.

^hPlanta de tratamiento de agua residual en París y en el sur de Francia.

ⁱPlanta de tratamiento de agua residual en Finlandia.

^jAgua residual de la industria agrícola de Malasia.

^kPlanta de tratamiento de agua residual en Alemania.

En la Tabla 3.2 se presenta la eficacia en la degradación de CE por procesos biológicos, es evidente que dependiendo del compuesto específico, las condiciones de tratamiento y ambientales, los valores de eficacia de eliminación varían. Cabe destacar que en la literatura existe poca información sobre las caracterización de los sistemas microbiales, así como los mecanismos y cinética de biodegradación.

Procesos avanzados de oxidación

En años recientes se ha incrementado el interés por los procesos avanzados de oxidación (PAO). Estos procesos tienen una alta capacidad para la degradación de contaminantes en comparación con los procesos convencionales. Los PAO se basan en reacciones de óxido-reducción, en donde la principal especie oxidante es el radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$, con un potencial de oxidación de 2.8 eV). Los PAO tienen diferentes rutas de producción de radicales libres y condiciones específicas de reacción, y puede involucrar diferentes materiales. En la Tabla 3.3 se presentan los diferentes PAO y las condiciones experimentales para llevar a cabo la degradación de algunos contaminantes emergentes.

La eficacia de degradación de cada contaminante emergente es diferente. Un ejemplo de esto es la degradación de la dicloxacilina, se han probado los procesos de fotólisis UV^[104,113], H_2O_2 ^[106], O_3/UV ^[104,107-109], fotocatalisis heterogénea con TiO_2 ^[126] y oxidación sonoquímica^[121]. Los resultados demostraron que la dicloxacilina es inerte a la radiación UV, ligeramente degradable por fotocatalisis, pero altamente sensible a la oxidación sonoquímica^[121,127], como se observa en la Tabla 3.3. Esto se puede atribuir a que la radiación UV, de longitud de onda larga, no pueda generar cambio en la estructura química de los CE y podría explicar la persistencia en el medio ambiente de algunos de los compuestos. El ejemplo anterior muestra que no existe un PAO único capaz de degradar todos los CE. Para cada PAO existen parámetros que influyen en el proceso, como la concentración del agente oxidante, el pH de la mezcla de reacción, la estructura química y concentración inicial del contaminante modelo y la longitud de onda e intensidad de la fuente de radiación. Con relación a la fuente de iluminación, la posibilidad de emplear radiación solar en los PAO, ofrece un valor económico-ambiental atractivo.

En la literatura se han reportado estudios de la influencia de los parámetros como fuente de iluminación, tiempo de exposición a la fuente, uso de focalizadores con capacidades mejoradas para un uso más eficiente de la energía radiativa, en el proceso de fotocatalisis heterogénea.

3.2. Proceso de adsorción

En los últimos años, los procesos de adsorción-desorción para la remoción de contaminantes en medios acuosos han cobrado interés. Esto en mayor medida por el desarrollo y estudio de materiales micro y nanoestructurados.

El proceso de adsorción toma lugar cuando una solución acuosa entra en contacto con una superficie sólida, y sobre esta superficie, las sustancias se unen a la superficie formando una capa adsorbida. El sólido es referido como adsorbente y la sustancia (contaminante), contenida en la solución, es referida como adsorbato. Es posible que el proceso de adsorción sea uniforme en la superficie del sólido, por lo que el término más apropiado para este proceso es sorción. Un adsorbente es capaz de adsorber una cierta cantidad de adsorbato, hasta alcanzar el equilibrio de adsorción, el cual depende de la temperatura y de la concentración del adsorbato en la solución acuosa^[128]. Algunas

Tabla 3.3: Degradación de contaminantes emergentes por procesos avanzados de oxidación.

Proceso	CE (% de degradación)	Condiciones de degradación
UV	Estrona (90) ^[114]	[C ₀]= 5 mg L ⁻¹ , pH = 6.5, lámpara de Hg (baja presión, λ = 254 nm de 18 mW cm ⁻²), T = 20°C y t = 30 min.
UV/H ₂ O ₂	Doxiciclina (100) ^[115]	[C ₀]= 10 mg L ⁻¹ , [H ₂ O ₂]= 100 mmol L ⁻¹ , pH= 3.0, radiación UV-C (5.03 × 10 ⁻⁵ E s ⁻¹) y t = 20 min.
UV/O ₃	Cafeína (> 95) ^[116]	[C ₀]= 40 mg L ⁻¹ , pH= 37.0, radiación UV (32 W) y t = 22.5 min.
O ₃	Estradiol (> 99), etilnestradiol (80), naproxeno (80) e ibuprofeno (90) ^[117]	[O ₃] _{E2} = 2.4 mol L ⁻¹ & 1 s, [O ₃] _{EE2} = 3.7 mol L ⁻¹ & 3 s, [O ₃] _N = 4.75 mol L ⁻¹ & 30 s, y [O ₃] _I = 100 mol L ⁻¹ & 2400 s.
O ₃ /H ₂ O ₂	Ketoprofeno (90 – 96), naproxeno (96 – 98) y piroxicam (96 – 98) ^[118]	[C ₀]= 1 mg L ⁻¹ , [O ₃]= 2, 4 mg L ⁻¹ , relación [H ₂ O ₂]/[O ₃]= 0.5 y t = 2 min.
O ₃ /H ₂ O ₂ /UV	Estrona (> 90) ^[114]	[C ₀]= 5 mg L ⁻¹ , pH = 6.5, lámpara de Hg (baja presión, λ = 254 nm de 18 mW cm ⁻²), T = 20°C y t = 30 min.
Fenton	Doxiciclina (100) ^[119]	[C ₀]= 100 mg L ⁻¹ , [Fe ²⁺]= 25 mg L ⁻¹ y [H ₂ O ₂]= 611 mg L ⁻¹ y T = 35°C.
Foto-Fenton	Acetamiprida (70 – 90), (90 – 100) y (100 – 100) ^[120]	[Fe]= 1, 2, 3 mg L ⁻¹ , relación [H ₂ O ₂]/[Fe]= 2 : 1, 4 : 1 y pH= 2.8. Efluente secundario sintético, t = 15 min y lámpara UV (baja presión, λ = 254 nm de 30 mW cm ⁻²). pH= 5.5, 600 kHz, [C ₀]= 0.21 mM y t = 180 min.
Sono-químico	Dicloxacilina (> 99) ^[121]	[TiO ₂] ₀ = 5 mg L ⁻¹ (Degussa P-25), pH= 2.4–2.5, radiación UV 68.85 W m ⁻² (290 – 400 nm) y t = 100 min.
TiO ₂	Acetaminofén, cafeína, ofloxacina, antipirina, sulfametoxazol, carbamacepina, flumequina, ketorolaco, atrazina, isoproturon, hidroxibifenil, diclofenaco, ibuprofeno, progesterona y triclosán (90) ^[122]	Efluente de aguas residuales, [TiO ₂] ₀ = 0.5 g L ⁻¹ , radiación UV 30 W m ⁻² y t = 3 h.
TiO ₂	Trimetoprima, ofloxacina, enrofloxacina, claritromicina, paracetamol, diclofenaco, cafeína, tiabendazol y carbamacepina (90) ^[123]	t = 475 min, energía solar de 212 kJ L ⁻¹ y [TiO ₂] ₀ = 20 mg L ⁻¹ .
Fotocatálisis solar con TiO ₂	Bisfenol A, ibuprofeno, hidrocortiazida, diuron, atenolol, 4-acetamidoantipirina, diclofenaco, ofloxacina, trimetoprima, gemfibrocil, 4-ácido metacrílico, naproxeno, ácido fenofíbrico, cafeína y paraxantina (85) ^[124]	[Fe]= 5 mg L ⁻¹ y [H ₂ O ₂]= 61150 mg L ⁻¹ , pH= 3.7, t = 144 min, radiación solar 30 W m ⁻² y 10 mg L ⁻¹ de ácido húmico.
Foto-Fenton solar	4-acetamidoantipirina, 4-FAA, 4-ácido metacrílico, antipirina, atenolol, cafeína, ciprofloxacina, cotinina, diclofenaco, diuron, furosemida, gemfibrozil, hidrocortiazida, ketoprofeno, naproxeno, nicotina, ofloxacina, paraxantina, ranitidina, sulfametoxazol, sulfapiridina y trimetoprima (95–97.5) ^[125]	t = 60 min y 9.5 mg L ⁻¹ de O ₃ consumido.
Ozonización	Bisfenol-A, ibuprofeno, hidrocortiazida, diuron, atenolol, 4-acetamidoantipirina, diclofenaco, ofloxacina, trimetoprima, gemfibrocil, 4-ácido metacrílico, naproxeno, ácido fenofíbrico, cafeína y paraxantina (98) ^[124]	

de las características de los adsorbentes son su alta porosidad, gran área superficial y tamaño de partícula de orden micro y nano métrico. La relación entre una temperatura dada y la cantidad de adsorbato, en equilibrio, adsorbido sobre el adsorbente es conocida como “isoterma de adsorción”.

Experimentalmente, el estudio del proceso de adsorción es relativamente sencillo.

Una cantidad de sólido adsorbente conocida se pone en contacto con un volumen determinado de solución acuosa, y posteriormente es agitada a una temperatura dada, hasta que no hay cambios en la concentración del supernatante de la solución. El monitoreo del cambio de la concentración se lleva a cabo tomando muestras a determinados intervalos de tiempo y analizándolas por métodos químicos, análisis radioquímico, colorimetría, índice de refracción o espectroscopía. Los datos experimentales son usualmente expresados en términos de una isoterma de adsorción aparente, en la cual la cantidad de adsorbato adsorbido, a una temperatura dada, por unidad de masa del adsorbente (calculada como el decremento/incremento en la concentración del adsorbato en solución) es graficado respecto a la concentración del adsorbato en solución, hasta alcanzar el equilibrio de adsorción^[128].

Los procesos de adsorción y otras técnicas han sido empleadas para el estudio de la migración del contaminante (adsorbato), en medios acuosos, hacia el adsorbente y las mediciones de la cantidad de éste contenida en el adsorbente. La información de la etapa de equilibrio de adsorción es necesaria y es la más importante para entender el proceso^[129–131]. Para una adecuada comprensión e interpretación del proceso de adsorción, las isotermas de adsorción son críticas para la mejora del mecanismo y el diseño efectivo de sistemas de adsorción^[132].

Recientemente, el análisis de regresión lineal ha sido una de las herramientas más aplicadas para el ajuste de modelos de adsorción, debido a que éste cuantifica la distribución de adsorbatos, analiza el sistema de adsorción y verifica la consistencia de las consideraciones teóricas del modelo de adsorción^[133].

Existe un sesgo inherente debido a la linealización, varios autores han empleado funciones de error para abordar este déficit. Con la evolución de la tecnología informática, se ha ampliado el uso del modelado isotérmico no lineal^[131].

3.3. Modelos de isotermas de adsorción

En esta sección se describen los modelos de adsorción en función del número de parámetros que involucran dichos modelos^[131]. En la Tabla 3.4 se presentan algunas investigaciones relacionadas con la aplicación de los diferentes modelos de adsorción para la remoción de contaminantes modelo.

3.3.1. Un parámetro

Modelo Henry Este modelo de adsorción es el más simple, en el que la cantidad de adsorbato en la superficie es proporcional a la presión parcial del gas adsorbente^[133]. Este modelo de isoterma describe un ajuste apropiado para la adsorción de adsorbato a concentraciones relativamente bajas, tales que todas las moléculas de adsorbato están separadas de su vecino más cercano^[147]. Por lo tanto, el equilibrio de la concentración del adsorbato en la fase líquido-adsorbente está relacionado a la expresión lineal (3.1):

Tabla 3.4: Aplicaciones de los modelos de isotermas de adsorción.

Isoterma	Aplicación	Refs.
Fowler-Guggenheim, Ec. (3.3)	Adsorción de compuestos fenólicos sobre carbón activado granulado.	[134]
Langmuir, Ec. (3.4)	Adsorción directa de colorante sobre un adsorbente verde desarrollado de un extracto de extraído de <i>Uncaria gambir</i> .	[135]
Freundlich, Ec. (3.6)	Adsorción de iones de Pb(II), en solución acuosa, usando polvo de coco y sus resinas de extracción modificada.	[136]
Dubinin-Radushkevich, Ecs. (3.7)–(3.9)	Investigaron el comportamiento de adsorción del rojo Congo sobre Ni/Al-CO ₃ y el comportamiento de sorción de Cd sobre partículas de hierro.	[137,138]
Temkin, Ec. (3.10)	Adsorción del ion Cd sobre partículas de hierro siguiendo un proceso de quimisorción. Adsorción de azul de metileno sobre hojas de miswak.	[139]
Flory-Huggins, Ec. (3.11)	Biosorción de Zn en solución acuosa usando polvo de cáscara de coco.	[140]
Hill, Ec. (3.13)	Equilibrio de adsorción de la anilina, benzal-dehído y ácido benzoico sobre gránulos de carbón activado.	[140]
Halsey, Ec. (3.14)	Equilibrio de sorción de naranja de metilo sobre carbón activado derivado de piña.	[141]
Harkin-Jura, Ec. (3.15)	Remoción por absorción de negro reactivo 5 de agua residual usando arcilla de bentonita.	[142]
Jovanovic, Ec. (3.16)	Isotermas de adsorción para L-Lisina impresa en polímeros.	[143]
Elovich, Ecs. (3.17) y (3.18)	Estudios de equilibrio y cinética de la adsorción de iones de Cu(II) sobre sorbentes naturales.	[144]
Jossen, Ecs. (3.31) y (3.32)	Compuestos fenólicos sobre carbón activado y sobre resinas macromoleculares amberliteXAD-4 y XAD-7.	[145,146]

$$q_e = K_{HE}C_e, \tag{3.1}$$

donde q_e es la cantidad de adsorbato en equilibrio (mg g^{-1}), K_{HE} es la constante de adsorción de Henry y C_e es la concentración en equilibrio del adsorbato sobre el adsorbente.

3.3.2. Dos parámetros

Modelo Hill-Deboer Este modelo de isoterma describe un caso donde existe un proceso de adsorción móvil, así como interacción lateral entre moléculas adsorbidas^[148,149]. La ecuación linealizada de este modelo isotérmico está representado por la ecuación(3.2)^[134].

$$\ln \left(\frac{C_e(1-\theta)}{\theta} \right) - \frac{\theta}{1-\theta} = -\ln K_1 - \frac{K_2\theta}{RT}, \quad (3.2)$$

donde θ es la fracción cubierta de la superficie, K_1 es la constante de Hill-Deboer ($L \text{ mg}^{-1}$) y K_2 es la constante energética de la interacción entre las moléculas adsorbidas (kJ mol^{-1}). Los datos de equilibrio a partir de experimentos de adsorción pueden ser analizados graficando $\ln \left(\frac{C_e(1-\theta)}{\theta} \right) - \frac{\theta}{1-\theta}$ con respecto a θ ^[134,150,151].

Modelo Fowler-Guggenheim Fowler-Guggenheim propusieron un modelo de isoterma que considera la interacción lateral de las moléculas adsorbidas^[152]. La forma lineal se presenta en la ecuación (3.3)^[134]:

$$\ln \left(\frac{C_e(1-\theta)}{\theta} \right) = -\ln K_{FG} + \frac{2\omega\theta}{RT}, \quad (3.3)$$

donde K_{FG} es la constante de equilibrio de Fowler-Guggenheim ($L \text{ mg}^{-1}$), R es la constante universal de gas ($\text{kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), K es la temperatura en kelvin y ω es la energía de interacción entre las moléculas adsorbidas (kJ mol^{-1}).

Este modelo de isoterma se basa en el hecho que el calor de adsorción varía linealmente con la carga. Por lo tanto, si la interacción entre las moléculas adsorbidas es atractiva, entonces el calor de adsorción incrementará con la carga debido al incremento de la interacción entre las moléculas adsorbidos conforme se incrementa la carga (por ejemplo: ω es positivo). Sin embargo, si la interacción de la cantidad de las moléculas adsorbidas es repulsiva, entonces el calor de adsorción decrece con la carga (por ejemplo: ω es negativo). Pero cuando $\omega = 0$, entonces no existe interacción entre las moléculas adsorbidas, y la isoterma de Fowler-Guggenheim se reduce a la ecuación de Langmuir.

La gráfica de $\ln \left(\frac{C_e(1-\theta)}{\theta} \right)$ con respecto a θ es usada para obtener los valores de K_{FG} y ω . Es importante notar que este modelo es sólo aplicable cuando la cubierta de la superficie es menor que 0.6 ($\omega < 0.6$).

Modelo de isoterma de Langmuir La isoterma de adsorción de Langmuir fue, en principio, diseñada para describir la fase de adsorción gas-sólido. Este modelo de isoterma es usado para cuantificar y contrastar la capacidad de adsorción de varios adsorbentes^[153]. La isoterma de Langmuir cuantifica la cubierta superficial por el balance de las velocidades de adsorción-desorción (dinámica de equilibrio). La adsorción es proporcional a la fracción de la superficie del adsorbente que está abierta, mientras que la desorción es proporcional a la fracción de la superficie del adsorbente que está cubierta^[154].

La ecuación de Langmuir puede ser escrita de forma lineal de acuerdo con la expresión (3.4)^[135].

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_e} + \frac{C_e}{q_m}, \quad (3.4)$$

donde C_e es la concentración del adsorbente en equilibrio (mg g^{-1}), q_m es la capacidad de adsorción (mg g^{-1}), q_e es la capacidad de adsorción en equilibrio (mg g^{-1}), K_e es la constante de equilibrio de adsorción (L mg^{-1}). K_L es la constante de Langmuir relacionada a la capacidad de adsorción, q_m (mg g^{-1}), la cual puede ser correlacionada con la variación del área disponible y la porosidad del adsorbente, el cual implica que la gran área superficial y el volumen de poro resultará en una capacidad de adsorción más alta. Las características esenciales de la isoterma de Langmuir puede ser expresada por una constante de adimensionamiento llamada factor de separación, ecuación (3.5)^[155].

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_o}, \quad (3.5)$$

donde R_L es la constante de Langmuir (mg g^{-1}) y C_o es la concentración inicial del adsorbente (mg g^{-1}). Los valores R_L indican que la absorción puede ser no favorable cuando $R_L > 1$, lineal cuando $R_L = 1$, favorable cuando $0 < R_L < 1$, e irreversible cuando $R_L = 0$

Modelo de isoterma de Freundlich El modelo de isoterma de Freundlich es aplicable a procesos de adsorción que ocurren en superficies heterogéneas^[155]. El modelo de isoterma define la heterogeneidad de la superficie y la distribución exponencial de los sitios activos y sus energías^[138].

La forma lineal de la isoterma de Freundlich es descrita por la ecuación (3.6)^[136].

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \ln C_e, \quad (3.6)$$

donde K_F es la constante de adsorción de Freundlich (L mg^{-1}) y $1/n$ es la intensidad de adsorción; esto también indica la distribución relativa de la energía y de la heterogeneidad de los sitios activos.

Modelo de isoterma de Dubinin-Radushkevich La isoterma de Dubinin-Radushkevich^[156] es un modelo de adsorción empírico que es generalmente aplicado para expresar mecanismos de adsorción con una distribución de energía Gaussiana sobre superficies heterogéneas^[157]. Este modelo es sólo aplicable para rango intermedio de concentraciones de adsorbato, debido a que éste exhibe un comportamiento asintótico y no predice la ley de Henry a bajas presiones^[158]. El modelo de Dubinin-Radushkevich es una ecuación semi-empírica, en la cual la adsorción sigue un mecanismo de llenado de poros^[137], esto supone un carácter multicapa que involucra fuerzas de Van der Waals, aplicables para procesos de adsorción, y es una ecuación fundamental que cualitativamente describe

la adsorción de gases y vapores sobre sorbentes microporosos^[159]. Esto es usualmente aplicado para diferenciar entre la adsorción química y física de iones metálicos^[137]. Una distinción de la isoterma de Dubinin-Radushkevich es el hecho de que es dependiente de la temperatura.

El modelo de isoterma de Dubinin-Radushkevich es expresado por la ecuaciones (3.7), (3.8) y (3.9)^[138].

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta E^2 , \quad (3.7)$$

$$\epsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) , \quad (3.8)$$

$$E = \frac{1}{\sqrt{2B}} , \quad (3.9)$$

donde ϵ es el potencial Polanyi, β es la constante Dubinin-Radushkevich, R es la constante de los gases ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T es la temperatura absoluta, B es un número entero que se relaciona con las variaciones de heterogeneidad del adsorbente microporoso y E es la energía de adsorción media.

Modelo de isoterma de Temkin El modelo de isoterma de Temkin considera los efectos de las interacciones indirectas entre el adsorbato/adsorbente sobre el proceso de adsorción; para esto se asume que el calor de adsorción (ΔH_{ads}) de todas las moléculas en la capa decrece linealmente como resultado de incremento de la superficie cubierta^[160]. La isoterma de Temkin es válida sólo para rango intermedios de concentraciones de iones^[161].

La forma lineal del modelo de isoterma de Temkin se presenta en la ecuación (3.10)^[137]:

$$q_e = \frac{Rt_T}{b} \ln K_T + \frac{RT}{b} \ln C_e , \quad (3.10)$$

donde t_T y b son constantes de Temkin, b está relacionada con el calor de sorción y K_T es la constante de la isoterma de Temkin (L g^{-1})^[162].

Modelo de isoterma de Flory-Huggins La isoterma de Flory-Huggins describe el grado de la superficie característica cubierta de adsorbato sobre el adsorbente^[163]. La expresión lineal de la ecuación de Flory-Huggins ((3.11)) es expresada como:

$$\ln \left(\frac{\theta}{C_o} \right) = \ln K_{FH} + n_A \ln (1 - \theta) , \quad (3.11)$$

donde θ es el grado de superficie cubierta, n_A es el número de adsorbatos ocupando sitios de adsorción, y K_{FH} es la constante de equilibrio Flory-Huggins (L mol^{-1}).

Este modelo de isoterma puede expresar la facilidad y espontaneidad de un proceso de adsorción. La constante de equilibrio K_{FH} es usada para calcular la energía libre de Gibbs espontánea, como se muestra en la expresión (3.12)^[164].

$$\Delta G^o = RT \ln K_{FH}, \quad (3.12)$$

donde ΔG^o es el cambio de energía libre estándar, R es la constante universal de los gases ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), y T es la temperatura absoluta.

Modelo de isoterma de Hill La ecuación de la isoterma de Hill describe los enlaces de diferentes especies sobre sustratos homogéneos. Este modelo asume que la adsorción es un fenómeno competitivo donde los adsorbatos, en un sitio del adsorbente, influyen en diferentes sitios enlazados sobre el mismo adsorbente^[144]. La expresión lineal de esta isoterma está dada por la ecuación (3.13)^[140].

$$\log \left(\frac{q_e}{q_H - q_e} \right) = n_H \log C_e - \log K_D, \quad (3.13)$$

donde q_H , n_H y K_D son constantes.

Modelo de isoterma de Halsey La isoterma de Halsey es usada para evaluar la adsorción multicapa, a una distancia relativamente amplia respecto a la superficie^[155]. La isoterma de adsorción de Halsey es dada por la ecuación (3.14)^[141].

$$q_e = \frac{1}{n_{Ha}} \ln K_{Ha} - \frac{1}{n_{Ha}} \ln C_e, \quad (3.14)$$

donde K_{Ha} y n_{Ha} son las constantes de la isoterma de Halsey y pueden ser obtenidas de la pendiente y ordenada al origen de la gráfica de $\ln q_e$ versus $\ln C_e$.

Modelo de isoterma de Harkin-Jura El modelo de isoterma de Harkin-Jura considera la posibilidad de adsorción multicapa sobre superficies de adsorbentes teniendo distribución de poro heterogéneo^[142]. Este modelo se expresa de acuerdo con la ecuación (3.15).

$$\frac{1}{q_e^2} = \frac{B}{A} - \left(\frac{1}{A} \right) \log C_e, \quad (3.15)$$

donde A y B son las constantes de Harkin-Jura pueden ser obtenidas de la gráfica q_e^{-2} versus $\log C_e$.

Modelo de isoterma de Jovanovic El modelo Jovanovic se predijo sobre la consideración contenida en el modelo de Langmuir, pero en adición la posibilidad de algunos contactos mecánicos entre el adsorbato y el adsorbente^[143]. La expresión lineal del modelo se presenta en la ecuación (3.16)^[165].

$$\ln q_e = \ln q_{max} - K_J C_e, \quad (3.16)$$

donde q_e es la cantidad de adsorbato sobre el adsorbente en equilibrio (mg g^{-1}), q_{max} es el consumo máximo de adsorbato obtenido del gráfico de $\ln q_e$ versus C_e , y K_J es la constante de Jovanovic.

Modelo de isoterma de Elovich La ecuación que define este modelo está basada sobre el principio cinético, el cual asume que los sitios de adsorción incrementan exponencialmente con adsorción; esto implica una adsorción multicapa^[166]. La ecuación fue primera desarrollada para describir la cinética de quimisorción del gas sobre los sólidos^[167]. La forma del modelo de Elovich está dada por la ecuación (3.17)^[168].

$$\frac{q_e}{q_m} = K_E C_e e^{\frac{q_e}{q_m}}, \quad (3.17)$$

La forma lineal del modelo de Elovich es^[134]:

$$\ln \frac{q_e}{C_e} = \ln K_e q_m - \frac{q_e}{q_m}, \quad (3.18)$$

La capacidad de absorción máxima q_m y la constante de Elovich K_e pueden ser calculadas de la pendiente y la ordenada al origen de la gráfica de $\ln \frac{q_e}{C_e}$ versus q_e .

Modelo de isoterma de Kiselev La ecuación de la isoterma de adsorción de Kiselev, también es conocida como modelo de capa mono-molecular localizado^[169] y es sólo válida para una cubierta superficial de $\theta > 0.68$ y su expresión linealizada es la ecuación (3.19).

$$\frac{1}{C_e (1 - \theta)} = \frac{K_{1K}}{\theta} + K_i K_n, \quad (3.19)$$

donde K_{1K} es la constante de Kiselev, K_i es la constante de equilibrio (L mg^{-1}) y K_n es la constante de equilibrio de la formación del complejo entre las moléculas adsorbidas. Los datos de equilibrio del proceso de adsorción puede ser modelados graficando $\frac{1}{C_e(1-\theta)}$ versus $\frac{1}{\theta}$ ^[134,169-171].

3.3.3. Tres parámetros

Modelo de isoterma de Redlich-Peterson La isoterma de Redlich-Peterson es una mezcla de las isotermas de Langmuir y Freundlich. El numerador es de la isoterma de Langmuir y tiene el beneficio de aproximarse a la región de Henry en una dilución infinita^[172]. El modelo de la isoterma es empírico e incorpora tres parámetros. Este elemento combina las ecuaciones de Langmuir y Freundlich; por lo tanto el mecanismo de adsorción es una mezcla y no sigue la adsorción monocapa ideal^[173]. Este modelo es definido en la ecuación (3.20).

$$q_e = \frac{A_{RP}C_e}{1 + B_{RP}C_e^{\beta_{RP}}}, \quad (3.20)$$

donde A_{RP} es la constante de la isoterma de Redlich-Peterson ($L g^{-1}$), B_{RP} es constante ($L mg^{-1}$), β_{RP} es el exponente que tiene valores entre 0 y 1, C_e es la concentración fase-líquida en equilibrio del adsorbente ($mg L^{-1}$), y q_e es la carga del adsorbato en equilibrio sobre el adsorbente ($mg g^{-1}$).

A alta concentración, fase-líquida, del adsorbato, la ecuación (3.18) se reduce a la ecuación de Freundlich (3.21).

$$q_e = \frac{A}{B}C_e^{1-\beta}, \quad (3.21)$$

donde $\frac{A}{B} = K_F$ y $(1 - \beta) = \frac{1}{n}$ del modelo de la isoterma de Freundlich.

Cuando $\beta = 1$, la ecuación (3.20) se reduce a la ecuación de Langmuir con $b = B$ (constante de adsorción de Langmuir, $L mg^{-1}$), la cual está relacionada a la energía de adsorción.

$A=bq_{ml}$, donde q_{ml} es la capacidad máxima de adsorción de Langmuir del adsorbente ($mg m^{-1}$); cuando $\beta = 0$, la ecuación (3.20) se reduce a la ecuación de Henry con $\frac{1}{1+b}$ representa la constante de Henry.

La forma lineal de la isoterma de Redlich-Peterson puede ser expresada de acuerdo con la ecuación (3.22)^[165].

$$\ln \frac{C_e}{q_e} = \beta \ln C_e - \ln A, \quad (3.22)$$

Una gráfica de $\ln \frac{C_e}{q_e}$ versus $\ln C_e$ permite determinar las constantes de Redlich-Peterson, donde β es la pendiente y A es la ordenada al origen^[144,173-176].

Este modelo de isoterma tiene una dependencia lineal sobre la concentración en el numerador y una función exponencial en el denominador, en conjunto representan el equilibrio de adsorción sobre un amplio rango de concentración del adsorbato, y la cual es aplicable en sistemas homogéneos y heterogéneos, debido a su versatilidad^[177,178].

Modelo de isoterma de Sips La isoterma de Sips es una combinación de las isotermas de Freundlich y Langmuir y está dada por la expresión (3.23)^[179].

$$q_e = \frac{K_s C_e^{\beta_s}}{1 + a_s C_e^{\beta_s}}, \quad (3.23)$$

donde K_s es la constante del modelo de isoterma de Sips ($L g^{-1}$), β_s es el exponente de la isoterma de Sips, y a_s es la constante del modelo de isoterma Sips ($L g^{-1}$). La forma linealizada es la ecuación (3.24)^[153].

$$\beta_s \ln C_e = -\ln \left(\frac{K_s}{q_e} \right) + \ln (a_s), \quad (3.24)$$

Este modelo es adecuado para predecir la adsorción sobre superficies heterogéneas, de este modo se evita el límite de que el incremento en la concentración del adsorbato, normalmente asociado con el modelo de Freundlich^[156]. Por lo anterior, a baja concentración de adsorbato, este modelo se reduce al modelo de Freundlich, pero a alta concentración del adsorbato, este predice el modelo de Langmuir (modelo de monocapa). Los parámetros dependientes del modelo de la isoterma de Sips son pH, temperatura y concentración^[153,180] y la constante de la isoterma difiere por la linealización y la regresión no lineal^[181].

Modelo de isoterma de Toth La isoterma de Toth es una modificación empírica de la ecuación de Langmuir con el objetivo de reducir el error entre los datos experimentales y el valor estimado de datos de equilibrio^[182]. Este modelo es el más usado en describir sistemas de adsorción heterogéneos, el cual satisface ambas condiciones de frontera, baja y alta concentración de adsorbato^[183]. El modelo de isoterma de Toth es expresado en la ecuación (3.25)^[183].

$$\frac{q_e}{q_m} = \theta = \frac{K_e C_e}{[1 + (K_{LT} C_e)^{n_T}]^{1/n_T}}, \quad (3.25)$$

donde K_{LT} y n_T son las constantes de la isoterma de Toth (mg g^{-1}). Es claro que cuando $n_T = 1$, esta ecuación (3.25) se reduce a la ecuación de la isoterma de Langmuir. Por lo anterior, el parámetro n_T caracteriza la heterogeneidad del sistema de adsorción^[182] y si n_T se desvía de la unidad, entonces el sistema es llamado heterogéneo. La isoterma de Toth puede ser arreglada para dar la expresión lineal (3.26).

$$\ln \frac{q_e^{n_T}}{q_m^{n_T} - q_e^{n_T}} = n_T \ln K_{LT} + n_T \ln C_e, \quad (3.26)$$

Los valores de los parámetros de Toth pueden ser evaluados por método de ajuste de una curva no lineal usando el software Sigma^[184]. Este modelo de isoterma ha sido aplicado para modelar sistemas multicapas y de adsorción heterogéneos^[184,185].

Modelo de isoterma de Koble-Carrigan El modelo de la isoterma Kolbe-Carrigan es una ecuación de tres parámetros, la cual incorpora las isotermas de Langmuir y Freundlich para representar datos de equilibrio de adsorción^[186]. La forma lineal de este modelo está representada por la ecuación (3.27)^[187].

$$\frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{A_k C_e^p} \right) + \frac{B_k}{A_k}, \quad (3.27)$$

donde A_k , B_k y p son las constantes de la isoterma de Koble-Carrigan. Las tres constantes de Koble-Carrigan pueden ser evaluadas con el uso del software Excel^[187]. A altas concentraciones de adsorbato, este modelo se reduce al modelo de isoterma de Freundlich. Esto es sólo válido cuando la constante p es más grande o igual a 1. Cuando p es menos a la unidad, esto significa que el modelo es incapaz de describir los datos

experimentales encontrados a un coeficiente de concentración alto o un valor de error bajo^[185].

Modelo de isoterma de Khan El modelo de isoterma de Khan es un modelo para adsorción de un bi-adsorbato de soluciones diluidas puras^[188]. El modelo de la isoterma está representado por la ecuación (3.28)^[189].

$$Q_e = \frac{Q_{max} b_k C_e}{(1 + b_k C_e) a_k}, \quad (3.28)$$

donde a_k es le exponencial del modelo de isoterma de Khan, b_k es la constante del modelo de isoterma de Khan y Q_{max} es la capacidad de adsorción máxima de la isoterma de Khan (mg g^{-1}). Varios investigadores han aplicado métodos no lineales para obtener los parámetros del modelo de isoterma de Khan^[93,190].

Modelo de isoterma de Radke-Prausnitz El modelo de isoterma de Radke-Prausnitz tiene varias propiedades importantes, las cuáles hacen que este modelo sea el preferido en la mayoría de los sistemas de adsorción a bajas concentraciones de adsorbato^[191]. La isoterma está dada por la ecuación (3.29).

$$q_e = \frac{q_{MRP} K_{RP} C_e}{(1 + K_{RP} C_e)^{M_{RP}}}, \quad (3.29)$$

A baja concentración del adsorbato, este modelo de isoterma se reduce a una isoterma lineal, mientras que, a altas concentraciones de adsorbato, este modelo llega a ser la isoterma de Freundlich y cuando $M_{RP}=0$, este modelo llega a ser el de Langmuir. Otra característica importante de esta isoterma es que permite un buen ajuste sobre un amplio rango de concentración de adsorbato. Los parámetros del modelo de Radke-Prausnitz son obtenidos por un ajuste estadístico no lineal de los datos experimentales^[191,192].

Modelo de isoterma de Langmuir-Freundlich La isoterma de Langmuir-Freundlich incluye el conocimiento de superficies heterogéneas de adsorción. Este modelo describe la distribución de la energía de adsorción sobre la superficie heterogénea del adsorbato^[185]. A bajas concentraciones de adsorbato, este modelo recupera la forma del modelo de isoterma de Freundlich, mientras que para altas concentraciones de adsorbato se obtiene el modelo de isoterma de Langmuir. El modelo de Langmuir-Freundlich está representado por la ecuación (3.30).

$$q_e = \frac{q_{MLF} (K_{LF} C_e)^{M_{LF}}}{1 + (K_{LF} C_e)^{M_{LF}}}, \quad (3.30)$$

donde q_{MLF} es la capacidad máxima de adsorción de Langmuir-Freundlich (mg g^{-1}), K_{LF} es la constante de equilibrio para el sólido heterogéneo, y M_{LF} es el parámetro

heterogéneo y este tiene valores entre 0 y 1. Estos parámetros pueden ser obtenidos por el uso de técnicas de regresión no lineal^[193].

Modelo de isoterma de Jossen El modelo de isoterma de Jossen predice una simple ecuación basada en la distribución de energía de las interacciones del adsorbato-adsorbente en los sitios de adsorción^[194]. Este modelo considera que el adsorbente tiene una superficie heterogénea con respecto a las interacciones que este tiene con el adsorbato. La isoterma de Jossen se representa en la ecuación (3.31).

$$C_e = \frac{q_e}{H} \exp(Fq_e^{p_J}), \quad (3.31)$$

donde H es la constante de isoterma de Jossen (esta corresponde a la constante de Henry), p_J es la constante de la isoterma de Jossen y esto es la característica del adsorbente que es independiente de la temperatura y de la naturaleza de los adsorbentes, y F es la constante de la isoterma de Jossen. La ecuación se reduce a la ley de Henry a bajas capacidades. Reordenando los términos de la ecuación (3.31) se obtiene la ecuación (3.32)^[195].

$$\ln\left(\frac{C_e}{q_e}\right) = -\ln(H) + Fq_e^{p_J}, \quad (3.32)$$

Los valores de H y F pueden ser obtenidos del gráfico de $\ln\left(\frac{C_e}{q_e}\right)$ versus q_e o usando un procedimiento de ajuste de mínimos cuadrados.

3.3.4. Cuatro parámetros

Modelo de isoterma de Fritz-Schlunder Fritz y Schlunder desarrollaron una ecuación empírica, la cual se puede ajustar en un amplio rango de resultados experimentales debido al gran número de coeficientes en la isoterma^[196]. Este modelo de isoterma está dado por la ecuación (3.33).

$$q_e = \frac{q_{MFS}K_{FS}C_e}{1 + q_m C_e^{MFS}}, \quad (3.33)$$

donde q_{MFS} es la capacidad máxima de adsorción de Fritz-Schlunder (mg g^{-1}), K_{FS} es la constante de equilibrio de Fritz-Schlunder (mg g^{-1}) y MFS es el exponente del modelo de Fritz-Schlunder. Si $K_{FS} = 1$, entonces el modelo de Fritz-Schlunder se convierte en el modelo de Langmuir, pero para altas concentraciones de adsorbato, el modelo se reduce al modelo de Freundlich. Los parámetros de la isoterma de Fritz-Schlunder pueden ser determinados por un análisis de regresión no lineal^[197,198].

Modelo de isoterma de Bauder Bauder observó que la estimación de los coeficientes de Langmuir, b y q_{ml} por mediciones de tangentes a diferentes concentraciones

en equilibrio muestra que estos no son constantes en un amplio rango^[199]; por lo que la isoterma de Langmuir ha sido reducida a la isoterma de Bauder, ecuación (3.34)^[192].

$$q_e = \frac{q_m b_o C_e^{1+x+y}}{1 + b_o C_e^{1+x}}, \quad (3.34)$$

donde q_m es la capacidad de adsorción máxima de Bauder (mg g^{-1}), b_o es la constante de equilibrio, x es el parámetro de Bauder y y es el parámetro de Bauder. Para baja cubierta de superficie, el modelo de isoterma de Bauder se reduce al modelo de Freundlich. Los parámetros de la isoterma son determinados del análisis de regresión no lineal^[200].

Modelo de isoterma de Weber-Van Vliet Weber y Van Vliet postularon una relación empírica con cuatro parámetros que proporcionaron una excelente descripción de patrones de datos para un amplio rango de sistemas de adsorción^[201]. La isoterma desarrollada por Weber-Van Vliet tiene la forma de la ecuación (3.35).

$$C_e = p_1 q_e^{(p_2 q_e^{p_3} + p_4)}, \quad (3.35)$$

donde C_e es la concentración en equilibrio del adsorbato (mg g^{-1}), q_e es la capacidad de adsorción (mg g^{-1}), p_1 , p_2 , p_3 y p_4 son los parámetros de la isoterma de Weber y Van Vliet. Los parámetros de isoterma pueden ser definidos por una técnica de ajuste de curva no lineal, la cual es determinada sobre la suma de mínimos cuadrados de residuos^[200-202].

Modelo de isoterma de Marczewski-Jaroniec La isoterma de Marczewski-Jaroniec es conocida como la ecuación general de Langmuir de cuatro parámetros^[203]. Este modelo es recomendado sobre las consideraciones de la isoterma de Langmuir local y la distribución de las energías de adsorción en los sitios activos sobre el adsorbente^[180]. La ecuación de la isoterma se muestra en (3.36).

$$q_e = q_{M_{MJ}} \left(\frac{(K_{MJ} C_e)^{n_{MJ}}}{1 + (K_{MJ} C_e)^{n_{MJ}}} \right)^{M_{MJ}/n_{MJ}}, \quad (3.36)$$

donde n_{MJ} y M_{MJ} son parámetros que caracterizan la heterogeneidad de la superficie del adsorbente, M_{MJ} describe la dispersión de la distribución en la trayectoria de la energía de adsorción más alta y n_{MJ} describe la dispersión en la trayectoria de la energía de adsorción menor. La isoterma se reduce a la isoterma de Langmuir cuando n_{MJ} y M_{MJ} son igual a la unidad, cuando $n_{MJ} = M_{MJ}$; esto se reduce al modelo Langmuir-Freundlich.

3.3.5. Cinco parámetros

Modelo de isoterma de Fritz-Schlunder desarrollaron un modelo empírico de cinco parámetros que es capaz de simular la variación del modelo de manera más precisa

para la aplicación sobre un amplio rango de datos de equilibrio^[202]. La ecuación de la isoterma es (3.37).

$$q_e = \frac{q_{m\text{FS}} K_1 C_e^{\alpha_{\text{FS}}}}{1 + K_2 C_e^{\beta_{\text{FS}}}}, \quad (3.37)$$

donde $q_{m\text{FS}}$ es la capacidad máxima de adsorción Fritz-Schlunder (mg g^{-1}) y K_1 , K_2 , α_{FS} y β_{FS} son los parámetros de Fritz-Schlunder. Esta isoterma es válida sólo en el rango del valor de L_{FS} menor que o igual a 1. Este modelo se aproxima al modelo de Langmuir, mientras que el valor de ambos exponentes α_{FS} y β_{FS} se igualan a 1, y para altas concentraciones de adsorbato, esto se reduce al modelo de Freundlich.

3.4. Aplicaciones de procesos de adsorción para la remoción de contaminantes

Los procesos de adsorción para la remoción de contaminantes son más caros que los procesos convencionales. Sin embargo, los porcentajes de remoción son superiores a los obtenidos por los procesos convencionales^[16].

3.4.1. Biochar

El biochar es un material altamente poroso a base de carbono, producido a partir de una gama de diferentes fuentes biomásicas (como materia prima), generalmente desechos vegetales o animales, en condiciones de tiene capacidades de aromatización y anti-descomposición^[204]. De acuerdo con la literatura, el biochar tiene un área de superficie específica alta y contiene una amplia variedad de grupos funcionales superficiales negativos (grupos hidroxilo, carboxilo y amino), lo que lo posiciona como un adsorbente multifuncional con aplicaciones ambientales, agrícolas y energéticas^[33,205,206]. Para esto se ha diseñado biochar empleando una gran variedad de metodologías para mejorar las propiedades físicas, químicas y/o biológicas de la biomasa cruda, para generar productos rentables que superen los principales inconvenientes que actualmente limitan la aplicación a gran escala del biochar^[207].

La producción de biochar implica una gama de diferentes tecnologías, la mayoría de las cuales utilizan alta temperatura en ausencia de oxígeno^[208,209], que genera cambios en la composición química y en el estado físico de la biomasa. Las propiedades estructurales y químicas específicas del biochar crudo están relacionadas con el tratamiento térmico utilizado en su producción e influyen en su capacidad para adsorber contaminantes o actuar como una matriz de soporte para nanoestructuras^[210–212].

Nanomateriales inmovilizados sobre biochar

Una de las aplicaciones de gran interés científico es la inmovilización de materiales de tamaño nanométrico sobre la superficie del biochar. La incorporación de nanopartículas

funcionales sobre la superficie del biochar puede expandir su área superficial e incrementar sus sitios de adsorción, con alta afinidad, estabilidad térmica y/o capacidad de intercambio catiónico. Wang y col.^[204] presentan un resumen de las posibles formas de mejorar la incorporación de nanopartículas sobre el biochar, y otros estudios han mostrado las múltiples funcionalizaciones que mejoran significativamente la producción de biochar diseñado como adsorbente para una amplia variedad de metales traza^[213], metaloides^[214], colorantes^[215] y nutrientes (como nitrato y fosfato)^[216].

La inmovilización de nanomateriales sobre biochar crea nuevos nano-compósitos que combinan las ventajas bien conocidas de ambos materiales. Las excepcionales capacidades de estos nano-compósitos para la adsorción de contaminantes y/o degradación catalítica han atraído la atención de la comunidad científica para su posible uso en aplicaciones de remediación ambiental.

En la literatura se han reportado métodos para sintetizar nanomateriales inmovilizados sobre biochar. Rodríguez-Narváez y col.^[217] clasificaron los principales tipos de nanomateriales inmovilizados sobre biochar en tres categorías^[207,218,219] ver figura 3.1:

1. Compósitos de óxidos/hidróxidos de nanometales sobre biochar (*Nanometal oxide / hydroxide-biochar composites*, por sus siglas en inglés N-MO/H B). Los métodos de síntesis que hay son: i) Enriquecimiento del elemento objetivo por bioacumulación (*Element enrichment by bioaccumulation* por sus siglas en inglés, EBB), ii) Pretratar la biomasa con sal metálica (*Pretreating biomass with metal salt* por sus siglas en inglés, PTBMS), iii) Inserción de nanopartículas de óxido metálico después de la pirólisis (*Inserting metal oxide nanoparticles (NPs) after pyrolysis* por sus siglas en inglés, IMONPsAP). Para los dos primeros métodos, los iones metálicos se acumulan en la materia prima por bioacumulación o deposición, después un tratamiento térmico a la biomasa modificada para convertir el compuesto químico acumulado a óxido/hidróxido de nanometal y la biomasa impregnada se convierte en un nano-compósito basado en biochar. Los iones metálicos más usados son Mg^[220], Fe^[214], Ca^[221] y Al^[222], porque tienen una alta estabilidad^[223-225] y características de baja lixiviación^[226,227]. Para el tercer método, el tratamiento térmico es crucial y este proceso aún está en investigación. Algunas de las fuentes biomásicas empleadas para la producción del biochar son: tejidos vegetales de tomate^[228] y hojas^[229], *laminaria japonica*^[230,231], madera^[222], tallos de Lotus^[232], cáscara de arroz^[221,233,234] y de nuez de pacana^[235], chips de Hickory^[236], residuos de conocarpus^[220], virutas de nogal^[214], hojas de caña de azúcar^[237], paja de trigo^[238], arroz, soja y maní^[239], madera de pino Loblolly^[240] y pelada^[241].
2. Compósitos magnéticos de biochar. Los nanomateriales a base de hierro son de gran interés debido a la diversidad en su aplicación. En la literatura se han reportado diferentes métodos para producir sorbentes magnéticos de biochar que faciliten la separación después del proceso^[240,242,243]. La sorción de contaminantes aniónicos sobre biochar es relativamente baja porque la superficie del biochar está cargada negativamente^[244,245]. Ante este reto, el biochar se ha modificado con nanopartículas magnéticas para mejorar la sorción de contaminantes anió-

cos^[76,240] y mejorar las condiciones de síntesis. En la literatura se han reportado dos métodos para síntesis: (i) Pretratamiento de la biomasa utilizando iones de Fe (*pretreating biomass using Fe ions* por sus siglas en inglés, PTBIIs), el cual implica la impregnación de la biomasa con $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ seguido de un tratamiento térmico en diferentes condiciones de pirólisis, para el proceso térmico se pueden emplear microondas y calcinación; y (ii) coprecipitación química de óxidos de hierro sobre biochar (*chemical coprecipitation of iron oxides on biochar* por sus siglas en inglés, CCP), en este proceso la magnetita (Fe_3O_4) se prepara en solución acuosa y luego precipita sobre el biochar a pH 8 a 14 en ausencia de oxígeno^[246], para modificar las propiedades se pueden emplear compuestos quelantes y tensioactivos. En la literatura reportan que el estudio de la influencia de los parámetros como precursores y pH de las soluciones acuosas permitirá mejorar las propiedades de los compósitos magnéticos. Algunas de las fuentes biomásicas empleadas para la producción del biochar son: cáscara de arroz^[221], maní^[247], coco^[248], castañas^[249] y arroz^[250], algas marinas^[242], residuos de pirólisis^[251], rosin^[252], corteza de durian^[253], cáscara de naranja^[76], madera de algodón^[254], quitosano^[255], hojas de frutos^[255], calcinación de corteza de pino^[256,257], calcinación de microalgas azul verde^[258], *astragalus mongholicus*^[259], residuos agrícolas^[260] y eucalipto carbonizado^[261].

3. Biochar recubierto con nanopartículas funcionales. En la literatura no existe una definición de *nanopartícula funcional* que sea aceptada por toda la comunidad científica. Sin embargo, algunos autores se refieren como nanopartícula a un material que presenta, en al menos una dimensión, una escala nanométrica, y que además ha sido post-procesada, ya sea química o físicamente, para proporcionar propiedades que la materia prima no presenta. En este contexto, cualquier óxido/hidróxido metálico o nanopartícula magnética puede convertirse en una nanopartícula funcional a través de modificaciones con sustancias químicas o físicas que proporcionan propiedades específicas e invisibles. El recubrimiento de la superficie del biochar con nanopartículas funcionales aumentan su capacidad para eliminar una amplia variedad de contaminantes, en la Tabla 3.5 se presenta las fuentes biomásicas para la producción de biochar y las nanopartículas empleadas en cada caso. Esta síntesis se lleva a cabo por dos métodos: (i) pre-revestimiento de la biomasa con nanopartículas funcionales (*precoating the biomass with functional nanoparticles* por sus siglas en inglés, PCBFNPs), para este proceso se suspenden nanopartículas funcionales en agua para tratar la biomasa, antes de la pirólisis, la suspensión de nanopartículas se mezcla con la biomasa por un intervalo de tiempo, y posteriormente la biomasa se separa y se seca; y (ii) impregnación de nanopartículas funcionales después de la pirólisis (*impregnation of functional nanoparticles after pyrolysis* por sus siglas en inglés, IFNPsAP). Para este proceso las nanopartículas funcionales más utilizadas son quitosano^[262,263] y hierro de valencia cero ($\text{Fe}(\text{VC})$)^[204,264,265].

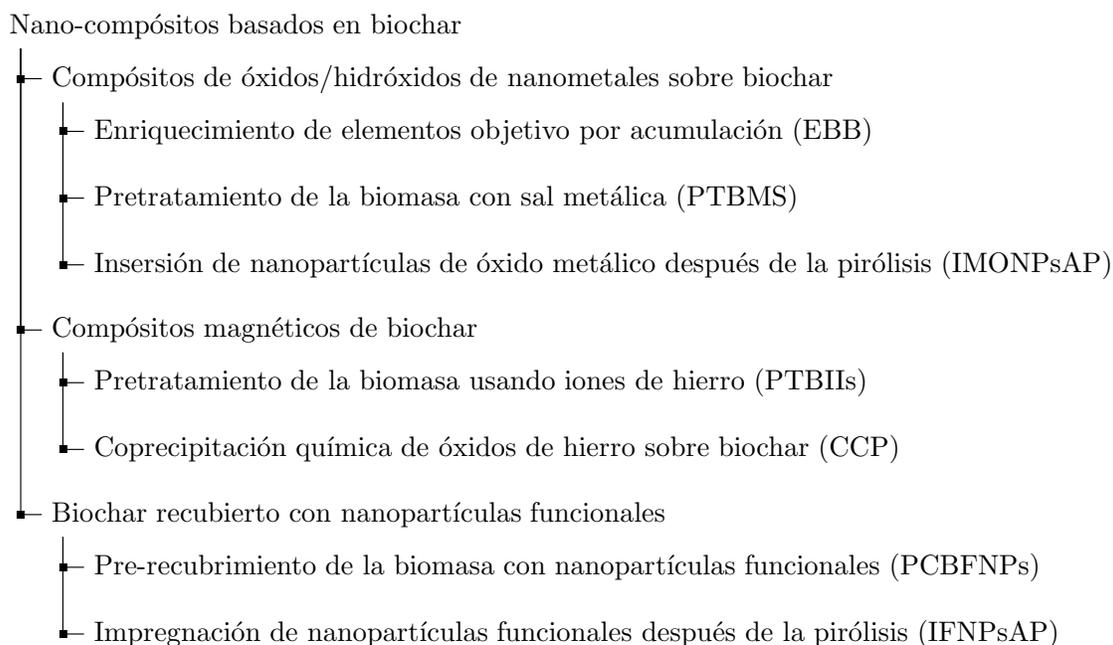


Figura 3.1: Nano-compósitos basados en biochar.

Propiedades fisicoquímicas de nanomateriales basados en biochar

En la Tabla 3.6 se presenta propiedades físicas que poseen algunos nanomateriales basados en biochar. En la Tabla 3.6 se muestra la comparación del área superficial y porosidad del biochar sin modificación y los nano-compósitos basados en biochar. Como se puede observar que los diferentes métodos de síntesis producen cambios importantes en los dos parámetros físicos. Un ejemplo de esto es el compuesto PTBMS, para el cual se mejora significativamente las características físicas (hasta dos órdenes de magnitud), lo que sugiere que los nano-compósitos ensanchan la superficie del material y que el tipo de materia prima influye en la naturaleza del biochar producido y en la forma en que los metales son inmovilizados/soportados^[277,278]. Para los nano-compósitos IMONPsAP, no todos los materiales mostraron un aumento en la porosidad y/o área de superficial^[233,237,279]. El uso de sales u óxidos metálicos conduce a resultados diferentes, ver la Tabla 3.6. Considerando el efecto significativo que el área superficial y la porosidad tienen en los procesos de adsorción que se producen en nano-compósitos base de biochar, es importante desarrollar estudios sistemáticos sobre la influencia de las especies de metal utilizadas para sintetizar los materiales. Para los compuestos magnéticos N-MO/HB, se encontró que PTBMS producen un aumento de área superficial y la porosidad independientemente de la materia prima utilizada, mientras que para IMONPsAP, el área superficial y la porosidad dependen principalmente del tipo de materia prima^[260]. Para los nano-compósitos de biochar obtenidos con CCP varían de acuerdo con la materia prima y al proceso.

Tabla 3.5: Síntesis de biochar recubierto con nanopartículas funcionales.

Método de síntesis	Recurso biomásico	Tratamiento térmico	Nanopartícula funcional
PCBFNPs ^a [266]	Aserrín de bambú	Pirólisis lenta a 600 ° en presencia de N ₂ por 1 h.	Óxido de grafeno (OG)
PCBFNPs [215,267]	Chips bagazo de caña de azúcar	Pirólisis lenta a 600 ° a 10° min ⁻¹ en presencia de N ₂ por 1 h.	Nanotubos de carbono (NTC)
PCBFNPs [268]	Cáscara de arroz	Carbonización a 95 ° en 1 -4 h.	Partículas de sílice (SiO ₂)
PCBFNPs [269]	Paja de arroz	Pirólisis lenta a 200-500 ° a 15 ° min ⁻¹ en presencia de N ₂	Caolín, CaCO ₃ y Ca (H ₂ PO ₄) ₂
PCBFNPs [270]	Paja de trigo	Pirólisis lenta a 600 ° en presencia de N ₂ por 1 h.	Grafeno (G)
PCBFNPs [271]	Chips de bagazo de bambú	Pirólisis lenta a 600 ° en presencia de N ₂ por 1 h.	Montmorillonita (MMT) y Caolinita (CLN)
PCBFNPs [272]	Madera de algodón	Pirólisis lenta a 600 ° en presencia de N ₂ por 1 h.	Grafeno (G)
IFNPsAP ^b [272] ^b	Lodos de fábricas de papel	Pirólisis lenta a 700 °	Hierro de valencia cero (Fe-VZ)
IFNPsAP [273]	Cáscara de arroz	Pirólisis lenta a 400 ° por 2 h.	Hierro de valencia cero (Fe-VZ)
IFNPsAP [274]	Paja de arroz	Pirólisis lenta a 100, 300, 300, 500 y 700 °	Hierro de valencia cero (Fe-VZ)
IFNPsAP [275]	Rama de Bush	Pirólisis lenta a 350-550 °	Hierro de valencia cero (Fe-VZ)
IFNPsAP [276]	<i>Astragalus membranaceus</i>	Pirólisis lenta a 400 ° en presencia de N ₂ por 3 h.	Hierro de valencia cero (Fe-VZ)
IFNPsAP [264,265]	Semillas de col mostaza	Pirólisis lenta a 600 ° por 2 h.	Hierro de valencia cero (Fe-VZ)
IFNPsAP [204]	<i>Pinus taeda</i>	Pirólisis lenta a 600 ° en presencia de N ₂ por 1 h.	Hierro de valencia cero (Fe-VZ)
IFNPsAP [250]	Cáscara de arroz	Pirólisis lenta a 350 ° por 6 h.	Hierro de valencia cero (Fe-VZ)
IFNPsAP [263]	Bambú, bagazo de caña de azúcar, madera de nogal y cáscara de maní	Pirólisis lenta a 600 ° en presencia de N ₂ por 2 h.	Quitosano (Q)
IFNPsAP [262]	<i>Eichhornia crassipes</i>	Pirólisis lenta a 600 ° en presencia de N ₂ por 1 h.	Quitosano (Q)

^aRecubrimiento previo de biomasa con nanopartículas funcionales.

^bImpregnación de nanopartículas funcionales tras pirólisis.

Las propiedades químicas de los nano-compósitos, como elementos y minerales, no han sido reportadas para todos los materiales. Como se puede observar en la Tabla 3.7, la sustitución de átomos de carbono por metales, para IMONPsAP y PTBMS [240,292] depende de la naturaleza del ion metálico utilizado [240]. Un ejemplo de esto, es el caso del cloruro de manganeso, en el cual se encontró que la sustitución de carbono era del 4 % y si se emplea birnesita [(Na_{0.3}Ca_{0.1}K_{0.1})(Mn⁴⁺, Mn³⁺)₂O_{4.1}5H₂O], el porcentaje de Mn se duplica para IMONPsAP [283].

El uso de diferentes nanopartículas inmovilizadas en el mismo tipo de recurso biomásico define las características de las nanopartículas funcionales del biochar [269,271]. De acuerdo con los autores [217], la influencia de cambio en las propiedades físicas de los materiales por la inmovilización de nanopartículas debe ser estudiada a profundidad pa-

Tabla 3.6: Propiedades físicas para los nano-compósitos basados en biochar a partir de diferentes recursos biomásicos y métodos de síntesis^[217].

Método de síntesis	Recurso biomásico	Tratamiento térmico	NPs	Área superficial, $m^2 g^{-1}$ Sin/con NPs	Porosidad, $cm^3 g^{-1}$ Sin/con NPs
PTBMS ^[277]	Paja de colza	Pirólisis	Mn	19.13/110.68	0.0344/0.0868
PTBMS ^[280]	Caña de azúcar	Pirólisis	Mg	27.9/40.6	0.038/0.372
PTBMS ^[278]	Paja de trigo	Pirólisis	Fe	9.47/138.56	0.012/0.095
PTBMS ^[281]	Lodo crudo	Pirólisis	P	22.8/39.75	0.072/0.078
IMONPsAP ^[279]	Tallos de algodón	Pirólisis	Fe	49.71/69.95	0.0382/0.0446
IMONPsAP ^[282]	Conos de pino	Pirólisis	Zn	6.60/11.54	0.016/0.028
IMONPsAP ^[283]	Paja de maíz	Pirólisis	Mn	61.0/3.18	0.036/0.006
IMONPsAP ^[237]	Caña de azúcar	Pirólisis	Mn/Al	31.21/12.25	0.038/0.016
IMONPsAP ^[233]	Cascarilla de arroz	Pirólisis	Fe	181/77.3	0.0808/0.0550
PTBIs ^[219]	Corteza de durian	Pirólisis	Fe	10.34/830	0.00219/0.722
PTBIs ^[284]	Caña de azúcar	Pirólisis	Fe Fe/Mn	24.59/92.54 /118.03	0.038/0.101 /0.096
PTBIs ^[285]	Hojas de frutos	Microondas	Fe	250/890	0.25/0.68
CCP ^[286]	Eucalyptus		Fe	562.12/473.50	
CCP ^[287]	Virutas de madera	Pirólisis	Fe	261/219	0.17/0.23
CCP ^[260]	Protectores de tuerca	Pirólisis	Fe	465/365	
	Paja de trigo			364/334	
	Tallo de uva			72/80.5	
	Cáscara de uva			77/127	
	Huesos de ciruela			443/363	
CCP ^[288]	Cáscara de coco	Pirólisis	Fe	30.9/365	0.042/0.030
CCP ^[289]	Madera de roble	Pirólisis rápida	Fe	25.4/6.1	0.0103/0.48
	Corteza de roble			/8.8	/0.69
CCP ^[290]	Residuos de madera	Gasificación	Fe	745.3/458.7	0.258/0.158
PCBFNPs ^[271]	Arcilla de bambú	Pirólisis		375.5/408.1	
	Bagazo			388.3/407.0	
	Chips de nogal			401.0/376.1	
PCBFNPs ^[271]	Pirólisis	Arcilla de bambú		375.5/239.8	
		Bagazo		388.3/328.6	
		Chips de nogal		401.0/224.5	
PCBFNP ^[215]	Chips de nogal	Pirólisis	NTC	289/352	0.001/0.138
	Caña de azúcar			9/390	0.000/0.220
PCBFNPs ^[269]	Paja de arroz	Pirólisis	Arcilla	8.14/64.1	0.02/0.02
PCBFNPs ^[266]	Bambú	Pirólisis	Grafito	184.9/348.2	0.027/0.008
PCBFNPs ^[270]	Paja de trigo	Pirólisis	Grafito	4.5/17.3	0.0092/0.122
IFNPsAP ^[291]	Cáscara de arroz	Pirólisis	Fe (VC)	205.35/138.07	0.11/0.081
IFNPsAP ^[273]	Cáscara de arroz	Pirólisis	Fe (VC)	194.35/119.11	0.005/0.041

ra entender el cambio en el área superficial y porosidad del biochar y las nanopartículas.

En la Tabla 3.6 se puede observar que para los nano-compósitos de IFNPsAP fueron inmovilizados sólo con hierro de valencia cero, y estos materiales mostraron una reducción de área superficial y porosidad del biochar. La inserción de nanopartículas en el biochar tiene potencial para su uso en catálisis. El uso de hierro de valencia cero embebido en el biochar como catalizador promueve procesos avanzados de oxidación capaces de eliminar contaminantes de suelo, agua y/o aire, por lo que esta área representa una alternativa para la remediación ambiental.

La composición química de los nano-compósitos basados en biochar se muestran en la Tabla 3.7. La sustitución de átomos de carbono por metales para IMONPsAP y PTBMS fue reportada en la literatura^[240,292], en la cual se presenta la influencia de la naturaleza y la cantidad del ion metálico^[240]. En el caso de compósitos de biochar magnéticos existe

CAPÍTULO 3. REMEDIACIÓN AMBIENTAL

Tabla 3.7: Propiedades químicas para los nano-compósitos basados en biochar a partir de diferentes recursos biomásicos y métodos de síntesis^[217]

Método de síntesis	Recurso biomásico	Nano-compósito (%)	Contenido de elemento, %	Contenido mineral, %
			Con/sin NPs C : H : O : N	Con/sin NPs P : K : Mg : Ca
EEB ^[228]	Tomate	Mg (8.8)		0.7/0.6 : 1.2/0.8 : 8.8/3.5 : 1.7/3.2
IMONPsAP ^[240]	Madera de pino	Mn (4.2)	79/ : 19/ : 15/ : 0.26	0.02/ : 0.02/ : 0.062/ : 0.056/
PTBMS ^[292]	Caña de azúcar	Birnessita (8.1) Zn (4.9)	62/86 : /2.13 : 28/11 : 0.2/0.3 79/84 : - : 14/ 14/ : 2.4/2.2	0.01/ : 0.2/ : 0.1/0.1 : 0.25/
IMONPsAP ^[283]	Paja de maíz	2.5 % Mn (3.0)	79.7/ : 0.43/ : 7.95, 10.9, 26/ : 0.77/	
		10 % Mn (7.4)	73/ : 0.33/ : /5.2 : 0.72/	
		60 % Mn (7.8)	48/85 : 0.24/0.17 : : 0.5/0.8	
PTBIIs ^[240]	Madera de pino	Fe (2.95)	52/86 : 1.4/2.1 : 43/11.4) : 0.2/0.3	0.03/0.04 : 0.04/0.05 : 0.14/0.12 : 0.10/0.19
CCP ^[289]	Madera de roble	Fe (80.6)	69/83 : 2.8/2.7 : 0.32/	: 1.1/3.4 : 0.4/5.20 : -
	Corteza de roble	Fe (51.3)	56/71) : 2.2/2.6 : - : 0.45/	- : 0.44/0.53 : 0.44/1.18 : -
CCP ^[290]	Madera	Fe (24.4)	56/91 : - : 18/7.8 : -	0.0/0.0 : 0.0/0.6 : - : 0.2/0.5
PCBFNPs ^[271]	Bambú	Montmorillonita	83/81 : 2.3/2.43 : 12.4/15 : 0.25/0.15	0.08/0.54 : 0.33/0.52 : 0.14/0.23 : 0.21/0.34
	Bagazo		75/76 : 2.2/2.9 : 19/18.3 : 0.75/0.79	0.03/0.08 : 0.32/0.15 : 0.22/0.21 : 0.85/0.91
			81/82 : 2.2/2.17 : 15.1/14.02 : 0.28/0.73	0.00/0.02 : 0.11/0.24 : 0.19/0.13 : 0.57/0.82
PCBFNP ^[271]	Chips de nogal	Caolinita	81/81 : 2.1/2.4 : 16/14.86 : 0.25/0.15	0.03/0.54 : 0.07/0.52 : 0.05/0.23 : 0.19/0.34
			70.2/76.4 : 2.4/2.9 : 24/18.3 : 0.74/0.79	0.03/0.08 : 0.06/0.15 : 0.16/0.21 : 0.88/0.91
			78/82 : 2.1/2.2 : 18.1/14 : 0.33/0.73	0.00/0.02 : 0.05/0.24 : 0.18/0.13 : 0.52/0.82
PCBFNP ^[215]	Chips de nogal	NTC (0.01)	84.1/ : 2.5/ : 13/ : 0.4	
			80.3/81.8 : 2.1/2.2 : 17.4/15.3 : 0.2/0.7	
	Bagazo de caña de azúcar	NTC (1)	79.3/ : 2.2/ : 17.7/ : 0.8/	
			85.7/76.4 : 1.7/2.9 : 11.9/19.9 : 0.7/0.8	
IFNPsAP ^[263]	Bambú	Quitosano	71.6/80.89 : 4.22/2.4 : 21.5/16.5 : 2.6/0.15	
	Caña de azúcar		69.6/76.4 : 4.58/2.93 : 22.8/19.8 : 3.0/0.8	
	Madera		66.7/81.8 : 4.5/2.2 : 15.3/26.5 : 3.3/0.73	
	Cáscara de maní		65.4/86.4 : 4.26/1.4 : 26.1/11.3 : 4.2/0.94	

poco información en la literatura (ver Tabla 3.7). Sin embargo, la naturaleza del método de síntesis tiene una influencia importante sobre la cantidad del metal embebido. La impregnación alcanzada para PTBIIs en biochar de madera de pino fue de 2.95%, mientras que cuando se utilizó CCP para insertar Fe en biochar, a partir de madera de roble, corteza de roble, o madera, los rendimientos de impregnación alcanzados fueron

80.6, 51.3 y 24.4 %, respectivamente. Las propiedades químicas del compuesto de biochar dependerán significativamente de la materia prima utilizada^[263,271,289]. Por ejemplo, el carbono, oxígeno, hidrógeno y nitrógeno contenido en el biochar aumenta después de la impregnación con arcilla usando IFNPsAP, pero en el proceso simultáneamente se eliminó un porcentaje considerable de los minerales del biochar^[271]. Lo anterior podría ser un problema si el material resultante se va a utilizar como mejorador del suelo, porque los minerales (nutrientes) en el biochar son contribuyentes significativos a la mejora del suelo. En la Tabla 3.7 se muestra que el potasio se pierde durante la inserción de nanopartículas, utilizando los diferentes métodos de síntesis (EEB, IMONPsAP, PTBIIs, CCP y PCBFNP). Por ejemplo, cuando en el método de síntesis CCP se insertó hierro en biochar producido, utilizando diferentes materias primas de roble, el material con las cargas más altas de potasio (3.4 %) generaron un rendimiento de impregnación de hierro más alto (80.6 %) ^[289]. Sin embargo, los mecanismos implicados en la pérdida de potasio aún son desconocidos y es necesario para confirmar la selectividad de reemplazo de potasio por hierro u otras nanopartículas, así como caracterizar los mecanismos involucrados. Esto representa un área de conocimiento en la síntesis de materiales. Si se prueba la inserción selectiva de nanoestructuras, podría ayudar a generar materiales nano-compósitos con cargas relativamente altas.

Nano-compósitos basados en biochar: Aplicaciones ambientales

Restauración de suelos El uso de biochar para la restauración y/o mejoramiento del suelo ha sido ampliamente reportado como un proceso altamente eficaz^[245,293,294], ya que los contaminantes orgánicos^[51,295–297] e inorgánicos^[298–300] son altamente adsorbidos sobre el biochar, además que éste restaura o mejora los suelos por el aporte de nutrientes^[301–303], regula la actividad bacteriana^[304–306], y mantiene la biota del suelo^[307–310]. Sin embargo, poco se sabe sobre el uso de nanocompuestos a base de biochar para la restauración del suelo. Las interesantes características físicas y químicas de los nano-compósitos basados en biochar, así como el aumento de la superficie o la porosidad, deben mejorar significativamente la capacidad para eliminar los contaminantes.

Los nano-compósitos a base de biochar tienen propiedades que podrían potencializar las aplicaciones de restauración de suelos, ya que permitirían^[311]:

- Dispersar y disminuir la agregación de las nanopartículas.
- Adsorber y/o inmovilizar iones metálicos sobre el biochar o nanopartículas para formar complejos o mediante interacción electrostática.
- Eliminar o degradar contaminantes.
- Evitar la biodisponibilidad de subproductos y mejorar la fertilidad del suelo.

Adsorción La capacidad de adsorción de los nano-compósitos basados en biochar está relacionada con las propiedades físicas y químicas, como se muestra en las Tablas 3.6 y 3.7.

Los principales mecanismos implicados en el proceso de adsorción de los nano-compósitos basados en biochar son intercambio iónico, adsorción física, interacción electrostática y complejación. Estos mecanismos se explican a continuación:

- **Intercambio de iones** ocurre cuando los grupos funcionales en la superficie se ionizan a bajos valores de pH, los iones de la superficie (Na^+ , K^+ y Ca^{2+}) se intercambian con los iones de los metales pesados o los contaminantes orgánicos catiónicos^[312].
- **Adsorción física** se lleva a cabo cuando las características de la superficie (el área superficial y porosidad) se utilizan para adsorber iones metálicos y/o sustancias orgánicas en microporos, y está estrechamente relacionado con la concentración del contaminante y la temperatura durante el proceso.
- **Interacción electrostática** se observa cuando el pH es mayor que el punto de carga cero (pH_{pzc}) del nano-compósito y carga negativa en la superficie generalmente es generada por grupos funcionales de oxígeno, iones metálicos cargados positivamente.
- **Complejación** se asocia con la interacción de grupos funcionales que contienen oxígeno e iones metálicos cargados positivamente para formar complejos^[313].

Tabla 3.8: Aplicaciones en suelo de nano-compósitos basados en biochar^[217].

Método de síntesis	Recurso biomásico	Nano-compósito	Contaminante	Aplicación
EEB ^[229]	Hojas de tomate	Mn	PO_4^{3-}	Adsorbente / fertilizante
PTBII ^s ^[284]	Residuos de caña de azúcar	Mg, Fe	PO_4^{3-}	Adsorbente / fertilizante
PTBII ^s ^[314]	Estiércol de pollo <i>Acacia saligna</i>	Fe		Remediación del suelo
PTBII ^s ^[315]	Paja de maíz	Fe-Mn	As	Remediación del suelo
PTBII ^s ^[316]	Madera de eucalipto	Fe	Cd, Cu, Zn, Pb	Mejoramiento de suelo
PTBII ^s ^[317]	Madera dura de bambú	Fe-S	Cr	Adsorbente
IFNPsAP ^[318]	Avena desvainada	nFe(VC)	Cd	Remediación de sedimentos
IFNPsAP ^[264,265]	Semillas de mostaza	Fe(VC)	Cr(VI)	Adsorbente
IFNPsAP ^[319]	Semillas de trigo	Fe-S	Cr(VI)	Adsorbente
CCP ^[320]	Astillas de <i>Luan</i>	Fe_2O_3	Hidrocarburos aromáticos policíclicos	Catálisis
CCP ^[311]	Bagazo de caña de azúcar	Ni/Fe	Ésteres de difenilo bromados	Catálisis

En la Tabla 3.8 se muestra un resumen del uso de nano-compósitos basados en biochar, producidos por diferentes métodos de síntesis (EEB, PTBII, e IFNPsAP), para la remoción de contaminantes inorgánicos, como PO_4^{3-} y Cr(VI)^[264,265,319]. Los nano-compósitos obtenidos con el método de síntesis PTBII, se relaciona con sus propiedades físicas, donde se presenta un aumento considerable en área superficial y porosidad, mostradas en la Tabla 3.6. Sin embargo, lo contrario fue reportado para IFNPsAP, y no se encontró información para EEB. Las características físicas de los nano-compósitos basados en el biochar utilizados para el proceso de adsorción de contaminantes inorgánicos no fueron reportadas. No obstante, se informó el desempeño de los nano-compósitos basados en biochar. A continuación, se presentan detalles de las investigaciones realizadas:

- Nanopartículas de Fe(VC) inmovilizadas en biochar, producido de colza por PTBMS, removió el 100 % de Cr(VI) de suelo contaminado, mientras que el biochar, producido a partir de estiércol de aves de corral, removió sólo un 21 %.
- Biochar, producido de alginato y de materiales a base de quitosano, se ha empleado para la eliminación de PO_4^{3-} de un cuerpo de agua. Una aplicación interesante de este biochar, una vez que se ha finalizado el proceso de adsorción, es que puede ser utilizado como fertilizante para el suelo. En la literatura existe un número limitado de estudios sobre la eliminación de contaminantes a base de nitrógeno (amonio y nitrato), lo que destaca otra área de investigación a futuro^[278,280].
- La remoción de compuestos orgánicos del suelo con nano-compósitos basados en biochar ha recibido poca atención^[321]. No obstante, los nano-compósitos basados en biochar podrían ser aplicados para este propósito, esperando que los cambios en el contenido del elemento, mostrados en la Tabla 3.7, conducirán a cambios en los grupos funcionales en la superficie del biochar después de la adición de nanopartículas, lo que permitiría la atracción de especies iónicas y polarizadas y/o no polarizadas de las estructuras orgánicas, a lo largo del tiempo^[322]. Por ejemplo, el uso de biochar de Ni/Fe para la adsorción de ésteres de difenilo polibromados (EDPB), no sólo reduce la fitotoxicidad, sino que también reduce la acumulación y translocación de EDPB en el sistema suelo-planta^[323].
- Wang y col.^[324] reportaron la remoción de contaminantes presentes en suelo y agua, como metales pesados, nitratos y compuestos orgánicos, a partir de nano-compósitos basados en biochar (nFeVC/BC) inmovilizando nanopartículas Fe(VC). Los resultados obtenidos por los autores concluyen que el nano-compósito puede atenuar los contaminantes en su superficie y mejoran la transferencia de electrones desde nFeVC a los contaminantes objetivo.

Catálisis En los nano-compósitos basados en biochar que actúan como catalizador, el principal mecanismo reportado está relacionado con los procesos avanzados de oxidación e implica la generación de radicales libres (ya sea a base de oxígeno o azufre), que son las especies químicas transitorias responsable de la ruptura de enlaces químicos y estructurales que conducen a la degradación^[33,325]. Algunas de las nanopartículas inmovilizadas sobre biochar reaccionan con agua o moléculas de oxígeno, y oxidantes, como peróxido de hidrógeno, persulfato o peroximonosulfato, para producir radicales libres, que degradan por completo contaminantes orgánicos, a una tasa alta, independientemente de la fase (es decir, líquido o sólido) de aplicación^[322,326].

Wu y col. inmovilizaron nanopartículas de Ni/Fe en biochar, por el método de síntesis IMONPsAP, este nano-compósito se usó para degradar éteres de difenilo polibromado (por sus siglas en inglés, PBDE) generados por residuos electrónicos. El proceso de degradación y monitoreo de la formación de iones bromuro en el sistema se llevó a cabo por un largo tiempo, los resultados demostraron que las nanopartículas bimetálicas de Ni/Fe eliminan los éteres de difenilo del suelo.

Otros trabajos han reportado el empleo de compuestos magnéticos de biochar para catalizar el persulfato de sodio para la remediación de sedimentos contaminados con

hidrocarburos aromáticos policíclicos, debido a que los anillos aromáticos presentan una elevada afinidad con la superficie del biochar. Lo anterior es muy interesante, ya que se ha reportado que los nano-compósitos basados en biochar son selectivos para algunas estructuras, altamente complejas en los procesos de degradación.

El uso de nano-compósitos basados en biochar como catalizadores para la degradación de los contaminantes orgánicos en el suelo son eficaces y altamente rentables, y además posee la capacidad de adsorción de contaminantes orgánicos presentes en suelo, reduce la desorción y biodisponibilidad, y mejora las propiedades físicas y químicas del suelo^[321].

Recuperación de aguas residuales Los beneficios de utilizar biochar en el tratamiento de aguas residuales han sido estudiado y reportado en la literatura^[207,327,328]. El uso principal de los nano-compósitos basados en biochar ha estado enfocado en procesos de cambio de fase, como la adsorción, en los procesos de tratamiento de agua. Sin embargo, algunos estudios recientes reportaron la utilización de estos materiales como catalizadores en los procesos avanzados de oxidación^[207,218]. A continuación, se presenta las aplicaciones de los nano-compósitos basados en biochar para la remoción de contaminantes presentes en agua.

Proceso de adsorción para la recuperación de agua En la Tabla 3.9 se enumera las aplicaciones reportadas de nano-compósitos basados en biochar para la remoción de contaminantes inorgánicos. En la Tabla 3.9 se observa que el ion PO_4^{3-} es el contaminante inorgánico más estudiado, utilizando nano-compósitos basados en biochar^[230,231,279]. De acuerdo con la literatura, los fosfatos se pueden remover con los nano-compósitos sintetizados por los métodos presentados en la Sección 3.4.1 (PRBMS, IMONPsAP, CCP o IFNPsAP) y que la inserción de nanopartículas de Mg ofrece mayor eficacia^[329]. Para los nano-compósito de biochar a partir de quitosano y alginato, por el método de IFNPsAP, la remoción PO_4^{3-} alcanzó un 70 % en el agua superficial y menor a un 10 % de remoción en efluentes de aguas residuales^[288]. Cuando las nanopartículas de Mg se inmovilizan por el método de IFNPsAP, la remoción de PO_4^{3-} alcanzó al menos el 70 %, independientemente de la fuente de agua^[329] o del material de biochar utilizado^[222,230,231,279,329]. Para la remoción de nutrientes a base de nitrógeno del agua, sólo se han utilizado dos metales (Mg y Fe) para producir los nano-compósitos basados en biochar. Los materiales sintetizados por PTBMS tienen una baja remoción de amonio (50 %) y nitratos (35 %), cuando se inmovilizaron nanopartículas de Mg y Fe sobre biochar, respectivamente^[278,280].

Algunos estudios recientes sugieren que los nano-compósitos basados en biochar interactúan selectivamente con el fosfato y amonio. Por ejemplo, cuando el fosfato y el amonio están presentes en soluciones complejas, el fosfato es preferentemente adsorbido sobre el material con nanopartículas de MgO inmovilizadas sobre el biochar, producido a partir de residuos de caña de azúcar y sintetizado por PTBMS^[280]. Para nano-compósitos basados en biochar con nanopartículas de Fe inmovilizadas, a partir

Tabla 3.9: Eficacia de remoción de contaminantes inorgánicos utilizando nano-compósitos basados en biochar^[217].

Método de síntesis	Recurso biomásico	Nano-compósito	Contaminante	% de remoción	Condiciones del proceso
PTBMS ^[230]	<i>Laminaria rosalia japonés</i>	Mg-Al	PO ₄ ³⁻	88.7	[PO ₄ ³⁻] ₀ = 5-2500 mg L ⁻¹ ; pH= 2-10; 10-30°C; 0.05 g de biochar por 50 mL de PO ₄ ³⁻ ; 24 h; q _e = 887 mg g ⁻¹
PTBMS ^[231]	<i>Laminaria rosalia japonés</i>	MgO	PO ₄ ³⁻	100	[PO ₄ ³⁻] ₀ = 5-200 mg L ⁻¹ ; 22°C; 0.5 g de biochar por 50 mL de PO ₄ ³⁻ ; q _e = 620 mg g ⁻¹
PTBMS ^[278]	<i>Triticum aestivum L.</i>	Fe	PO ₄ ³⁻ /NO ₃ ²⁻	0.4-34.7, 5.3-92.9	[NO ₃ ²⁻] ₀ = 50 mg L ⁻¹ ; [PO ₄ ³⁻] ₀ = 50 mg L ⁻¹ , relación hierro/biochar= 0.14-0.84; pH= 7; 0.2 g adsorbente en 50 mL, 3 h; q _{eN} = 2.5 mg g ⁻¹ ; q _{eP} = 16.6 mg g ⁻¹
PTBMS ^[222]	Madera de algodón	AlOOH	PO ₄ ³⁻	100	[PO ₄ ³⁻] ₀ = 50 mg L ⁻¹ ; 22°C; 0.1 g de sorbente en 50 mL PO ₄ ³⁻ ; q _e = 44.5 mg g ⁻¹ ; 6 h
PTBMS ^[329]	<i>Thalia dealbata</i>	Mg	PO ₄ ³⁻	70-100	[PO ₄ ³⁻] ₀ = 1.8-16.7 mg L ⁻¹ ; 0.06 g de sorbente en 30 ml de muestra de agua; pH= 2-10; 28°C; 24 h; q _e = 46.6 mg g ⁻¹
PTBMS ^[280]	Residuos de cultivos de caña de azúcar	MgO	PO ₄ ³⁻ , NH ₄ ⁺	100, 40-50	50 mg L ⁻¹ ; 22.5°C; pH= 4-10; 0.05 g de sorbente en una muestra de 40 a 1200 mL; q _{eP} = 398 mg g ⁻¹ ; q _{eN} = 22 mg g ⁻¹ ; q _{eH} = 247 mg g ⁻¹
IMONPsAP ^[279]	Hojas de caña de azúcar	Mg/Al	PO ₄ ³⁻	100	[PO ₄ ³⁻] ₀ = 50 mg L ⁻¹ ; pH= 3-11; 23°C; relaciones Mg/Al= 2 : 1, 3 : 1, 4 : 1; 0.05 g de biochar por 20 ml de PO ₄ ³⁻ , 120 min; q _e = 81.8 mg g ⁻¹
IMONPsAP ^[330]	Madera de algodón	Mg/Al	PO ₄ ³⁻	100	[PO ₄ ³⁻] ₀ = 50 mg L ⁻¹ ; 0.1 g de biochar por 50 ml de PO ₄ ³⁻ ; 24 h; q _e = 410 mg g ⁻¹
CCP ^[76]	Piel de naranja	Fe	PO ₄ ³⁻	10-70	[PO ₄ ³⁻] ₀ = 0-12 mg L ⁻¹ ; 6.25 g de biochar en 1 L PO ₄ ³⁻ ; q _e = 44.5 mg g ⁻¹
IFNPsAP ^[329]	<i>Thalia dealbata</i>	Alginato, Mg/Alginato, quitosano, Mg/quitosano	PO ₄ ³⁻	10-100, 70-100, 10-70, 40-80	Agua real; [PO ₄ ³⁻] ₀ = 1.82-16.71 mg L ⁻¹ ; 0.06 g de sorbente en 30 ml de agua; pH= 2-10; 28°C; 24 h; q _e = 46.6 mg g ⁻¹

de cáscara de naranja y sintetizado por CCP, la remoción de PO₄³⁻ alcanzada fue de 10 – 70 %^[76].

La selectividad potencial de los nano-compósitos de biochar para contaminantes específicos aún requiere estudios que permitan la comprensión del proceso.

La aplicación de nano-compósitos basados en biochar para la remoción por adsorción de iones específico presentes en agua se puede observar en la Tabla 3.10, donde se muestra la eficacia de remoción de metales pesados, como Cr(VI), Cd(II) y Pb(II). Reddy y Lee^[256] reportaron sobre la síntesis de nano-compósitos basados en biochar con ferrita de cobalto, empleando el método de síntesis PTBII. Los resultados demuestran una menor influencia del pH en el proceso de remoción de metal, pero muy pocos estudios han investigado este parámetro. Los nano-compósitos basados en biochar también han sido probados para la remoción de arsénico presente en agua^[234,249]. En estos estudios encontraron que usar un polímero (gelatina), además de nanopartículas de Fe inmovilizadas sobre el biochar (producido a partir de cáscara de castaña), por CCP, se

alcanza la remoción completa del arsénico.

Tabla 3.10: Eficacia de eliminación de metales pesados utilizando nano-compósitos basados en biochar^[217].

Método de síntesis	Recurso biomásico	Nano-compósito	Contaminante	% de Remoción	Condiciones del proceso
IMONPsAP ^[234]	Residuos agrícolas de frutos, Cáscara de arroz	Fe	As	100, 100	[As]= 50 mg L ⁻¹ ; pH= 2 – 9; 25°C; 24 h; [biochar]= 5 g L ⁻¹ ; $Q_{maxEFB} = 31.4$ mg g ⁻¹ ; $Q_{maxRH} = 30.7$ mg g ⁻¹
PTBMS ^[281]	Lodo deshidratado	P	Cr(VI)	27-63	[Cr(VI)]= 200 mg L ⁻¹ ; 4 a 40 mg de P por g de biochar, 0.8 g de biochar en 40 ml de Cr(VI); pH= 4; 25°C; 24 h; $q_e = 2.77-6.29$ mg g ⁻¹
PTBMS ^[277]	Paja de colza	MnO, FeO	Cd(II)	30-40, 50-100	[Cd(II)]= 20 mg L ⁻¹ ; 0.05 g de biochar en 40 mL Cd(II); pH= 2-8; 24 h; $Q_{maxMgO} = 81.0$ mg g ⁻¹ ; $Q_{maxFeO} = 67.4$ mg g ⁻¹
PTBMS ^[249]	Corteza de pino	CoFe ₂ O ₄	Pb(II), Cd(II)	30-95, 20-90	pH= 2-8; $q_{ePb} = 2.1-3.1$ mg g ⁻¹ ; $q_{eCd} = 1.4-2.7$ mg g ⁻¹
CCP ^[249]	Cáscara de nuez	Fe-gelatina	As(V)	100	[As]= 50 mg L ⁻¹ ; pH= 2-11; 20 mg de biochar en 50 mL de As; 24 h; $q_e = 45.8$ mg g ⁻¹
CCP ^[286]	Residuos de hoja de eucalipto	Fe	Cr(VI)	10-90	[Cr(IV)]= 150, 200 mg L ⁻¹ ; pH= 1-6; [biochar]= 4-50 g L ⁻¹ ; 25-55°C; 720 min
CCP ^[260]	Cáscara de nuez	Fe	Pb(II)	54-100	[M(II)]= 0.1-2.0 mM, 0.04 g de biochar en 20 ml de solución de metal; pH= 5; 24 h
	Paja de trigo			94-100	
	Tallo de uva			75-100	
	Cáscara de uva			62-100	
	Hueso de ciruela			59-100	
	Cáscara de nuez		Cd(II)	21-100	
	Paja de trigo			32-100	
	Tallo de uva			27-100	
	Cáscara de uva			16-100	
	Hueso de ciruela			20-100	
PCBFNP ^[270]	Paja de trigo	Grafeno	Hg	70-100	0.1-1 % de grafeno en biochar; [Hg]= 400 mg L ⁻¹ , 3 a 30 mg en 28 mL de Hg; 25°C; pH= 7; 5 d; $q_e = 804.1$ mg g ⁻¹
PCBFNP ^[252]	Colofonia	Bentonita/ α -Fe ₂ O ₃	Cr(VI)	95	0.04 g de sorbente en 50 mL de Cr(VI); 25°C; pH= 3-11

La inmovilización de más de un nanocompuesto sobre el biochar aún requiere más estudios, y sin duda la información que se obtenga permitirá potencializar la aplicación de estos materiales para la recuperación de agua.

Procesos catalíticos para la recuperación de agua En la Tabla 3.11 se muestra la eficiencia de remoción de diferentes contaminantes utilizando nano-compósitos basados en biochar en aplicaciones catalíticas. En la literatura sólo se reportado al material nFe(VC) y en método de síntesis IFNPsAP para este tipo de aplicaciones (ver Tabla 3.11). El uso de nano-compósitos para producir radicales libres en procesos catalíticos a través de la reacción con el Fe(VC) en solución acuosa o con persulfato son los mecanismos de degradación catalítica disponibles en la literatura. Por lo que se requiere investigación para el uso de otros oxidantes como peroximonosulfato, peróxido de hidrógeno o percarbonato ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ H}_2\text{O}_2$) y nano-compósitos como ferritas metálicas, cobalto o cobre para generar procesos a base de radicales hidroxilo o sulfato. para el tratamiento del agua.

Tabla 3.11: Eficiencia de remoción de diferentes contaminantes por catálisis utilizando nano-compósitos basados en biochar, empleando nFe(VC) y sintetizados por el método de IFNPsAP^[217].

Recurso biomásico	Contaminante	% de Remoción	Condiciones del proceso
Rama Bush ^[275]	Najanja ácido 7(NA7)	50-100	[NA7]= 200 mg L ⁻¹ ; 25°C; pH= 2-9; dosis de nFe(VC)/biochar= 0.8-3.2 g L ⁻¹ ; 2 h
Tallo de maíz ^[331]	Cr(VI)	20-50	[Cr(VI)]= 2-40 mg L ⁻¹ ; relación nFe(VC) / biochar= 1 : 1, 1 : 3, 3 : 1; pH= 5-9
Cáscara de arroz ^[332]	Tricloroetileno	60-100	[PS]= 45 mM, [TCE]= 1.5 mM; pH= 6.2; 25°C; relación nFe(VC)/biochar= 1 : 1, 1 : 7; 5 min
Madera de pino	Tricloroetileno	88	0.25 g L ⁻¹ nFe(VC)/biochar; [TCE]= 40 mg L ⁻¹ ; no se utiliza oxidante; 20 min; pH= 3.0
Cáscara de arroz	Nonilfenol	60-100	[PS]= 5 mM; [NP] ₀ = 20 mg L ⁻¹ ; pH= 3-11; 15-45°C; relación nFe(VC)/biochar= 1 : 1, 1 : 4; 120 min

Captura de CO₂ En la literatura se han reportado pocos trabajos sobre la captura de CO₂ utilizando nano-compósitos basados en biochar. En la Tabla 3.12 se presentan algunos estudios. Los nano-compósitos basados en biochar sintetizados con Al, Fe y Mg mediante el método de PTBMS mostraron que el Al generó la mayor captura de CO₂ (71 mg de CO₂ por gramo de biochar), que fue casi el doble, que el obtenido con Fe y^[333]. Creamer y col.^[334] utilizaron nanopartículas de MgO estabilizadas en la estructura de biochar para generar hasta 235 mg g⁻¹ de captura de CO₂ después de 3 h. Además, encontraron que la relación nanopartículas/biomasa afecta significativamente la capacidad del nano-compósito para secuestrar dióxido de carbono. Plaza y col.^[335] encontraron en su estudio que los nano-compósitos basados en biochar demostraron una buena captura de CO₂, sin embargo la captura de CO₂ casi se duplicó con biochar.

Algunos autores tienen la hipótesis que menciona que es posible desarrollar nano-compósitos basado en biochar selectivos para la captura de CO₂, utilizando los diversos métodos de síntesis (ver Sección 3.4.1). Las posibles aplicaciones para disminuir la emisión de contaminantes a la atmósfera pueden ir más allá del uso industrial, si los nano-compósitos desarrollados se utilizan para reducir el CO₂ liberado por fuentes móviles. Esta área es interesante y requiere un estudio con mayor profundidad.

Tabla 3.12: Captura de CO₂ utilizando nano-compósitos basados en biochar.

Método de síntesis	Recurso biomásico	Nano-compósito	Adsorción, mg g ⁻¹	Condiciones del proceso
IMONPsAP ^[333]	Estiércol de pollo	N	4-10	2.5-10 % de N en biochar y 20-75°C
PTBMS ^[333]	Madera de algodón	Al, Fe, Mg	64-71, 64-54, 28-64	Relación de biochar/Al= 0.03-4; relación biochar/Fe= 0.0110, relación biochar/Mg= 0.01-40; 25°C; flujo de CO ₂ = 50 ml min ⁻¹ ; 3 h
IMONPsAP ^[336]	Tallo de algodón	NH ₄ ⁺ , CO ₂ , CO ₂ -NH ₄ ⁺	50-100, 20-80, 10-90	20, 120°C; 5 g de biochar; flujo de CO ₂ = 10 ml min ⁻¹

3.4.2. Remoción de pesticidas

La remoción por adsorción de pesticidas en solución acuosa empleando carbón activado, como matriz adsorbente, ha sido estudiada por diferentes autores^[337-345]. En este apartado se presenta la investigación relacionada con la remoción de pesticidas en solución acuosa, empleando partículas de carbón activado^[16].

Descripción del pesticida y adsorbente

Para la investigación^[16] se consideraron 4 pesticidas modelo, 2 pesticidas y sus principales metabolitos, que fueron detectados en agua superficial de México: aldrín (1,2,3,4,10,10-hexacloro- 1,4,4a,5,8,8a-hexa-hidro- 1,4:5-8-dimetano-naftaleno), dieldrín (1a α ,2 β ,2a α ,3 β ,6 β ,6a α ,7 β ,7a α)- 3,4,5,6,9,9- hexacloro- 1a,2,2a,3,6,6a,7,7a-octa-hidro- 2,7:3,6-d-metano-nafta oxireno, heptacloro (1H-1,4,5,6,7,8, 8-heptacloro- 3a,4,7,7a-tetra-hidro-4,7-metano-indeno) y epóxido de heptacloro (1a α ,1b β ,2 α ,5 α ,5 α β ,6 β ,6a α - 2,3,4,5, 6,7,7- hepta-cloro-1a,1b,5,5a,6,6a-hexa-hidro-2, 5-metano-2H-inden[1,2-b]-oxireno). Los pesticidas modelo (al 95 % de pureza) fueron obtenidos de la industria química y las soluciones estándar (100 mg L⁻¹) fueron preparadas a partir del estándar para obtener las concentraciones de trabajo.

La matriz adsorbente en el proceso de remoción de pesticidas fue de carbón activado vegetal, obtenido de Clarimex, México. Los principales parámetros fisicoquímicos de las partículas de carbón activado se presentan en la Tabla 3.13. Las partículas de carbón vegetal activado fueron empleadas sin pre-tratamientos, en los experimentos de remoción de pesticidas.

Metodología

Metodología experimental En la figura 3.2 se muestra el diagrama del procedimiento experimental. Las soluciones de los pesticidas modelo fueron preparadas para concentraciones entre 2.0 y 2.5 mg L⁻¹. Las soluciones fueron puestas en contacto con diferentes cantidades de carbón activado (5.0, 7.5 y 10.0 g) y se mantuvieron en agitación, comenzando el proceso de adsorción. Las pruebas se realizaron a temperatura ambiental (20 °C). Durante el proceso de adsorción se tomaron muestras de la mezcla del pesticida y carbón activado, al inicio y cada 2, 6, 20, 60, 90, 120, 150, 180 y 210 min,

Tabla 3.13: Parámetros fisicoquímicos de la matriz adsorbente: carbón vegetal activado^[16].

Parámetro	Intervalo
pH	6-7
Humedad	10 % máx.
Actividad relativa	97 %
Número de Iodo	600 mg g ⁻¹ min ⁻¹
Actividad de azul de metileno	25 g/100 g min ⁻¹
Solubilidad en agua	2 % máx.
Densidad aparente	0.37-0.4 g cc ⁻¹
Granulometría	8 × 30 (Malla E.U.A.)

hasta alcanzar el equilibrio. Los autores^[16] analizaron todas las muestras para aldrín, dieldrín, heptacloro o epóxido de heptacloro.

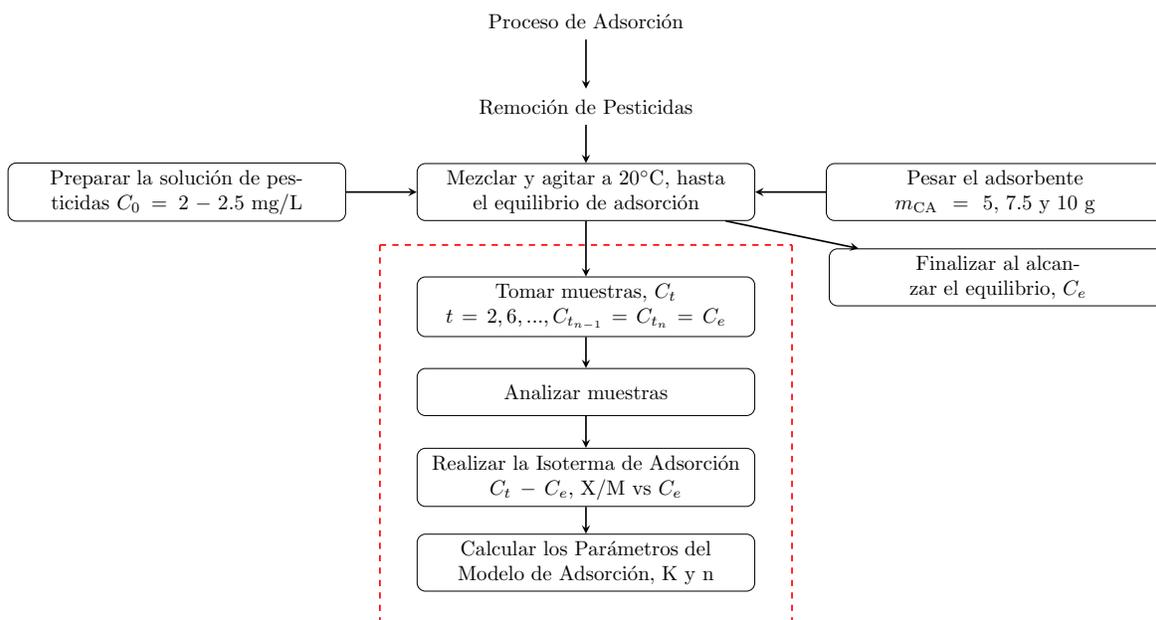


Figura 3.2: Diagrama del procedimiento experimental para el proceso de adsorción de pesticidas sobre carbón activado.

Análisis de muestras Las concentraciones de pesticidas se controlaron cada 24 h durante 120 h mediante cromatografía de gases. Los autores^[16], cada 24 h obtuvieron una muestra de 100 mL del sistema y la muestra fue extraída utilizando cloruro de metileno nanogrado (Burdick y Jackson). Las fases orgánicas se secaron con sulfato de sodio anhidro (Aldrich, ACS). Una vez secas, los extractos se concentraron hasta alcanzar un volumen de 0.5 mL, a presión reducida y temperatura no superior a 40 °C. La muestra concentrada (1 μL) se inyectó en el Cromatógrafo de Gases (Hewlett-Packard 5890, serie II), acoplado a un detector de captura de electrones. Para cromatografía se empleó

una columna Ultra 2 Capilar de 25 m × 0.2 mm × 0.33 μm. Las condiciones de funcionamiento fueron las siguientes: flujo de portador, 80 mL min⁻¹; relación split/splitless 1:25; temperatura inicial de 70 °C; temperatura final de 250 °C; incremento de 15 °C min⁻¹.

Las recuperaciones obtenidas para las muestras enriquecidas estuvieron en el rango de 70 a 105 % para los cuatro pesticidas y los límites de detección del método determinados fueron de 3.8 μg L⁻¹ para el heptacloro (tiempo de retención, $R_t = 30.1$ min); 19.2 μg L⁻¹ para aldrín ($R_t = 31.5$ min); 3.8 μg L⁻¹ para epóxido de heptacloro ($R_t = 33.2$ min) y 9.3 μg L⁻¹ para dieldrín ($R_t = 35.7$ min).

Análisis de datos experimentales Los datos experimentales obtenidos se trataron mediante la ecuación de Freundlich, con la finalidad de obtener valores para las constantes K y n . Estos parámetros son muy útiles para escalar el proceso. Para modelar la adsorción de los pesticidas sobre el carbón activado, se utilizó el modelo de isoterma de adsorción de Freundlich.

Modelo de adsorción

El modelo de adsorción empleado es la isoterma de Freundlich, ecuación (3.38):

$$\frac{X}{M} = KC^{\frac{1}{n}}, \quad (3.38)$$

donde X es la cantidad de compuesto adsorbido en mg; M es la masa de carbón activado empleada en mg; C es la concentración en equilibrio de pesticida en mg L⁻¹; y K y n son las constantes del modelo.

Si el log se aplica en ambos lados de la ecuación (3.38), se obtiene la ecuación (3.39):

$$\log \frac{X}{M} = \log K + \frac{1}{n} \log C_e, \quad (3.39)$$

La ecuación (3.39) es la forma linealizada de la ecuación (3.38) y es el modelo de isoterma de Freundlich (3.6), esta ecuación es ampliamente usada para el cálculo de los valores de los parámetros de la isoterma.

Resultados del proceso de adsorción: parámetros

Para la obtención de los valores de los parámetros del modelo de adsorción, los datos de adsorción fueron graficados como la concentración de pesticida (mg L⁻¹) versus tiempo de adsorción (minutos). De acuerdo con los resultados reportados por los autores^[16], en todos los casos se observó la disminución drástica de la concentración de pesticidas en los primeros 2 minutos de adsorción. Durante el tiempo de contacto, la concentración del pesticida fue más baja. Esta tendencia se observó hasta alcanzar el valor estacionario en la concentración del pesticida (no se observa variación en la concentración con el tiempo). En este punto, el valor de la concentración de pesticida

se considera la concentración del pesticida en equilibrio, C_e (mg L^{-1}). El valor de la C_e es diferente para cada pesticida y para cada cantidad de carbón activado presente en los experimentos.

En la Tabla 3.14 se presentan los datos de equilibrio para los cuatro pesticidas a tres concentraciones de carbón activado, así como la razón de X/M (razón entre la cantidad de pesticida y la cantidad de carbón activado, en mg g^{-1}) y la eficacia de remoción total (en %). En la Tabla 3.14, los valores de la concentración en equilibrio de los pesticidas dependen de la cantidad de pesticida y de carbón activado presente. Los valores de C_e fueron más bajos para altas concentraciones de carbón activado. Para $M = 10$ g, los valores de C_e siguieron este orden: aldrín > epóxido de heptacloro > heptacloro > dieldrín, pero cuando $M = 7.5$ g, los valores de C_e son similares para aldrín y dieldrín, y más altos para heptacloro y epóxido de heptacloro. Finalmente, para $M = 5$ g se observó un comportamiento similar para los valores de C_e que para $M = 7.5$ g.

Tabla 3.14: Datos de equilibrio para los pesticidas^[16].

Pesticida	C_o , mg L^{-1}	C_e , mg L^{-1}	X , mg	X/M , mg g^{-1}	% Re- moción
$M = 10$ g					
Aldrín	2.0	0.0887	1.911	0.191	95.57
Dieldrín	2.0	0.0565	1.943	0.194	97.18
Heptacloro	2.1	0.0672	2.032	0.203	96.76
Epóxido de heptacloro	2.0	0.0735	1.926	0.193	96.30
$M = 7.5$ g					
Aldrín	2.0	0.0901	1.909	0.254	95.49
Dieldrín	2.5	0.1069	2.393	0.319	95.72
Heptacloro	2.4	0.0763	2.323	0.309	96.66
Epóxido de heptacloro	2.1	0.0867	2.013	0.2684	95.87
$M = 5$ g					
Aldrín	2.0	0.0937	1.906	0.381	95.30
Dieldrín	2.0	0.0937	1.906	0.381	95.30
Heptacloro	2.1	0.0801	2.020	0.404	96.19
Epóxido de heptacloro	2.2	0.0802	2.120	0.424	96.35

Las eficacias en remoción de pesticidas incrementaron con el incremento en la concentración del carbón activado. La eficacia en la remoción del aldrín, en presencia de carbón activado, fue de 95.30-95.57%, mientras que para el dieldrín fue entre 95.30 y 97.18%. Para el heptacloro y epóxido de heptacloro, las eficacias de remoción fueron de 96.10 a 96.76%, y 95.87-96.35%, repetitivamente. Para el pesticida epóxido de heptacloro, la eficacia de máxima remoción se alcanzó a 5 g de carbón activado. Es importante destacar que las concentraciones de pesticidas empleadas son del rango de 2,000-2,500 $\mu\text{g L}^{-1}$, lo que demuestra que el proceso de adsorción es altamente eficaz

en la remoción de los pesticidas. Algunos autores^[337,346] han reportado la remoción de pesticidas en concentraciones de órdenes de 50-500 $\mu\text{g L}^{-1}$ usando carbón activado, en un tiempo de adsorción de 1 hora, concentraciones menores a las empleada en este trabajo^[16]. Parkash^[342] reportó las capacidades de adsorción sobre carbón activado de dos pesticidas (paraquat y diquat) en solución acuosa variando de 18 a 36 % y 6 a 14 %, respectivamente, dependiendo del área superficial del carbón. Ayrançu y Hoda^[343] encontraron que la concentración de pesticidas decrece desde la concentración inicial de 4.5×10^{-5} a 1.1×10^{-5} mol L^{-1} para bentazona y 9.5×10^{-6} mol L^{-1} para el propanilo alrededor de 2 horas.

Para calcular los valores de los parámetros del modelo de la isoterma de Freundlich se grafican los valores de $\log C_e$ versus $\log X/M$ para cada pesticida, (3.39). En la Tabla 3.15 se presentan los valores de las constantes del modelo de isoterma, la eficacia de remoción total y el tiempo de equilibrio para cada pesticida.

Tabla 3.15: Constantes de adsorción para los pesticidas: aldrín, dieldrín, heptacloro y epóxido de heptacloro^[16].

Pesticida en equilibrio	K	n	% Remoción	Tiempo, min
Aldrín	1.0001	2.019	95.45	40
Dieldrín	1.0390	1.5700	97.18	52
Heptacloro	1.0003	2.3800	96.17	60
Epóxido de heptacloro	1.0007	2.3100	96.53	43.3

En la Tabla 3.15 se observa que los valores de K para el conjunto de pesticidas varió de 1.0001 (para el aldrín) a 1.0390 (para el dieldrín). Este valor representa la afinidad del carbón activado para los diferentes pesticidas. El orden de afinidad para los pesticidas es: dieldrín > epóxido de heptacloro > heptacloro > aldrín. Es interesante observar las diferencias químicas de los diferentes pesticidas y como estas diferencias están relacionadas con la afinidad del carbón activado. Los valores de n estuvieron en el intervalo de 1.57 (dieldrín) a 2.38 (heptacloro). Ayrançu y Hoda^[343] reportaron que los parámetros $\frac{1}{n}$ y K de la ecuación de Freundlich para la bentazona y propanilo mostraron los siguientes valores, K de 53 y 73 respectivamente; mientras que los valores de $\frac{1}{n}$ mostraron 0.558 y 0.301, respectivamente. Hu y col.^[337] encontraron que la adsorbabilidad de los pesticidas ácidos y alcalinos estudiados sobre carbón activado pueden ser calculados con la correlación de las constantes de adsorción de Freundlich con coeficientes de partición agua-octanol.

En la Tabla 3.15 se presentan las eficacias de remoción promedio, de acuerdo con los resultados las mayores remociones de los pesticidas siguen el orden: dieldrín > epóxido de heptacloro > heptacloro > aldrín, con valores superiores a 95.4 %. El tiempo de equilibrio (ver Tabla 3.15) es un parámetro muy importante para el escalamiento de los procesos, ya que es el tiempo de residencia de la corriente que contiene el pesticida en la columna empacada con el adsorbente (carbón activado). El tiempo de equilibrio promedio para la adsorción de los pesticidas sigue el siguiente orden: heptacloro >

dieldrín > epóxido de heptacloro > aldrín. Finalmente es importante resaltar que el tiempo de equilibrio para el proceso de adsorción fue de 43 a 60 minutos, para dosis de 2.0 a 2.5 g L⁻¹, en presencia de 5 – 10 g de carbón activado vegetal.

3.4.3. Biosorción de metales

La biosorción es un proceso fisicoquímico empleado para la remoción de sustancias en solución por un material biológico. Los organismos vivos y muertos, así como sus componentes tiene propiedades fisicoquímicas que los hacen viables para biosorción, además de su simplicidad, eficacia y biodisponibilidad en el ambiente (biomasa y bioproductos de desecho) para aplicaciones biotecnológicas^[347-352].

En la literatura se ha reportado diversos estudios de biosorción utilizando sistemas microbiales, principalmente bacterias, microalgas y hongos^[353,354], y la versatilidad del proceso de biosorción es que se aplica a contaminantes orgánicos e inorgánicos. El término de biosorción puede describir cualquier sistema donde un sorbato (es decir, un átomo, molécula, un ion molecular) interactúa con un biosorbente (es decir, una superficie sólida de matriz orgánica) que resulta en una acumulación en la interfase sorbato-biosorbente y, por lo tanto, una reducción de la concentración del sorbato en la solución^[348]. Para la remoción de metales pesados se ha empleado efectivamente algunos biosorbentes, entre los cuales se tienen a la turba^[355], ceniza^[356,357], biomasa microbiana^[358] y productos de origen agrícola como el bagazo de caña^[359], cáscara de soja^[360], de nuez^[361], de semillas de algodón y mazorcas de maíz^[362]. Algunos de estos biosorbentes requieren modificaciones para aumentar los sitios activos de unión y facilitar la sorción.

Vargas y col.^[363] modificaron los residuos de la corteza de plátano, limón y naranja para emplearlos como biomasa para la quelación de metales pesados y la remoción de metales de agua subterránea. El empleo de estos materiales contribuye a la reducción de la contaminación orgánica por residuos de la industria de las bebidas en México.

Descripción de los metales y de los biosorbentes

Para la elaboración de los materiales modificados a partir de la corteza de plátano, limón y naranja reportados en Vargas y col.^[363], las cortezas se limpiaron y secaron, en un horno, a 40°C durante seis días. Posteriormente, las cortezas secas se molieron usando un mortero y se tamizaron para obtener dos tamaños de partículas diferentes (1 y 2 mm). Los polvos resultantes se trataron para alcalinización con NaOH 0.5 N durante 20 minutos. Después del proceso de alcalinización, el polvo se hace pasar a través de una gasa y se enjuaga cuatro veces para eliminar el exceso de NaOH. Los polvos biosorbentes se mantuvieron en un desecador hasta su uso.

Para el estudio de biosorción sobre los materiales modificados^[363] se prepararon soluciones modelo de los metales pesados a una concentración de 10 mg L⁻¹, a partir de los compuestos Pb(NO₃)₂, Cd(NO₃)₂ y Cu(NO₃)₂·6H₂O.

Metodología experimental

En el estudio de Vargas y col.^[363] se analizaron diferentes parámetros:

- Influencia de proceso de alcalinización. La biosorción de los polvos biosorbentes se estudiaron sin y con el proceso con NaOH, 0.5 N.
- Influencia del tamaño de partícula (1 y 2 mm). Con el fin de determinar la influencia del tamaño de partícula en la eficacia de remoción de metales pesados, se usaron dos tamaños de partícula de 1 y 2 mm. Para este estudio se empleó el biosorbente de corteza del plátano y como metal pesado al Pb en solución para sólo una carga. Esto les permitió a los autores obtener el tamaño de partícula eficaz para la remoción de metales

En la figura 3.3 se presenta el diagrama de flujo del procedimiento experimental utilizado por los autores^[363] para el proceso de biosorción de metales. Para el proceso de biosorción, se pesaron 1.5 g de polvo para llenar la columna de vidrio (100 mm de altura y 10 mm de diámetro interno). Una vez empacada la columna se agregaron 25 mL de solución de metales pesados, manteniendo la columna cerrada hasta la completa humidificación de la matriz. Posteriormente, la columna se abrió para permitir el flujo de la solución y se aplicó presión en la parte superior de la columna, usando una jeringa. De la elución se toma una muestra (1.0 ml), se etiquetó y se almacenó para análisis y el resto se volvió a cargar en la columna para probar la cantidad de metal adsorbido después de más de una elución, todos los experimentos se realizaron por triplicado.

Las muestras tomadas durante el procedimiento fueron analizadas con la finalidad de determinar la concentración de cada metal. Las mediciones de concentración de metales se realizaron mediante espectroscopía de absorción atómica, utilizando una curva de calibración estándar que incluía 1.5, 2.5, 5 y 10 mg L⁻¹ de cada metal. Estas concentraciones fueron seleccionadas de acuerdo con la legislación mexicana (NOM-001-ECOL-1996), que establece el límite máximo permisible en descargas de aguas residuales y sobre bienes nacionales (Pb < 0.025 mg L⁻¹; Cd < 0.005 mg L⁻¹ y Cu < 2 mg L⁻¹). Las condiciones para la medición de Pb fueron: lámpara 5 mA; longitud de onda 324.8 nm; flujo de aire 13.5 L min⁻¹ y flujo de acetileno 2 L min⁻¹. Para el Cd se utilizó una condición similar, excepto para la longitud de onda empelada que fue de 228.8 nm y, para el caso del Cu, se utilizó una lámpara de 4.5 mA a longitud de onda de 324.8 nm.

Capacidad de biosorción

La capacidad de biosorción para cada material fue calculada mediante la ecuación (3.40).

$$q = \frac{V(C_i - C_f)}{m}, \quad (3.40)$$

donde C_i es la concentración inicial de metal en la solución (mg L⁻¹); C_f es la concentración final de metal en la solución (mg L⁻¹); V es el volumen total usado en la carga y en la recarga (L), y m es la masa del biosorbente (g).

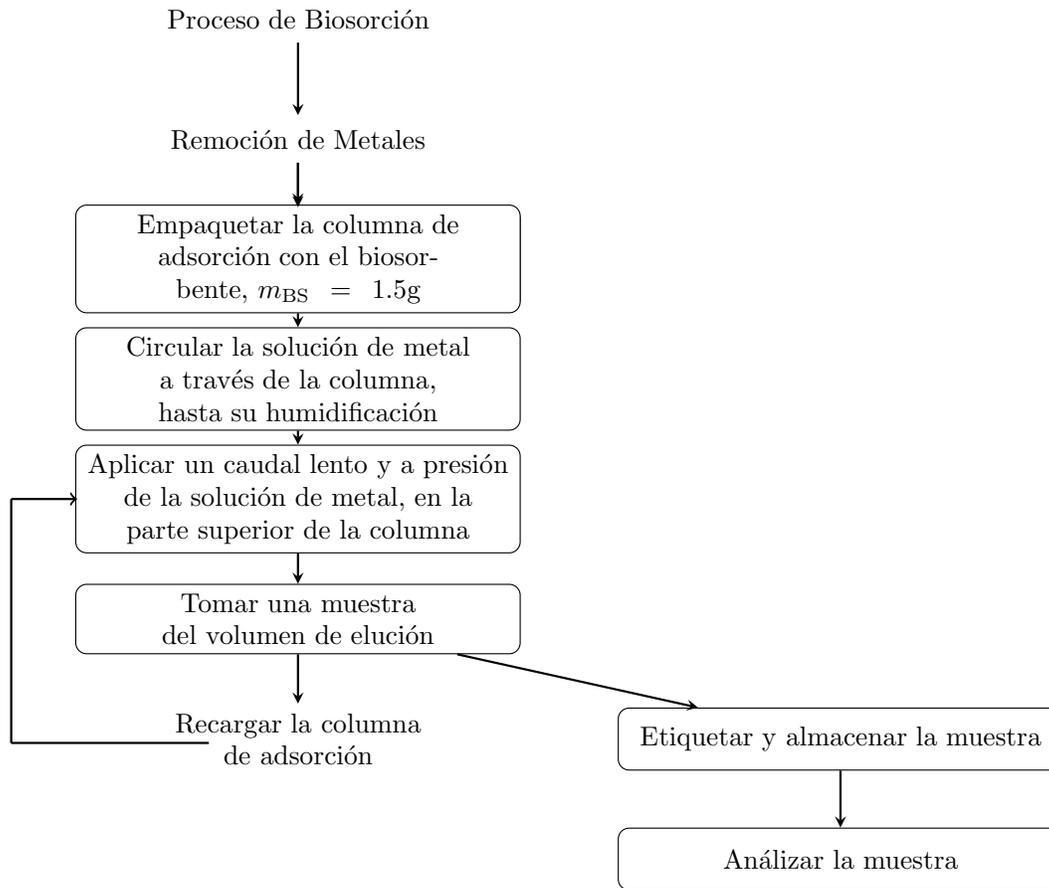


Figura 3.3: Diagrama de flujo del procedimiento experimental para el proceso de biosorción.

Resultados del proceso de biosorción

En el estudio realizado por Vargas y col.^[363] se encontraron resultados interesantes para los dos diferentes tamaños de partícula probados. Para la solución de Pb, la capacidad de biosorción del polvo de la corteza de plátano de 1 mm fue de un 10 % mayor que para un tamaño de partícula de 2 mm (ver figura 3.4. Con el resultado obtenido, los autores decidieron emplear para el resto de los experimentos el biosorbente de 1 mm de tamaño de partícula.

En la figura 3.5 se muestran los resultados obtenidos empleando como biosorbente polvo de la corteza de plátano, para un tamaño de partícula de 2 mm. Los resultados muestran una remoción importante en la primera carga, para Pb de 73 %, para Cd de 51 % y para Cu de 37 %. Después de la primera carga, al reutilizar el polvo de corteza del plátano, este biosorbente fue capaz de remover a una tasa superior el Cd, alcanzando un 84 % de remoción total, seguido del Pb con un 81 % y de Cu con un 45 %. Este resultado puede explicarse debido a que la composición de la corteza de plátano, la cual es rica en almidón y celulosa, se pierden, y el Cd y Pb pueden unirse mejor a este material^[364].

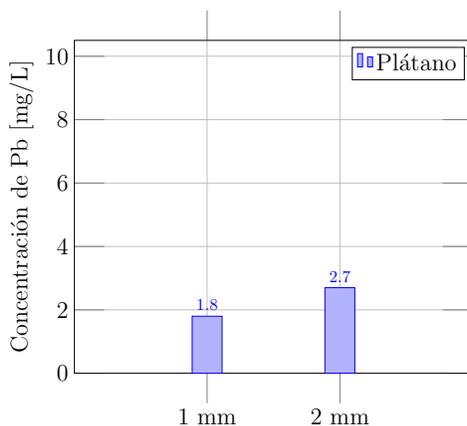


Figura 3.4: Concentración de Pb, en la muestra de elución, de las columnas empacadas con dos diferentes tamaños de partícula (1 y 2 mm) de polvo de corteza de plátano después de una carga (Datos disponibles en [363]).

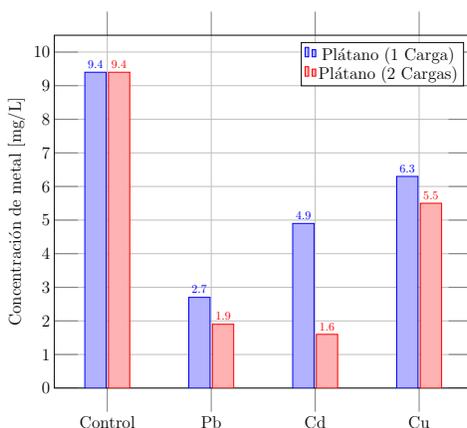


Figura 3.5: Concentración de metales pesados, en muestras de elución, de diferentes columnas empacadas con partículas de tamaño de 2 mm de polvo de corteza de plátano. La concentración inicial de cada metal pesado fue de 10 mg L^{-1} . Las barras moradas indican una carga y las barras rosas indican recargar dos veces (Datos disponibles en [363]).

La remoción de metales con polvos, de tamaño de 1 mm, de corteza de limón (para tres recargas) y naranja (una carga) se presenta en la figura 3.6. Los resultados demuestran una remoción mayor para el Pb y Cu, con corteza de limón (para tres recargas), con un 97 y 88 %, respectivamente, esto respecto al plátano, Fig. 3.5. Para el Cd, la remoción se mantuvo muy baja con un 15 % de remoción respecto al total. Para la corteza de naranja, los resultados fueron similares a los de la corteza de limón, alcanzando hasta un 96 % de remoción de Pb, 84 % de Cu y 36 % de Cd (ver Fig. 3.6).

La capacidad de biosorción se calculó utilizando la ecuación (3.40) para cada biosorbente y los resultados se muestran en la Tabla 3.16. Como se muestra, la corteza de plátano fue capaz de adsorber alrededor de 65 mg de Pb y Cd por gramo, pero solo 36 mg de Cu por gramo. Para limón y naranja, la mejor tasa de remoción fue para Pb

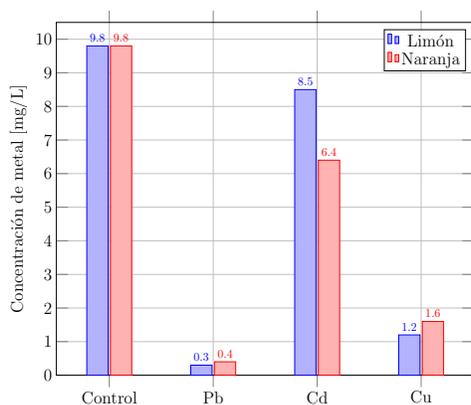


Figura 3.6: Concentración de metales pesados, en muestras de elución, de diferentes columnas empacadas con partículas de tamaño de 1 mm de polvo de corteza de limón (3 recargas) y naranja (una carga) (Datos disponibles en [363]).

(77.6 y 76.8 mg g⁻¹), después para Cu (70.4 y 67.2 mg g⁻¹) y para Cd (12 y 28.8 mg g⁻¹).

Tabla 3.16: Capacidad de biosorción de los polvos de las diferentes cortezas frutales [363].

Biosorbente/metal g de polvo de corteza)	(1 Plátano	Limón	Naranja
Pb (mg L ⁻¹)	65.5	77.6	76.8
Cd (mg L ⁻¹)	67.2	12.0	28.8
Cu (mg L ⁻¹)	36.0	70.4	67.2

En la literatura se han reportado estudios empleando diferentes biosorbentes para la sorción de metales como residuos agrícolas (desechos frutales), principalmente compuestos por celulosa y otros polisacáridos. Algunos polisacáridos pueden ser ionizados con un tratamiento alcalino generando cargas negativas que se pueden enlazar con cationes metálicos. La corteza de plátano contiene altas cantidades de almidones y celulosa [364], en comparación con la corteza de limón y naranja, los cuales son ricos en compuestos parecidos a la pectina [365]. De acuerdo con los resultados obtenidos por Vargas y col. [363], la diferencia en la composición de la corteza de plátano y limón no influyó para la biosorción de Pb, pero sí para Cd y Cu. La remoción de Cu fue similar usando la corteza de naranja o de limón, generando altos valores de biosorción, mientras que la corteza de plátano logró un valor de remoción más bajo. Con relación al tamaño de partícula, los autores demostraron que con tamaños pequeños de partícula se incrementa la remoción de los metales, ya que se aumentó la superficie de contacto. Sin embargo, se genera un flujo más bajo a través de la columna y también aumentó el efecto de capilaridad produciendo una mayor retención de líquido en la columna.

Las ventajas del empleo de biosorción con residuos agrícolas, como biosorbente, para la remoción de contaminantes son [363]:

- El uso de columnas empacadas para la remoción de metales pesados es una tecnología de alto rendimiento de retención, lo que mantiene el biosorbente separado del líquido contaminado y evita otro método de separación adicional.
- La columna empacada se puede dimensionar para aplicaciones industriales.
- No se requiere el cultivo de sistemas microbiales.
- Los metales se puede recuperar y reutilizar para otras aplicaciones, por la incineración del material orgánico o cambio en la carga superficial del biosorbente.

3.4.4. Remoción de compuestos farmacéuticos

La ciprofloxacina (CIP) es un agente antibacteriano de quinolona clasificado como fluoroquinolona de segunda generación con acción de amplio espectro que a menudo se usa para tratar infecciones bacterianas en humanos y animales^[366,367]. La presencia de CIP o cualquier derivado antibacteriano en aguas residuales y superficiales se considera un riesgo ambiental significativo, incluso a concentraciones muy bajas, porque estos productos pueden aumentar la resistencia a los antibióticos de las bacterias patógenas y generar modificaciones en el equilibrio biológico de los ecosistemas acuáticos^[367]. Recientemente se han empleado diversas tecnologías para la eliminación de CIP en fase acuosa, entre las que destacan: ingesta por microalgas^[368], degradación fotocatalítica^[369,370], adsorción activado^[371], electrocoagulación^[372,373], montmorillonitas^[374-376] o zeolitas^[377].

La tierra de diatomeas (TD) es un mineral arcilloso no metálico que proviene de rocas sedimentarias y está compuesta de agregados finos y porosos con una textura variable y puede tener origen lacustre o marino. La tierra de diatomeas es importante a nivel industrial, tiene diferentes formas geométricas y propiedades mecánicas como: baja densidad, alta área superficial y porosidad, capacidad de adsorción y baja conductividad térmica y reactividad química^[378]. La tierra de diatomeas se ha empleado para adsorber diferentes contaminantes y/o eliminar contaminantes de aguas residuales sintéticas y reales, como metales pesados, colorantes textiles, pesticidas y compuestos, de origen farmacéutico.

García-Alonso y col.^[379] evaluaron la viabilidad de usar TD, sin tratamiento previo, como adsorbente natural de bajo costo para eliminar la ciprofloxacina (CIP) en soluciones acuosas, empleando dos efluentes sintéticos CIP: agua pura y aguas residuales domésticas tratadas. En este estudio analizaron los parámetros de influencia de la concentración de CIP, pH inicial, tiempo de adsorción y dosis de TD, para comprender el proceso de adsorción.

Descripción del compuesto farmacéutico y del adsorbente

La ciprofloxacina (CIP) fue adquirida de Sigma-Aldrich, Alemania, con una fórmula química de $C_{17}H_{18}FN_3O_3$ y masa molar de $331.34 \text{ g mol}^{-1}$. La CIP tiene una solubilidad en agua a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ de hasta de 30 g L^{-1} .

El adsorbente empleado fue tierra de diatomeas ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), el cual se obtuvo de

un depósito de mineral de arcilla situado en Jalisco, México. La muestra de TD se pulverizó usando un molino de esfera, se pasó a través de tamices metálicos de 150 a 700 μm , y la fracción de partículas entre 450 y 600 μm se usó para los experimentos de adsorción.

Metodología experimental

Para el control de calidad, los autores^[379] utilizaron materiales de laboratorio nuevos y cuidadosamente lavados con una solución de Extran, ácido nítrico, acetona y agua desionizada antes de cada experimento. Además, emplearon un baño de ultrasonido para asegurar una limpieza completa del material y para evitar la interferencia de otro contaminante.

Los autores^[379] prepararon una solución madre de CIP, a una concentración inicial de 1,000 mg L^{-1} en agua ultrapura a $\text{pH}=3.0$, cada semana para evitar la degradación. La solución se almacenó en una cámara fría a 0-4 °C y oscura. En el proceso de adsorción, los autores^[379] estudiaron la influencia de diferentes parámetros, esta condición concuerda con la literatura para la aplicación de TD en la adsorción de contaminantes emergentes^[380-383]:

- El pH inicial de las diferentes soluciones de trabajo de CIP se modificaron con HCl 0.1 M o NaOH para evaluar la influencia del pH inicial (2-10) en la eficacia.
- La influencia de concentración inicial de CIP (5 – 50 mg L^{-1}) se investigó en la eficacia de adsorción.
- La influencia de la dosis de TD (0.5-3.0 g L^{-1}) fue estudiada en el proceso de adsorción.

El agua residual tratada para preparar las soluciones modelo con CIP, en el proceso de adsorción, se obtuvo de aguas residuales domésticas de una planta de tratamiento ubicada en Jalisco, México. El proceso de tratamiento de agua residual consistió en un cribado fino, seguido de sedimentación y tratamiento anaerobio. El efluente se caracterizó por demanda química de oxígeno (DQO), nitrógeno total, fósforo total, concentración de nitratos y amoníaco.

La concentración de CIP durante el proceso de adsorción se midió con un espectrofotómetro UV-visible de la marca Hach (modelo DR 5000) a 271 nm. Para este objetivo, los autores^[379] prepararon una curva de calibración que van de 1 a 70 mg L^{-1} para CIP a un pH neutro^[384-386].

En la figura 3.7 se presenta un diagrama de flujo del procedimiento experimental para el proceso de adsorción de CIP sobre tierra de diatomeas.

El proceso de adsorción (ver Fig. 3.7) se llevó a cabo con operación hidrodinámica discontinua a temperatura controlada ($25^{\circ}\text{C}\pm 3^{\circ}\text{C}$), utilizando vasos de precipitado de 2000 mL y un sistema de agitación magnética (Vante, MS7 – H550). En todos los casos, las soluciones acuosas se agitaron para homogeneización. Los autores^[379], en todos los experimentos llevaron a cabo el monitoreo de la concentración de CIP durante 48 h. Sin embargo, el sistema alcanzó el equilibrio de adsorción después de 24 h. La toma de

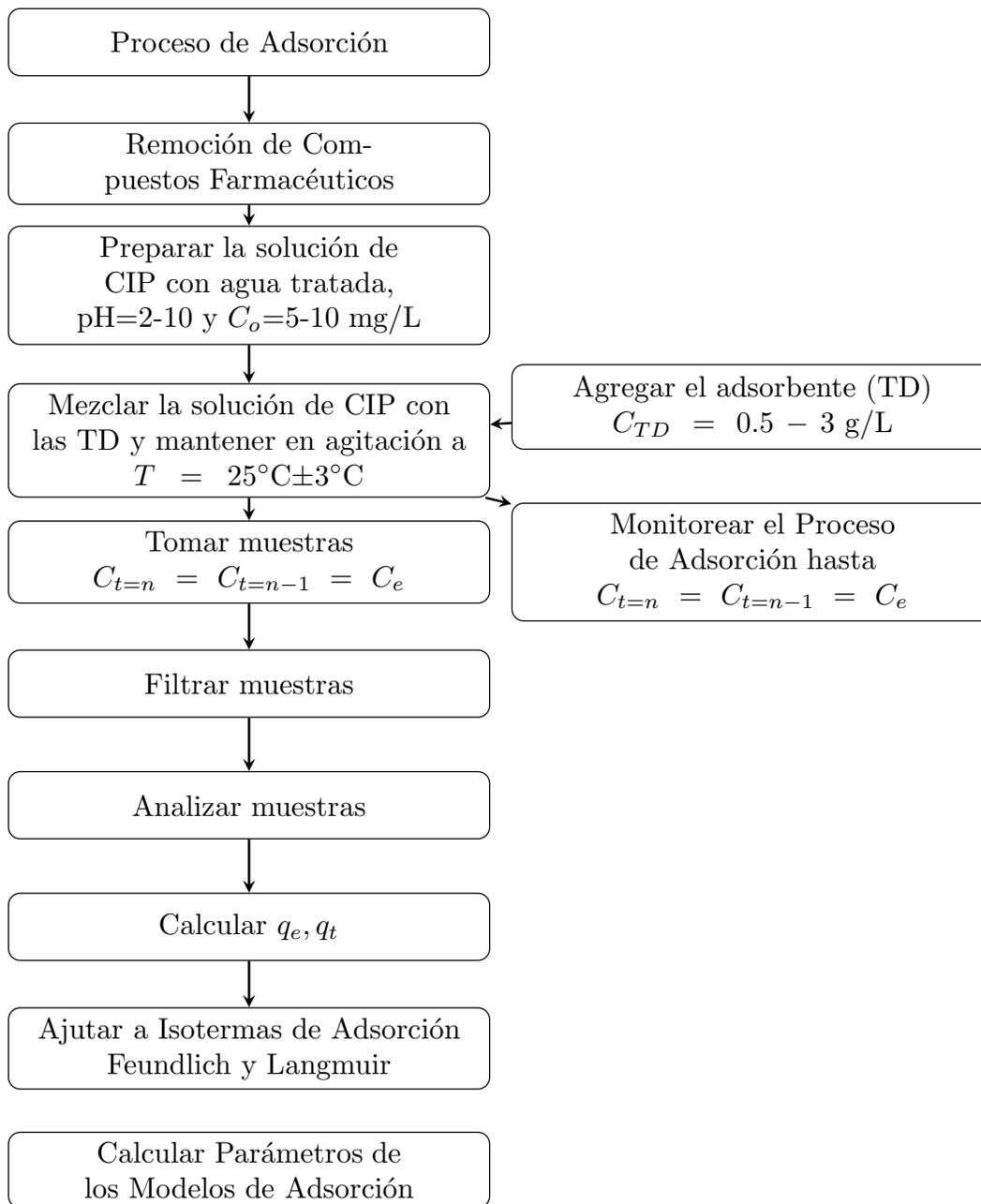


Figura 3.7: Diagrama de flujo del procedimiento experimental para la adsorción de CIP.

muestras durante las 48 horas se realizó en forma continua, se tomó una muestra de 10 mL cada 10 min durante las primeras 3 h; después de las primeras 3 h, se tomaron muestras cada hora hasta completar las 12 h; y las muestras finales se tomaron a las 24 y 48 h. Todas las muestras fueron filtradas utilizando filtros de membrana de $0.45 \mu\text{m}$, para evitar la presencia de partículas adsorbentes.

Modelo de adsorción y cinético

La capacidad de adsorción en equilibrio y con respecto al tiempo, los autores^[379] las representaron por las ecuaciones (3.41) y (3.42), respectivamente.

$$q_e(\text{mg g}^{-1}) = \frac{V(C_i - C_e)}{W}, \quad (3.41)$$

$$q_t(\text{mg g}^{-1}) = \frac{V(C_i - C_t)}{W}, \quad (3.42)$$

donde q_e y q_t son las capacidades de adsorción en equilibrio (e) y en un tiempo (t) de la CIP (mg CIP/g de TD), C_i y C_t son las concentraciones inicial y en equilibrio de CIP (mg L⁻¹), respectivamente, y W es la cantidad de polvo del adsorbente de TD (g).

Para estimar la capacidad de adsorción en un tiempo (q_t), es necesario cambiar la concentración en equilibrio (C_e) por la concentración de CIP en un tiempo (C_t), ecuación (3.42).

Cada experimento fue realizado por triplicado y los resultados reportados correspondieron al promedio de los 3 experimentos con un nivel de confianza de 95 % en la desviación estándar. Los autores^[379] utilizaron las funciones estadísticas de Statgraphics Centurion XVI (Statgraphics.Net, Madrid) para el análisis estadístico de los datos experimentales.

Los resultados experimentales se ajustaron utilizando los modelos de adsorción de Freundlich (3.6) y de Langmuir (3.6), para representar las relaciones de equilibrio en todas las pruebas realizadas bajo varias condiciones de operación.

$$\text{Eficacia de remoción} = \frac{C_i - C_t}{C_i} \times 100 \quad (3.43)$$

La (3.43) se utilizó para calcular la eficiencia de remoción de CIP, donde C_i y C_t son las concentraciones iniciales de CIP y en cualquier tiempo (t) en mg L⁻¹, respectivamente.

Resultados del modelo de adsorción

A continuación, se presentan los resultados obtenidos por los autores^[379] del proceso de adsorción de la CIP sobre el adsorbente TD.

Características fisicoquímicas del adsorbente Los autores^[379] caracterizaron fisicoquímicamente al adsorbente, las TD exhibieron un área específica superficial baja (BET = $29.14 \pm 1.41 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), este resultado concuerda con el orden de magnitud reportado en la literatura^[380,381,387]. Para evaluar la porosidad del adsorbente, los autores^[379] emplearon imágenes SEM para cuantificar el diámetro de los poros, el cual encontraron que estaba en el rango de 50 a 380 nm, con un valor promedio de diámetro de $190 \pm 70 \text{ nm}$ ^[388,389]. El potencial zeta de TD fue de $-38.3 \pm 0.4 \text{ mV}$ a pH 9, $-32.7 \pm 0.3 \text{ mV}$ a pH 6 y $-25.9 \pm 0.2 \text{ mV}$ a pH 3.

Los autores^[379] realizaron estudios para caracterizar la estructura de la TD, los resultados reportados en el trabajo se presentan a continuación:

- El espectrograma de difracción de RX típico indican que las TD contienen principalmente sílice (SiO₂) y pequeñas cantidades de Fe₂O₃, Na₂O, Al₂O₃ y CaO. Los patrones de DRX confirman la existencia de feldespato, Na(AlSi₃O₈) (29°, 23° y 22°), cuarzo (SiO₂) (27°) y cristobalita (36° y 39°), estos resultados coinciden con los reportado en^[378,387]. De acuerdo con el patrón de difracción de rayos X, el adsorbente de TD muestra poca cristalización.
- La composición de la estructura TD fue confirmada por Espectroscopía de FT-IR, en el trabajo los autores^[379] reportan la señal a 3400 cm⁻¹ que se identifica como estiramiento del grupo O-H de agua adsorbida físicamente y la señal a 1,630 cm⁻¹ es característica de la vibración de flexión H-O-H del agua. Los componentes representativos de las TD se muestran en las bandas en 1,020 cm⁻¹, asociada al grupo siloxano (Si-O-Si); 800 cm⁻¹ correlacionada con el cuarzo y sílice libre; y 453 cm⁻¹, se asocia con Si-O-Si y/o Si-O-Al^[388].
- Los autores^[379] reportaron imágenes de TEM, en las cuáles se muestra una distribución heterogénea de matrices en frústulas. El tamaño medio de la frústula fue calculado como 10.13 μm, mientras que el ancho medio de la frústula fue de 2.84 μm. De acuerdo con los autores^[379], las imágenes de TEM concuerdan con los resultados obtenidos en las imágenes de SEM.

Proceso cinético de adsorción Los datos de la cinética de adsorción obtenidos para la sorción de CIP sobre TD se ajustaron a modelos cinéticos de pseudo-primer y pseudo-segundo orden^[367,371,374]. La forma integrada del modelo cinético de pseudo-primer orden de Lagergren es uno de los ampliamente utilizado y se puede expresar con las condiciones límite de $t = 0$ a $t = t$ y de $q = 0$ a $q = q_t$, lo que proporciona la función lineal presentada en la ecuación (3.44).

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (3.44)$$

donde k_1 es la constante de velocidad del modelo de pseudo-primer orden (h⁻¹), q_t es la capacidad de adsorción en cualquier tiempo (mg g⁻¹), ver ecuación (3.42), la cual representa la cantidad de CIP adsorbido durante ese tiempo (t) y q_e es la capacidad de adsorción en equilibrio CIP (mg g⁻¹), ver ecuación (3.41).

Para un mecanismo cinético de pseudo-segundo orden, la forma linealizada considerando las mismas condiciones límite está representada por la ecuación (3.45).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3.45)$$

donde k_2 es la constante de velocidad del modelo de pseudo-segundo orden (g mg⁻¹h⁻¹), q_t es la capacidad de adsorción en cualquier tiempo (mg g⁻¹), ver ecuación (3.42), la

cual representa la cantidad de CIP adsorbido durante ese tiempo (t) y q_e es la capacidad de adsorción en equilibrio CIP (mg g^{-1}), ver ecuación (3.41).

El proceso de adsorción de la CIP sobre TD con agua pura y tratada fue controlado a tras valores de pH iniciales, pH=9 con especies aniónicas, pH=6.0 con especies zwitteriónicas y pH=3 con especies catiónicas. Los resultados reportados por los autores^[379] están presentados en la figura 3.8. Como se puede observar, en todos casos, la capacidad de adsorción en el proceso se examinó durante un tiempo de contacto de 48 h. No obstante, los resultados demostraron que el sistema alcanzó el equilibrio de adsorción antes de 24 horas. Las primeras horas del proceso de adsorción son las más importantes, porque la mayor capacidad de adsorción se refleja durante este tiempo. Los resultados confirman que la adsorción es muy rápida a valores de pH bajos, lo que indica la participación de especies catiónicas en el proceso. Esta tendencia está de acuerdo con reportado por otros autores^[380] para sistemas similares, en donde se menciona que se necesita un tiempo de contacto entre 24 y 72 h para alcanzar el equilibrio de adsorción para triclosán sobre TD.

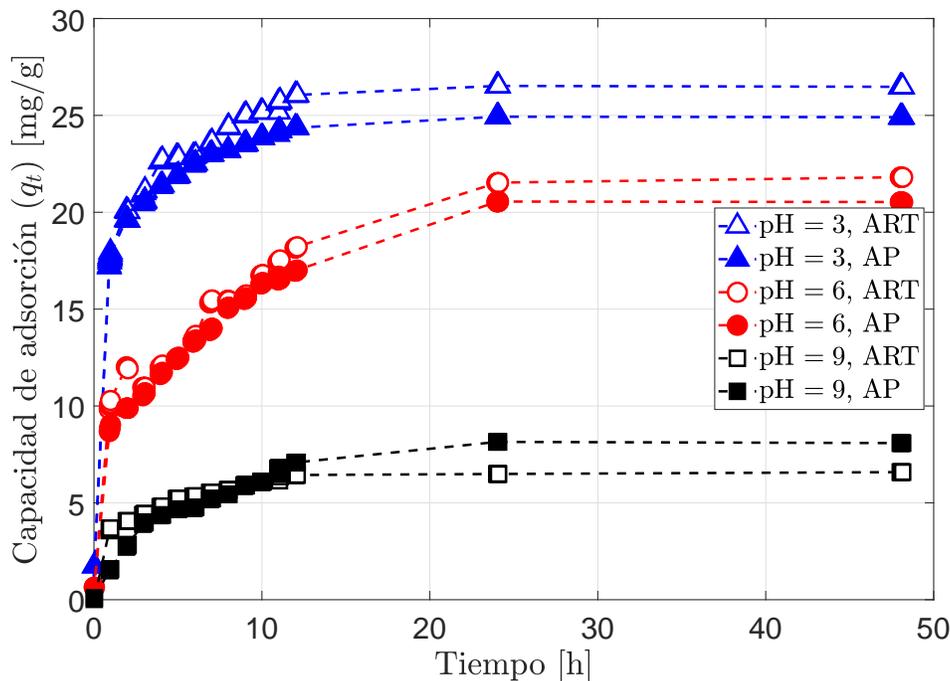


Figura 3.8: Capacidad de adsorción de la CIP en TD en función del pH, usando 1.5 g de TD y 30 mg L⁻¹ de CIP, a pH de 3, para agua pura (AP) y para aguas residuales domésticas tratadas (ART)^[379].

Los valores de los parámetros cinéticos obtenidos por los autores^[379], mediante regresiones lineales para los dos modelos propuestos se presentan en la Tabla 3.17^[366,374,387]. Los autores^[379] reportan que aunque los coeficientes de correlación (R^2) en las regresiones para ambas ecuaciones ((3.44) y (3.45)) son mayores que 0.80, para todo el rango de valores de pH. El modelo de pseudo-segundo orden (3.45) representa mejor el comportamiento cinético del sistema, que está de acuerdo con los datos obtenidos por otros

investigadores^[390]. En este estudio^[390], el rango obtenido para la constante cinética de pseudo-segundo orden (k_2) estuvo en el rango de $0.007 \leq k_2$ ($\text{g mg}^{-1} \text{ h}^{-1}$) ≤ 0.198 con R^2 por encima de 0.95, sugiriendo que el proceso cinético de adsorción fue preferiblemente regulada por quimisorción. En la literatura se reporta un comportamiento similar para la adsorción CIP en montmorillonita con valores de k_2 en el rango de $0.02 \leq k_2 \leq 0.17$ y $R^2 = 0.99$ para los mismos valores iniciales de pH^[376].

Tabla 3.17: Parámetros cinéticos para los modelos de pseudo-primero y pseudo-segundo orden, a diferentes valores de pH^[379].

Modelo	Parámetros	pH= 3	pH= 6	pH= 9
Pseudo-primero orden	q_e , mg g^{-1}	18.311	11.416	13.026
	k_1 , h^{-1}	0.2207	0.1746	0.1788
	R^2	0.9191	0.8371	0.9161
Pseudo-segundo orden	q_e , mg g^{-1}	25.498	21.251	12.225
	k_2 , $\text{g mg}^{-1} \text{ h}^{-1}$	0.0343	0.0691	0.0336
	R^2	0.9966	0.9973	0.9723

Influencia del pH inicial en el experimento de adsorción En la literatura ha sido ampliamente reportado que la solubilidad de CIP es una función pH, lo que explica la presencia de diferentes especies químicas de CIP, en los diferentes valores de pH^[370,373,375].

- A valores de pH bajos, se produce una especie CIP^+ altamente soluble y su fracción disminuye a medida que los valores de pH se modifican de 2.0 a 6.1, donde el valor de pK_{a3} sitúa al grupo del ácido carboxílico.
- Para el rango de pH de 6.1 a 8.74 (pK_{a4} , nitrógeno en piperazinilo), se reportan tres especies diferentes, siendo el CIP^\pm zwitterión, el menos soluble.
- A valores de pH superiores de 8.7, el CIP se convierte más soluble, debido a la aparición de la especie CIP^- .

De acuerdo con la solubilidad de las diversas especies producidas por CIP a diferentes valores de pH, la influencia de pH en solución en la remoción de CIP, usando TD fue investigado por los autores^[379]. En la Tabla 3.18 se presentan los valores de la eficacia de remoción del CIP en TD, a diferentes valores de pH. Los resultados^[379] muestran una alta eficacia de remoción de CIP, independientemente del efluente de trabajo a pH bajos, observando que disminuye cuando los valores de pH están cerca de 6, donde la constante de disociación ($pK_{a3}=6.1$) se encuentra. Este comportamiento se puede describir mediante la relación entre la carga total de CIP y la carga superficial de TD. El potencial zeta de TD fue -38.3 ± 0.4 mV a pH 9, -32.7 ± 0.3 mV a pH 6 y -25.9 ± 0.2 mV a pH 3. Cuando el sistema tiene un pH básico (pH=9), la superficie de TD muestran una carga negativa que es mayor que cuando la solución tiene un pH intermedio (pH=6)^[387,388].

Tabla 3.18: Eficacia de remoción del CIP sobre TD, a diferentes valores de pH, usando 20 mg L⁻¹ de CIP y 2.0 g de TD, para agua pura y agua residual tratada. Datos disponibles en^[379].

pH	% Remoción del CIP (agua pura)	% Remoción del CIP (agua residual tratada)
2.0	98.40	98.00
3.0	95.65	97.91
4.0	97.12	97.00
5.0	94.59	94.50
6.0	91.03	87.45
7.0	88.93	88.90
8.0	85.15	85.10
9.0	71.30	67.36
10.0	65.62	65.63

Cuando la forma catiónica CIP (CIP⁺) está presente, la superficie TD negativa realizará una adsorción significativa del contaminante. Estos datos concuerdan con el mecanismo de adsorción de intercambio catiónico que ha sido propuesto por otros investigadores^[375].

La eficacia de remoción disminuye significativamente después de que el valor de pH inicial alcanza 8. Este rendimiento se puede asociar con la presencia de la forma CIP aniónica (CIP⁻), que puede producir interacciones repulsivas con la superficie negativa de TD^[391].

Efecto de la concentración de ciprofloxacina (CIP) En la Tabla 3.19 se presentan los valores de la eficacia de remoción de CIP sobre TD, para diferentes concentraciones iniciales de CIP (5 a 50 mg L⁻¹) usando pH=3.0 y 2 g de TD.

De acuerdo con los resultados reportados por los autores^[379], la remoción más alta fue encontrada a concentraciones bajas de CIP. Sin embargo, los autores encontraron eficacias de remoción de un 90 % en todo el rango de concentraciones iniciales del CIP estudiadas, lo que sugiere que la TD es un buen adsorbente del contaminante. En aguas superficiales se ha identificado ciprofloxacina en concentraciones habitualmente <1 mg L⁻¹^[374-376], mientras que varía de 3 a 87 mg L⁻¹ en efluentes de hospitales^[386] y en efluentes industriales del sector farmacéutico de 31 mg L⁻¹^[390,392,393]. En el caso de aguas residuales tratadas, utilizadas en el trabajo de^[379], la concentración de DQO determinada fue de 77 mg L⁻¹, nitrógeno total de 69 mg L⁻¹, fósforo total de 22.6 mg L⁻¹, nitratos de 0.005 mg L⁻¹ y nitrógeno amoniacal de 67.2 mg L⁻¹ en las aguas residuales, esto no influyó en la eficacia de adsorción sobre el adsorbente.

De acuerdo con los datos reportados por los autores^[379] es claro que la TD es capaz de remover órdenes de magnitud superiores a la concentración reportada de los diferentes efluentes y que la presencia de otros componentes presentes en aguas residuales no representan una interferencia en su aplicación, y los resultados reportados están de acuerdo con otros trabajos de adsorción de CIP que utilizan diferentes mate-

Tabla 3.19: Eficacia de remoción del CIP sobre TD, a diferentes concentraciones iniciales de CIP, a pH de 3 y 2.0 g de TD, para agua pura y agua residual tratada. Datos disponibles en^[379].

Concentración inicial de CIP, mg L ⁻¹	% Remoción del CIP (agua pura)	% Remoción del CIP (agua residual tratada)
5.0	97.90	97.60
10.0	97.77	98.55
20.0	96.49	98.33
30.0	96.66	96.67
40.0	96.52	91.02
50.0	91.58	91.58

riales^[367,372,373,375].

Efecto de la concentración de TD Los valores del % de remoción de CIP bajo diferentes cantidades de TD, en el proceso de adsorción de CIP en solución acuosa reportados por los autores^[379] están disponibles en la Tabla 3.20. La eficacia de remoción fue evaluada utilizando 30 mg L⁻¹ como concentración inicial de CIP a pH 3.0.

Tabla 3.20: Eficacia de remoción del CIP sobre TD, con diferentes cantidades de TD, a pH de 3 y 30 mg L⁻¹ de CIP, para agua pura. Datos disponibles en^[379].

Cantidad de TD, g	% Remoción del CIP (agua pura)
0.5	29.23
1.0	95.10
1.5	95.90
2.0	95.90
2.5	98.75
3.0	96.24

Los autores^[379] encontraron que para una dosis de 1 g L⁻¹ de TD se logra eficacia de remoción de CIP después de 24 h. Conforme se aumenta la dosis de TD (1-3 g L⁻¹) no produjo ninguna diferencia en la capacidad de adsorción de CIP. La alta remoción de CIP, los autores la atribuyen que es probablemente debida a la fuerte afinidad entre las moléculas de CIP cargadas positivamente y la superficie de TD cargada, particularmente cuando el sistema funciona en un valor de pH inicial bajo. El desempeño de TD fue muy diferente en dosis más baja (0.5 g L⁻¹), probablemente porque bajo estas condiciones todos los sitios vacíos contenidos en el área superficial de TD estaban ocupados por moléculas de CIP y todavía había moléculas contaminantes en exceso en la solución acuosa^[379].

Estimación de la capacidad de adsorción aplicando los modelos de isotermas Los autores^[379] emplearon los modelos de isotermas de Langmuir y Freundlich para eva-

luar las relaciones entre los datos experimentales obtenidos bajo diferentes condiciones de funcionamiento y los modelos teóricos. Los resultados que reportaron se presentan en la Tabla 3.21. Estos confirman que el modelo de Langmuir se ajusta mejor al sistema, porque el valor de R^2 es mayor a 0.95, además de que las constantes (q_{max} y K_f) explican adecuadamente los resultados experimentales de sorción. En la Tabla 3.21, q_{max} de máxima saturación se estimó 105.108 mg g⁻¹. Esto respalda los resultados obtenidos, donde con 1 g de TD se logra la remoción casi por completo de CIP y no se observó efecto con el aumento de TD.

Tabla 3.21: Parámetros de los modelos de isotermas de Freundlich y Langmuir para la adsorción de CIP sobre polvo de TD. Datos disponibles en^[379].

Modelo	Parámetros		
Langmuir	q_{max} , mg g ⁻¹	K_L , L g ⁻¹	R^2
	105.108	1.49	0.9526
Freundlich	n , adimensional	K_f , L g ⁻¹	R^2
	5.586	0.479	0.7082

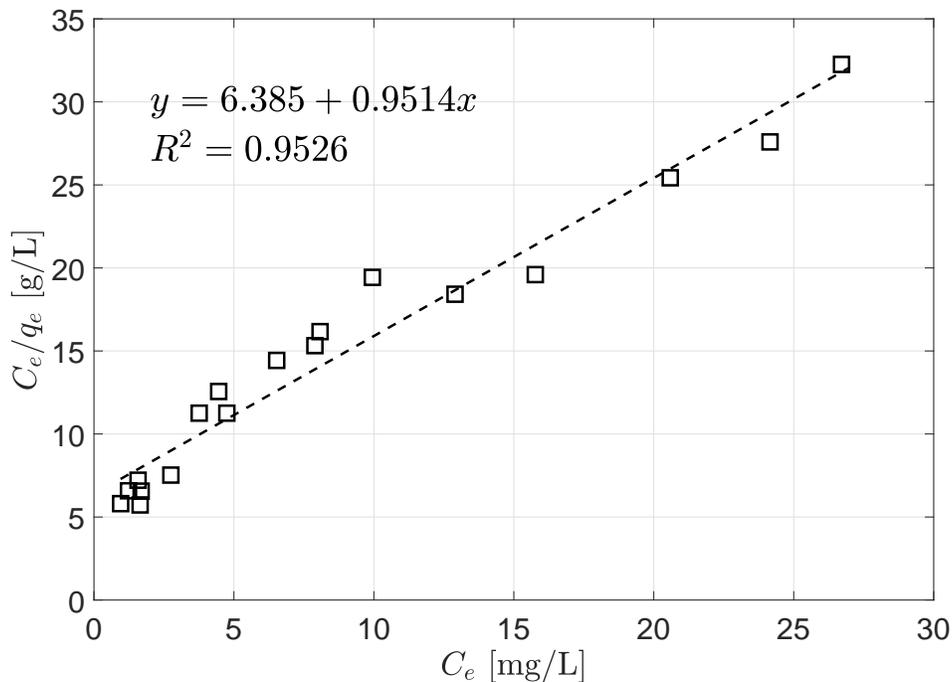


Figura 3.9: Ajuste lineal del modelo de isoterma de Langmuir a los datos experimentales^[379].

El modelo de Langmuir describe la adsorción en monocapa sobre un conjunto de sitios de adsorción, con las mismas energías de adsorción independiente de la cobertura de la superficie y sin interacción entre moléculas adsorbidas y entrantes^[375]. Por lo anterior, los autores^[379] reportan que este es el proceso más probable que ocurre para la adsorción de CIP sobre TD, porque el modelo de Langmuir se ajusta mejor al

comportamiento observado experimentalmente. En la figura 3.9 se muestra el ajuste al modelo de Langmuir. En el gráfico C_e/q_e en función de C_e para el CIP se puede verificar la relación entre los datos experimentales y los resultados del modelo Langmuir.

En la Tabla 3.22 se muestran valores de la capacidad de adsorción del CIP, empleando diferentes adsorbentes^[393].

Tabla 3.22: Evaluación de la capacidad de adsorción de CIP con varios adsorbentes y TD^[393].

Adsorbente	Temperatura, °C	pH	Capacidad de adsorción, mg g ⁻¹
Caolinita	-	3.0–4.5	6.3
Goethita	22	5	19.88
Carbón preparado químicamente	25	6	104.2
Rectorita	-	4.0–5.5	135
KMS-1	25	4	230.9
Montmorillonita	-	3	400
Carbón activado	25	6	434.8
EDTA/ β -CD	25	-	327.14
KF	25	6.5	181.32
Óxido de grafeno	25	5	379
Fe ₃ O ₄ /C	25	7	98.28
Carbono derivado de ZIF-8	25	6	416
CAMoS ₄ LDH	25	6	77.2
TD	25	3.0–9.0	105.108

De los materiales revisados en la literatura^[393], es interesante observar que las arcillas minerales presentan diferentes capacidades de adsorción (ver Tabla 3.22), entre las que se pueden mencionar la rectorita $q_{max}=135$ mg g⁻¹, la caolinita $q_{max}=6.3$ mg g⁻¹, y la montmorillonita $q_{max}=400$ mg g⁻¹, después de diferentes pretratamientos^[393]. Los autores de este trabajo^[379] reportan que la TD utilizada como polvo adsorbente solo se lavó con agua desionizada para eliminar posibles contaminantes orgánicos presentes en la superficie del material y la capacidad de adsorción máxima mostrada por la TD en los experimentos fue de 105.11 mg g⁻¹, a pesar de la falta de purificación química o tratamiento físico, sugiriendo su posible uso como alternativa viable para remover la CIP en efluentes contaminados.

Mecanismo propuesto para la adsorción El análisis de los datos experimentales sugiere que el mecanismo implicado en la adsorción de CIP sobre TD está fuertemente relacionado con el valor de pH en solución acuosa.

- A valores de pH bajos, el mecanismo predominante es la neutralización de carga, que se ve favorecida por la interacción entre las cargas positivas de la especie CIP y las cargas negativas en superficie de TD. Los grupos funcionales cargados negativamente, generados cuando el adsorbente entra en contacto con el agua, como SiO_2 , Fe_2O_3 , CaO y Na_2O , interactúan con la carga positiva especies de CIP. La neutralización de la carga superficial genera flocúlos, que se puede quitar fácilmente al asentarse. El valor resultante del potencial zeta después del tratamiento es de 0.65 mV^[388].
- A valores medios de pH, la CIP genera formas negativa y las especies cargadas positivamente, que interactúan con los grupos funcionales de TD, como FeOH_2^+ , C-N^+ , N-H y C=O^- . El oxígeno en los grupos funcionales presentes en la CIP, como los ácidos carboxílicos, promoverá la adsorción a través el mecanismo de enlaces de hidrógeno, independientemente del valor de pH^[393].
- A valores de pH alto, sólo las especies CIP cargadas negativamente están presentes para interactuar con las especies químicas en la superficie de TD con carga negativa, esto posiblemente causando repulsión electrostática que conduce a la reducción observada en la eficacia de remoción^[392].

3.5. Comentarios del trabajo

3.5.1. Tecnologías de cambios de fase

Los procesos de cambio de fase pueden ser efectivos para la remoción de algunos contaminantes emergentes. Sin embargo, es un desafío significativo la disposición final de los contaminantes, ya que estas tecnologías sólo transfieren de fase el contaminante emergente y éste aún persiste en el medio ambiente. Por lo anterior, es importante tener en consideración lo siguiente:

- La combinación de procesos de filtración por membrana y la oxidación química, en modo secuencial se han reportado en la literatura^[83], logrando degradaciones globales superiores al 97 % para los CE estudiados.
- La síntesis de nanopartículas de semiconductores, como el TiO_2 , en la superficie de las membranas hidrofílicas^[394]. Los resultados del estudio demuestran que la superficie de la membrana mejora sus propiedades anti-incrustantes y la capacidad altamente activa para la oxidación fotocatalítica de productos farmacéuticos.
- Los procesos que tienen los mejores resultados de remoción son Bi_2WO_6 y el adsorbente binario Fe-Mn, los cuales son capaces, bajo condiciones experimentales específicas, de remover hasta un 90 % de CE.
- Los nanotubos de pared simple y múltiple presentan remociones de 16.5 a 90 %.

3.5.2. Procesos biológicos

Los procesos biológicos pueden degradar algunos CE. Sin embargo, para algunos casos, los CE resultan tóxicos para los sistemas microbiales. Por ello se han buscado procesos alternativos, a continuación, se discuten algunos de estos.

- El sistema bioelectroquímico (BEQ) es una tecnología de tratamiento de aguas residuales de próxima generación y que puede generar energía in-situ para reducir los requerimientos de energía^[395]. La oxidación biológica de los contaminantes orgánicos ocurre en el ánodo por bacterias formando una bio-película, simultáneamente se lleva a cabo la transferencia de electrones de los microorganismos a la superficie del electrodo, los cuales se transfieren a través de un circuito eléctrico externo al cátodo donde pueden ocurrir reacciones de reducción. El sistema ha demostrado alta eficiencia en la eliminación de algunos contaminantes seleccionados.
- La combinación de procesos de cambio de fase y biológicos, ha mostrado alta eficacia en la eliminación de CE. En este sistema, el tratamiento biológico con lodos activados es acoplado secuencialmente a una membrana de micro-filtración, con esto se logra la eliminación completa de CE en el efluente^[37].
- La combinación de procesos biológicos con electroquímicos en un sistema de biorreactores de membrana electroquímica (BRME), en el cual se integra la bioelectrogénesis. Un BRME tiene baja generación de bioincrustaciones, alta capacidad de eliminación y la oportunidad de reducir el consumo de energía en tratamiento de aguas residuales^[396].

Para la aplicación potencial de procesos biológicos hay dos cuestiones importantes a considerar:

1. La gestión de los biosólidos producidos durante la aplicación procesos biológicos con lodos activados es un tema importante. La matriz de biosólidos contiene concentraciones importantes de compuestos recalcitrantes hidrófobos, como retardantes de llama, difenil-éteres polibromados y agentes antibacterianos^[397], por lo que se debe realizar la disposición final adecuada de este biosólido.
2. La degradación de CE empleando procesos biológicos puede conducir a la generación de sub-productos aún más tóxicos que el CE^[397]. Algunos de estos son el ácido perfluoroalquilo, perfluorooctanoico y perfluorooctanosulfónico. Por ello es primordial el seguimiento de la toxicidad o actividad biológica del efluente después del tratamiento.

3.5.3. Procesos avanzados de oxidación

Los PAO han demostrado ser eficaces para la degradación de contaminantes emergentes, e incluso investigadores sugieren que el acoplamiento de diferentes procesos pueden mejorar la eficacia de eliminación^[83,398-403].

En los últimos años, las investigaciones se han conducido hacia el desarrollo de procesos sintéticos verdes y con ello se ha incrementado el desarrollo de nanomateriales, con mejores propiedades ópticas, fisicoquímicas y mecánicas, y el uso de procedimientos y materiales-precursores ecológicos que minimicen el impacto ambiental^[404].

En este contexto, la utilización de protocolos biológicos sintéticos para la generación de nanopartículas ha aumentado en los últimos años. Estos protocolos tienen ventajas importantes, tales como: ser ecológico y no usar químicos tóxicos; menor costo porque evitan presiones altas y gastos de alta energía; y poder producir relativamente nanopartículas tamaño pequeño^[405]. Otra ventaja es que se pueden utilizar microorganismo (bacterias, hongos, levaduras, algas y virus) y extractos de plantas, como recursos para sintetizar nanopartículas^[406,407].

3.6. Resumen

En los últimos años se han realizado importantes investigaciones para el desarrollo de tecnologías para la eliminación de contaminantes emergentes (CE) en el agua. Sin embargo, aún existen lagunas en el conocimiento, por lo que es desafío continuo garantizar la seguridad para la reutilización de agua para el consumo humano. Por lo anterior es importante destacar los siguientes puntos relacionados con las tecnologías:

- La degradación de los CE utilizando una sola tecnología de tratamiento probablemente no sea el mejor enfoque para la eliminación de los CE presentes en agua. Es necesario investigar el uso de sistemas acoplados, que puedan contrarrestar las deficiencias de una sola tecnología, para la eliminación de estos contaminantes complejos presentes en medios acuosos.
- Los procesos de cambio de fase, a pesar de ser efectivos para el tratamiento de aguas residuales, a bajas concentraciones de contaminante no son del todo efectivos. Además, estos procesos no aportan una solución permanente al problema, ya que sólo existe un cambio de fase del contaminante. Sin embargo, estos procesos pueden usarse para el pretratamiento de concentración y acoplarse secuencialmente con tratamientos adicionales capaces de degradar las CE en la fase acuosa.
- En los estudios reportados de los procesos biológicos no se identifican los microorganismos utilizados para la degradación de las CE, sino que solo informan de su uso como lodo activado capaz de eliminar contaminantes. Además, aunque este tipo de procesos se ha presentado como un tratamiento eficaz, los estudios no incluyen el desarrollo experimental o la caracterización detallada de muchos de los procesos probados. Esto ha dado lugar a un número significativo de preguntas sobre los procesos fundamentales que ocurren dentro del sistema, y que aún está sin respuesta.
- Los procesos avanzados de oxidación son eficaces para la degradación de CE. Sin embargo, existe una brecha de conocimiento significativa relacionada con su escalamiento a nivel industrial. Actualmente existe un número limitado de estudios que se han realizado a este aspecto.

Por otro lado, las aplicaciones de los nano-compósitos basados en biochar ha aumentado de manera significativa. Sin embargo, existen áreas de estudio para la comprensión técnica y la producción rentable del biochar para aplicaciones ingenieriles ambientales. Algunas áreas de oportunidad y desafíos identificados son:

- Se han presentado los diferentes métodos para la producción de los nano-compósitos basados en biochar. Una de los desafíos es desarrollar un método para controlar las características de los materiales para aplicaciones ingenieriles que se producirían y la adaptación de su funcionamiento específico con las condiciones de síntesis y/o identificar el uso más rentable para los materiales con aplicaciones ingenieriles.
- El uso relativamente exitoso del biochar simple para el mejoramiento - restauración del suelo, recuperación de agua o captura de CO₂ se presentó se ha reportado en el trabajo de Rodríguez-Narváez y col.^[217]. Sin embargo, poco se sabe sobre el uso de nano-compósitos basados en biochar para la remediación del medio ambiente.
- Algunas tecnologías novedosas y rentable para producir biochar se han propuesto para la producción de los nano-compósitos basados en biochar. No obstante, hay información relativamente limitada sobre los parámetros que influyen y las condiciones de tratamiento requeridas.
- La capacidad de los nano-compósitos basados en biochar para eliminar nutrientes de cuerpos de agua eutróficos y que luego se pueden utilizar como mejoradores de suelo tienen un valor ambiental significativo, pero actualmente se dispone de información limitada sobre este posible uso.
- Se han probado diferentes nano-compósitos basados en biochar para adsorber contaminantes en el proceso de tratamiento del agua, pero su uso como catalizador está limitado al tipo de material y metodología de síntesis.
- El biochar se ha probado para la captura de CO₂ y los resultados demuestran se encontró que tiene alta eficacia. Sin embargo, el uso de nano-compósitos basados en biochar no reportan buenos resultados en comparación con el biochar.

En este trabajo se presentan diversos estudios para la remoción de CE como pesticidas y farmacéuticos, así como metales pesados, por el proceso de transferencia de fase. Los resultados han permitido entender las interacciones en el proceso de adsorción, han demostrado eficacia en la remoción de CE y se han encontrado los parámetros de los modelos de adsorción, los cuales son claves para su escalamiento a nivel industrial.

Bibliografía

- [1] Fondo para la Comunicación y la Educación Ambiental, A.C. Agua en el planeta. www.agua.org.mx, Disponible en 2020.
- [2] Organización Mundial de la Salud. Agua. www.who.int/es, Disponible en 2020.

- [3] S. Richardson y T. Ternes. Water analysis: emerging contaminants and current issues. *Analytical Chemistry*, 86:2813–2848, 2014.
- [4] A. Ruhí, V. Acuña, D. Barceló, B. Huerta, J. Mor, S. Rodríguez-Mozaz, y S. Sabater. Bioaccumulation and trophic magnification of pharmaceuticals and endocrine disruptors in a mediterranean river food web. *Science Total Environmental*, 540:250–259, 2015.
- [5] B. Huerta, A. Jakimska, M. Llorca, A. Ruhí, G. Margoutidis, V. Acuña, S. Sabater, S. Rodríguez, Mozaz, y D. Barceló. Development of an extraction and purification method for the determination of multi-class pharmaceuticals and endocrine disruptors in freshwater invertebrates. *Talanta*, 132:373–381, 2015.
- [6] J. Annamalai y V. Namasivayam. Endocrine disrupting chemicals in the atmosphere: Their effects on humans and wildlife. *Environmental International*, 76:78–97, 2015.
- [7] J. M. Bayona. El desafío de los contaminantes emergentes. <https://www.gob.mx/imta/articulos/el-desafio-de-los-contaminantes-emergentes>, Disponible en 2018. Departamento de Química Ambiental del Consejo Superior de Investigaciones Científicas de España.
- [8] R. García-Arrazola. Revisión del marco regulatorio de contaminantes emergentes. Centro del Agua para América Latina y el Caribe, 2020. Tecnológico de Monterrey, Campus Ciudad de México.
- [9] V. H. Robledo Zacarías, M. A. Velázquez Machuca, J. L. Montañez Soto, J. L. Pimentel Equihua, A. A. Vallejo Cardona, m. D. López Calvillo, y J. Venegas González. Hidroquímica y contaminantes emergentes en aguas residuales urbano industriales de Morelia, Michoacán, México. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 33:221–235, 2017.
- [10] A. Lawrence, B. Williams, y A. Fairbrother. Evaluating risk predictions at population community levels in pesticide registration: Hypotheses to be tested. *Environmental Toxicology Chemistry*, 15:427–431, 1996.
- [11] E. Bandala, P. Pastrana, y L. Torres. Pesticide adsorption in granular activated carbon. En *IX Environmental Engineering Conference*, 1995.
- [12] A. Nair, R. Mandapati, P. Dureja, y M. Pallai. DDT and HCH load in mothers and their infants in Delhi, India. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 56:58–64, 1996.
- [13] E. Sitarska, W. Klucinski, R. Faundez, A. Duszewska, A. Winnicka, y K. Goralezyk. Concentration of PCBs, HCB, DDT and HCH isomers in the ovaries, mammary gland and liver of cows. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 55:858–869, 1993.
- [14] E. Bandala, S. Gelover, M. Leal, C. Arancibia, A. Jimenez, y C. Estrada. Solar photocatalytic degradation of aldrin. *Catalysis Today*, 76:189–199, 2002.
- [15] R. Kaake y T. Yergovich. Full scale remediation of a dinoseb-contaminated site

- using the sabre process. En *Fourth International In Situ and On-Site Bioremediation Symposium*, 1997.
- [16] E. R. Bandala, J. Andres-Octaviano, P. Pastrana, y L. G. Torres. Removal of aldrin, dieldrin, heptachlor, and heptachlor epoxide using activated carbon and/or pseudomonas fluorescens free cell cultures. *Journal of Environmental Science and Health*, Part B(41):553–569, 2006.
- [17] Instituto Nacional de Estadística y Geografía. Encuesta nacional agropecuaria 2017. www.inegi.org.mx, Disponible en 2020.
- [18] Servicio Nacional de Sanidad, Inocuidad y Calidad Agroalimentaria. Atiende gobierno recomendación de la cndh para retirar del mercado, plaguicidas altamente peligrosos. www.gob.mx/senasica, 2019.
- [19] V. C. Moreno-Ortiz, J. M. Martínez-Núñez, J. Kravzov-Jinich, L. A. Pérez-Hernández, C. Moreno-Bonett, y M. Altagracia-Martínez. Los medicamentos de receta de origen sintético y su impacto en el medio ambiente. *Revista Mexicana de Ciencias Farmacéuticas*, 2013.
- [20] S. Richardson y S. Kimura. Emerging environmental contaminants: challenges facing our next generation and potential engineering solutions. *Environmental Technology and Innovation*, 8:40–56, 2017.
- [21] M. Ahmed, J. Zhou, H. Ngo, y W. Guo. Adsorptive removal of antibiotics from water and wastewater: progress and challenges. *Science of The Total Environment*, 532:112–126, 2015.
- [22] INFAC. Farmacontaminación. impacto ambiental de los medicamentos, 2016.
- [23] L. Castro-Pastrana, M. Baños Medina, A. López-Luna, y B. Torres-García. Ecofarmacovigilancia en México: perspectivas para su implementación. *Revista Mexicana de Ciencias Farmacéuticas*, 46, 2015.
- [24] D. Sparks. Toxic metals in the environment: the role of surfaces. *Elements*, 1:193–196, 2005.
- [25] E. Landa. Microbial biogeochemistry of uranium mill tailings. *Advances in Applied Microbiology*, 57:113–130, 2005.
- [26] C. Gilmour y G. Riedel. Biogeochemistry of trace metals and mettaloids. En G. E. Likens, editor, *Encyclopedia of Inland Waters*, 7–15. Academic Press, 2009.
- [27] S. Covarrubias y J. Peña Cabriales. Contaminación ambiental por metales pesados en México: Problemática y estrategia de fitorremediación. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 33:7–21, 2017.
- [28] Y. Ramos-Arroyo y C. Siebe-Grabach. Estrategia para identificar jales con potencial de riesgo ambiental en un distrito minero: estudio de caso en el Distrito de Guanajuato. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 23:54–74, 2006.
- [29] D. Adriano. *Trace Elements in the Terrestrial Environment: Biogeochemistry, Bioavailability and Risks of Metals*. Springer, New York, segunda edición, 2001.
- [30] D. Adriano, N. Bolan, J. Vangronsveld, y W. Wenzel. *Heavy metals*. Elsevier,

- Amsterdam, 2004.
- [31] G. Khaniki, M. Yunesian, A. Mahvi, y S. Nazmara. Trace metals contaminants in Iranian flat breads. *Journal of Agriculture and Social Sciences*, 1:301–303, 2005.
- [32] S. Popuri, A. Jammala, N. Reddy, K. Venkata, y A. Krishnaiah. Biosorption of hexavalent chromium using tamarind (*tamarindus indica*) fruit shell—a comparative study. *Electronic Journal of Biotechnology*, 10:358–367, 2007.
- [33] O. M. Rodríguez-Narvaez, J. M. Peralta-Hernández, A. Goonetilleke, y E. R. Bandala. Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review. *Chemical Engineering Journal*, 323:361–380, 2017.
- [34] V. Homem y L. Santos. Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices - a review. *Journal Environmental Management*, 92:2304–2347, 2011.
- [35] J. Rivera-Utrilla, M. Sánchez-Polo, M. Ferro-Gacía, G. Prados-Joya, y R. Ocampo-Pérez. Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. a review. *Chemosphere*, 93:1268–1287, 2013.
- [36] J. Sotelo, A. Rodríguez, M. Mateos, S. Hernández, S. Torrellas, y J. Rodríguez. Adsorption of pharmaceutical compounds and an endocrine disruptor from aqueous solutions by carbon materials. *Journal of Environmental Science and Health*, 47:640–652, 2012.
- [37] X. Yang, R. Flowers, H. Weinberg, y P. Singer. Occurrence and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in an advanced wastewater reclamation plant. *Water Research*, 47:640–652, 2012.
- [38] C. Mirasole, M. Di Carro, S. Tanwar, y E. Magi. Liquid chromatography-tandem mass spectrometry and passive sampling: powerful tools for the determination of emerging pollutants in water for human consumption. *Journal of Mass Spectrometry*, 51:814–820, 2016.
- [39] R. Baccar, M. Sarr, J. Bouzid, M. Feki, y F. Blanquez. Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural by-product. *Chemical Engineering*, 211-212:310–317, 2012.
- [40] M. Martínez-Bueno, M. Gómez, S. Herrera, A. Agüera, y A. Fernández-Alba. Occurrence and persistence of organic emerging contaminants and priority pollutants in five sewage treatment plants of Spain: Two years pilot survey monitoring. *Environmental Pollutants*, 164:267–273, 2012.
- [41] M. Ahmad, S. Lee, X. Dou, D. Mohan, J. Sung, J. Yang, y Y. Ok. Effects of pyrolysis temperature on soybean stover- and peanut shell-derived biochar properties and TCE adsorption in water. *Bioresource Technology*, 118:536–544, 2012.
- [42] M. Xie, W. Chen, Z. Xu, S. Zheng, y D. Zhu. Adsorption of sulfonamides to demineralized pine wood biochars prepared under different thermochemical conditions. *Environmental Pollution*, 186:187–194, 2014.

- [43] L. Ji, Y. Wan, S. Zheng, y D. Zhu. Adsorption of tetracycline and sulfamethoxazole on crop residue-derived ashes: Implication for the relative importance of black carbon to soil sorption. *Environmental Science and Technology*, 45:5580–5586, 2011.
- [44] N. Karakoyun, S. Kubilay, N. Aktas, O. Turhan, M. Kasimoglu, S. Yilmaz, y N. Sahiner. Hydrogel-biochar composites for effective organic contaminant removal from aqueous media. *Desalination*, 280:319–325, 2011.
- [45] M. Teixidó, J. Pignatello, J. Beltrán, M. Granados, y J. Peccia. Speciation of the ionizable antibiotic sulfamethazine on black carbon (biochar). *Environmental Science and Technology*, 45:10020–10027, 2011.
- [46] M. Ahmed y S. Theydan. Adsorption of cephalixin onto activated carbons from albizia lebeck seed pods by microwave-induced KOH and K₂CO₃ activations. *Chemical Engineering Journal*, 211-212:200–207, 2012.
- [47] L. Ji, Y. Shao, Z. Xu, S. Zheng, y D. Zhu. Adsorption of monoaromatic compounds and pharmaceutical antibiotics on carbon nanotubes activated by KOH etching. *Environmental Science and Technology*, 44:6429–6436, 2010.
- [48] H. Kim, K. Choi, Y. Baek, D. Kim, J. Shim, J. Yoon, y J. Lee. High performance reverse osmosis CNT/polyamide nanocomposite membrane by controlled interfacial. *Interactions*, 1–15, 2014.
- [49] R. Singh, K. Patel, J. Kim, T. Kim, J. Kim, U. Shin, E. Lee, J. Knowles, y H. Kim. Multifunctional hybrid nanocarrier: magnetic CNTs ensheathed with mesoporous silica for drug delivery and imaging system. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 6:2201–2208, 2014.
- [50] S. Wu, B. Pan, M. Wu, H. Peng, D. Zhang, y B. Xing. Coadsorption of Cu and sulfamethoxazole on hydroxylized and graphitized carbon nanotubes. *Science Total Environmental*, 427-428:247–252, 2012.
- [51] D. Zhang, B. Pan, H. Zhang, P. Ning, y B. Xing. Contribution of different sulfamethoxazole species to their overall adsorption on functionalized carbon nanotubes. *Science Total Environmental*, 44:3806–3811, 2010.
- [52] I. Lara, I. Zanella, y S. Fagan. Functionalization of carbon nanotube by carboxyl group under radial deformation. *Chemical Physics*, 428:117–120, 2014.
- [53] X. Ren, C. Chen, M. Nagatsu, y X. Wang. Carbon nanotubes as adsorbents in environmental pollution management: A review. *Chemical Engineering*, 170:395–410, 2011.
- [54] V. Gupta, S. Agarwal, y T. Saleh. Chromium removal by combining the magnetic properties of iron oxide with adsorption properties of carbon nanotubes. *Water Research*, 45:2207–2212, 2011.
- [55] H. Kim, Y. Hwang, y V. Sharma. Adsorption of antibiotics and iopromide onto single-walled and multi-walled carbon nanotubes. *Chemical Engineering Journal*, 255:23–27, 2014.

- [56] L. Ji, W. Chen, J. Bi, S. Zheng, Z. Xu, D. Zhu, y P. Álvarez. Adsorption of tetracycline on single-walled and multi-walled carbon nanotubes as affected by aqueous solution chemistry. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 29:2713–2719, 2010.
- [57] H. Cho, H. Huang, y K. Schwab. Effects of solution chemistry on the adsorption of ibuprofen and triclosan onto carbon nanotubes. *Langmuir*, 27:12960–12967, 2011.
- [58] S. Carabineiro, T. Thavorn-Amornsri, M. Pereira, y J. Figueiredo. Adsorption of ciprofloxacin on surface-modified carbon materials. *Water Research*, 45:4583–4591, 2011.
- [59] L. Zhang, X. Song, X. Liu, L. Yang, F. Pan, y J. Lv. Studies on the removal of tetracycline by multi-walled carbon nanotubes. *Chemical Engineering Journal*, 178:26–33, 2011.
- [60] A. Mohammadi, M. Kazemipour, H. Ranjbar, R. Walker, y M. Ansari. Amoxicillin removal from aqueous media using multi-walled carbon nanotubes. *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 23:26–33, 2014.
- [61] H. Peng, B. Pan, M. Wu, Y. Liu, D. Zhang, y B. Xing. Adsorption of ofloxacin and norfloxacin on carbon nanotubes: Hydrophobicity- and structure-controlled process. *Journal of Hazardous Materials*, 233–234:89–96, 2012.
- [62] W. Yang, Y. Lu, F. Zheng, X. Xue, N. Li, y D. Liu. Adsorption behavior and mechanisms of norfloxacin onto porous resins and carbon nanotube. *Chemical Engineering Journal*, 179:112–118, 2012.
- [63] Z. Li, P. Chang, J. Jean, W. Jiang, y C. Wang. Interaction between tetracycline and smectite in aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 341:311–319, 2010.
- [64] A. Rahardjo, M. Susanto, A. Kurniawan, N. Indraswati, y S. Ismadji. Modified ponorogo bentonite for the removal of ampicillin from wastewater. *Journal of Colloid and Interface Science*, 190:1001–1008, 2011.
- [65] M. Parolo, M. Avena, G. Pettinari, y M. Baschini. Influence of Ca^{2+} on tetracycline adsorption on montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 368:420–426, 2012.
- [66] Y. Zhao, X. Gu, S. Gao, J. Geng, y X. Wang. Adsorption of tetracycline (TC) onto montmorillonite: cations and humic acid effects. *Geoderma*, 183-184:12–18, 2012.
- [67] N. Genc y E. Dogan. Adsorption kinetics of the antibiotic ciprofloxacin on bentonite, activated carbon, zeolite, and pumice. *Desalination and Water Treatment*, 53:785–793, 2015.
- [68] D. Avisar, O. Primor, I. Gozlan, y H. Mamane. Sorption of sulfonamides and tetracyclines to montmorillonite clay. *Water, Air, and Soil Pollution*, 209:439–450, 2010.
- [69] Z. Li, H. Hong, L. Liao, C. Ackley, L. Schulz, R. MacDonald, A. Mihelich, y

- S. Emard. A mechanistic study of ciprofloxacin removal by kaolinite. *Water, Air, and Soil Pollution*, B-88:339–344, 2011.
- [70] S. Behera, S. Oh, y H. Park. Sorption of triclosan onto activated carbon, kaolinite and montmorillonite: effects of pH, ionic strength, and humic acid. *Journal of Hazardous Materials*, 179:684–691, 2010.
- [71] A. Tireli, I. d. R. Guimarães, J. d. S. Terra, R. da Silva, y M. Guerreiro. Fenton-like processes and adsorption using iron oxide-pillared clay with magnetic properties for organic compound mitigation. *Environmental Science and Pollution Research*, 22:870–881, 2015.
- [72] H. Liu, Y. Yang, J. Kang, M. Fan, y M. J. Qu. Removal of tetracycline from water by Fe-Mn binary oxide. *Journal Environmental Science*, 24:242–247, 2012.
- [73] W. Liu, J. Zhang, C. Zhang, y L. Ren. Sorption of norfloxacin by lotus stalk-based activated carbon and iron-doped activated alumina: Mechanisms, isotherms and kinetics. *Chemical Engineering Journal*, 171:431–438, 2011.
- [74] W. Chen y C. Huang. Adsorption and transformation of tetracycline antibiotics with aluminum oxide. *Journal Environmental Science*, 79:779–785, 2010.
- [75] Y. Gao, Y. Li, L. Zhang, H. Huang, J. Hu, S. Shah, y X. Su. Adsorption and removal of tetracycline antibiotics from aqueous solution by graphene oxide. *Journal of Colloid and Interface Science*, 368:540–546, 2012.
- [76] H. Chen, H. Luo, Y. Lan, T. Dong, B. Hu, y Y. Wang. Removal of tetracycline from aqueous solutions using polyvinylpyrrolidone (PVP-K30) modified nanoscale zero valent iron. *Journal of Hazardous Materials*, 192:44–53, 2011.
- [77] C. Dai, S.-U. Geissen, Y. Zhang, Y. Zhang, y X. Zhou. Selective removal of diclofenac from contaminated water using molecularly imprinted polymer microspheres. *Environmental Pollutants*, 159(6):1660–1666, 2011.
- [78] C. Dai, S.-U. Geissen, Y. Zhang, Y. Zhang, y X. Zhou. Performance evaluation and application of molecularly imprinted polymer for separation of carbamazepine in aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 184:156–163, 2010.
- [79] Y. Tang, H. Guo, L. Xiao, S. Yu, N. Gao, y Y. Wang. Synthesis of reduced graphene oxide/magnetite composites and investigation of their adsorption performance of fluoroquinolone antibiotics. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 424:74–80, 2013.
- [80] X. Chu, G. Shan, C. Chang, Y. Fu, L. Yue, y L. Zhu. Effective degradation of tetracycline by mesoporous Bi_2WO_6 under visible light irradiation. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 10(2):211–218, 2016.
- [81] A. Schäfer, I. Akanyeti, y A. Semiao. Micropollutant sorption to membrane polymers: a review of mechanisms for estrogens. *Advances in Colloid and Interface Science*, 164(1):100–117, 2011.
- [82] F. Simmons, D. Kuo, y I. Xagorarakis. Removal of human enteric viruses by a full-scale membrane bioreactor during municipal wastewater processing. *Water*

- Research*, 45(9):2739–2750, 2011.
- [83] J. Acero, F. Benitez, F. Teva, y A. Leal. Retention of emerging micropollutants from UP water and a municipal secondary effluent by ultrafiltration and nanofiltration. *Chemical Engineering Journal*, 163:264–272, 2010.
- [84] M. Cissé, F. Vaillant, D. Pallet, y M. Dornier. Selecting ultrafiltration and nanofiltration membranes to concentrate anthocyanins from roselle extract (*Hibiscus sabdariffa* L.). *Food Research International*, 44:2607–2614, 2011.
- [85] W. Gao, H. Liang, J. Ma, M. Han, Z. Lin Chen, Z. Shuang Han, y G. Bai Li. Membrane fouling control in ultrafiltration technology for drinking water production: a review. *Desalination*, 272:1–8, 2011.
- [86] A. Lidén y K. Persson. Comparison between ultrafiltration and nanofiltration hollow-fiber membranes for removal of natural organic matter: a pilot study. *Journal of Water Supply: Research and Technology - AQUA*, 65:43–53, 2016.
- [87] J. Heo, J. Flora, N. Her, Y. Park, J. Cho, A. Son, y Y. Yoon. Removal of bisphenol A and 17-estradiol in single walled carbon nanotubesultrafiltration (SWNTs-UF) membrane systems. *Separation and Purification Technology*, 90:39–52, 2012.
- [88] A. Melo-Guimaraes, F. Torner-Morales, J. Durán-Álvarez, y B. Jiménez-Cisneros. Removal and fate of emerging contaminants combining biological, flocculation and membrane treatments. *Water Science and Technology*, 67, 2013.
- [89] B. McCloskey, H. Park, H. Ju, B. Rowe, D. Miller, B. Chun, K. Kin, y B. Freeman. Influence of polydopamine deposition conditions on pure water flux and foulant adhesion resistance of reverse osmosis, ultrafiltration, and microfiltration membranes. *Polymer*, 51(15):3472–3485, 2010.
- [90] I. Sutzkover-Gutman, D. Hasson, y R. Semiat. Humic substances fouling in ultrafiltration processes. *Desalination*, 261:218–231, 2010.
- [91] X. Han, C. Liang, T. Li, K. Wang, H. Huang, y X. Yang. Simultaneous removal of cadmium and sulfamethoxazole from aqueous solution by rice straw biochar. *Journal of Zhejiang University SCIENCE*, B:14:640–649, 2013.
- [92] M. Riera-Torres, C. Gutiérrez-Bouzán, y M. Crespi. Combination of coagulation–flocculation and nanofiltration techniques for dye removal and water reuse in textile effluents. *Desalination*, 252:53–59, 2010.
- [93] G. Varank, A. Demir, K. YetiImezsoy, S. Top, E. Sekman, y M. S. Bilgili. Removal of 4-nitrophenol from aqueous solution by natural low cost adsorbents. *Indian Journal of Chemical Technology*, 19:7–25, 2011.
- [94] A. Figoli, A. Cassano, A. Criscuoli, M. Mozumder, M. Uddin, M. Islam, y E. Drioli. Influence of operating parameters on the arsenic removal by nanofiltration. *Water Research*, 44:97–104, 2010.
- [95] L. Setiawan, R. Wang, K. Li, y A. Fane. Fabrication of novel poly(amide–imide) forward osmosis hollow fiber membranes with a positively charged nanofiltration-like selective layer. *Journal of Membrane Science*, 369:196–205, 2011.

- [96] J. Zhou, Q. Chang, Y. Wang, J. Wang, y G. Meng. Separation of stable oil–water emulsion by the hydrophilic nano-sized ZrO_2 modified Al_2O_3 microfiltration membrane. *Separation and Purification Technology*, 75:243–248, 2010.
- [97] N. Lu y J. Liu. Removal of phosphate and fluoride from wastewater by a hybrid precipitation–microfiltration process. *Separation and Purification Technology*, 74:329–335, 2010.
- [98] V. Yangali-Quintanilla, A. Sadmani, M. McConville, M. Kennedy, y G. Amy. A QSAR model for predicting rejection of emerging contaminants (pharmaceuticals, endocrine disruptors) by nanofiltration membranes. *Water Research*, 44:373–384, 2010.
- [99] R. Valladares Linares, V. Yangali-Quintanilla, Z. Li, y G. Amy. Rejection of micropollutants by clean and fouled forward osmosis membrane. *Water Research*, 45:6737–6744, 2011.
- [100] J. Sipma, B. Osuna, N. Collado, H. Monclús, G. Ferrero, G. Comas, y I. Rodríguez-Roda. Comparison of removal of pharmaceuticals in MBR and activated sludge systems. *Desalination*, 250:653–659, 2010.
- [101] A. Stasinakis. Review on the fate of emerging contaminants during sludge anaerobic digestion. *Bioresource Technology*, 121:432–440, 2012.
- [102] N. Dafale, S. Wate, S. Meshram, y N. Neti. Bioremediation of wastewater containing azo dyes through sequential anaerobic–aerobic bioreactor system and its biodiversity. *Environmental Reviews*, 18:21–36, 2010.
- [103] J. Martín, J. Santos, I. Aparicio, y E. Alonso. Pharmaceutically active compounds in sludge stabilization treatments: Anaerobic and aerobic digestion, wastewater stabilization ponds and composting. *Science of the Total Environment*, 503–504:97–104, 2015.
- [104] Q. Sui, J. Huang, S. Deng, W. Chen, y G. Yu. Seasonal variation in the occurrence and removal of pharmaceuticals and personal care products in different biological wastewater treatment processes. *Environmental Science and Technology*, 45:3341–3348, 2011.
- [105] N. Paterakis, T. Chiu, Y. Koh, J. Lester, E. McAdam, M. Scrimshaw, A. Soares, y E. Cartmell. The effectiveness of anaerobic digestion in removing estrogens and nonylphenol ethoxylates. *Journal of Hazardous Materials*, 199-200:88–95, 2012.
- [106] D. Carr, A. Morse, J. Zak, y T. Anderson. Biological degradation of common pharmaceuticals and personal care products in soils with high water content. *Water Air and Soil Pollut*, 217:127–134, 2011.
- [107] V. Matamoros, L. Sala, y V. Salvadó. Evaluation of a biologically-based filtration water reclamation plant for removing emerging contaminants: A pilot plant study. *Bioresource Technology*, 104:243–24, 2012.
- [108] R. Ocampo-Pérez, C. Rivera-Urtilla, M. Gómez-pacheco, M. Sánchez-Polo, y J. López-Peñalver. Kinetic study of tetracycline adsorption on sludge-derived

- adsorbents in aqueous phase. *Chemical Engineering Journal*, 213:88–96, 2012.
- [109] Y. Liu, G. Ying, A. Shareef, y R. Kookana. Biodegradation of three selected benzotriazoles under aerobic and anaerobic conditions. *Water Research*, 45:5005–5014, 2011.
- [110] M. Muller, S. Combalbert, N. Delgenés, V. Bergheaud, P. Rocher, P. Benoit, J. , D. Patureau, y G. Hernández-Raquet. Occurrence of estrogens in sewage sludge and their fate during plant-scale anaerobic digestion. *Chemosphere*, 81:65–71, 2010.
- [111] M. Lahti y A. Oikari. Microbial transformation of pharmaceuticals naproxen, bisoprolol, and diclofenac in aerobic and anaerobic environments. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 61:202–210, 2011.
- [112] H. Abu Hasan, S. Sheikh Abdullah, A. Al-Attabi, D. Nash, N. Anuar, A. Rahman, y H. Sulistiyaning Titah. Removal of ibuprofen, ketoprofen, cod and nitrogen compounds from pharmaceutical wastewater using aerobic suspension-sequencing batch reactor (ASSBR). *Separation and Purification Technology*, 157:215–221, 2016.
- [113] A. Tiehm, N. Schmidt, M. Stieber, F. Sacher, L. Wolf, y H. Hoetzl. Biodegradation of pharmaceutical compounds and their occurrence in the Jordan valley. *Water Resource Management*, 25:1195–1203, 2011.
- [114] S. Sarkar, S. Ali, L. Rehmann, G. Nakhla, y M. Ray. Degradation of estrone in water and wastewater by various advanced oxidation processes. *Journal of Hazardous Materials*, 278:16–24, 2014.
- [115] J. Bolobajev, M. Trapido, y A. Goi. Chemosphere effect of iron ion on doxycycline photocatalytic and fenton-based autocatalytic decomposition. *Chemosphere*, 153:220–226, 2016.
- [116] F. Souza y L. Ferris. Degradation of caffeine by advanced oxidative processes: O₃ and O₃/UV. *Ozone: Science and Engineering*, 37:379–38, 2015.
- [117] R. Vallejo-Rodríguez, M. Murillo-Tovar, E. Navarro-Laboulais, A. León-Becerril, y J. López-López. Assessment of the kinetics of oxidation of some steroids and pharmaceutical compounds in water using ozone. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2:316–323, 2014.
- [118] L. Feng, J. Watts, D. Yeh, G. Esposito, y D. van Hullebusch. The efficacy of ozone/bac treatment on non-steroidal anti-inflammatory drug removal from drinking water and surface water. *Ozone: Science and Engineering*, 37:343–356, 2015.
- [119] A. Borghi, M. Silva, S. Al Arni, A. Converti, y M. Palma. Doxycycline degradation by the oxidative fenton process. *Journal of Chemistry*, 2015.
- [120] I. Carra, J. Sánchez Pérez, S. Malato, Q. Autin, B. Jefferson, y P. Jarvis. Application of high intensity uvc-led for the removal of acetamiprid with the photo-fenton process. *Chemical Engineering*, 264:690–696, 2015.
- [121] P. Villegas-Guzman, J. Silva-Agredo, A. Giraldo-Aguirre, O. Florez-Acosta,

- C. Petrier, y R. Torres-Palma. Enhancement and inhibition effects of water matrices during the sonochemical degradation of the antibiotic dicloxacillin. *Ultrasonics Sonochemistry*, 22:211–219, 2015.
- [122] N. Miranda-García, M. Maldonado, J. Coronado, y S. Malato. Degradation study of 15 emerging contaminants at low concentration by immobilized TiO₂ in a pilot plant. *Catalysis Today*, 151:107–113, 2010.
- [123] A. Bernabeu, R. Vercher, L. Santos-Juanes, P. Simón, C. Lardín, M. Martínez, J. Vicente, R. González, C. Llosá, A. Arques, y A. Amat. Solar photocatalysis as a tertiary treatment to remove emerging pollutants from wastewater treatment plant effluents. *Catalysis Today*, 161:235–240, 2011.
- [124] L. Prieto-Rodríguez, I. Oller, N. Klammerth, A. Aguera, E. Rodríguez, y S. Malato. Application of solar AOPs and ozonation for elimination of micropollutants in municipal wastewater treatment plant effluents. *Water Research*, 47:1521–1528, 2013.
- [125] N. Klammerth, S. Malato, A. Aguera, y A. Fernández-Alba. Photo-fenton and modified photo-fenton at neutral pH for the treatment of emerging contaminants in wastewater treatment plant effluents: A comparison. *Water Research*, 47:833–840, 2013.
- [126] E. Serna-Galvis, J. Silva-Agredo, A. Giraldo, O. Florez, y R. Torres-Palma. Comparison of route, mechanism and extent of treatment for the degradation of a lactam antibiotic by TiO₂ photocatalysis, sonochemistry, electrochemistry and the photo-fenton system. *Chemical Engineering Journal*, 284:953–962, 2016.
- [127] P. Villegas-Guzman, J. Silva-Agredo, D. González-Gómez, A. Giraldo-Aguirre, O. Florez-Acosta, y R. Torres-Palma. Evaluation of water matrix effects, experimental parameters, and the degradation pathway during the TiO₂ photocatalytic treatment of the antibiotic dicloxacillin. *Journal of Environmental Science and Health. Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 50:40–48, 2015.
- [128] D. J. Shawn. *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*. London, Butterworths, segunda edición, 1970.
- [129] N. Ayawei. Rhizophora mangle waste as adsorbent for metal ions removal from aqueous solution, 2005.
- [130] N. Shooto, A. Nimibofa, W. Donbebe, L. Sikhwivhilu, y E. Dikio. Study on cobalt metal organic framework material as adsorbent for lead ions removal in aqueous solution. *Asian Journal of Chemistry*, 28:277 – 281, 2016.
- [131] N. Ayawei, A. N. Ebelegi, y D. Wankasi. Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms. *Journal of Chemistry*, 2017:3039817, 2017.
- [132] M. I. El-Khaiary. Least-squares regression of adsorption equilibrium data: Comparing the options. *Journal of Hazardous Materials*, 158(1):73 – 87, 2008.
- [133] S. D. Fost y M. O. Aly. *Adsorption Processes for Water Treatment*. Butterworth

- Publications, 1981.
- [134] P. S. Kumara, S. Ramalینگamb, S. D. Kiruphac, A. Murugesanc, y S. Vidhyarevicsivanesam. Adsorption behaviour of Nickel (II) onto cashew nut shell. *Equilibrium, Thermodynamics, Kinetics, Mechanism and Process Design. Chemical Engineering Journal*, 1169:122–131, 2010.
- [135] A. DaBrowski. Adsorption—from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, 93(1-3):135–224, 2001.
- [136] H. K. Boparai, M. Joseph, y D. M. OCarroll. Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nano zerovalent iron particles. *Journal of Hazardous Materials*, 186(1):458–465, 2011.
- [137] K. Vijayaraghavan, T. V. N. Padmesh, K. Palanivelu, y M. Velan. Biosorption of nickel(II) ions onto sargassum wightii: application of two-parameter and three-parameter isotherm models. *Journal of Hazardous Materials*, 133(1-3):304–308, 2006.
- [138] N. Ayawei, A. T. Ekubo, D. Wankasi, y E. Dikio. Adsorption of congo red by Ni/Al-CO₃: equilibrium, thermodynamic and kinetic studies. *Oriental Journal of Chemistry*, 31(30):1307–1318, 2015.
- [139] N.D.Hutson y R. T. Yang. Theoretical basis for the Dubinin-Radushkevitch (D-R) adsorption isotherm equation. *Adsorption*, 3(3):189–199, 1997.
- [140] O. Hamdaoui y E. Naffrechoux. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. Part I. two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters. *Journal of Hazardous Materials*, 147(1-2):381–394, 2007.
- [141] R. H. Fowler y E. A. Guggenheim. *Statistical Thermodynamics*. Cambridge University Press, 1939.
- [142] K. Y. Foo y B. H. Hameed. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, 156(1):2–10, 2010.
- [143] S. K. Knaebel. Adsorbent selection. *International Journal of Trend in Research and Development, Adsorption Research*, 2004.
- [144] F. Rania y N. S. Yousef. Equilibrium and kinetics studies of adsorption of copper (II) on natural biosorbent. *International Journal of Chemical/Engineering and Applications*, 6(5), 2015.
- [145] A. Etaya, N. Koto, y J. Yamanato. Liquid phase adsorption equilibrium of phenol and its derivatives on macroreticular adsorbents. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 17:389, 1984.
- [146] W. Fritz y E. Schlunder. Simultaneous adsorption equilibria of organic solutes in dilute aqueous solutions on activated carbon. *Chemical Engineering Science*, 29(5):1279–1282, 1974.
- [147] D. M. Ruthven. *Principle of Adsorption and Adsorption Processes*. John Wiley and Sons, 1984.

- [148] T. L. Hill. Statistical mechanics of multimolecular adsorption II. localized and mobile adsorption and absorption. *The Journal of Chemical Physics*, 14(7):441–453, 1946.
- [149] J. H. D. Boer. *The Dynamical Character of Adsorption*. Oxford University Press, 1953.
- [150] M. A. Hubbe, J. Park, y S. Park. Cellulosic substrates for removal of pollutants from aqueous systems: A review. part 4. dissolved petrochemical compounds. *BioResources*, 9(4):7782–7925, 2014.
- [151] O. Redlich y D. L. Peterson. A useful adsorption isotherm. *The Journal of Physical Chemistry*, 63(6):1024, 1959.
- [152] P. Sampranpiboon, P. Charnkeitkong, y X. Feng. Equilibrium isotherm models for adsorption of zinc (II) ion from aqueous solution on pulp waste. *WSEAS Transactions on Environment and Development*, 10:35–47, 2014.
- [153] T. M. Elmorsi. Equilibrium isotherms and kinetic studies of removal of methylene blue dye by adsorption onto miswak leaves as a natural adsorbent. *Journal of Environmental Protection*, 2(6):817–827, 2011.
- [154] A. Gunay, E. Arslankay, y I. Tosun. Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: adsorption equilibrium and kinetics. *Journal of Hazardous Materials*, 146(1-2):362–371, 2007.
- [155] N. Ayawei, S. S. Angaye, D. Wankasi, y E. D. Dikio. Synthesis, characterization and application of Mg/Al layered double hydroxide for the degradation of congo red in aqueous solution. *Open Journal of Physical Chemistry*, 5(3):56–70, 2015.
- [156] C. C. Travis y E. L. Etnier. A survey of sorption relationships for reactive solutes in soil. *Journal of Environmental Quality*, 10(1):8–17, 1981.
- [157] O. C. elebi, C. U. um, T. Shahwan, y H. N. Erten. A radiotracer study of the adsorption behavior of aqueous Ba^{2+} ions on nanoparticles of zero-valent iron. *Journal of Hazardous Materials*, 148(3):761–767, 2007.
- [158] C. Theivarasu y S. Mysamy. Removal of malachite green from aqueous solution by activated carbon developed from cocoa (*Theobroma Cacao*) shell—a kinetic and equilibrium studies. *E-Journal of Chemistry*, 8(1):S363–S371, 2011.
- [159] U. Israel y U. M. Eduok. Biosorption of zinc from aqueous solution using coconut (*Cocos nucifera* L) coirdust. *Archives of Applied Science Research*, 4:809–819, 2012.
- [160] D. Ringot, B. Lerzy, K. Chaplain, J.-P. Bonhoure, E. Auclair, y Y. Larondelle. In vitro biosorption of ochratoxin A on the yeast industry by-products: comparison of isotherm models. *Bioresource Technology*, 98(9):1812–1821, 2007.
- [161] H. Shahbeig, N. Bagheri, S. A. Ghorbanian, A. Hallajisani, y S. Poorkarimi. A new adsorption isotherm model of aqueous solutions on granular activated carbon. *World Journal of Modelling and Simulation*, 9(4):243–254, 2013.
- [162] M. R. Samarghandi, M. Hadi, S. Moayedi, y F. B. Askari. Two-parameter

- isotherms of methyl orange sorption by pinecone derived activated carbon. *Iraanian Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 6(4):285–294, 2009.
- [163] M. T. Amin, A. A. Alazba, y M. Shafiq. Adsorptive removal of reactive black 5 from wastewater using bentonite clay: isotherms, kinetics and thermodynamics. *Sustainability*, 7(11):15302–15318, 2015.
- [164] N. A. Ebelegi, S. S. Angaye, N. Ayawei, y D. Wankasi. Removal of congo red from aqueous solutions using fly ash modified with hydrochloric acid. *British Journal of Applied Science and Technology*, 20(4):1–7, 2017.
- [165] A. V. C. Kiseler. Vapour adsorption in the formation of adsorbate molecule complexes on the surface. *Kolloid Zhur*, 20:338–348, 1958.
- [166] M. Gubernak, W. Zapała, y K. Kaczmarek. Analysis of amylbenzene adsorption equilibria on an RP-18e chromatographic column. *Acta Chromatographica*, 3:38–59, 2003.
- [167] O. Hamdaoui y E. Naffrechoux. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. Part II. models with more than two parameters. *Journal of Hazardous Materials*, 147(1-2):401–411, 2007.
- [168] A. Achmad, J. Kassim, T. K. Suan, R. C. Amat, y T. L. Seey. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of direct dye onto a novel green adsorbent developed from uncaria gambir extract. *Journal of Physical Science*, 23(2):1–13, 2012.
- [169] T. W. Weber y R. K. Chakravorti. Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbers. *Journal of American Institute of Chemical Engineers*, 20(2):228–238, 1974.
- [170] C. Song, S. Wu, M. Cheng, P. Tao, M. Shao, y G. Gao. Adsorption studies of coconut shell carbons prepared by KOH activation for removal of lead (II) from aqueous solutions. *Sustainability (Switzerland)*, 6(1):86–98, 2014.
- [171] A. Israel, O. Okon, S. Umoren, y U. Eduok. Kinetic and equilibrium studies of adsorption of lead (II) ions from aqueous solution using coir dust (*Cocos nucifera* L) and its modified extract resins. *The Holistic Approach to Environment*, 3(4), 2013.
- [172] S. A. G. Davoundinejad. Modelling of adsorption isotherm of benzoic compounds onto gac and introducing three new isotherm models using new concept of adsorption effective surface (AEC). *Academic Journals*, 18(46):2263–2275, 2013.
- [173] F. Brouers y T. J. Al-Musawi. On the optimal use of isotherm models for the characterization of biosorption of lead onto algae. *Journal of Molecular Liquids*, 212:46–51, 2015.
- [174] F. C. Wu, B. L. Liu, K. T. Wu, y R. L. Tseng. A new linear form analysis of Redlich-Peterson isotherm equation for the adsorptions of dyes. *Chemical Engineering Journal*, 162(1):21–27, 2010.

- [175] L. S. Chan, W. H. Cheung, S. J. Allen, y G. McKay. Error analysis of adsorption isotherm models for acid dyes onto bamboo derived activated carbon. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 20(3):535–542, 2012.
- [176] J. C. Y. Ng, W. H. Cheung, y G. McKay. Equilibrium studies of the sorption of Cu(II) ions onto chitosan. *Journal of Colloid and Interface Science*, 255(1):64–74, 2002.
- [177] F. Gimbert, N. Morin-Crini, F. Renault, P.-M. Badot, y G. Crini. Adsorption isotherm models for dye removal by cationized starch-based material in a single component system: error analysis. *Journal of Hazardous Materials*, 157(1):34–46, 2008.
- [178] R. Sips. On the structure of a catalyst surface. *The Journal of Chemical Physics*, 16(5):490–495, 1948.
- [179] G. P. Jeppu y T. P. Clement. A modified Langmuir-Freundlich isotherm model for simulating pH-dependent adsorption effects. *Journal of Contaminant Hydrology*, 129-130(46-53), 2012.
- [180] C. Chen. Evaluation of equilibrium sorption isotherm equations. *Open Chemical Engineering Journal*, 7(1):24–44, 2012.
- [181] J. Toth. State equation of the solid gas interface layer. *Acta Chimica (Academiae Scientiarum) Hungaricae*, 69:311–317, 1971.
- [182] T. J. Behbahani y Z. J. Behbahani. A new study on asphaltene adsorption in porous media. *Petroleum and Coal*, 56(5):459–466, 2014.
- [183] M. S. Padder y C. B. C. Majunder. Studies on removal of As(III) and S(V) onto GAC/MnFe. *Composite: Isotherm Studies and Error Analysis*, 804, 2012.
- [184] T. Benzaoui, A. Selatnia, y D. Djabali. Adsorption of copper (II) ions from aqueous solution using bottom ash of expired drugs incineration. *Adsorption Science and Technology*, 1–16, 2017.
- [185] R. A. Koble y T. E. Corrigan. Adsorption isotherms for pure hydrocarbons. *Industrial and Engineering Chemistry*, 44(2):383–387, 1952.
- [186] S. Alahmadi, S. Mohamad, y M. J. Maah. Comparative study of tributyltin adsorption onto mesoporous silica functionalized with calix(4) arene, p-tert-butylcalix(4) arene and psulfonatocalix(4) arene. *Molecules*, 19(4):4524–4547, 2014.
- [187] A. R. Khan, R. Ataullah, y A. Al-Haddad. Equilibrium adsorption studies of some aromatic pollutants from dilute aqueous solutions on activated carbon at different temperatures. *Journal of Colloid and Interface Science*, 194(1):154–165, 1997.
- [188] O. Amrhar, H. Nassali, y M. S. Elyoubi. Two and three-parameter isothermal modeling for adsorption of crystal violet dye onto natural illitic clay: nonlinear regression analysis. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 7(9):892–903, 2015.

- [189] O. Amrhar, H. Nassai, y M. S. Elyoubi. Application of nonlinear regression analysis to select the optimum absorption isotherm for methylene blue adsorption onto natural illitic clay. *Bulletia de la Societe Royale des Science de Kiege*, 84:116–130, 2015.
- [190] F. B. Aarden. *Adsorption onto heterogeneous porous materials*. Tesis doctoral, Technische Universiteit Eindhoven, 2001.
- [191] B. Subramanyam y D. Ashutosh. Adsorption isotherm modeling of phenol onto natural soils—applicability of various isotherm models. *International Journal of Environmental Research*, 6(1):265–276, 2012.
- [192] S. A. Al-Jlila y M. S. Latif. Evaluation of equilibrium isotherms models for the adsorption of Cu and Ni from wastewater on benronite clay. *Material and Technology*, 47(4):481–486, 2013.
- [193] L. Jossens, J. M. Prausnitz, W. Fritz, E. U. Schlunder, y A. L. Myers. Thermodynamics of multi-solute adsorption from dilute aqueous solutions. *Chemical Engineering Science*, 33(8):1097–1106, 1978.
- [194] M. F. Dilekoglu. Use of generic algorithm optimization techniques in the adsorption of phenol on banana and grapetruit peels. *Journal of the Chemical Society of Pakistan*, 38(6), 2016.
- [195] R. Juang, F. Wu, y R. Tseng. Adsorption isotherms of phenolic compounds from aqueous solutions onto activated carbon fibers. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 41(3):487–492, 1996.
- [196] Z. L. Yaneva, B. K. Koumanova, y N. V. Georgieva. Linear regression and non-linear regression methods for equilibrium modelling of p-nitrophenol biosorption by rhyzopus oryzen: comparison of error analysis criteria. *Journal of Chemistry*, 2013.
- [197] N. Singh y C. Balomajumder. Removal of cyanide from aqueous media by adsorption using Al-activated carbon: parametric experiments equilibrium, kinetics and thermodynamic analysis. En *2nd International Conference on Science*. University of Delhi, New Delhi, India, Technology and Management, 2015.
- [198] M. S. Podder y C. B. Majumder. Simultaneous biosorption and bioaccumulation: A novel technique for the efficient removal of arsenic. *Department of Chemical Engineering*, 2017.
- [199] G. McKay, A. Mesdaghinia, S. Nasser, M. Hadi, y M. S. Aminabad. Optimisotherms of dyes sorption by activated carbon: fractional theoretical capacity and error analysis. *Chemical Engineering Journal*, 251:236–247, 2014.
- [200] B. M. van Vliet, W. J. Weber, y H. Hozumi. Modeling and prediction of specific compound adsorption by activated carbon and synthetic adsorbents. *Water Research*, 14(12):1719–1728, 1980.
- [201] K. Vijayaraghavan. Biosorption of lan thanamide (preseodymium) using ulva lactuca: mechanistic study and application of two, three, four and five parameter

- isotherm models. *Journal of Environment and Biotechnology Research*, 1(1):1–8, 2015.
- [202] G. R. Parker Jr. Optimum isotherm equation and thermodynamic interpretation for aqueous 1,1,2-trichloroethene adsorption isotherms on three adsorbents. *Adsorption*, 1(2):113–132, 1995.
- [203] N. Sivarajasekar y R. Baskar. Adsorption of basic red onto activated carbon derived from immature cotton seeds: Isotherm studies and ether analysis. *Desalination and Water Treatment*, 52:1–23, 2014.
- [204] B. Wang, B. Gao, y J. Fang. Recent advances in engineered biochar productions and applications. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 47:2158, 2017.
- [205] X. Tan, Y. Liu, G. Zeng, X. Wang, X. Hu, Y. Gu, y Z. Yang. Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions. *Chemosphere*, 125:70, 2015.
- [206] M. Inyang, B. Gao, Y. Yao, Y. Xue, A. Zimmerman, A. Mosa, P. Pullammanappallil, Y. Ok, y X. Cao. A review of biochar as a low-cost adsorbent for aqueous heavy metal removal. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 46:406, 2016.
- [207] X. Fei Tan, Y. g. Liu, Y. l. Gu, Y. Xu, G. m. Zeng, X. Jiang Hu, S. b. Liu, X. Wang, S. m. Liu, y J. Li. Biochar-based nano-composites for the decontamination of wastewater: A review. *Bioresource Technology*, 212:318, 2016.
- [208] S. Czernik y A. Bridgwater. Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil. *Energy and Fuels*, 18:590, 2004.
- [209] Z. Wang, H. Zheng, Y. Luo, X. Deng, S. Herbert, y B. Xing. Characterization and influence of biochars on nitrous oxide emission from agricultural soil. *Environmental Pollution*, 174:289, 2013.
- [210] P. Oleszczuk y M. Kołtowski. Effect of co-application of nano-zero valent iron and biochar on the total and freely dissolved polycyclic aromatic hydrocarbons removal and toxicity of contaminated soils. *Chemosphere*, 168:1467, 2017.
- [211] Y. Yao, B. Gao, M. Inyang, A. R. Zimmerman, X. Cao, P. Pullammanappallil, y L. Yang. Biochar derived anaerobically digested sugar beet tailings: Characterization and phosphate removal potential. *Bioresource Technology*, 102:6273, 2011.
- [212] B. Nguyen, J. Lehmann, W. Hockaday, S. Joseph, y C. Masiello. Temperature sensitivity of black carbon decomposition and oxidation. *Environmental Science and Technology*, 44:3324, 2010.
- [213] T. Liu, B. Gao, J. Fang, B. Wang, y X. Cao. Biochar-supported carbon nanotube and graphene oxide nanocomposites for Pb(II) and Cd(II) removal. *RSC Advances*, 6:24314, 2016.
- [214] X. Hu, Z. Ding, A. Zimmerman, S. Wang, y B. Gao. Batch and column sorption of arsenic onto iron-impregnated biochar synthesized through hydrolysis. *Water*

- Research*, 68:206, 2015.
- [215] M. Inyang, B. Gao, A. Zimmerman, M. Zhang, y H. C. Hen. Synthesis, characterization, and dye sorption ability of carbon nanotube–biochar nanocomposites. *Chemical Engineering Journal*, 236:39, 2014.
- [216] M. Zhang, B. Gao, Y. Yao, Y. Xue, y M. Inyang. Synthesis of porous MgO–biochar nanocomposites for removal of phosphate and nitrate from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, 210:26, 2012.
- [217] O. M. Rodríguez-Narvaez, J. M. Peralta-Hernández, A. Goonetilleke, y E. R. Bandalá. Biochar supported nanomaterials for environmental applications. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 78:21–33, 2019.
- [218] A. U. Rajapaksha, S. S. Chen, D. C. W. Tsang, M. Zhang, M. Vithanage, S. Mandal, B. Gao, N. S. Bolan, y Y. S. Ok. Engineered/designer biochar for contaminant removal/immobilization from soil and water: potential and implication of biochar modification. *Chemosphere*, 148:276, 2016.
- [219] K. Thines, E. Abdullah, N. Mubarak, y M. Ruthiraan. Synthesis of magnetic biochar from agricultural waste biomass to enhancing route for waste water and polymer application: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 67:257, 2017.
- [220] A. R. A. Usman, A. S. Sallam, A. Al-Omran, A. H. El-Naggar, K. K. H. Alenazi, M. Nadeem, y M. I. Al-Wabel. Chemically modified biochar produced from conocarpus wastes: An efficient sorbent for Fe(II) removal from acidic aqueous solutions. *Adsorption Science and Technology*, 31:625, 2013.
- [221] E. Agrafioti, D. Kalderis, y E. Diamadopoulos. Ca and Fe modified biochars as adsorbents of arsenic and chromium in aqueous solutions. *Journal of Environmental Management*, 146:444, 2014.
- [222] M. Zhang y B. Gao. Removal of arsenic, methylene blue, and phosphate by biochar/AlOOH nanocomposite. *Chemical Engineering Journal*, 226:286, 2013.
- [223] Y. Wei, R. Yang, Y.-X. Zhang, L. Wang, J.-H. Liu, y X.-J. Huang. High adsorptive σ -AlOOH(boehmite) $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ porous magnetic microspheres for detection of toxic metal ions in drinking water. *Chemical Communications*, 47:11062, 2011.
- [224] Y. Jeong, M. Fan, S. Singh, C. L. huang, B., B. Saha, y J. H. van Leeuwen. Evaluation of iron oxide and aluminum oxide as potential arsenic(V) adsorbents. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 46(10):1030–1039, 2007.
- [225] C. Tan, N. Gao, Y. Deng, J. Deng, S. Zhou, J. Li, y X. Xin. Radical induced degradation of acetaminophen with Fe_3O_4 magnetic nanoparticles as heterogeneous activator of peroxymonosulfate. *Journal of Hazardous Materials*, 276:452–460, 2014.
- [226] J. Chandradass y K. H. Kim. Effect of precursor ratios on the synthesis of MgAl_2O_4 nanoparticles by a reverse microemulsion method. *Journal of Cera-*

- mic Processing Research*, 11(1):96–99, 2010.
- [227] J. Lu, H. Liu, R. Liu, X. Zhao, L. Sun, y J. Qu. Adsorptive removal of phosphate by a nanostructured Fe-Al-Mn trimetal oxide adsorbent. *Powder Technology*, 233:146, 2013.
- [228] Y. Yao, B. Gao, J. Chen, M. Zhang, M. Inyang, Y. Li, A. Alva, y L. Yang. Engineered carbon (biochar) prepared by direct pyrolysis of Mg-accumulated tomato tissues: Characterization and phosphate removal potential. *Bioresource technology*, 138:8, 2013.
- [229] Y. Yao, B. Gao, J. Chen, y L. Yang. Engineered biochar reclaiming phosphate from aqueous solutions: Mechanisms and potential application as a slow-release fertilizer. *Environmental Science and Technology*, 47:8700, 2013.
- [230] K. Jung, T. Jeong, M. Hwang, K. Kim, y K. Ahn. Phosphate adsorption ability of biochar/Mg-Al assembled nanocomposites prepared by aluminum-electrode based electro-assisted modification method with $MgCl_2$ as electrolyte. *Bioresource Technology*, 198:603, 2015.
- [231] K. Jung y K. Ahn. Fabrication of porosity-enhanced MgO/biochar for removal of phosphate from aqueous solution: Application of a novel combined electrochemical modification method. *Bioresource Technology*, 200:1029, 2016.
- [232] H. Liu, S. Liang, J. Gao, H. Ngo, W. Guo, Z. Guo, y Y. Li. Development of biochars from pyrolysis of lotus stalks for Ni(II) sorption: Using zinc borate as flame retardant. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 107:336, 2014.
- [233] C. Cope, D. Webster, y D. Sabatini. Arsenate adsorption onto iron oxide amended rice husk char. *Science of the Total Environment*, 488–489:554, 2016.
- [234] A. W. Samsuri, F. Sadegh-Zadeh, y B. J. Seh-Bardan. Adsorption of As(III) and As(V) by Fe coated biochars and biochars produced from empty fruit bunch and rice husk. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1:981, 2013.
- [235] I. A. Aguayo-Villarreal, V. Hernández-Montoya, N. A. Rangel-Vázquez, y M. A. Montes-Morán. Determination of QSAR properties of textile dyes and their adsorption on novel carbonaceous adsorbents. *Journal of Molecular Liquids*, 196:326, 2014.
- [236] H. Wang, B. Gao, S. Wang, J. Fang, Y. Xue, y K. Yang. Removal of Pb(II), Cu(II), and Cd(II) from aqueous solutions by biochar derived from $KMnO_4$ treated hickory wood. *Bioresource Technology*, 197:356, 2015.
- [237] R. Li, J. Wang, B. Zhou, M. Awasthi, A. Ali, Z. Zhang, L. Gaston, A. Lahori, y A. Mahar. Enhancing phosphate adsorption by Mg/Al layered double hydroxide functionalized biochar with different Mg/Al ratios. *Science of the Total Environment*, 559:121, 2016.
- [238] H. Lyu, J. Tang, Y. Huang, L. Gai, E. Zeng, K. Liber, y Y. Gong. Removal of hexavalent chromium from aqueous solutions by a novel biochar supported nanoscale iron sulfide composite. *Chemical Engineering Journal*, 322:516, 2017.

- [239] W. Qian, A. Zhao, y R. Xu. Sorption of As(V) by aluminum-modified crop straw-derived biochars. *Water, Air, and Soil Pollution*, 224:1610, 2013.
- [240] S. Wang, B. Gao, A. Zimmerman, Y. Li, L. Ma, W. Harris, y K. Migliaccio. Removal of arsenic by magnetic biochar prepared from pinewood and natural hematite. *Bioresources Technology*, 175:391, 2015.
- [241] M. Wang, G. Sheng, y Y. Qiu. A novel manganese-oxide/biochar composite for efficient removal of lead(II) from aqueous solutions. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 12:1719, 2015.
- [242] K. Jung, B. Choi, T. Jeong, y K. Ahn. Facile synthesis of magnetic biochar/Fe₃O₄ nanocomposites using electro-magnetization technique and its application on the removal of acid orange 7 from aqueous media. *Bioresource Technology*, 220:672–676, 2016.
- [243] S. Rakshit, D. Sarkar, E. Elzinga, P. Punamiya, y R. Datta. Mechanisms of ciprofloxacin removal by nano-sized magnetite. *Journal of Hazardous Materials*, 246:247, 2013.
- [244] A. Mukherjee, A. Zimmerman, y W. Harris. Surface chemistry variations among a series of laboratory-produced biochars. *Geoderma*, 163:247, 2011.
- [245] L. Beesley y M. Marmiroli. The immobilisation and retention of soluble arsenic, cadmium and zinc by biochar. *Environmental Pollution*, 159:474, 2011.
- [246] I. Kolthoff. Theory of coprecipitation. the formation and properties of crystalline precipitates. *The Journal of Physical Chemistry C*, 36:860, 1931.
- [247] Y. Han, X. Cao, X. Ouyang, S. Sohi, y J. Chen. Adsorption kinetics of magnetic biochar derived from peanut hull on removal of Cr(VI) from aqueous solution: Effects of production conditions and particle size. *Chemosphere*, 145:336, 2016.
- [248] M. Yap, N. Mubarak, J. Sahu, y E. Abdullah. Microwave induced synthesis of magnetic biochar from agricultural biomass for removal of lead and cadmium from wastewater. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 45:287, 2017.
- [249] Z. Zhou, Y. G. Liu, S. B. Liu, H. Y. Liu, G. M. Zeng, X. F. Tan, C. P. Yang, Y. Ding, Z. L. Yan, y X. Cai. Sorption performance and mechanisms of arsenic(V) removal by magnetic gelatin-modified biochar. *Chemical Engineering Journal*, 314:223, 2017.
- [250] L. Yan, L. Kong, Z. Qu, L. Li, y G. Shen. Magnetic biochar decorated with ZnS nanocrystals for Pb(II) removal. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 3:125, 2015.
- [251] H. Li, S. Mahyoub, W. Liao, S. Xia, H. Zhao, M. Guo, y P. Ma. Effect of pyrolysis temperature on characteristics and aromatic contaminants adsorption behavior of magnetic biochar derived from pyrolysis oil distillation residue. *Bioresources Technology*, 223:20, 2017.
- [252] Z. H. Ruan, J. H. Wu, J. F. Huang, Z. T. Lin, Y. F. Li, Y. L. Liu, P. Y. Cao, Y. P. Fang, J. Xie, y G. B. Jiang. Facile preparation of rosin-based biochar

- coated bentonite for supporting α -Fe₂O₃ nanoparticles and its application for Cr(VI) adsorption. *Journal Materials Chemistry A*, 3:4595, 2015.
- [253] K. Thines, E. Abdullah, M. Ruthiraan, N. Mubarak, y M. Tripath. A new route of magnetic biochar based polyaniline composites for supercapacitor electrode materials. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 121:240–257, 2016.
- [254] M. Zhang, B. Gao, S. Varnoosfaderani, A. Hebard, Y. Yao, y M. Inyang. Preparation and characterization of a novel magnetic biochar for arsenic removal. *Biosources Technology*, 130:457–462, 2013.
- [255] Y. Meng, D. Chen, Y. Sun, D. Jiao, D. Zeng, y Z. Liu. Adsorption of Cu²⁺ ions using chitosan-modified magnetic Mn ferrite nanoparticles synthesized by microwave-assisted hydrothermal method. *Applied Surface Science*, 324:745–750, 2015.
- [256] D. Harikishore Kumar Reddy y S. Lee. Magnetic biochar composite: Facile synthesis, characterization, and application for heavy metal removal. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 454:96–103, 2014.
- [257] D. Ouyang, J. Yan, L. Qian, Y. Chen, L. Han, A. Su, W. Zhang, H. Ni, y M. Chen. Degradation of 1,4-dioxane by biochar supported nano magnetite particles activating persulfate. *Chemosphere*, 184:609, 2017.
- [258] L. Peng, Y. Ren, J. Gu, P. Qin, Q. Zeng, J. Shao, M. Lei, y L. Chai. Iron improving bio-char derived from microalgae on removal of tetracycline from aqueous system. *Environmental Science and Pollution Research*, 21:7631–7640, 2014.
- [259] J. Shang, J. Pi, M. Zong, Y. Wang, W. Li, y Q. Liao. Chromium removal using magnetic biochar derived from herb-residue. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 68:289, 2016.
- [260] L. Trakal, V. Vaselská, I. Safarín, M. Vítková, S. Cíhalová, y M. Komárek. Lead and cadmium sorption mechanisms on magnetically modified biochars. *Bioresource Technology*, 203:318, 2016.
- [261] S. Wang, Y. Tang, C. Chen, J. Wu, Z. Huang, Y. Mo, K. Zhang, y J. Chen. Regeneration of magnetic biochar derived from eucalyptus leaf residue for lead(II) removal. *Biosource Technology*, 186:360, 2015.
- [262] M. Zhang, Y. Liu, T. Li, W. Xu, B. Zheng, X. Tan, H. Wang, Y. Guo, F. Guo, y S. Wang. Chitosan modification of magnetic biochar produced from Eichhornia crassipes for enhanced sorption of Cr(VI) from aqueous solution. *RSC Advances*, 5:46955, 2015.
- [263] Y. Zhou, B. Gao, A. Zimmerman, J. Fang, Y. Sun, y X. Cao. Sorption of heavy metals on chitosan-modified biochars and its biological effects. *Chemical Engineering Journal*, 231:512, 2013.
- [264] H. Su, Z. Fang, P. Tsang, J. Fang, y D. Zhao. Stabilisation of nanoscale zero-valent iron with biochar for enhanced transport and in-situ remediation of hexavalent chromium in soil. *Environmental Pollution*, 214:94, 2016.

- [265] H. Su, Z. Fang, P. Tsang, L. Zheng, W. Cheng, J. Fang, y D. Zhao. Remediation of hexavalent chromium contaminated soil by biochar-supported zero-valent iron nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*, 318:533, 2016.
- [266] D. Huang, X. Wang, C. Zhang, G. Zeng, Z. Peng, J. Zhou, M. Cheng, R. Wang, Z. Hu, y X. Qin. Sorptive removal of ionizable antibiotic sulfamethazine from aqueous solution by graphene oxide-coated biochar nanocomposites: Influencing factors and mechanism. *Chemosphere*, 186:414, 2017.
- [267] M. Inyang, B. Gao, A. Zimmerman, Y. Zhou, y X. Cao. Sorption and cosorption of lead and sulfapyridine on carbon nanotube-modified biochars. *Environmental Science and Pollution Research*, 22:1868, 2015.
- [268] Y. Li, X. Wang, Y. Zhu, L. Wang, y Z. Wang. In situ preparation of biochar coated silica material from rice husk. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 395:157, 2012.
- [269] F. Li, X. Cao, L. Zhao, J. Wang, y Z. Ding. Effects of mineral additives on biochar formation: Carbon retention, stability, and properties. *Environmental Science and Technology*, 48:11211, 2014.
- [270] J. Tang, H. Lv, Y. Gong, y Y. Huang. Preparation and characterization of a novel graphene/biochar composite for aqueous phenanthrene and mercury removal. *Bioresources Technology*, 196:355, 2015.
- [271] Y. Yao, B. Gao, J. Fang, M. Zhang, H. Chen, Y. Zhou, A. Creamer, Y. Sun, y L. Yang. Characterization and environmental applications of clay-biochar composites. *Chemical Engineering Journal*, 242:136, 2014.
- [272] P. Devi y A. Saroha. Simultaneous adsorption and dechlorination of pentachlorophenol from effluent by Ni-ZVI magnetic biochar composites synthesized from paper mill sludge. *Chemical Engineering Journal*, 271:195, 2015.
- [273] I. Hussain, M. Li, Y. Zhang, Y. Li, S. Huang, X. Du, G. Liu, W. Hayat, y N. Anwar. Insights into the mechanism of persulfate activation with nZVI/BC nanocomposite for the degradation of nonylphenol. *Chemical Engineering Journal*, 311:163, 2017.
- [274] L. Qian, W. Zhang, J. Yan, L. Han, Y. Chen, D. Ouyang, y M. Chen. Nanoscale zero-valent iron supported by biochars produced at different temperatures: Synthesis mechanism and effect on Cr(VI) removal. *Environmental Pollution*, 223:153, 2017.
- [275] G. Quan, W. Sun, J. Yan, y Y. Lan. Nanoscale zero-valent iron supported on biochar: Characterization and reactivity for degradation of acid orange 7 from aqueous solution. *Water, Air and Soil Pollution*, 225:2195, 2014.
- [276] J. Shang, M. Zong, Y. Yu, X. Kong, Q. Du, y Q. Liao. Removal of chromium (VI) from water using nanoscale zerovalent iron particles supported on herb-residue biochar. *Journal of Environmental Management*, 197:331, 2017.
- [277] B. Li, L. Yang, C. Wang, Q. Zhang, Q. Liu, Y. Li, y R. Xiao. Adsorption of Cd(II)

- from aqueous solutions by rape straw biochar derived from different modification processes. *Chemosphere*, 175:332, 2017.
- [278] J. Li, G. Lv, W. Bai, Q. Liu, Y. Zhang, y J. Song. Modification and use of biochar from wheat straw (*Triticum aestivum L.*) for nitrate and phosphate removal from water. *Desalination and Water Treatment*, 57:1, 2014.
- [279] J. Ren, N. Li, L. Li, J. An, L. Zhao, y N. Ren. Granulation and ferric oxides loading enable biochar derived from cotton stalk to remove phosphate from water. *Bioresources Technology*, 78:119, 2015.
- [280] R. Li, J. Wang, B. Zhou, Z. Zhang, S. Liu, S. Lei, y R. Xiao. Simultaneous capture removal of phosphate, ammonium and organic substances by MgO impregnated biochar and its potential use in swine wastewater treatment. *Journal of Cleaner Production*, 147:96, 2017.
- [281] W. Ding, W. Peng, X. Zeng, y X. Tian. Effects of phosphorus concentration on Cr(VI) sorption onto phosphorus-rich sludge biochar. *Journal of Cleaner Production*, 8:379, 2014.
- [282] N. V. Vinh, M. Zafar, S. Behera, y H. Park. Arsenic(III) removal from aqueous solution by raw and zinc-loaded pine cone biochar: equilibrium, kinetics, and thermodynamics studies. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 12:1283, 2015.
- [283] Z. Song, F. Lian, Z. Yu, L. Zhu, B. Xing, y W. Qiu. Synthesis and characterization of a novel MnOx-loaded biochar and its adsorption properties for Cu²⁺ in aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 242:36, 2014.
- [284] R. Li, J. Wang, B. Zhou, M. Awasthi, A. Ali, Z. Zhang, A. Lahori, y A. Mahar. Recovery of phosphate from aqueous solution by magnesium oxide decorated magnetic biochar and its potential as phosphate-based fertilizer substitute. *Bioresource Technology*, 215:209, 2016.
- [285] N. Mubarak, A. Kundu, J. Sahu, E. Abdullah, y N. Jayakumar. Synthesis of palm oil empty fruit bunch magnetic pyrolytic char impregnating with FeCl₃ by microwave heating technique. *Biomass and Bioenergy*, 61:265, 2014.
- [286] S. Wang, Y. Tang, K. Li, Y. Mo, H. Li, y Z. Gu. Combined performance of biochar sorption and magnetic separation processes for treatment of chromium-contained electroplating wastewaters. *Bioresources Technology*, 174:67, 2014.
- [287] Z. Han, B. Sani, W. Mroziak, M. Obst, B. Beckingham, H. Karapanagioti, y D. Werner. Magnetite impregnation effects on the sorbent properties of activated carbons and biochars. *Water Research*, 70:394, 2015.
- [288] D. Shan, S. Deng, T. Zhao, B. Wang, Y. Wang, J. Huang, G. Yu, J. Winglee, y M. Wiesner. Preparation of ultrafine magnetic biochar and activated carbon for pharmaceutical adsorption and subsequent degradation by ball milling. *Journal of Hazardous Materials*, 305:156, 2016.
- [289] D. Mohan, H. Kumar, A. Sarswat, M. Alexandre-Franco, y C. Pittman. Cadmium

- and lead remediation using magnetic oak wood and oak bark fast pyrolysis biochars. *Chemical Engineering Journal*, 236:513, 2014.
- [290] A. Karunanayake, O. Todd, M. Crowley, L. Ricchetti, C. Pittman, R. Anderson, y T. Mlsna. Rapid removal of salicylic acid, 4-nitroaniline, benzoic acid and phthalic acid from wastewater using magnetized fast pyrolysis biochar from waste douglas fir. *Chemical Engineering Journal*, 319:75–88, 2017.
- [291] L. Han, S. Xue, S. Zhao, J. Yan, L. Qian, y M. Chen. Biochar supported nanoscale iron particles for the efficient removal of methyl orange dye in aqueous solutions. *PLoS One*, 10:1, 2015.
- [292] C. Gan, Y. Liu, X. Tan, S. Wang, G. Zeng, B. Zheng, T. Li, Z. Jiang, y W. Liu. Effect of porous zinc–biochar nanocomposites on Cr(VI) adsorption from aqueous solution. *RSC Advances*, 5:35107, 2015.
- [293] C. Atkinson, J. Fitzgerald, y N. Hips. Potential mechanisms for achieving agricultural benefits from biochar application to temperate soils: a review. *Plant and Soil*, 337:1, 2010.
- [294] P. Oleszczuk, M. Rycaj, J. Lehmann, y G. Cornelissen. Influence of activated carbon and biochar on phytotoxicity of air-dried sewage sludges to *Lepidium sativum*. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 80:321, 2010.
- [295] K. Spokas, W. Koskinen, J. Baker, y D. Reicosky. Impacts of woodchip biochar additions on greenhouse gas production and sorption/degradation of two herbicides in a Minnesota soil. *Chemosphere*, 77:574, 2009.
- [296] X. Yu, G. Ying, y R. Kookana. Sorption and desorption behaviors of diuron in soils amended with charcoal. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54:8545, 2006.
- [297] L. Beesley, E. Moreno-Jiménez, y J. Gomez-Eyles. Effects of biochar and green-waste compost amendments on mobility, bioavailability and toxicity of inorganic and organic contaminants in a multi-element polluted soil. *Environmental Pollution*, 158:2282, 2010.
- [298] G. Fellet, L. Marchiol, G. D. Vedove, y A. Peressotti. Application of biochar on mine tailings: Effects and perspectives for land reclamation. *Chemosphere*, 83(9):1262–1267, 2011.
- [299] T. Namgay, B. Singh, y B. Singh. Influence of biochar application to soil on the availability of As, Cd, Cu, Pb, and Zn to maize (*Zea mays L.*). *Australian Journal of Soil Research*, 48:638, 2010.
- [300] W. Hartley, N. Dickinson, P. Riby, y N. Lepp. Arsenic mobility in brownfield soils amended with green waste compost or biochar and planted with (*Miscanthus*). *Environmental Pollution*, 157:2654, 2009.
- [301] J. Major, J. Lehmann, M. Rondon, y C. Goodale. Fate of soil-applied black carbon: downward migration, leaching and soil respiration. *Global Change Biology*, 16:1366, 2010.

- [302] J. Lehmann, J. Da Silva, C. Steiner, T. Nehls, W. Zech, y B. Glaser. Nutrient availability and leaching in an archaeological anthrosol and a ferralsol of the central amazon basin: fertilizer, manure and charcoal amendments. *Plant and Soil*, 249:343, 2003.
- [303] D. Laird, P. Fleming, B. Wang, R. Horton, y D. Karlen. Biochar impact on nutrient leaching from a midwestern agricultural soil. *Geoderma*, 158:436, 2010.
- [304] J. Pietukainen, O. Kiiikkila, y H. Fritze. Charcoal as a habitat for microbes and its effect on the microbial community of the underlying humus. *Oikos*, 89:231, 2000.
- [305] C. Steiner, M. De Arruda, W. Teixeira, y W. Zech. Soil respiration curves as soil fertility indicators in perennial central amazonian plantations treated with charcoal, and mineral or organic fertilisers. *Tropical Science*, 47:218, 2007.
- [306] S. Mahmood, R. Finlay, A.-M. Fransson, y H. Fikan Wallander. Effects of hardened wood ash on microbial activity, plant growth and nutrient uptake by ectomycorrhizal spruce seedlings. *FEMS Microbiology Ecology*, 43:121, 2002.
- [307] X. Yu, G. Ying, y R. Kookana. Reduced plant uptake of pesticides with biochar additions to soil. *Chemosphere*, 76:665, 2009.
- [308] Y. Yang, G. Sheng, y M. Huang. Bioavailability of diuron in soil containing wheat-straw-derived char. *Science of the Total Environment*, 354(2-3):170–178, 2006.
- [309] J. L. Gomez-Eyles, T. Sizmur, C. D. Collins, y M. E. Hodson. Effects of biochar and the earthworm *Eisenia fetida* on the bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons and potentially toxic elements. *Environmental Pollution*, 159(2):616–622, 2011.
- [310] A. Rhodes, L. McAllister, R. Chen, y K. Semple. Impact of activated charcoal on the mineralisation of 14c-phenanthrene in soils. *Chemosphere*, 79:463, 2010.
- [311] J. Wu, Y. Yi, Y. Li, Z. Fang, y E. Tsang. Excellently reactive Ni/Fe bimetallic catalyst supported by biochar for the remediation of decabromodiphenyl contaminated soil: Reactivity, mechanism, pathways and reducing secondary risks. *Journal of Hazardous Materials*, 320:341, 2016.
- [312] M. Hassan y C. Carr. A critical review on recent advancements of the removal of reactive dyes from dyehouse effluent by ion-exchange adsorbents. *Chemosphere*, 209:201, 2018.
- [313] L. Qian, B. Chen, y D. Hu. Effective alleviation of aluminum phytotoxicity by manure-derived biochar. *Environmental Science and Technology*, 47:2737, 2013.
- [314] S. Joseph, H. Anawar, P. Storer, P. Blackwell, C. Chia, Y. Lin, P. Munroe, S. Donne, J. Horvat, J. Wang, y Z. Solaiman. Effects of enriched biochars containing magnetic iron nanoparticles on mycorrhizal colonisation, plant growth, nutrient uptake and soil quality improvement. *Pedosphere*, 25:749, 2015.
- [315] L. Lin, Z. Li, X. Liu, W. Qiu, y Z. Song. Effects of Fe-Mn modified biochar

- composite treatment on the properties of As-polluted paddy soil. *Environmental Pollution*, 244:600, 2019.
- [316] H. Lu, Z. Li, G. Gascó, A. Mendez, J. Shen, y J. Paz-Ferreiro. Use of magnetic biochars for the immobilization of heavy metals in a multi-contaminated soil. *Science of the Total Environment*, 622:892, 2018.
- [317] Z. Chen, J. Zhang, L. Huang, Z. Yuan, Z. Li, y M. Liu. Removal of Cd and Pb with biochar made from dair manure at low temperature. *Journal of Integrative Agriculture*, 18:20, 2019.
- [318] B. Han, L. Song, H. Li, y H. Song. Naked oats biochar-supported nanoscale zero-valent iron composite: effects on Cd immobilization and enzyme activities in Ulansuhai River sediments of China. *Journal of Soils and Sediments*, 19:2650, 2019.
- [319] H. Lyu, H. Zhao, J. Tang, Y. Gong, Y. Huang, Q. Wu, y B. Gao. Immobilization of hexavalent chromium in contaminated soils using biochar supported nanoscale iron sulfide composite. *Chemosphere*, 4:360, 2018.
- [320] C. D. Dong, C. W. Chen, C. M. Kao, C. C. Chien, y C. M. Hung. Wood-biochar-supported magnetite nanoparticles for remediation of PAH-contaminated estuary sediment. *Catalysts*, 8:73, 2018.
- [321] X. Yang, S. Zhang, M. Ju, y L. Liu. Preparation and modification of biochar materials and their application in soil remediation. *Applied Science*, 9:1365, 2019.
- [322] S. Mortazavian, T. Jones-Lepp, J. Bae, D. Chun, E. Bandala, y J. Moon. Heat-treated biochar impregnated with zero-valent iron nanoparticles for organic contaminants removal from aqueous phase: Material characterizations and kinetic studies. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 76:197–214, 2019.
- [323] J. Wu, Y. Yi, Z. Fang, y E. Tsang. Effects of biochar on phytotoxicity and translocation of polybrominated diphenyl ethers in Ni/Fe bimetallic nanoparticle-treated soil. *Environmental Science and Pollution Research*, 25:2570, 2019.
- [324] S. Wang, M. Zhao, M. Zhou, Y. C. Li, J. Wang, B. Gao, S. Sato, K. Feng, W. Yin, A. D. Igalavithana, P. Oleszczuk, X. Wang, y Y. S. Ok. Biochar-supported nZVI (nZVI/BC) for contaminant removal from soil and water: A critical review. *Journal of Hazardous Materials*, 373:820–834, 2019.
- [325] O. M. Rodríguez-Narváez, O. Serrano-Torres, K. Wrobel, E. Brillas, L. S. Pérez, y J. M. Peralta-Hernández. Production of free radicals by the Co^{2+} /Oxone system to carry out diclofenac degradation in aqueous medium. *Water Science and Technology*, 78:2131, 2018.
- [326] O. M. Rodríguez-Narváez, L. S. Pérez, N. G. Yee, J. M. Peralta-Hernández, y E. R. Bandala. Comparison between Fenton and Fenton-like reactions for L-proline degradation. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 16:1515, 2018.
- [327] H. Li, X. Dong, E. da Silva, L. de Oliveira, Y. Chen, y L. Ma. Mechanisms of metal

- sorption by biochars: Biochar characteristics and modifications. *Chemosphere*, 178:466, 2017.
- [328] D. Mohan, A. Sarswat, Y. Ok, y C. Pittman. Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent – a critical review. *Bioresource Technology*, 160:191, 2014.
- [329] X. Cui, X. Dai, K. Khan, T. Li, X. Yang, y Z. He. Removal of phosphate from aqueous solution using magnesium-alginate/chitosan modified biochar microspheres derived from *Thalia dealbata*. *Bioresource Technology*, 218:1123, 2014.
- [330] M. Zhang, B. Gao, Y. Yao, y M. Inyang. Phosphate removal ability of biochar/MgAl-LDH ultra-fine composites prepared by liquid-phase deposition. *Chemosphere*, 92:1042, 2013.
- [331] H. Dong, J. Deng, Y. Xie, C. Zhang, Z. Jiang, Y. Cheng, K. Hou, y G. Zeng. Stabilization of nanoscale zero-valent iron (nZVI) with modified biochar for Cr(VI) removal from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 332:79, 2017.
- [332] J. Yan, L. Han, W. Gao, S. Xue, y M. Chen. Stabilization of nanoscale zero-valent iron (nZVI) with modified biochar for Cr(VI) removal from aqueous solution. *Bioresource Technology*, 175:269, 2015.
- [333] A. Creamer, B. Gao, y S. Wang. Carbon dioxide capture using various metal oxyhydroxide–biochar composites. *Chemical Engineering Journal*, 283:826, 2016.
- [334] A. Creamer, B. Gao, A. Zimmerman, y W. Harris. Biomass-facilitated production of activated magnesium oxide nanoparticles with extraordinary CO₂ capture capacity. *Chemical Engineering Journal*, 334:81, 2018.
- [335] M. Plaza, A. González, J. Pis, F. Rubiera, y C. Pevida. Production of microporous biochars by single-step oxidation: Effect of activation conditions on CO₂ capture. *Applied Energy*, 114:551, 2014.
- [336] X. Zhang, S. Zhang, H. Yang, Y. Feng, Y. Chen, X. Wang, y H. Chen. Nitrogen enriched biochar modified by high temperature CO₂–ammonia treatment: Characterization and adsorption of CO₂. *Chemical Engineering Journal*, 257:20, 2014.
- [337] J. ying Hu, T. Aizawa, Y. Ookubo, T. Morita, y Y. Magara. Adsorptive characteristics of ionogenic aromatic pesticides in water on powdered activated carbon. *Water Research*, 32(9):2593–2600, 1998.
- [338] I. Martín-Gullón y R. Font. Dynamic pesticide removal with activated carbon fibers. *Water Research*, 35(2):516–520, 2001.
- [339] J. Sotelo, G. Ovejero, J. Delgado, y I. Martínez. Adsorption of lindane from water onto GAC: Effect of carbon loading on kinetic behavior. *Chemical Engineering Journal*, 87:111–120, 2002.
- [340] C. Namasivayam y D. Kavitha. Adsorptive removal of 2-chlorophenol by low cost coir pith carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 38:257–274, 2003.
- [341] L. Oliveira, R. Rios, J. G. Fabris, K. V., Sapag, y R. Lago. Activated carbon/iron

- oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water. *Carbon*, 40:2177–2183, 2002.
- [342] S. Parkash. Adsorption of cationic pesticides (diquat and paraquat) from aqueous solution in activated carbon. *Carbon*, 12:483–491, 1974.
- [343] E. Ayrançu y N. Hoda. Adsorption of bentazon and propanil from aqueous solutions at the high area activated carbon-cloth. *Chemosphere*, 57:755–762, 2004.
- [344] E. Ayrançu y N. Hoda. Studies of removal of metribuzin, romacil, 2,4-D and atrazine from water by adsorption on high area carbon cloth. *Journal of Hazardous Materials*, B112:163–168, 2004.
- [345] N. K. Hamadi, S. Swaminathan, y X. D. Chen. Adsorption of paraquat dichloride from aqueous solution by activated carbon derived from used tires. *Journal of Hazardous Materials*, B112(1-2):133–141, 2004.
- [346] A. Kouras, C. Zouboulis, A. and Samara, y T. Kouimtzis. Removal of pesticides from aqueous solutions and combined physicochemical processes: The behavior of lindane. *Environmental Pollutants*, 103:193–202, 1998.
- [347] L. Macaskie. The application of biotechnology to the treatment of wastes produced by the nuclear fuel cycle – biodegradation and bioaccumulation as a means of treating radionuclide-containing streams. *Critical Reviews in Biotechnology*, 11:41–112, 1991.
- [348] G. Gadd. *Heavy metal pollutants: environmental and biotechnological aspects*. Elsevier, Oxford, 2009.
- [349] B. Volesky. *Biosorption of Heavy Metals*. CRC Press, 1990.
- [350] G. Garnham, G. Codd, y G. Gadd. Accumulation of cobalt, zinc and manganese by the estuarine green microalga *Chlorella salina* immobilized in alginate microbeads. *Environmental Science and Technology*, 26:1764–1770, 1992.
- [351] G. Gadd y C. White. Microbial treatment of metal pollution – a working biotechnology? *Trends Biotechnology*, 11:353–359, 1993.
- [352] J. Wang y C. Chen. Biosorbents for heavy metals removal and their future. *Biotechnology Advances*, 27:195–226, 2009.
- [353] W. Bae, C. Wu, J. Kostal, A. Mulchandani, y W. Chen. Enhanced mercury biosorption by bacterial cells with surface displayed MerR. *Applied and Environmental Microbiology*, 69:3176–3180, 2003.
- [354] C. Wu, T. Wood, A. Mulchandani, y W. Chen. Engineering plant-microbe symbiosis for rhizoremediation of heavy metals. *Applied and Environmental Microbiology*, 72:1129–1134, 2006.
- [355] P. Brown, I. Jefcoat, D. Parrish, S. Gill, y E. Graham. Evaluation of the adsorptive capacity of peanut hull pellets for heavy metals in solution. *Advances in Environmental Research*, 4:19–29, 2000.
- [356] P. Ricou-Hoeffler, I. Lecuyer, y P. Le Cloirec. Experimental design methodology applied to adsorption of metallic ions onto fly ash. *Water Research*, 35:965–976,

- 2001.
- [357] Y. Ho, J. Ng, y G. McKay. Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: review. *Separation and Purification Reviews*, 29:189–232, 2000.
- [358] A. Texier, Y. Andres, y P. Le Cloirec. Selective biosorption of lanthanide (La, Eu, Yb) ions by pseudomonas aeruginosa. *Environmental Science Technology*, 33:489–495, 1999.
- [359] G. Labat y G. A.R. Use of agricultural residues for the production of oxidized lignins in acidic medium aiming heavy metals removal from effluents. 29th Symposium on Biotechnology for Fuels and Chemicals, 2007.
- [360] W. Marshall, L. Wartelle, D. Boler, y C. Toles. Metal ion adsorption by soybean hulls modified with citric acid: a comparative study. *Environmental Technology*, 21:601–607, 2000.
- [361] L. Wartelle y W. Marshall. Citric acid modified agricultural by-products as copper ion adsorbents. *Advances in Environmental Research*, 4:1–7, 2000.
- [362] Z. Reddad, C. Gerente, Y. Andres, y P. Le Cloirec. Adsorption of several metal ions onto a low-cost biosorbent: kinetic and equilibrium studies. *Environmental Science Technology*, 36:2067–2073, 2002.
- [363] K. Kelly-Vargas, M. Cerro-Lopez, S. Reyna-Tellez, E. R. Bandala, y J. L. Sánchez-Salas. Biosorption of heavy metals in polluted water, using different waste fruit cortex. *Physics and Chemistry of the Earth*, 37-39:26–29, 2012.
- [364] H. Khalil, M. Alwani, y A. Mohd. Chemical composition, anatomy, lignin distribution, and cell wall structure of Malaysian plant waste fibers. *BioResearch*, 1:220–232, 2006.
- [365] B. Yapo, P. Lerouge, J. Thibault, y M. Ralet. Pectins from citrus peel cell walls contain homogalacturonans homogenous with respect to molar mass, rhamnogalacturonan I and rhamnogalacturonan II. *Carbohydrate Polymers*, 69:426–435, 2007.
- [366] M. Mezni, T. Saied, N. Horri, y E. Srasra. Removal of enrofloxacin from aqueous solutions using illite and synthetic zeolite X. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 53:89–97, 2017.
- [367] E. El-Shafey, H. Al-Lawati, y A. Al-Sumri. Ciprofloxacin adsorption from aqueous solution onto chemically prepared carbon from date palm leaflets. *Journal Environmental Science*, 24:1579–1586, 2012.
- [368] J.-Q. Xiong, M. Kurade, y B.-H. Jeon. Can microalgae remove pharmaceutical contaminants from water? *Trends Biotechnology*, 36:30–44, 2018.
- [369] M. Gharaghani y M. Malakootian. Photocatalytic degradation of the antibiotic ciprofloxacin by ZnO nanoparticles immobilized on a glass plate. *Desalination and Water Treatment*, 89:304–314, 2017.
- [370] A. Silva, P. Martins, S. Teixeira, S. Carabineiro, K. Kuehn, G. Cuniberti, M. Alves, S. Lanceros-Mendez, y L. Pereira. Ciprofloxacin wastewater treated by UVA

- photocatalysis: contribution of irradiated TiO₂ and ZnO nanoparticles on the final toxicity as assessed by *Vibrio fischeri*. *Royal Society of Chemistry, Advances*, 98:95494–95505, 2016.
- [371] M. Ahmed. Adsorption of quinolone, tetracycline, and penicillin antibiotics from aqueous solution using activated carbons: review. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 50:1–10, 2017.
- [372] M. Yoosefian, S. Ahmadzadeh, M. Aghasi, y M. Dolatabadi. Optimization of electrocoagulation process for efficient removal of ciprofloxacin antibiotic using iron electrode; kinetic and isotherm studies of adsorption. *Journal Molecular Liquid*, 225:544–553, 2017.
- [373] S. Ahmadzadeh, A. Asadipour, M. Pournamdari, B. Behnam, H. Rahimi, y M. Dolatabadi. Removal of ciprofloxacin from hospital wastewater using electrocoagulation technique by aluminum electrode: optimization and modelling through response surface methodology. *Process Safety and Environmental Protection*, 109:538–547, 2017.
- [374] C. J. Wang, Z. H. Li, y W. T. Jiang. Adsorption of ciprofloxacin on 2:1 dioctahedral clay minerals. *Applied Clay Science*, 54:723–728, 2011.
- [375] C. J. Wang, Z. H. Li, W. T. Jiang, J. S. Jean, y C. C. Chuan. Cation exchange interaction between antibiotic ciprofloxacin and montmorillonite. *Journal of Hazardous Materials*, 183:309–314, 2011.
- [376] M. E. Roca Jalil, M. Baschini, y K. Sapag. Influence of pH and antibiotic solubility on the removal of ciprofloxacin from aqueous media using montmorillonite. *Applied Clay Science*, 114:69–76, 2015.
- [377] D. Zide, O. Fatoki, O. Oputu, B. Opeolu, S. Nelana, y O. Olatunji. Zeolite adsorption capacities in aqueous acidic media; the role of acid choice and quantification method on ciprofloxacin removal. *Microporous Mesoporous Materials*, 255:226–241, 2018.
- [378] A. d. J. Ruíz Baltazar. Green composite based on silver nanoparticles supported on diatomaceous earth: kinetic adsorption models and antibacterial effect. *Journal Cluster Science*, 29:509–519, 2018.
- [379] J. A. García-Alfonso, B. C. Sulbarán Rangel, B. E. R., y J. de Real-Olvera. Adsorption and kinetic studies of the removal of ciprofloxacin from aqueous solutions by diatomaceous earth. *Desalination and Water Treatment*, 162:331–340, 2019.
- [380] A. Sharipova, S. Aidarova, N. Y. Bekturganova, A. Tleuova, M. Kerimkulova, O. Yessimova, T. Kairaliyeva, O. Lygina, S. Lyubchik, y R. Miller. Triclosan adsorption from model system by mineral sorbent diatomite. *Colloids and Surfaces*, 532:97–101, 2017.
- [381] B. Stromer, B. Woodbury, y C. Williams. Tylosin sorption to diatomaceous earth described by Langmuir isotherm and Freundlich isotherm models. *Chemosphere*, 193:912–920, 2018.

- [382] J. Janicijevic, D. Krajisnik, B. Calija, B. Vasiljevic, V. Dobricic, A. Dakovic, M. Antonijevic, y J. Milic. Modified local diatomite as potential functional drug carrier a model study for diclofenac sodium. *International Journal of Pharmaceutics*, 496:466–474, 2015.
- [383] X. Meng, Z. Liu, C. Deng, M. Zhu, D. Wang, K. Li, Y. Deng, y M. Jiang. Microporous nano-mgo/diatomite ceramic membrane with high positive surface charge for tetracycline removal. *Journal of Hazardous Materials*, 320:495–503, 2016.
- [384] X. Doorslaer, J. Dewulf, H. Langenhove, y V. Demeester. Fluoroquinolone antibiotics: an emerging class of environmental micropollutants. *Science of the Total Environment*, 500-501:250–269, 2014.
- [385] J. Perini, A. Tonetti, C. Vidal, C. Montagner, y R. Nogueira. Simultaneous degradation of ciprofloxacin, amoxicillin, sulfathiazole and sulfamethazine, and disinfection of hospital effluent after biological treatment via photo-fenton process under ultraviolet germicidal irradiation. *Applied Catalysis*, 224:761–771, 2018.
- [386] N. Carosini y L. Lee. Ciprofloxacin sorption by dissolved organic carbon from reference and bio-waste materials. *Chemosphere*, 77:813–820, 2009.
- [387] Z. Jian, P. Qingwei, N. Meihong, S. Haiqiang, y L. Na. Kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption on diatomite treated with sodium hydroxide. *Applied Clay Science*, 83–84:12–16, 2013.
- [388] J. García-Alonso, F. Zurita-Martínez, C. Guzmán-González, J. Del Real-Olvera, y B. Sulbarán-Rangel. Nanostructured diatomite and its potential for the removal of an antibiotic from water. *Bioinspired, Biomimetic and Nanobiomaterials*, 1:1–7, 2018.
- [389] A. Adeleye, J. Conway, K. Garner, Y. Huang, Y. Su, y A. Keller. Engineered nanomaterials for water treatment and remediation: costs, benefits, and applicability. *Chemical Engineering Journal*, 286:640–662, 2016.
- [390] D. Larsson, C. de Pedro, y N. Paxeus. Effluent from drug manufactures contains extremely high levels of pharmaceuticals. *Journal of Hazardous Materials*, 148:751–755, 2007.
- [391] N. Inchaurreondo, J. Font, C. Ramos, y P. Haure. Natural diatomites: efficient green catalyst for fenton-like oxidation of Orange II. *Applied Catalysis*, 181:481–494, 2016.
- [392] S. Gummadi, D. Thota, S. Varri, P. Vaddi, y V. Rao. Development and validation of UV spectroscopic methods for simultaneous estimation of ciprofloxacin and tinidazole in tablet formulation. *International Current Pharmaceutical Journal*, 1:317–321, 2012.
- [393] K. Gupta, J. Huo, J. Yang, M. Fu, B. Yuan, y Z. Chen. $(\text{MoS}_4)^{2-}$ intercalated CAMoS₄-LDH material for the efficient and facile sequestration of antibiotics from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 355:637–649, 2019.
- [394] K. Fischer, M. Grimm, J. Meyers, R. Dietrich, C. Glaser, y A. Schulze. Photoacti-

- ve microfiltration membranes via directed synthesis of TiO₂ nanoparticles on the polymer surface for removal of drugs from water. *Journal of Membrane Science*, 478:49–57, 2015.
- [395] C. Werner, C. Hoppe-Jones, P. Saikaly, B. Logan, y G. Amy. Attenuation of trace organic compounds (TOrcs) in bioelectrochemical systems. *Water Research*, 73:56–67, 2015.
- [396] J. Ma, Z. Wang, B. Mao, J. Zhan, y Z. Wu. Electrochemical membrane bioreactors for sustainable wastewater treatment: principles and challenges. *Current Environmental Engineering*, 2:38–49, 2015.
- [397] K. Noguera-Oviedo y D. Aga. Lessons learned from more than two decades of research on emerging contaminants in the environment. *Journal of Hazardous Materials*, 316:242–251, 2016.
- [398] J. Akhtar, N. Amin, y A. Aris. Combined adsorption and catalytic ozonation for removal of sulfamethoxazole using Fe₂O₃/CeO₂ loaded activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, 170:136–144, 2011.
- [399] A. Espejo, A. Aguinaco, A. Amat, y F. Beltrán. Some ozone advanced oxidation processes to improve the biological removal of selected pharmaceutical contaminants from urban wastewater. *Journal of Environmental Science and Health. Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 49:410–421, 2014.
- [400] X. Li, H. Shi, K. Li, y L. Zhang. Combined process of biofiltration and ozone oxidation as an advanced treatment process for wastewater reuse. *Frontiers of Environmental Science and Engineering*, 9:1076–1083, 2015.
- [401] A. Rey, P. García-Muñoz, M. Hernández-Alonso, S. Mena, e.and García-Rodríguez, y F. Beltrán. WO₃-TiO₂ based catalysts for the simulated solar radiation assisted photocatalytic ozonation of emerging contaminants in a municipal wastewater treatment plant effluent. *Applied Catalysis B: Environmental*, 154-155:274–284, 2014.
- [402] J. Rueda-Márquez, M. Pintado-Herrera, M. Martín-Díaz, A. Acevedo-Merino, y M. Manzano. Combined AOPs for potential wastewater reuse or safe discharge based on multi-barrier treatment (microfiltration-H₂O₂/UV- catalytic wet peroxide oxidation). *Chemical Engineering Journal*, 270:80–90, 2015.
- [403] O. Gimeno, J. García-Araya, F. Beltrán, F. Rivas, y A. Espejo. Removal of emerging contaminants from a primary effluent of municipal wastewater by means of sequential biological degradation-solar photocatalytic oxidation processes. *Chemical Engineering Journal*, 290:12–20, 2016.
- [404] J. Cao, D. Elliott, y W. Zhang. Perchlorate reduction by nanoscale iron particles. *Journal of Nanoparticle Research*, 7:499–506, 2005.
- [405] M. Herlekar, S. Barve, y R. Kumar. Plant-mediated green synthesis of iron nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research*, 1–9, 2014.

- [406] M. Harshiny, C. Iswarya, y M. Matheswaran. Biogenic synthesis of iron nanoparticles using amaranthus dubius leaf extract as a reducing agent. *Powder Technology*, 7:744–749, 2015.
- [407] H. C. Genuino, N. Mazrui, M. S. Seraji, Z. Luo, y G. E. Hoag. Green synthesis of iron nanomaterials for oxidative catalysis of organic environmental pollutants. En S. L. Suib, editor, *New and Future Developments in Catalysis*, 41–61. Elsevier, 2013.

Capítulo 4

Polímeros con aplicaciones opto-electrónicas

ERNESTO RIVERA

*Instituto de Investigaciones en Materiales
Universidad Nacional Autónoma de México, México*

4.1. Introducción

El interés actual en el campo de la electrónica y la optoelectrónica molecular basadas en sistemas orgánicos conjugados incluye desde la síntesis de polímeros conductores hasta la explotación de las propiedades ópticas lineales y no lineales (de segundo y tercer orden), luminiscentes y semiconductoras. Por ejemplo, los sistemas orgánicos conjugados se han utilizado en transistores de efecto de campo (OFET por sus siglas en inglés *Organic Field Effect Transistors*), diodos emisores de luz (OLED por sus siglas en inglés *Organic Light-Emitting Diode*), láseres de estado sólido y celdas fotovoltaicas. Estos nuevos semiconductores orgánicos están formados por conjuntos de moléculas unidas entre sí por fuerzas de Van der Waals, lo que implica que las propiedades del sólido están determinadas por las propiedades de las moléculas individuales. Esto puede tener una ventaja fundamental respecto a sus homólogos inorgánicos (que aún dominan el mercado actual), ya que es posible controlar sus estructuras mediante ingeniería molecular (síntesis orgánica). Esto posibilita una enorme capacidad de ajustar las propiedades electrónicas, las cuales pueden ser prediseñadas y obtenidas ad hoc para ofrecer materiales “a la carta”, es decir, perfectamente adaptados a la función requerida. Otras ventajas derivadas del uso de moléculas orgánicas incluyen el desarrollo de dispositivos ultraligeros y portátiles, la necesidad de bajos potenciales de uso y de temperaturas de proceso (lo que implica un menor consumo energético) o la compatibilidad funcional con sustratos ligeros y de bajo costo. Para el caso de dispositivos OLEDs, destaca la capacidad de obtener pantallas flexibles, más brillantes y con amplios ángulos de visión, entre otros.

4.2. Polímeros π -conjugados

Los polímeros fueron considerados durante varios años como materiales aislantes o plásticos. No obstante, este concepto cambió con la aparición de ciertos polímeros que poseen una buena conductividad eléctrica. Algunos polímeros tales como el poly(N-vinilcarbazol) (PVK) son fotoconductores, es decir, conducen débilmente la electricidad bajo la influencia de la luz y son utilizados en la industria de la electrografía. A principios de los años 70's se descubrió que algunos polímeros, tales como el poli(nitruro de azufre) (PNS) y el poliacetileno (PA), se vuelven altamente conductores en presencia de ciertos aditivos o agentes dopantes (figura 4.1).^[1,2]

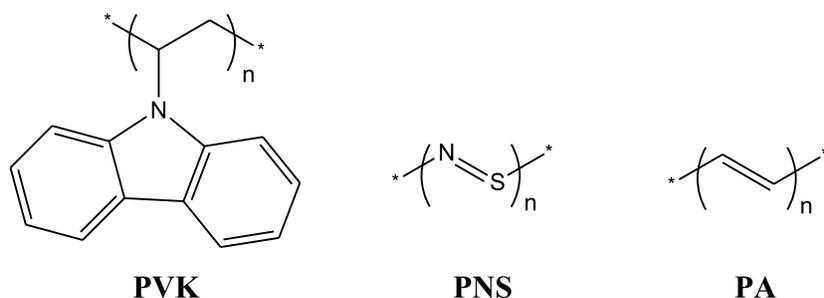


Figura 4.1: Primeros polímeros conductores.

Este descubrimiento desató una serie de investigaciones para elucidar el mecanismo de conducción y aplicarlo a la construcción de baterías ligeras. Aunque la comprensión del mecanismo de conducción sigue siendo elusiva, se observó que ciertas características estructurales de los polímeros están fuertemente ligadas a la conductividad:

1. Deslocalización. Un sistema π -conjugado extendido siempre es necesario para favorecer la conductividad a lo largo de una cadena polimérica. En algunos casos, la carga puede ser transferida a través de los apilamientos de sustituyentes aromáticos que penden de la cadena principal, como en el caso del PVK.
2. Dopaje. Los agentes dopantes son aditivos que pueden ser aceptores de electrones, tales como el AsF_5 o los halógenos, o bien donadores de electrones, como los metales alcalinos. La conductividad varía con la concentración de estos. El dopaje puede también traer consigo una reorganización de los dobles enlaces en polímeros no conjugados para generar un sistema conductor conjugado.
3. Morfología. La conductividad está fuertemente influenciada por factores conformacionales y configuracionales (el sistema conjugado debe adoptar una conformación plana, es decir, enlaces sencillos y dobles deben encontrarse en un mismo plano), así como por la cristalinidad.

Los polímeros π -conjugados son aislantes o semiconductores en el estado basal, pero se vuelven altamente conductores después de ser dopados. Entre estos polímeros, el

poliacetileno figura como el más conjugado y el mejor conductor. Sin embargo, su insolubilidad, infusibilidad e inestabilidad al aire complican su procesamiento e impiden su utilización como material funcional. Por esta razón, se desarrolló una nueva generación de polímeros conductores, tales como la polianilina (PAn), el polipirrol (PPy), el politiofeno (PT), el poli(*p*-fenileno) (PP), el poli(fenilvinileno) (PPV) y el poli(fenilacetileno) (PFA), así como algunos derivados sustituidos de estos, de los cuales hablaremos más adelante (figura 4.2).^[3,4]

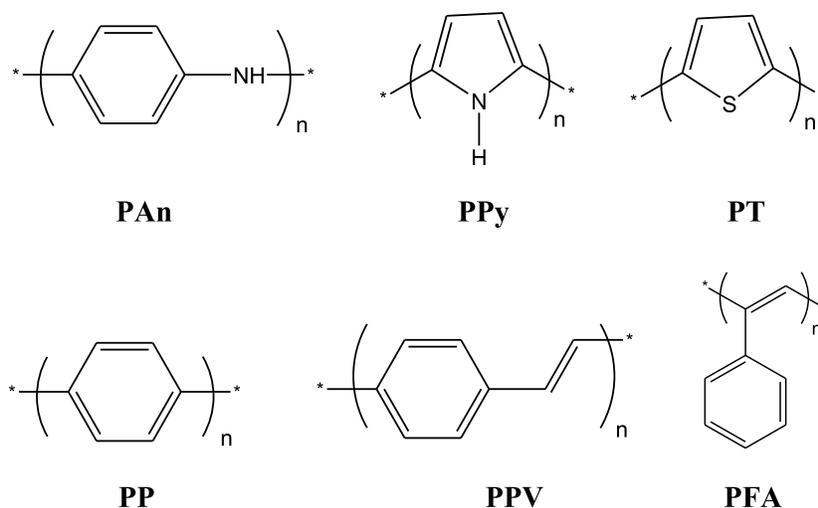


Figura 4.2: Nuevos polímeros π -conjugados.

El dopaje es necesario para elevar la conductividad de estos polímeros a niveles prácticos. Entre los dopantes frecuentemente utilizados se encuentran el AsF_5 y el I_2 , los cuales se reducen respectivamente a AsF_6^- y I_3^- . Ciertos polímeros conductores también pueden ser sintetizados bajo la forma de películas continuas a partir de una solución del monómero mediante electropolimerización.

La conductividad eléctrica (σ) se expresa en Siemens por centímetro (S cm^{-1}). Si clasificamos los materiales de acuerdo a su conductividad, podemos considerarlos como aislantes cuando poseen una conductividad $\sigma < 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$, semi-conductores cuando presentan una conductividad entre $10^{-7} \leq \sigma \leq 10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$ y buenos conductores cuando la conductividad es $\sigma > 10^2$. Algunos polímeros π -conjugados en el estado dopado muestran conductividades cercanas a las de los metales (Tabla 4.1).

Cabe señalar que los polímeros más estables no son necesariamente tan conductores como el poliacetileno, pero su conductividad es aceptable para diversas aplicaciones comerciales. Además, la densidad de estos polímeros es alrededor de 1 g cm^{-3} , es decir, es más baja que la de los metales (8.92 g cm^{-3} para el Cu y 19.3 g cm^{-3} para el Au), siendo estos una alternativa de primera elección para aplicaciones que requieren de materiales opto-electrónicos ligeros.^[1,2]

Los polímeros sintéticos han estado presentes en muchos aspectos de nuestras vidas, particularmente en el campo de la electrónica. Al inicio, estos materiales se usaron únicamente para aplicaciones tales como el embalaje, fabricación de aislantes eléctricos

Tabla 4.1: Conductividades de algunos metales y polímeros dopados.

Material	Conductividad (S cm ⁻¹)
Cobre	5.8×10^5
Oro	4.1×10^5
Poliacetileno	$10^3 - 10^5$
Poli(nitruro de azufre)	$10^3 - 10^4$
Poli(<i>p</i> -fenileno)	10^3
Poli(<i>p</i> -fenilenvinileno)	10^3
Polianilina	$10^2 - 10^3$
Polipirrol	$10^2 - 10^3$
Politiofeno	10^2

cos y fotorresistencias. No obstante, con el descubrimiento de los polímeros dopados conductores en 1977 surgieron nuevas aplicaciones. Después de más de 20 años de investigación, se descubrió que dichos materiales pueden ser usados ahora en películas antiestáticas transparentes, escudos electromagnéticos, electrodos modificados, ventanas electrocrómicas, supercapacitores, biosensores, transistores, diodos electroluminiscentes, láseres, fotorresistencias conductoras, celdas fotovoltaicas, etc.

La importancia de los polímeros conductores fue galardonada hace varios años con la atribución del Premio Nóbel de Química 2000 a tres científicos: H. Shirakawa, A.G. McDiarmid y A.J. Heeger, que fueron pioneros en este nuevo campo de estudio en ciencia de materiales. Como sucede frecuentemente en ciencias, el descubrimiento de los polímeros conductores comenzó con un error de laboratorio que produjo resultados inesperados. Un estudiante del grupo de Shirakawa se encontraba trabajando en la polimerización (Ziegler-Natta Premio Nóbel de Química 1963) del acetileno. Accidentalmente, dicho estudiante preparó una solución 1000 veces más concentrada de catalizador y obtuvo una película fina de poliacetileno que se asemejaba a una hoja de papel aluminio, en lugar del material con apariencia de polvo oscuro que esperaba obtener. Durante una visita a la Universidad de Tokio, McDiarmid de la Universidad de Pensilvania, se encontró con Shirakawa y lo invitó a visitar Filadelfia para examinar en detalle esta nueva forma de poliacetileno. En colaboración con Heeger, este trío descubrió que, mediante una oxidación o reducción parcial, conocida como reacción de dopaje, la conductividad del poliacetileno aumenta más de un billón de veces (más de 12 órdenes de magnitud). Conductividades eléctricas hasta del orden de 10^5 S cm⁻¹ pueden ser obtenidas con algunas formas de poliacetileno.^[5]

4.2.1. El poliacetileno

El poliacetileno es el polímero conductor más conocido, cuya forma dopada presenta una conductividad metálica a pesar de sus limitaciones. El poliacetileno no dopado posee una conductividad intrínseca de 1.7×10^{-9} S cm⁻¹ para el isómero *cis*, y de 4.4×10^{-5} S cm⁻¹ (ligeramente semi-conductor) para el isómero *trans* (figura 4.3). El dopaje

aumenta la conductividad del poliacetileno de manera dramática a un nivel comparable al de los metales. Aparentemente, el dopaje convierte el isómero *cis* (rojo metálico) en el isómero *trans* (azul metálico). El agente dopante forma un complejo de transferencia de carga con el polímero, el cual origina radicales-catión con un dopaje oxidativo, o bien genera radicales-anión con un dopaje reductivo, altamente deslocalizados (figura 4.4).

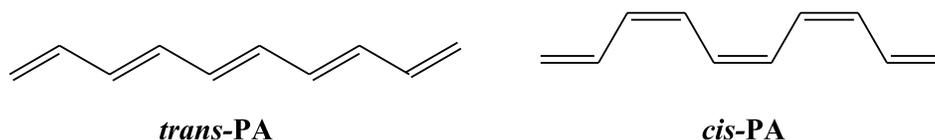


Figura 4.3: Estructuras del *trans*-PA y el *cis*-PA.

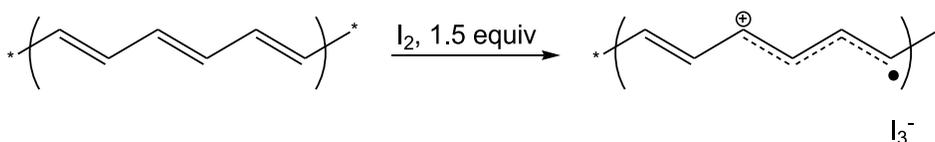


Figura 4.4: Dopaje oxidativo del poliacetileno con yodo.

Con base en una de las teorías relativas a la conductividad del poliacetileno, las regiones deslocalizadas llamadas *solitones* se extienden sobre aproximadamente 15 longitudes de enlace (figura 4.5). Más allá de este grado de conjugación, el aumento de energía causado por la elongación de los dobles enlaces y el encogimiento de los enlaces simples es más importante que la estabilización energética que proviene de la deslocalización adicional. La conducción involucra un movimiento de electrones intramolecular e intermolecular, vía los *solitones* positivos o negativos. La conducción intermolecular depende fuertemente de la cristalinidad. Esto cuenta mucho para el aumento de la conductividad en el poliacetileno (hasta $1.5 \times 10^5 \text{ S cm}^{-1}$), cuando las películas del polímero están orientadas de forma adecuada.^[6]



Figura 4.5: Estructura de un solitón.

El poliacetileno, predominantemente *trans*, puede sintetizarse vía una reacción de metatesis por apertura de ciclo a partir del 1,3,5,7-ciclooctatetraeno (figura 4.6). Por su parte, el poliacetileno *cis* puede sintetizarse mediante el método Durham. Esta ruta involucra la síntesis de un polímero precursor estable, el cual puede ser convertido térmicamente en poliacetileno *cis* por medio de una reacción de retro Diels-Alder. Un ejemplo de síntesis de poliacetileno *cis* usando un monómero tricíclico se ilustra en la figura 4.7. La polimerización se efectúa gracias a una reacción de metatesis para dar

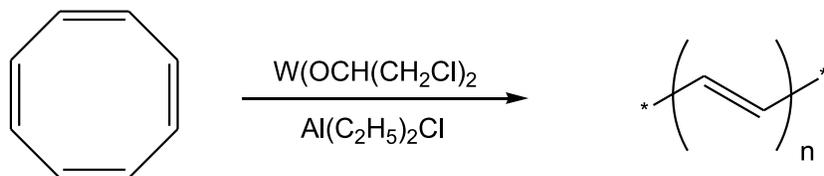


Figura 4.6: Síntesis del *trans*-poliacetileno vía una reacción de metátesis.

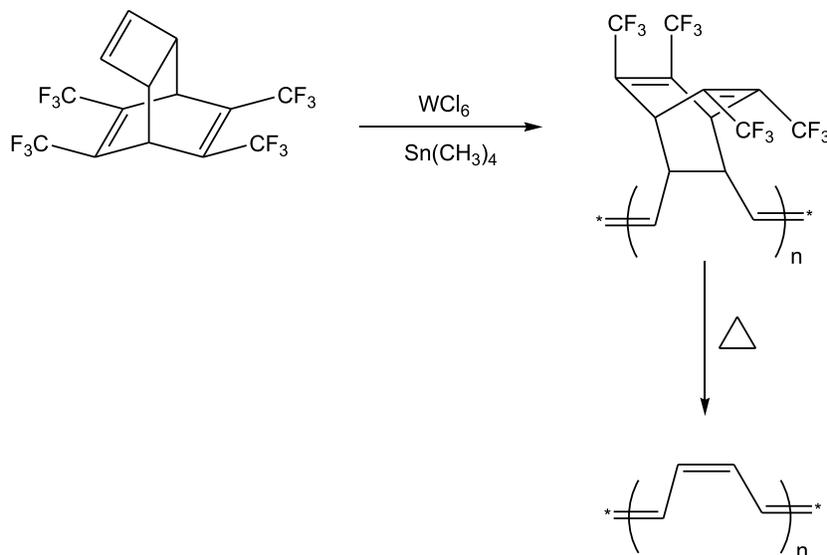


Figura 4.7: Método Durham para la obtención de poliacetileno *cis*.

un polímero precursor. La degradación térmica de las películas de este último genera películas coherentes de poliacetileno *cis*.

En las últimas décadas, la síntesis de acetilenos sustituidos ha atraído mucho la atención entre los investigadores en el área de polímeros, ya que los poliacetilenos que contienen grupos apropiados tales como los poli(arilacetilenos) son más estables y se procesan más fácilmente que su homólogo no sustituido. No obstante, exhiben también otras propiedades que no se observan en el poliacetileno. Así, varios poliacetilenos sustituidos han sido sintetizados, de los cuales algunos son estables al aire y solubles en solventes orgánicos. Entre los poliarylacetilenos, el más estudiado es sin duda el poli(fenilacetileno), mostrado en la figura 4.2.^[6]

4.2.2. Polímeros π -conjugados procesables

Dadas las limitaciones del poliacetileno, los químicos se dieron a la tarea de preparar otros polímeros aromáticos que son más estables a las condiciones normales. El desarrollo de la técnica de electropolimerización para obtener películas de polímero conductoras abrió nuevos caminos en este novedoso campo de investigación. A principios de los 80's, muchos estudios fueron consagrados a la electropolimerización del polipirrol, el politiofeno y la polianilina. No obstante, el objetivo primordial seguía siendo el desa-

rollo de nuevos materiales poliméricos que combinaran las propiedades electrónicas de los metales y los semiconductores y la facilidad de procesamiento con las propiedades mecánicas de los polímeros tradicionales. Para este propósito, se preparó una nueva serie de polímeros π -conjugados sustituidos, ya que los no sustituidos son insolubles, infusibles, rígidos y tienden a crear fuertes interacciones intermoleculares, lo que se conoce como fenómeno de agregación.^[6-8]

Los primeros experimentos fueron llevados a cabo en poliacetilenos sustituidos y pirroles N-sustituidos. Sin embargo, la presencia de sustituyentes voluminosos provocaba una torsión en la cadena principal, que conducía a la obtención de materiales procesables con un grado de conjugación muy pobre y con propiedades eléctricas muy limitadas.

El mayor adelanto ocurrió a mediados de los años 80's con la síntesis de los poli(3-alquiltiofeno)s altamente conductores y procesables. En el estado sólido una conformación planar y altamente conjugada de la cadena principal de politiofeno puede albergar un sustituyente alquilo en cada unidad repetitiva. La solubilidad no sólo fue importante para el procesamiento, sino que permitió una mejor caracterización estructural y física de estos materiales. Algunos años después, se descubrió que la utilización de contraiones relativamente grandes, los cuales son necesarios para mantener la neutralidad eléctrica, permite producir polianilinas conductoras procesables en solución. Curiosamente las polianilinas pueden sufrir una transición aislante-conductor por simple protonación, lo que se conoce como proceso de dopaje ácido.

Diversos estudios en síntesis y caracterización de polímeros conductores procesables demostraron que la síntesis de polímeros π -conjugados bien definidos (idealmente sin defectos) podía mejorar de manera significativa la eficiencia de estos. Así pues, en intentos por desarrollar procesos sintéticos más viables para dichos materiales electrónicos, se empleó una gran variedad de acoplamientos aromáticos: Grignard, Stille, Suzuki, Negishi, Kumada-Curriu entre otros, los cuales permitieron avances sustanciales en este campo de estudio (figura 4.8). Esto llevó al descubrimiento de nuevas estructuras conjugadas interesantes tales como (> 98% cabeza-cola poli(3-alquiltiofenos), poli(2,5-dialquil-1,4-fenilenos), poli(2,5-dialquil-p-fenilenvinileno)s, poli(9,9-dialquilfluoreno)s y más recientemente los poli(n-alquil-2,7-carbazole)s (figura 4.9). Empleando una combinación de estos monómeros, se pueden sintetizar numerosos copolímeros alternados y al azar. En los años 90's se encontró que la utilización de oligómeros bien definidos y monodispersos proveen mejores propiedades, que las observadas con materiales polidispersos de alto peso molecular para algunas aplicaciones.^[6]

4.2.3. Diodos electroluminiscentes

Una aplicación de vanguardia de este tipo de polímeros es el desarrollo de diodos electroluminiscentes. Una importante fuerza motriz para este campo de estudio, ya realizado, es el sueño de construir pantallas flexibles y ultradelgadas para computadoras y televisiones. La estructura básica de un diodo luminiscente a base de polímero (figura 4.10), consta de las siguientes partes: 1) un electrodo inyector de huecos o cargas posi-

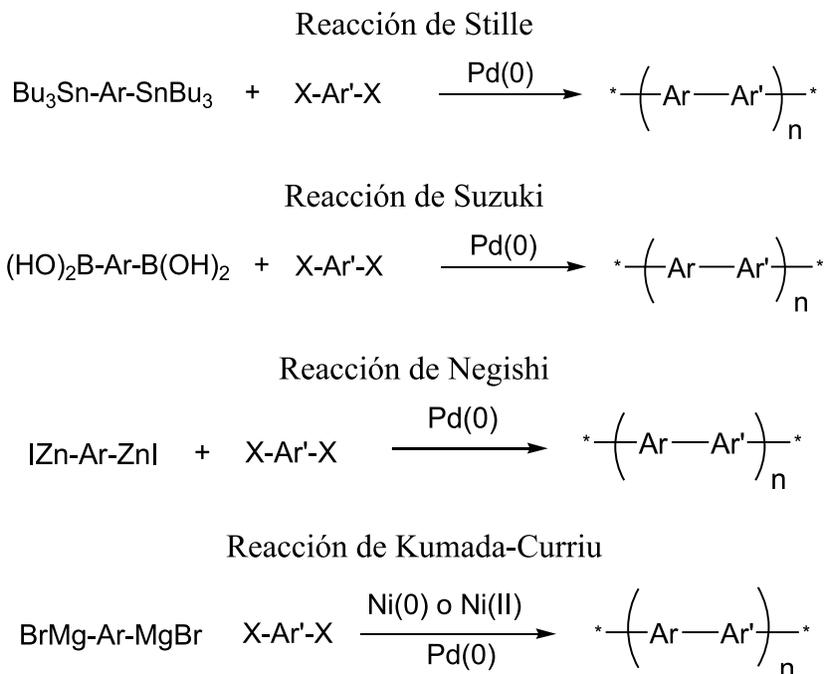


Figura 4.8: Acoplamientos utilizados en la síntesis de polímeros π -conjugados alternados.

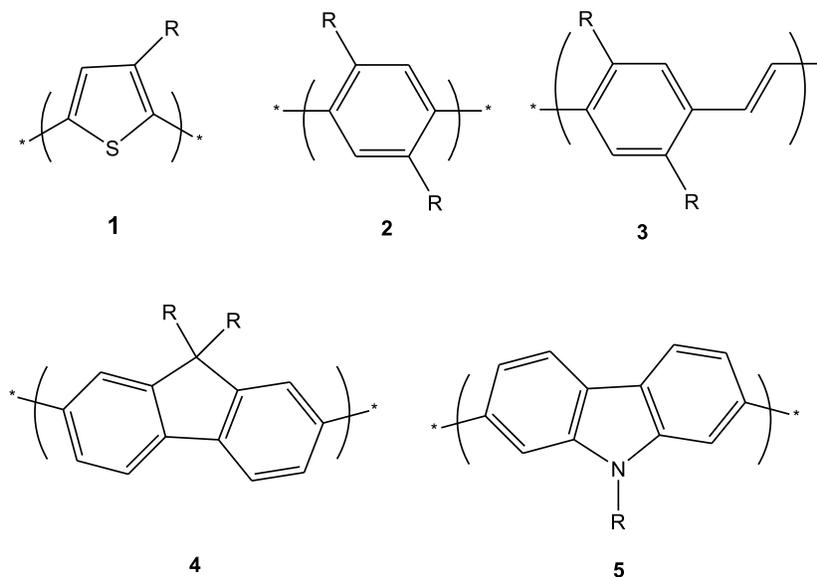


Figura 4.9: Polímeros π -conjugados modificados solubles.

tivas (por lo regular transparente para ver la luz emitida a través de él) con una alta función de trabajo tal como In-SnO₂ (ITO) o un polímero conductor, 2) un electrodo inyector de electrones o cargas negativas con una baja función de trabajo tal como Al, In, Mg o Ca, y 3) una película de polímero emisor de luz localizada entre estos dos electrodos. En esta estructura a base de capas, los huecos y los electrones inyectados migran

a través de la capa de polímero, se combinan para formar excitones, los cuales se desactivan con la emisión de un fotón. Dependiendo de la estructura química del polímero emisor, pueden obtenerse emisiones de luz de diferentes colores. Hoy en día, es posible fabricar arreglos de diodos electroluminiscentes multicolor que tienen una brillantez de 100 cd m^{-2} (la brillantez de una pantalla de televisión) con un voltaje de encendido de sólo unos cuantos volts. No obstante, el problema de la estabilidad permanece en ciertos casos, como en el de algunos emisores azules, y debe ser resuelto para una utilización industrial a mayor escala de estos nuevos dispositivos opto-electrónicos.^[9,10]

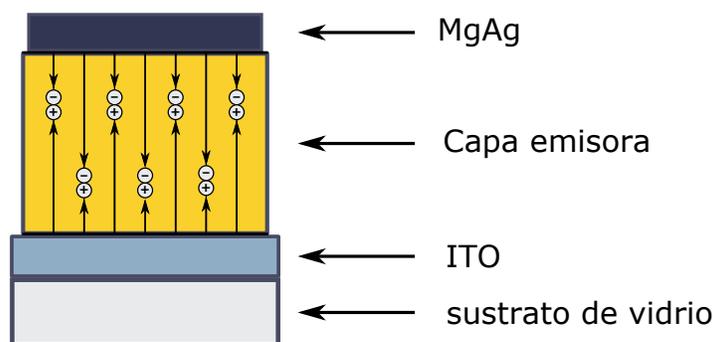


Figura 4.10: Estructura de un diodo electroluminiscente tipo monocapa.

4.2.4. Sensores ópticos y electroquímicos

Finalmente, los sensores ópticos y electroquímicos son otro tópico importante de investigación en polímeros π -conjugados y electroactivos. Por ejemplo, algunos polímeros π -conjugados en el estado basal pueden presentar cambios de color repentinos al exponerlos a varios estímulos externos. Dichos cambios ópticos están relacionados con una transición conformacional de la cadena polimérica principal de una forma plana a una no plana, favorecida gracias a la funcionalización con cadenas laterales adecuadas con respuesta a un estímulo. Además de estas transiciones ópticas inducidas por calor (termocromismo), cambios de polaridad del solvente (solvatocromismo), nuevos fenómenos han sido generados incluyendo la detección de iones (ionocromismo), radiación UV (fotocromismo dual), y reconocimiento molecular de entidades químicas o biológicas (afinitocromismo). Aparte de su uso en detección colorimétrica, una modificación a la conformación del polímero conjugado puede modificar también sus propiedades eléctricas y electroquímicas. Tomando ventaja de estas propiedades, altamente selectivas y eficientes, se han desarrollado sensores electroquímicos. La estructura básica de un sensor se ilustra en la figura 4.11a. Como se puede apreciar, éste consta de una cadena principal a base de un polímero π -conjugado, a la cual se encuentra enlazada una unidad de detección vía un espaciador flexible. La unidad de detección es capaz de reconocer químicamente a una entidad química específica o analito. En ausencia de dicho analito, el polímero π -conjugado del sensor adopta una conformación casi plana, debido a

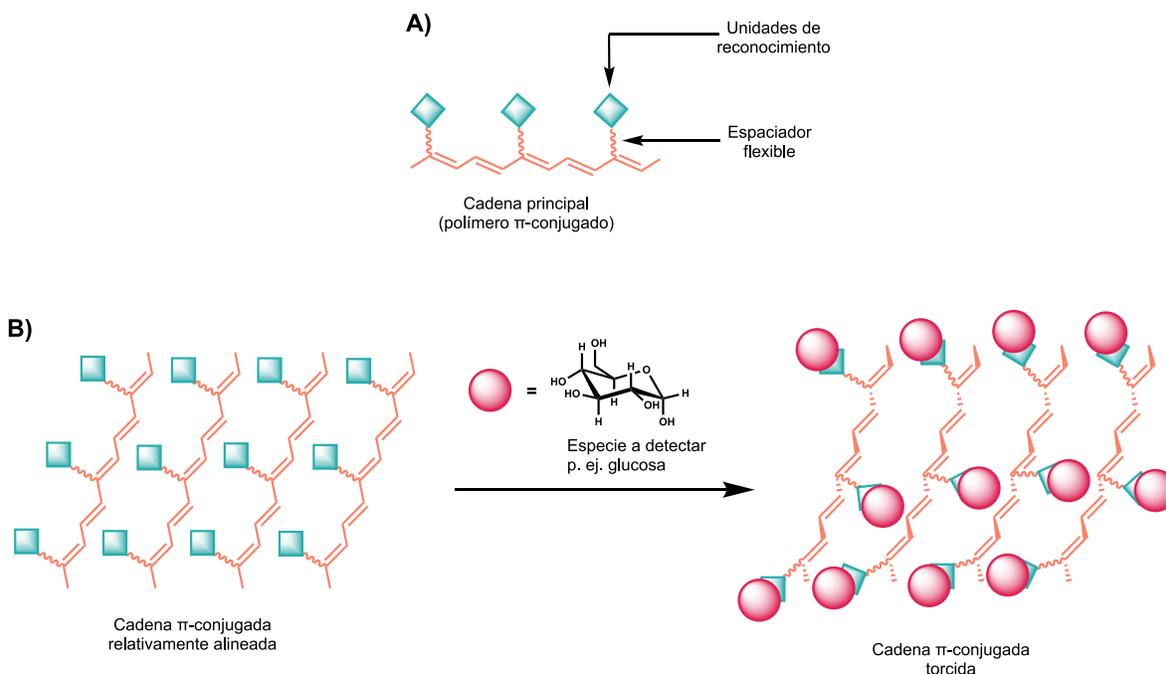


Figura 4.11: Estructura y funcionamiento de un sensor.

la ausencia de interacciones estéricas. No obstante, en presencia de la especie a reconocer o analito, cada unidad de reconocimiento del sensor capta una molécula de la entidad química del analito, formando un grupo más voluminoso. Para disminuir los efectos estéricos en el sistema, estos grupos se alejan lo más posible entre sí, ejerciendo una torsión en el sistema π -conjugado, ya que el espaciador flexible ejerce un efecto de palanca, conduciendo así a una forma torcida del polímero π -conjugado en el sensor (figura 4.11b), la cual presentará un menor grado de conjugación. Este cambio puede detectarse por un cambio en la longitud de onda de absorción, un cambio en el potencial de oxidación o reducción, un cambio en el índice de refracción o cualquier otra propiedad y, en algunos casos, por un cambio de color perceptible a simple vista.^[11]

4.3. Antenas Moleculares

La elaboración de antenas moleculares requiere del uso de estructuras dendríticas, ya sea dendrones con estructura similar a abanicos, o bien dendrímeros que son polímeros perfectamente hiperramificados. En este tipo de estructuras se pueden acoplar varios grupos donadores en la periferia y un solo grupo aceptor en el punto focal del dendrón, o bien en el núcleo del dendrímero. Las estructuras de un dendrón y un dendrímero se ilustran en la figura 4.12^[12,13].

Una vez sintetizada la antena molecular, los grupos donadores que se encuentran en la periferia de la estructura dendrítica se excitan con luz UV y pasan del estado basal al estado excitado, transfiriendo toda su energía a un solo grupo aceptor, que a su vez

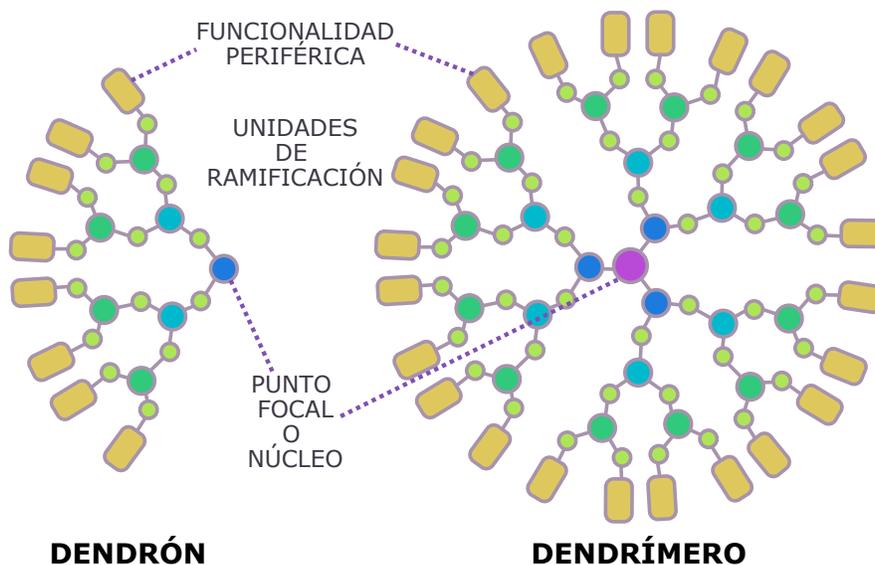


Figura 4.12: Estructura de un dendrón y un dendrímero.

se excita pasando del estado fundamental al estado excitado y emite energía en forma de luz; dicho proceso se ilustra en la figura 4.13^[14].

El requisito fundamental para que la transferencia de energía (FRET, por sus siglas en inglés “*Fluorescence Resonance Energy Transfer*”) ocurra es que el espectro de emisión del grupo donador se traslape con el espectro de absorción del grupo aceptor. La constante de transferencia de energía k_{ET} puede calcularse mediante la ecuación (4.1):

$$k_{ET} = k_D \left[\frac{R_0}{R} \right]^6 = \frac{1}{\tau_D^0} \left[\frac{R_0}{R_{da}} \right]^6 \quad (4.1)$$

donde k_D es la constante cinética del donador, R_0 es el radio de Förster, τ_D^0 es el tiempo de vida media del donador en el estado excitado y R_{da} la distancia entre los grupos donador-aceptor. El radio de Förster se define como la distancia entre el grupo donador y el aceptor a la cual ocurre el 50 % de transferencia de energía, y se calcula mediante la siguiente ecuación (4.2)

$$R_0 = \left[2.8 \times 10^{17} \kappa^2 Q_D \varepsilon_A J(\lambda) \right]^{1/6} \quad (4.2)$$

donde κ es la constante colisional, Q_D es el rendimiento cuántico del donador, ε_A es el coeficiente de extinción molar del aceptor y $J(\lambda)$ es el área de traslape espectral. Dos ejemplos de antenas moleculares con grupos donador pireno y un grupo aceptor porfirina se muestran en la figura 4.14.^[15,16]

Otra de las aplicaciones importantes de los polímeros π -conjugados es en la elaboración de celdas solares orgánicas de tipo heterounión.

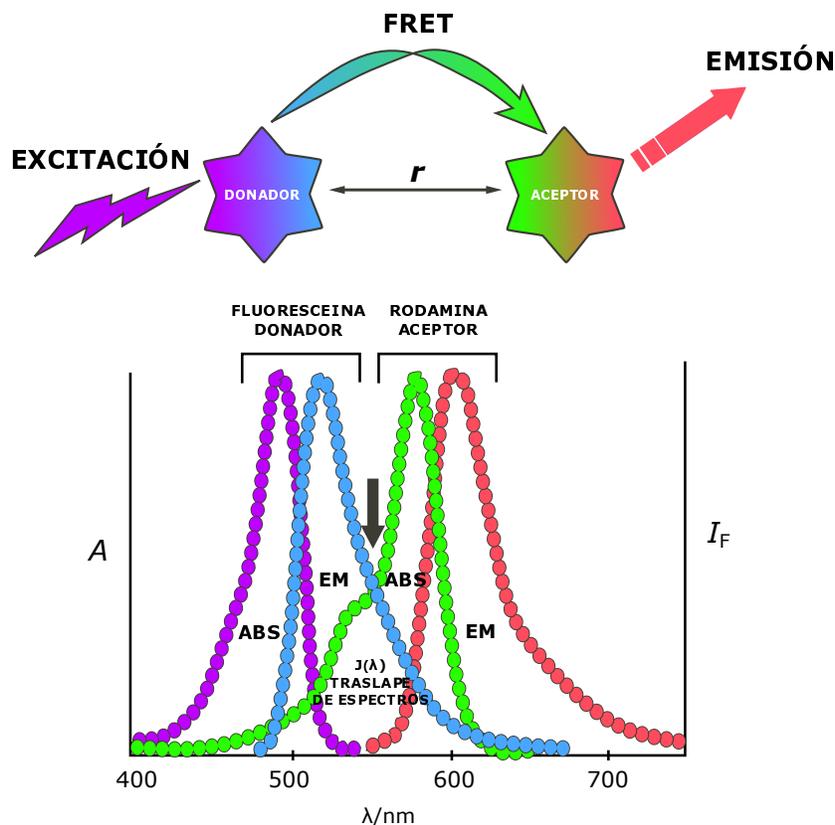


Figura 4.13: Fenómeno de transferencia de energía.

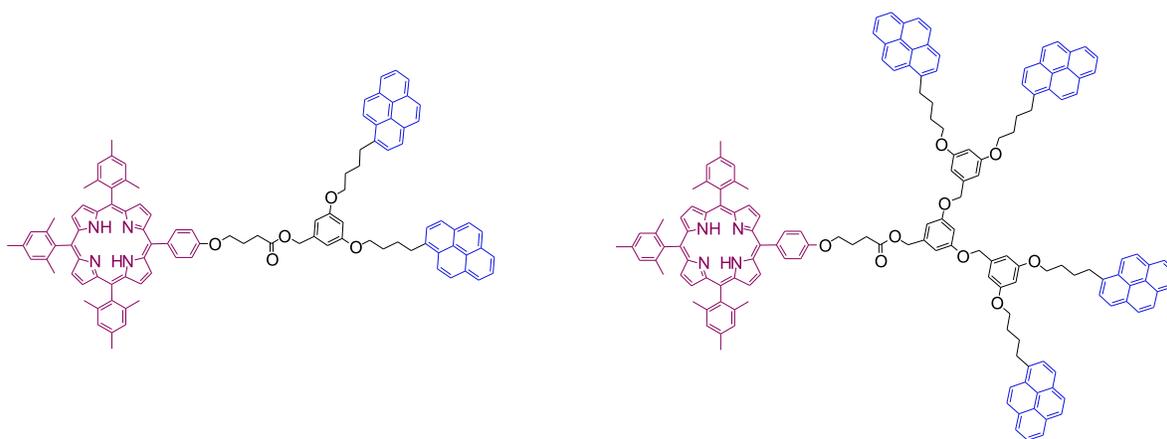


Figura 4.14: Antenas moleculares con grupos donador-aceptor pireno-porfirina.

4.4. Celdas solares tipo heterounión

En este tipo de celda, la capa donadora de electrones es base de politiofeno PEDOT: PSS (poli(3,4-etilendioxitiofeno):sulfonato de poliestireno). Además, se emplea una capa de PCBM (metil ester del ácido fenil-C61-butirico) como unidad aceptora (figura 4.15).

El transporte de carga y la generación de excitones en este tipo de celda es eficiente, pero se puede optimizar aún más aumentando el carácter donador del politiofeno utilizando y aumentando el carácter electroatractor de las unidades aceptoras (figura 4.16). Las eficiencias de conversión fotovoltaica son de alrededor de 10 %.^[17]

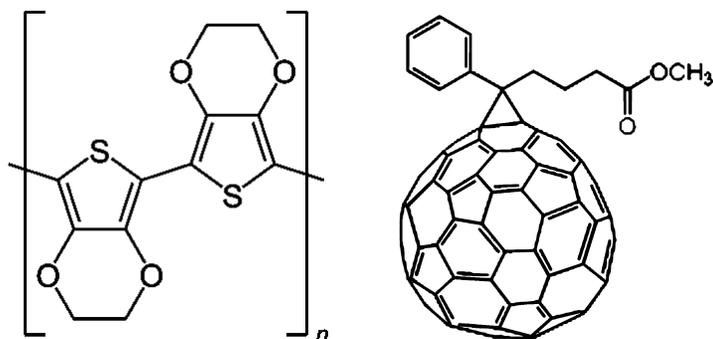


Figura 4.15: Estructura de PEDOT y el PCBM.

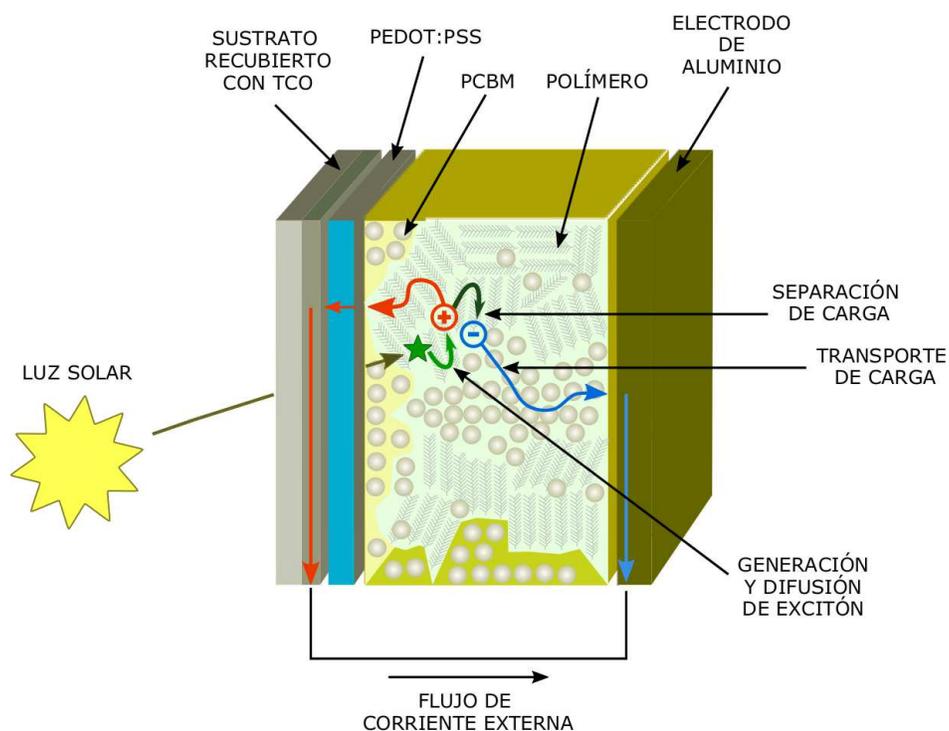


Figura 4.16: Estructura de una celda solar orgánica.

4.5. Resumen

El hallazgo de los polímeros conductores, también denominados metales sintéticos, cambió de forma radical la visión que se tenía de los materiales poliméricos y, en par-

ticular, de sus posibles aplicaciones. Para tomar conciencia de ello, basta con pensar que la utilización de polímeros conductores permite combinar, en un sólo material, las propiedades eléctricas de los conductores metálicos clásicos, con las múltiples ventajas de los materiales orgánicos (es decir, inercia química, baja densidad, bajo costo y procesabilidad). Esta posibilidad ha llevado incluso a la sustitución de piezas metálicas por componentes poliméricos en muchas aplicaciones. En los últimos años se ha intensificado de forma especial la investigación en polímeros conductores, ya que pueden funcionalizarse para ajustar convenientemente sus propiedades eléctricas, ópticas y magnéticas. Uno de los objetivos del desarrollo de dispositivos optoelectrónicos de base orgánica no es alcanzar o superar el nivel de rendimiento de las tecnologías de silicio, sino permitir la fabricación de determinados dispositivos optoelectrónicos (o parte de ellos) a costos muy reducidos y permitir funcionalidades de dispositivos completamente nuevas (por ejemplo, flexibilidad mecánica, resistencia al impacto y transparencia óptica) que son difíciles de conseguir con las tecnologías convencionales a base de silicio. En este capítulo se presentaron diversas aplicaciones a los polímeros π -conjugados que van en esta dirección.

Bibliografía

- [1] H. S. Nalwa, editor. *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, volumen 1-4. John Wiley and Sons, 1997.
- [2] R. Pethrick. *Desk Reference of Functional Polymers: Synthesis and Applications*. American Chemical Society.
- [3] J. R. Reynolds, B. C. Thompson, y T. A. Skotheim, editores. *Conjugated Polymers: Properties, Processing, and Applications*. CRC Press, 2019.
- [4] M. L. J. Morin, editor. *Synthetic Methods for Conjugated Polymers and Carbon Materials*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2017.
- [5] E. Rivera, R. F. Flores, y G. Terán. Los polímeros π -conjugados: Más de veinte años de investigación y avances en opto-electrónica. *Materiales Avanzados*, 6:29–36, 2006.
- [6] J. Chien. *Polyacetylene: Chemistry, Physics, and Material Science*. Academic Press Elsevier, 2012.
- [7] T. J. Müller y U. H. Bunz. *Functional Organic Materials*. Wiley VCH, 2007.
- [8] J.-M. Lehn. *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*. VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1995.
- [9] E. F. Schubert. *Light emitting diodes*. E. Fred Schubert, tercera edición, 2018.
- [10] J. Li y G. Q. Zhang, editores. *Light emitting diodes: materials, processes, devices and applications*. Springer, 2018.
- [11] J. S. Wilson, editor. *Sensor Technology Handbook*. Elsevier, 2005.

- [12] F. Vögtle. *Supramolecular Chemistry: An Introduction*. John Wiley & Sons Ltd, 1991.
- [13] F. Vogtle, G. Richardt, y N. Werner. *Dendrimer Chemistry: Concepts, synthesis and applications*. Wiley-VCH, 2010.
- [14] G. Zaragoza-Galán, M. A. Fowler, J. Duhamel, R. Rein, N. Solladié, y E. Rivera. Synthesis and Characterization of Novel Pyrene-Dendronized Porphyrins Exhibiting Efficient Fluorescence Resonance Energy Transfer: Optical and Photophysical Properties. *Langmuir*, 28(30):11195–11205, 2012.
- [15] M. Vonlanthen, A. Cevallos-Vallejo, E. Aguilar-Ortíz, A. Ruiu, P. Porcu, y E. Rivera. Synthesis, characterization and photophysical studies of novel pyrene labeled ruthenium (ii) trisbipyridine complex cored dendrimers. *Polymer*, 99:13 – 20, 2016.
- [16] P. Porcu, M. Vonlanthen, A. Ruiu, I. González-Méndez, y E. Rivera. Energy transfer in dendritic systems having pyrene peripheral groups as donors and different acceptor groups. *Polymers*, 10(10), 2018.
- [17] C. Brabec, U. Scherf, y V. Dyakonov. *Organic Photovoltaics*. Wiley-VCH, segunda edición, 2014.

Capítulo 5

Metales líquidos: Más allá del Terminator T-1000

MICHAEL D. DICKEY

*Department of Chemical and Biomolecular Engineering
North Carolina State University, USA*

MICHEL RIVERO

*Instituto de Investigaciones en Materiales, Unidad Morelia
Universidad Nacional Autónoma de México, México*

5.1. Introducción

Los metales líquidos (ML) a base de galio a menudo se pasan por alto a pesar de sus notables propiedades como son puntos: de fusión bajos (cerca de la temperatura ambiente), viscosidad similar a la del agua, baja toxicidad, y presión de vapor prácticamente nula (es decir, no se evaporan). Además, los ML tienen, por mucho, la mayor tensión interfacial que cualquier otro líquido a temperatura ambiente. Normalmente los volúmenes pequeños de líquidos con una elevada tensión superficial forman estructuras esféricas o semiesféricas para minimizar la energía superficial. Sin embargo, estos metales líquidos pueden ser moldeados e impresos en formas no esféricas (conos, alambres, antenas, circuitos) debido a una delgada capa de óxido que se forma rápidamente en su superficie al ser expuesto al aire, u otro medio oxidante. La capacidad de moldear el metal líquido permite la fabricación de nuevos tipos de cables (filamentos) ultra estirables, circuitos autocurables y dispositivos suaves de lógica. La combinación de metales líquidos con elastómeros también puede conducir a propiedades nuevas y emergentes del material resultante, como son fibras resistentes y compósitos (o en inglés *composites*) con piezopermitividad negativa (se ha reportado una disminución sin precedentes de la “constante” dieléctrica con la deformación) y piezoconductividad positiva (aumento de la conductividad con la deformación, lo cual es altamente inusual). Quizás el aspecto más inesperado de los metales líquidos es la capacidad de usar la electroquímica inter-

facial para eliminar o depositar el óxido permitiendo manipular la tensión interfacial del metal en rangos nunca antes vistos, es decir, se tiene la posibilidad de modificar su tensión interfacial hasta casi cero (en un rango más grande que el de cualquier otro líquido conocido). Las propiedades de los metales líquidos tienen diversas implicaciones en los dispositivos blandos y elásticos, en especial aquellas concernientes a las propiedades mecánicas deseables para las interfaces hombre-máquina, la robótica suave y la electrónica portátil, entre otras.

En la primera mitad de este trabajo se presenta una revisión de las distintas características que hacen a los metales líquidos basados en galio, materiales idóneos para aplicaciones de electrónica flexible, elástica y suave. Posteriormente, se presenta el uso de estos metales líquidos en distintos componentes de la microfluídica. Es importante mencionar que este trabajo no pretende realizar una revisión exhaustiva en los temas tratados, sino mostrar los aspectos más importantes sobre el uso y aplicaciones del Ga y sus aleaciones, haciendo referencia a los trabajos más representativos de cada sección.

Los metales que se encuentran en estado líquido a temperatura ambiente, o cerca de ella, son los únicos materiales que poseen propiedades tanto de metales como de fluidos. En la naturaleza existen cuatro metales puros que se encuentran en estado líquido a temperatura ambiente: mercurio (Hg, -39°C), cesio (Cs, 28.40°C), galio (Ga, 29.8°C) y rubidio (Rb, 38.89°C). Sin embargo, el uso del mercurio, cesio y rubidio en diversas aplicaciones se encuentra restringido debido a su toxicidad o elevada actividad química. Por el contrario, el galio y sus aleaciones proporcionan una alternativa viable debido a su baja toxicidad. Debido a su naturaleza líquida, estos metales ofrecen oportunidades prometedoras en el desarrollo de productos electrónicos que sean blandos, flexibles, estirables e incluso reconfigurables^[1]. De manera general, los metales líquidos proporcionan la mejor combinación entre la conductividad* y deformabilidad que cualquier material conocido. En este trabajo se describen las diversas maneras en las que los investigadores han aprovechado estas propiedades únicas para la electrónica suave (*soft electronics*) y elástica, así como para otras aplicaciones.

La fabricación de dispositivos electrónicos requiere la capacidad de moldear o estampar materiales en componentes electrónicos individuales. En este sentido, los metales líquidos se pueden moldear en formas no esféricas utilizando métodos convencionales y no convencionales para formar cables, interconexiones y antenas altamente conductores, duraderas y estirables. En principio, los límites de deformación de los materiales conductores formados a base de metal líquido están únicamente limitados por las propiedades mecánicas del material que los soporta, en contraste con los sistemas rígidos, lo cual implicó un cambio en el paradigma de fabricación de dispositivos electrónicos convencionales. Es interesante resaltar que los cambios en la geometría o dimensiones del ML durante la deformación de estos materiales se han aprovechado para producir sensores de esfuerzo o sensores táctiles más suaves que la piel. Por otro lado, los me-

*Aunque la mayor cantidad de aplicaciones que se describen en este trabajo se enfocan en la conductividad eléctrica de los metales líquidos, la conductividad térmica también les infiere aplicaciones interesantes. Por esta razón, en este texto, cuando se utilice el término conductividad se hace referencia a la conductividad eléctrica, a menos que se indique lo contrario.

tales líquidos también se han empleado como componentes activos en dispositivos de memoria, diodos, electrodos y condensadores construidos completamente con materiales blandos. De igual manera, los metales líquidos se pueden utilizar para el desarrollo de circuitos auto-curables (*self-healing*) y reconfigurables, como se verá a lo largo de este capítulo.

Existe una gran cantidad de aplicaciones interesantes y prometedoras que aprovechan las propiedades únicas de los metales líquidos^[2,3], como lo son la nanotecnología^[4], la robótica suave e incluso el área de biomateriales. Por mencionar un ejemplo puntual, recientemente se ha mostrado la factibilidad de utilizar el metal líquido como un material antibacterial^[5]. En este caso, una gota de ML cambia su forma (presentando “esquinas redondeadas”) mediante actuación de un campo magnético externo, de forma que la gota de ML se puede hacer girar y/o desplazar, permitiendo “romper” físicamente las células bacteriales. En este capítulo se analizan los avances que se han tenido en el estudio de los metales líquidos basados en galio en el contexto de la electrónica elástica y blanda, así como las oportunidades y desafíos que estos conllevan.

5.2. Electrónica flexible, elástica y suave

5.2.1. Antecedentes

La electrónica flexible se refiere a los circuitos y componentes electrónicos que pueden conservar su función mientras se deforman (normalmente se consideran deformaciones superiores al 10 %). Los materiales intrínsecamente rígidos, como el cobre, pueden volverse flexibles al hacerlos lo suficientemente delgados como el papel aluminio, y/o plegarlos en estructuras que permitan una deformación considerable (por ejemplo los inspirados en el origami y Miura-ori). Este concepto se conoce desde hace muchos años y se utiliza comercialmente para construir conductores y transistores flexibles sobre sustratos poliméricos como la poliamida o el naftalato de polietileno (polietileno 2,6-naftalato o PEN)^[6]. Incluso el silicio, un material extremadamente rígido y quebradizo que sirve de base para los chips de computadora modernos, puede volverse flexible si es lo suficientemente delgado^[7]. Recientemente, este concepto fue llevado al extremo al depositar materiales electrónicos delgados en sustratos PEN de 1.3 μm de espesor para producir celdas solares, transistores y sensores que son extremadamente livianos (llamados “componentes electrónicos imperceptibles”^[8]) y que conservan su función durante plegado, flexión y arrugamiento. Si bien la capacidad de adelgazar los materiales los hace flexibles, no los vuelve estirables^[9-13] y, más aún, son proclives a fracturarse por fatiga, lo cual limita su aplicabilidad. Es importante hacer notar que la electrónica flexible se refiere a los sistemas que pueden doblarse, en tanto que en la electrónica elástica (*stretchable electronics*) los materiales también pueden estirarse. Por tanto, la electrónica elástica tiene un espacio de aplicación más amplio, al tiempo que proporciona una mayor durabilidad^[14]. Dadas sus características, la electrónica elástica puede, en principio, ajustarse a la piel^[15] u otro tejido biológico o incorporarse en nuevos factores

de forma, como los textiles (por ejemplo los textiles electrónicos o *e-textiles* en inglés) y la electrónica portátil o usable (*wearable electronics* en inglés)^[16], que corresponden a áreas de investigación en desarrollo.

La electrónica suave lleva el concepto de electrónica elástica un paso más adelante. Los materiales rígidos se pueden estirar usando geometrías estratégicas^[17], pero estos materiales no son inherentemente blandos. Un ejemplo claro es un resorte metálico, que se puede estirar a pesar de ser rígido frente a otros modos de deformación. La electrónica suave y elástica puede desempeñar un papel importante en sensores, dispositivos lógicos y dispositivos de comunicación en el creciente campo de la robótica suave^[18–20], piel electrónica o *e-skin*^[21,22], así como prótesis y dispositivos implantables^[23]. Una fuente de inspiración para el desarrollo de la electrónica suave es el cuerpo, que se compone de muchos “circuitos” y “sensores” entre los que se pueden mencionar el cerebro, el sistema nervioso, y los órganos sensoriales (más notablemente la piel). Aunque se han logrado avances recientes en diversas áreas, la capacidad de imitar estos sistemas suaves sigue siendo un “sueño” distante pero inspirador para científicos e ingenieros. La pregunta es entonces: ¿cómo hacemos para que la electrónica, que generalmente se construye a partir de materiales rígidos, sea blanda y elástica?^[24] La mayoría de los enfoques se centran en crear conductores que sean elásticos, porque estos pueden utilizarse para interconectar componentes que pueden no ser deformables. Si además estos materiales conductores son lo suficientemente conductivos, también se pueden usar como antenas, electrodos o cables. Muchos circuitos electrónicos, además de los componentes que lo interconectan eléctricamente, contienen otros componentes como la memoria, circuitos lógicos, condensadores y diodos que requieren de materiales con propiedades adicionales a su elevada conductividad eléctrica. Actualmente, existen grupos de investigación enfocados en desarrollar este tipo de componentes en materiales elásticos, principalmente a través del uso de partículas funcionales distribuidas en elastómeros^[25], aunque se están buscando nuevas formas de lograrlo. Una alternativa para incorporar componentes rígidos en circuitos elásticos es mediante el uso de “islas” rígidas conectadas mediante conductores elásticos^[26]. El uso de gradientes en las propiedades mecánicas ayuda en la distribución de los esfuerzos durante la deformación del componente, evitando dañar las partes rígidas^[27,28]. Este enfoque es bioinspirado ya que es análogo a cómo el cuerpo conecta el hueso con el tejido mediante el cartílago.

La fabricación de conductores elásticos se puede lograr de diversas maneras^[17,24,29–32]. En la Fig. 5.1 se destacan tres estrategias generales, que se describen brevemente a continuación. La figura 5.1a,i muestra que las películas delgadas con “geometrías deterministas” permiten que los materiales rígidos se alarguen^[17]. Estas estructuras flexibles (por ejemplo, estructuras onduladas^[33,34], mallas serpenteantes y filamentosas^[35–37], películas delgadas fracturadas intencionalmente^[38,39], estructuras fractales, *kirigami*^[40–42] entre otras) se deforman fuera del plano en respuesta a un esfuerzo aplicado. Un aspecto relevante de este método es que generalmente es compatible con las técnicas de microfabricación convencionales para moldear una amplia variedad de materiales, incluido el silicio. Los componentes se pueden fabricar en el mismo flujo de proceso que los conductores elásticos, lo que permite la integración e interconexión de todos los compo-

nentes. Sin embargo, los materiales fabricados con esta técnica están limitados por los esfuerzos máximos que soportan los materiales rígidos empleados, así como por la fatiga al someterlos a cargas cíclicas. Un aspecto adicional es que las geometrías onduladas y serpenteantes al tomar caminos indirectos disminuyen la densidad de los componentes, y por tanto afectan sus propiedades. Adicionalmente, la fabricación de este tipo de estructuras a menudo requiere el uso de instalaciones de cuartos limpios (que puede ser costosa), y los filamentos resultantes deben ser delgados para que se flexionen fácilmente, limitando así la conductividad eléctrica.

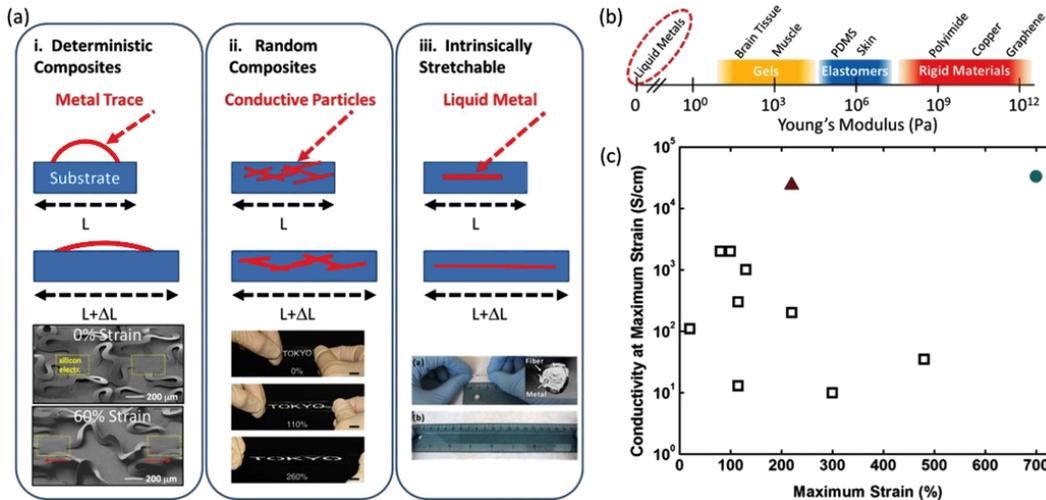


Figura 5.1: Estrategias para la fabricación de conductores elásticos y blandos. (a) i. Rastros metálicos sólidos y delgados en geometrías deterministas que pueden flexionarse cuando se estiran^[36] Copyright (2018) National Academy of Sciences. ii) Compuestos de partículas conductoras en elastómeros^[43]. iii) Materiales intrínsecamente elásticos como el metal líquido^[44]. (b) Los metales líquidos tienen propiedades mecánicas extremas^[29] Copyright Materials Research Society 2012. (c) A la fecha, no existen “tintas” conductoras que ofrezcan la combinación de elasticidad y conductividad como el metal líquido (adaptado de^[43]). Los cuadrados abiertos representan un enfoque de materiales compuestos, mientras que el triángulo^[45] y el círculo^[44] son ejemplos que usan metal líquido embebido en un elastómero.

Otro método para crear conductores elásticos es mediante la dispersión de partículas conductoras en elastómeros^[26,43,46–53], lo cual se muestra en la figura 5.1a,ii. Estos compuestos y pastas conductoras son útiles para interconexiones eléctricas y aplicaciones tales como baterías elásticas^[54] y sensores^[55]. Las partículas conductoras pueden ser, por ejemplo, metálicas (Ag^[56,57] o Cu^[58]) o carbonosas (nanotubos de carbono o CNTs^[59], grafeno^[60], fibras de carbono^[61]). El establecimiento de una vía conductora en un compuesto requiere percolación, que se ve favorecida por estructuras de alta relación de aspecto, como nanotubos de carbono o nanoalambres. A diferencia de los metales a granel, este tipo de conductores pueden ser ópticamente transparentes ya que la luz puede viajar a través de los espacios intersticiales entre las estructuras. Sin embargo, las estructuras percoladas no son tan conductoras como los materiales a granel ya que el material compuesto contiene materiales no conductores. Es importante resaltar que la incorporación de rellenos conductores, u otros materiales, en un elastómero puede

cambiar sus propiedades mecánicas, dependiendo de las propiedades del material incorporado. Crear circuitos conductores con estos materiales requiere la capacidad de moldearlos, y por tanto conocer sus propiedades termofísicas es un aspecto muy importante. Las tintas fabricadas a partir de estos materiales se pueden moldear fuera del ambiente de una sala limpia y realizarlo mediante procesos convencionales y económicos, como la litografía de plantilla y serigrafía, que tienen una resolución baja. En la actualidad se están desarrollando diversas tintas comerciales que son elastoméricas y conductoras.

Finalmente, en la figura 5.1a,iii se muestra un componente electrónico elástico creado mediante el uso de materiales conductores que son intrínsecamente elásticos, lo que permite mantener una elevada conductividad durante el alargamiento reversible (es decir, durante su deformación elástica). Existen pocos materiales intrínsecamente elásticos que satisfacen las demandas eléctricas y mecánicas de la electrónica elástica. Los ejemplos incluyen dispositivos electrónicos o iónicos blandos^[62–64] compuestos de hidrogeles (como diodos iónicos^[65], fotovoltaicos blandos^[66], electrodos transparentes^[67], condensadores^[68], entre otros), líquidos iónicos/ionogeles^[69] (para electrodos elásticos^[70] y electrolitos^[71]), y conductores y semiconductores orgánicos (que son inherentemente rígidos pero pueden volverse elásticos con la adición de plastificantes, aunque a expensas del rendimiento^[72]). Si bien están fuera del alcance de este trabajo, estos materiales tienen sus propios méritos, pero no proporcionan la combinación de fluidez y conductividad que ofrecen los metales líquidos (figura 5.1b y c).

Antes de profundizar en los metales líquidos, es importante aclarar algunos puntos sobre los materiales que son intrínsecamente elásticos:

- Muchos materiales pueden deformarse de manera reversible cuando son sometidos a esfuerzos, pero la mayoría falla por ruptura o sufren una deformación plástica (no recuperan su forma original) al ser sometidos a esfuerzos en los límites requeridos de deformación para ser realmente considerados como “elásticos” (generalmente decenas a centenas porcentuales en su deformación).
- El término “intrínsecamente elástico” se usa para definir a los materiales compuestos elásticos^[25]. En este capítulo se refiere a ese enfoque como compósitos ya que los componentes son rígidos y sólo se estiran al dispersarlos en una matriz elastomérica. En la figura 5.1c se compara la conductividad eléctrica medida a la máxima deformación de los compuestos (cuadrados huecos) con dos ejemplos de metal líquido reportados en la literatura. Un material deseable es aquel que se encuentra en el cuadrante superior derecho de esa gráfica, es decir, que es altamente elástico y con una elevada conductividad. Los metales líquidos son los únicos materiales en ese cuadrante, como se muestra en la Tabla 5.1.
- Lipomi^[75] y Pei^[76] sugieren que los materiales intrínsecamente elásticos almacenan energía mecánica. Por tanto, es importante aclarar que los metales líquidos no almacenan energía mecánica cuando se deforman significativamente. Como resultado, solo pueden clasificarse como “intrínsecamente estirables” si están encerrados en un elastómero, lo cual es esencialmente el caso.

Tabla 5.1: Comparación de conductores elásticos representativos (Adaptado de^[73])

Material	Determinístico	Compuesto	Gel	Metal líquido
	Película de Au	CNT en elastómero ^[26]	Ionogel ^[70]	EGaIn
Límite de deformación	20 % ondulado ^[24] , 300 % serpentín ^[74]	134 %	400 %	Ilimitado
Conductividad eléctrica [S cm ⁻¹]	4×10^5	6 (a una deformación de 134 %)	0.2	3×10^4
Limitación	Debe ser una película	Dispersión y percolación	Moja	Encapsulación

5.2.2. Metales líquidos

El galio y las aleaciones de metal líquido a base de galio[†] tienen una serie de propiedades^[77–80] que los hacen interesantes, tanto para la electrónica elástica como para otras aplicaciones^[1]. Estas propiedades se discuten de manera breve a continuación.

Propiedades de bulto

El galio tiene baja viscosidad (~ 2 veces la viscosidad del agua^[81]), elevada conductividad eléctrica (3.4×10^4 S cm⁻¹)^[82] y térmica^[83], y una presión de vapor insignificante^[84] a temperatura ambiente. La extrapolación de las mediciones realizadas a altas temperaturas hacia bajas temperaturas sugiere que la presión del vapor podría ser tan baja como 10^{-44} atm^[85], por lo que no se desprenden gases en aplicaciones cercanas a la temperatura ambiente. Su punto de fusión es de 29.8°C, pero puede disminuirse mediante la adición de otros metales como el indio (galio-indio eutéctico, o EGaIn, con un punto de fusión de 15.7°C) y el estaño (aleación de galio-indio-estaño, o Galinstan, con un punto de fusión de 13.2°C[‡]). A una aproximación de primer orden, las aleaciones mencionadas tienen propiedades físicas similares (exceptuando el punto de fusión) y, por tanto, en este trabajo no se hace distinción entre ellas.

Toxicidad

Desafortunadamente, el término “metal líquido” comúnmente se asocia con el mercurio, que sí es tóxico^[86]. Sin embargo, el galio es una alternativa de baja toxicidad al mercurio^[87]. A diferencia del Hg, el galio no tiene esencialmente presión de vapor

[†]Es importante mencionar que existen otros tipos de metales líquidos, como los basados en bismuto, pero en este capítulo sólo trataremos aquellos relacionados con el galio.

[‡]En algunos textos se reporta una temperatura de fusión de -19°C . Esta temperatura está asociada al fenómeno de super-enfriamiento característico de los metales líquidos.

a temperatura ambiente, lo que implica que se puede manejar fuera de una campana química sin preocuparse por la inhalación de sus vapores^[88]. Como la mayoría de los metales, el galio metálico tiene una solubilidad insignificante en el agua y, por lo tanto, sólo podría entrar en el torrente sanguíneo como una sal. Las sales de galio (como el nitrato de galio), que son una forma oxidada pero más soluble de galio, han sido aprobadas por la Administración de Alimentos y Medicamentos de los Estados Unidos (FDA por sus siglas en inglés) como agentes de contraste por resonancia magnética (RM) y tienen también algún valor terapéutico^[89]. Recientemente, se ha mostrado que los metales líquidos a base de galio son un portador eficaz de medicamentos contra el cáncer^[90] y, como se mencionó anteriormente, pueden emplearse como material antibacterial^[5]. Además, las neuronas, que son notoriamente sensibles a diversos elementos, crecen de manera normal en presencia de EGaIn^[91]. Aun así, es necesario manejar de manera cuidadosa este tipo de metales líquidos en la medida en la que se aprende cada vez más sobre sus propiedades^[92]. Por ejemplo, se encontró que una sal organo-metálica sintetizada de galio es venenosa^[93] y bajo condiciones de agitación se requiere un manejo adecuado^[94].

Superficie de óxido

Una característica de los metales líquidos basados en galio es que sus superficies reaccionan rápidamente con oxígeno para formar una delgada capa de óxido (también referida como “piel”) compuesta principalmente de óxidos de galio^[95]. Este óxido se forma de manera instantáneamente al exponerse el metal líquido a un ambiente oxidante, incluso a concentraciones del orden de ppm de oxígeno^[96], por lo que es difícil de evitar en situaciones prácticas. La capa de óxido que se forma es muy delgada: 1 nm de espesor en un entorno controlado^[97] y ~ 3 nm en condiciones ambientales. Aunque la forma más estable del óxido de galio es β -Ga₂O₃ (un semiconductor de banda ancha^[98]), la cristalinidad de esta capa de óxido aún no se ha caracterizado, aunque se especula que es amorfo o poco cristalizado^[97]. En presencia de humedad, el óxido puede cambiar a óxido de galio monohidratado, que es mecánicamente más débil y menos pasivante que el óxido de galio^[99].

Ventajas del óxido: La capa de óxido es una característica crítica para la electrónica elástica. Esta capa permite que el metal se adhiera a las superficies y adopte formas que de otra manera no serían posibles debido a la tensión superficial, incluidas aquellas que son útiles para la electrónica suave y elástica. Por ejemplo, la figura 5.2a ilustra que es posible apilar gotas de metal líquido en formas no esféricas estabilizadas por la capa de óxido^[100]. La figura 5.2b muestra que el metal líquido, que tiene una gran tensión superficial, adquiere una forma esférica en ausencia del óxido (en este caso al entrar en contacto con una solución ácida) y “no moja” la mayoría de las superficies. El óxido que se forma de manera natural es anfótero y, por lo tanto, se puede eliminar con una solución acuosa ácida (por ejemplo, HCl) o alcalina (por ejemplo, NaOH)^[101], aunque también es posible removerlo electroquímicamente^[102]. La capacidad de depositar y eli-

minar el óxido electroquímicamente ofrece nuevas oportunidades para reconfigurar la forma del metal utilizando voltajes bajos^[103]. Más recientemente, se ha mostrado experimentalmente que esta capa de óxido es un parámetro importante en sus propiedades viscoelásticas^[104]. Si bien el metal líquido se comporta como un fluido newtoniano, la capa de óxido le confiere propiedades viscoelásticas.

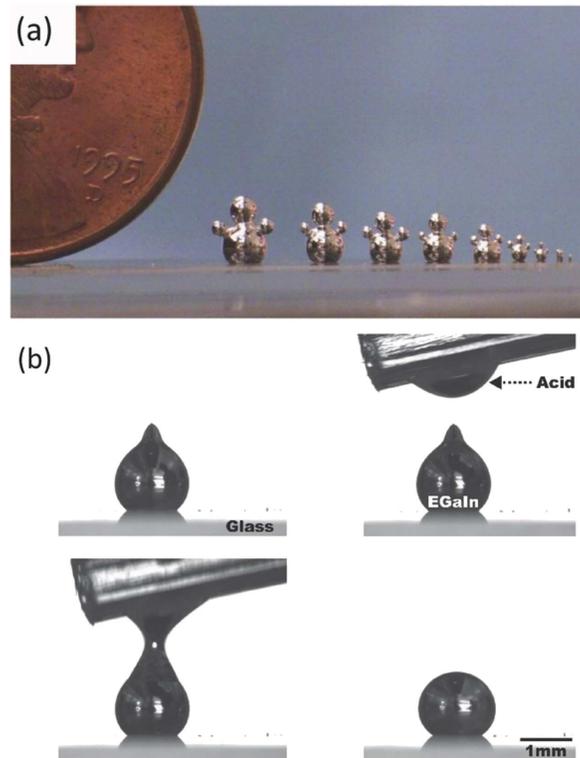


Figura 5.2: Las aleaciones metálicas líquidas que contienen galio forman óxidos superficiales muy finos que permiten que se moldeen en formas no esféricas a pesar de ser un líquido. (a) Fotografía de gotas de metal líquido apiladas^[1,100]. (b) El metal líquido en forma de cono se estabiliza por el óxido de superficie. El ácido (1 M HCl) elimina el óxido. En ausencia del óxido, el metal adquiere una forma esférica debido a la gran tensión superficial del metal líquido^[1].

Impacto del óxido en las propiedades eléctricas: Debido a que la capa de óxido es muy delgada, ésta no representa un impacto significativo en el transporte eléctrico en las interfaces. Por ejemplo, las mediciones del transporte eléctrico a través de monocapas delgadas autoensambladas molecularmente muestran que la resistencia del óxido no contribuye a las mediciones^[105]. Del mismo modo, juntar dos superficies metálicas líquidas da como resultado una vía conductora^[106]. Aunque se ha reportado que el óxido no representa un obstáculo para el transporte de carga, aún existen aspectos que se deben comprender y cuantificar mejor para poder determinar su impacto en diversas aplicaciones.

Inconvenientes del óxido: En algunos contextos, la capa de óxido que se forma de manera natural es un inconveniente. Por ejemplo, puede interferir con mediciones y procesos electroquímicos sensibles^[107] (como reacciones químicas que puedan ser inhibidas por la capa óxido), cambiar sus propiedades reológicas^[104,108] y hacer que el metal se adhiera a muchas superficies (como se discutirá en la sección dedicada a la microfluídica).

5.2.3. Métodos para moldear metales líquidos

Los metales líquidos deben ser moldeados o estampados si queremos utilizarlos para la fabricación de dispositivos electrónicos elásticos y blandos, lo cual representa grandes desafíos y oportunidades. Las técnicas convencionales de microfabricación para el moldeo de metales suelen implicar el depósito de películas delgadas de metales sólidos que posteriormente se modelan por litografía y grabado. Si se considera que se tiene metal líquido, crear películas delgadas y uniformes resulta una tarea difícil. Además, el proceso de grabado elimina el óxido, provocando que el metal fluya debido a las fuerzas capilares^[109]. A pesar de estos desafíos, el uso de un líquido ha creado nuevos paradigmas para la fabricación, incluyendo la capacidad de inyectar, “escritura directa”[§], impresión de plantilla, o crear capas mediante la pulverización (*spray coating*) del metal líquido. Se debe recordar que el bajo punto de fusión de metal líquido habilita también el uso del cambio de fase (fusión y solidificación) durante dichos procesos^[111].

Una revisión de la literatura destaca los métodos para moldear el metal líquido basado en galio^[112], los cuales se pueden dividir en cuatro categorías: (1) litografía habilitada, (2) inyección, (3) aditiva, y (4) sustractiva. A continuación se describen de manera general estos métodos, y posteriormente se describen algunos avances en estas áreas.

Litografía habilitada

Aunque la fotolitografía resulta poco adecuada para moldear directamente los metales líquidos, esta amplia categoría incluye técnicas que utilizan herramientas (moldes y plantillas) creadas a través de litografía y que resultan útiles para su aplicación con metales líquidos. Algunos ejemplos son la impresión^[113], la litografía mediante plantilla (*stencil lithography*)^[114,115], y el mojado selectivo en sustratos premoldeados^[116].

Inyección

El estado líquido del galio y sus aleaciones hace posible su inyección en microcanales. Dada la baja viscosidad del metal líquido, éste llena fácilmente los canales, suponiendo que se aplica una presión lo suficientemente alta para vencer las fuerzas debidas a

[§]En la Ref.^[110] se hace un análisis de los métodos, desafíos y oportunidades para la escritura directa y la impresión 3D de aleaciones de metales líquidos a base de galio a temperatura ambiente.

la adhesión de la capa de óxido^[95] y a la capilaridad. La presión necesaria para el llenado de microcanales escala inversamente con el diámetro de los canales debido a la necesidad de contrarrestar las fuerzas debidas al óxido^[95]. Por ejemplo, una presión de una atmósfera (101.325 kPa) es suficiente para inyectar el ML en canales con diámetros tan pequeños como 10 μm . El uso de postes (referidos como “barreras Laplace”) permite dirigir el ML a través de canales complejos^[117], así como rellenar canales multicapa^[118]. Es importante resaltar que se han inyectado metales líquidos en capilares de tan solo 150 nm utilizando presiones elevadas^[119], e incluso se han dirigido dentro de nanotubos de carbono^[120], aunque no por el método de inyección.

Otro enfoque recientemente explorado para la inyección de metal líquido es embeberlo en una matriz de silicón^[121], como se muestra en la figura 5.3. En este caso, el material compuesto por el metal líquido y el elastómero sin curar permite su uso como “tinta” para su impresión directa. Las inclusiones de ML actúan como modificadores reológicos para la solución, formando un gel que puede ser extruido a través de una boquilla y que permite mantener su forma posterior a la impresión. Para este material, el control del tamaño de las partículas embebidas permite regular sus propiedades termofísicas.

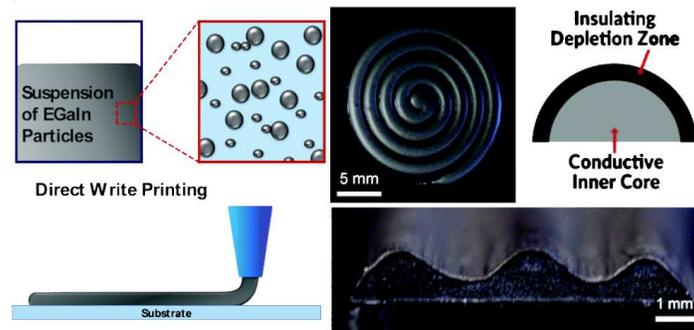


Figura 5.3: La matriz de silicón con inclusiones de partículas de metal líquido forman materiales suaves y estirables con propiedades eléctricas, dieléctricas, mecánicas y térmicas útiles. Reproducida de la Ref.^[121] con permiso de The Royal Society of Chemistry.

Aditiva

Los enfoques aditivos se refieren a aquellos en los que el metal líquido se deposita únicamente en los lugares deseados. En este contexto, la impresión por inyección de tinta es una técnica de moldeado aditivo convencional. Por desgracia, es difícil utilizar la impresión por inyección de tinta convencional para moldear metal líquido debido a la capa de óxido que se forma en su superficie y a su gran tensión superficial. Aun así, es posible imprimir tintas de suspensiones coloidales de gotas de metal líquido que se pueden sinterizar mecánicamente a temperatura ambiente aplicando presión sobre ellas^[122].

La presencia del óxido de galio que se forma de manera natural en la superficie también permite imprimir el metal en 3D^[100], tanto fuera del plano (figura 5.4) como

en el plano^[123], cuyas características son estabilizadas por el óxido. Con esta técnica se pueden imprimir volúmenes con dimensiones del orden de $\sim 100 \mu\text{m}$. Otras técnicas incluyen transferir el metal líquido mediante la impresión de microcontactos^[124] (es decir, mediante el contacto de ML con un sello elastomérico y transferirlo a un sustrato objetivo) o simplemente cargándolo en un bolígrafo^[125]. Los metales líquidos tienen la ventaja de poder ser moldeados aditivamente a temperatura ambiente para formar estructuras con conductividad metálica sin ningún paso de sinterización o postprocesamiento.

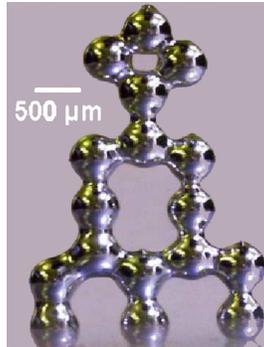


Figura 5.4: Forma simple de moldear metal líquido para obtener estructuras líquidas impresas en 3D. Estas estructuras son posibles debido al óxido que se forma en el metal de manera natural^[100].

Sustractiva

Las técnicas sustractivas son aquellas que eliminan selectivamente el metal líquido de una película para dejar el patrón deseado de ML. Esto es posible mediante ablación con láser, con la cual se pueden producir películas de metal líquido en elastómeros^[126]. Otra posibilidad es eliminar selectivamente el metal de microcanales complejos^[109] o superficies^[127] mediante la reducción electroquímica del óxido.

Otras técnicas de moldeo

Los siguientes ejemplos corresponden a avances recientes en la forma de moldear el ML, que si bien se pueden clasificar en las categorías enumeradas anteriormente, merecen una mención especial.

Dispensación de inyección de tinta microfluídica Este método pertenece a la categoría aditiva. En este método es posible dispensar metal líquido de microcanales de una manera similar a la impresión por inyección de tinta^[128]. En la figura 5.5a se muestra el concepto, en donde se utiliza ácido para permitir que el metal fluya libremente a través de un microcanal. El ácido se vaporiza a medida que sale de los canales, permitiendo al ML expulsado formar una capa de óxido en su superficie que lo estabiliza al contacto con el sustrato receptor. Este método tiene el inconveniente de requerir equipos especializados, aunque puede ser utilizado para moldear estructuras con una alta resolución.

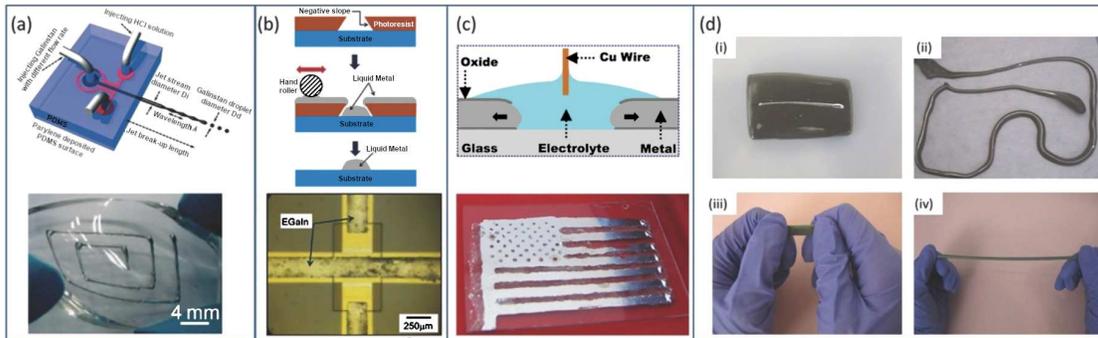


Figura 5.5: Enfoques emergentes para moldear metal líquido. (a) Microfluídica para la “impresión por inyección de tinta” del ML [128]. (b) Eliminación convencional (*lift-off*) [129] Copyright (2016) American Chemical Society. (c) La recapilaridad puede reducir localmente el óxido e inducirlo a fluir [127]. (d) Cables formados por estiramiento de metal líquido contenido en un polímero viscoelástico [130].

Eliminación (*lift-off*) Esta técnica pertenece a la categoría de litografía habilitada. La eliminación es una técnica popular para el moldeo de películas de metal sólido. Consiste en moldear una superficie litográficamente con un material foto-resistente y posteriormente depositar una película de metal sobre el sustrato a través de una deposición física de vapor. El metal se adhiere a las regiones expuestas del sustrato. Disolver el material foto-resistente elimina tanto este material como el metal adherido a él. Este principio se puede aplicar a los metales líquidos esparciendo el metal sobre sustratos cubiertos por materiales foto-resistentes, para posteriormente disolverlo. Esta técnica permite obtener una resolución de $\sim 20 \mu\text{m}$ (figura 5.5b) [129]. El residuo metálico en el material foto-resistente se puede eliminar disolviendo este material y dejando atrás sólo el metal líquido en contacto con el sustrato. Un atractivo de esta técnica es que utiliza fotolitografía convencional y se pueden lograr características de alta resolución.

Recapilaridad en plano Esta técnica pertenece a la categoría sustractiva. Después de esparcir una película metálica sobre una superficie, es posible inducir una “retracción capilar” localizada y temporal del ML reduciendo electroquímicamente el óxido [127]. La aplicación de un potencial reductor a un electrodo (por ejemplo, un cable) con una gota de agua en contacto con la superficie de la película elimina la capa de óxido y permite que el metal fluya (figura 5.5c). Aunque es de baja resolución ($\sim\text{mm}$), ofrece una forma simple de inducir el flujo local del metal líquido y así reubicarlo en otras partes de la película.

Estiramiento La técnica de estiramiento (*stretching*) pertenece a la categoría aditiva. En la figura 5.5d se muestra la posibilidad de formar alambres metálicos líquidos simplemente estirando una gota del metal embebida en o colocada sobre un sustrato viscoelástico (por ejemplo, gel o masilla) [130]. El óxido se adhiere al polímero y se alarga con éste durante su deformación. El polímero se puede curar para crear cables rígidos, elastoméricos o de gel con diámetros tan pequeños como $10 \mu\text{m}$. El enfoque es simple,

pero sólo pueden formar segmentos cortos de alambre cuando se hacen a mano. Este proceso es factible de ser automatizado para formar cables uniformes y más largos.

Mojado selectivo Esta técnica pertenece a la categoría aditiva. Cuando el ML se extiende sobre trazas metálicas sólidas existentes, éste las moja[¶] y se adhiere a ellas^[131]. El exceso de metal líquido se puede eliminar exponiéndolo brevemente a una solución ácida, lo que induce el desprendimiento del metal líquido de las regiones sin trazas metálicas. Un atractivo de esta técnica simple es que puede utilizar el trazado convencional para crear las trazas metálicas sólidas en un sustrato en ubicaciones precisas.

Por corte Si bien la mayoría de los procesos de escritura directa extruyen materiales de una boquilla mediante presión o desplazamiento volumétrico, como se explicó anteriormente, en esta técnica el metal líquido se imprime mediante un mecanismo de corte (o esfuerzo cortante). Este mecanismo se produce cuando el menisco recubierto de óxido del metal se adhiere al sustrato de impresión y, cuando la boquilla se desplaza, el sustrato “jala” al ML desde la boquilla a presiones muy inferiores a las necesarias para extruir el metal en ausencia de corte^[132].

Evaporación térmica Al igual que las técnicas anteriores, la evaporación térmica corresponde a una técnica aditiva. La evaporación térmica permite depositar el metal en un sustrato cubierto con una plantilla o características fotolitográficas específicas. Este enfoque es similar a la pulverización del metal^[115], pero proporciona un mejor control sobre el espesor. Por ejemplo, depositar galio en oro resulta en la formación de una aleación Ga-Au^[133]. La posterior deposición de Ga resulta en la formación de pequeñas gotas de ML sobre el patrón trazado. Los “cables bifásicos” resultantes tienen residuos líquidos en un rastro sólido subyacente. Estos cables presentan una capacidad de estiramiento mejorada con relación a una película de Au, ya que el líquido se filtra en las grietas de las películas durante el alargamiento evitando que se pierda el contacto eléctrico. Un atractivo de este enfoque es que utiliza técnicas de deposición convencionales, aunque se debe tener cuidado al utilizar el galio en un sistema de deposición debido a su tendencia a alearse con (o difundirse en) otros metales^[134,135], pudiendo afectar sus propiedades mecánicas.

5.2.4. Conductores e interconexiones estirables y autorreparables

El concepto de utilizar metal líquido para crear alambres elásticos se conoce desde hace mucho tiempo. Tal vez el primer ejemplo publicado utilizó mercurio dentro de un tubo elástico para crear un alambre elástico para la detección de esfuerzos^[136]. Recientemente, se han inyectado metales líquidos a base de galio en tubos elásticos (figura

[¶]El proceso de mojado de los ML se puede realizar por adhesión o por reacción. En ésta última, como el nombre sugiere, existe una reacción química entre el ML y el sustrato.

5.6a)^[44]. Los metales líquidos forman fantásticos conductores eléctricos “intrínsecamente estirables” con propiedades mecánicas definidas por el material encapsulante. Por ejemplo, se han reportado fibras elastoméricas con un núcleo de metal líquido que se pueden deformar hasta un $\sim 800\%$ (figura 5.6b) antes del fallo.

Además de las fibras conductoras, también es posible formar trazas conductoras al moldear el ML y encapsularlo en algún elastómero (o de manera similar, inyectar el metal en capilares elastoméricos). La mayoría de los ejemplos en la literatura utilizan polidimetilsiloxano (PDMS) como un material encapsulante debido a su facilidad de uso y familiaridad dentro de la comunidad microfluídica. Sin embargo, el PDMS (por ejemplo, Dow Corning, Sylgard 184) se desgarra y falla a una deformación de 100%. El alargamiento se puede mejorar mediante la microestructuración del PDMS^[45], o bien utilizando otras siliconas comerciales. De manera alternativa, es posible utilizar geles de elastómero termoplástico, que pueden producir fibras^[44] y microcanales^[137] que mantienen la conductividad metálica ante deformaciones extremas (figura 5.6c). A diferencia de los PDMS reticulados, estos elastómeros se pueden procesar mediante la fundición y se disuelven en solventes orgánicos y, por lo tanto, se pueden reciclar fácilmente.

Un aspecto a resaltar del ML, para el desarrollo de materiales conductores, es que sus trazas pueden autocurarse cuando se cortan^[106,128,138] (ver figura 5.6f-g). En esta situación, el ML se oxida tan rápidamente cuando se corta que ni se filtra ni se derrama del microcanal. La capa de óxido mantiene el metal al ras de la interfase de corte, de manera análoga a cómo se forma una costra sobre un corte a la piel en el cuerpo humano. De esta manera, unir nuevamente las interfases de corte permite que el ML se autocure eléctricamente. El proceso que ocurre en la reconexión no se ha comprendido de manera clara, pero lo más probable es que el óxido se rompa al contacto y se forme un puente metálico continuo a través de la interfase. Si el polímero es capaz de autocurarse, entonces es posible que el circuito también se autocure mecánicamente (figura 5.6e)^[106].

Un enfoque alternativo para la autorreparación implica la dispersión de gotas de metal líquido en un polímero y por encima de un rastro de otro material conductor como el Au. Cuando éste se corta, el metal líquido llena las fisuras, reconectando el oro^[139]. Este enfoque aún no se ha utilizado para la electrónica elástica, aunque en principio es posible.

Por otro lado, los metales líquidos pueden formar interconexiones altamente conductoras y elásticas para utilizarse en diversos elementos de circuitos eléctricos. Existen varios enfoques para realizar estas conexiones. Un método consiste en moldear el ML y, a continuación, utilizar técnicas de “recoger y colocar” para organizar los elementos del circuito en la ubicación adecuada (véase la figura 5.7a)^[140,141]. Otro método consiste en comenzar con elementos del circuito en una superficie (o en un microcanal moldeado) y luego inyectar o moldear el metal para asegurar el contacto con esos elementos (ver figura 5.7b)^[142]. El ML se puede imprimir entre los componentes mediante técnicas de escritura directa^[100,110]. Alternativamente, también es posible simplemente sumergir las terminales (o pines) de los elementos del circuito en un elastómero que contiene metal líquido embebido premoldeado^[143]. Las terminales son capaces de penetrar el elastóme-

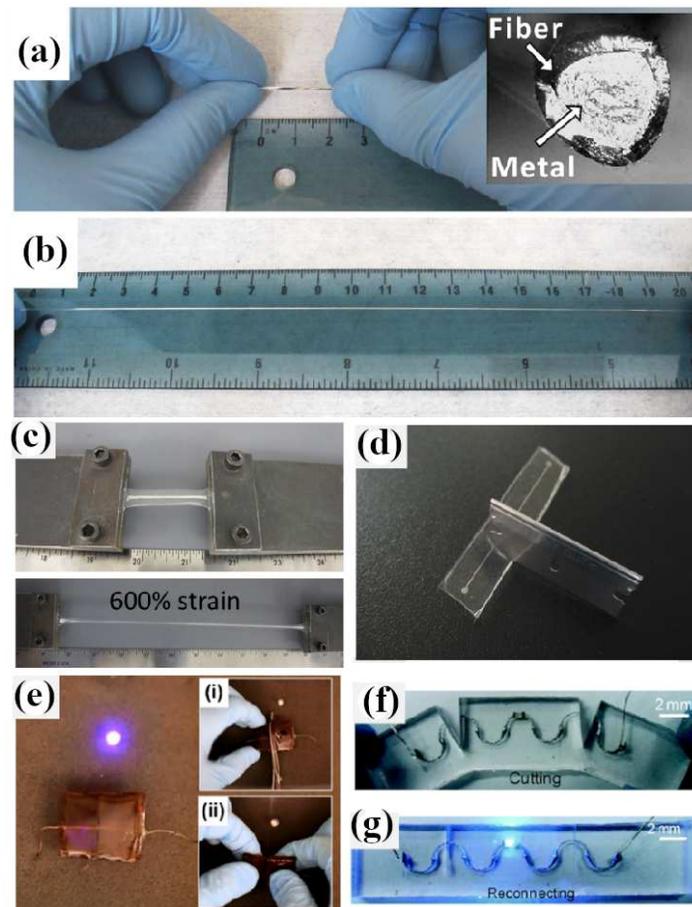


Figura 5.6: Los alambres suaves, elásticos y autocurables de ML que se pueden estirar a deformaciones extremas conservando su conductividad metálica. (a-b) Fibras termoplásticas de elastómero con un núcleo hueco lleno de metal líquido^[44]. (c) Los elastómeros termoplásticos son resistentes y tienen altas elongaciones antes de la ruptura. Se pueden moldear para formar microcanales inyectados con metal líquido. Reproducido de Ref. ^[137] con permiso de The Royal Society of Chemistry. (d) Los microcanales llenos de metal líquido pueden sanar eléctricamente debido a la rápida formación de la capa de óxido, que mantiene el metal al ras de la interfase de corte^[138]. (e) Encapsular alambre de metal líquido en un polímero autorreparador da como resultado alambres que se autocuran, tanto mecánica como eléctricamente^[106]. (f-g) El metal líquido embebido en elastómeros puede conectarse y desconectarse juntando y separando las interfases de corte, respectivamente^[128].

ro y hacer contacto eléctrico con el metal líquido. Esto es atractivo porque, a diferencia de las placas de circuito convencionales, no requiere ninguna soldadura. Otro enfoque interesante consiste en el uso de “islas” rígidas para componentes eléctricos conectados por interconexiones metálicas líquidas de alta elasticidad^[144].

Recientemente, se introdujo un enfoque prometedor para las interconexiones denominado conductores bifásicos (figura 5.7d-e)^[133]. El concepto bifásico consiste en depositar metales líquidos sobre trazas de metales sólidos, como se ha mencionado anteriormente. Por ejemplo, el metal líquido puede ser depositado a través de una máscara sobre líneas de oro microagrietado localizadas en un elastómero (aunque también se pue-

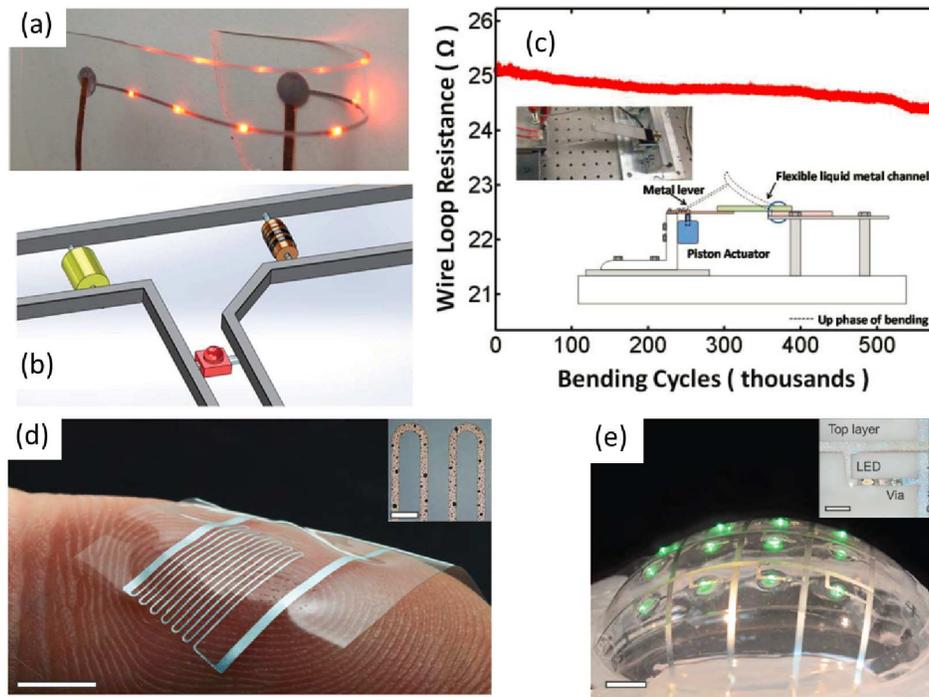


Figura 5.7: Los metales líquidos pueden formar excelentes interconexiones elásticas para circuitos. (a) Interconexiones metálicas líquidas entre LED. Reproducido de Ref. [140] con permiso de The Royal Society of Chemistry. (b) Interconexiones formadas por la colocación de componentes en un molde y luego la inyección de metal líquido Reproducido de Ref. [142] con permiso de The Royal Society of Chemistry. (c) Las trazas de metal líquido se pueden deformar muchas veces sin degradación en la resistencia [145]. (d-e) Estas líneas bifásicas pueden encapsularse en un elastómero suave para formar interconexiones elásticas [146].

de pulverizar [147]). El Au es elástico debido a las microgrietas, pero la adición del metal líquido en la parte superior del Au le permite mantener la conductividad ante deformaciones considerables. La aleación Au y Ga durante la deposición para formar una nueva fase sólida y metal líquido adicional, depositado en la parte superior de esta aleación, resulta en la porción líquida de las trazas bifásicas. El atractivo de este enfoque es su compatibilidad con técnicas de fabricación convencionales, incluidas las utilizadas para hacer electrónica elástica (por ejemplo, estructuras onduladas o en serpentines). Las trazas también son menos propensas a derramarse cuando se cortan o se deforman sustancialmente cuando se presionan, ya que el metal líquido moja el rastro sólido subyacente. Esta técnica aumenta la durabilidad de los circuitos flexibles, y permite una deformación máxima de 200 %, que es inferior a la deformación obtenida únicamente utilizando metal líquido. Este enfoque es similar en concepto al trabajo previo en que se inyectó metal líquido en canales recubiertos de Au para mejorar el llenado [141].

A pesar del gran número de trabajos relacionados con el uso de ML en aplicaciones de electrónica suave, es sorprendente que no se haya explorado a profundidad y reportado la durabilidad de los circuitos de metal líquido. Sin embargo, en el laboratorio de la NCSU, se tienen alambres elastoméricos sometidos a cientos de miles de ciclos a 100 %

de deformación sin presentar fallas (a menudo el polímero falla antes que el ML). Un estudio muestra que la durabilidad de un circuito flexible de ML es superior a los 600,000 ciclos de flexión (figura 5.7c)^[145].

Finalmente, es importante mencionar que el galio y sus aleaciones se han utilizado como conductores para otras aplicaciones electrónicas no convencionales, incluidos los *flip chips*^[148], electrodos para fibra de LED^[149], termoelectricos^[150] y dispositivos acústicos (en donde el ML se usa para el acoplamiento)^[151]. Las aleaciones de galio también se han utilizado para crear electrodos blandos para conectar monocapas autoensambladas^[152], para superficies de contacto^[153] incluyendo nanotubos de carbono^[154] y nanopartículas^[154–157], y nanopartículas^[154,158] para elastómeros dieléctricos^[159,160], para conductores con memoria de forma^[161–163] y como electrodos microfluídicos inyectables^[117]. También se ha reportado que pueden utilizarse como sustratos para crecer materiales como el grafeno^[164]. Recientemente, se ha mostrado que la sonicación de galio o metales líquidos a base de galio (generando nanopartículas de ML de ~ 100 nm de diámetro) en una solución acuosa de monómeros de vinilo conduce a una rápida polimerización por radicales libres (FRP por sus siglas en inglés), sin la necesidad de iniciadores moleculares convencionales. Esto ofrece nuevas rutas para la polimerización iniciada en la superficie y tiene diversas implicaciones para la modificación de la superficie, las reacciones de reducción y la fabricación de materiales mecánicamente sensibles^[165].

5.2.5. Antenas elásticas

Los metales líquidos son excelentes conductores y, por tanto, si se utilizan en la fabricación de antenas pueden hacer que éstas sean eficaces. Por el contrario, los compósitos conductores no son lo suficientemente conductores como para irradiar de manera eficiente y las trazas de película delgada con geometrías “deterministas” añaden complejidad de diseño que pueden dar lugar a diseños de antena no óptimos. En este trabajo no se plantea hacer una revisión detallada sobre antenas, sino proporcionar algunos aspectos destacados del uso de metal líquido en estas aplicaciones^[166–169].

Las propiedades espectrales de una antena están en función de su forma, y por lo tanto, la capacidad de deformar y manipular físicamente el metal líquido ofrece posibilidades únicas para antenas ajustables y reconfigurables. El metal líquido inyectado en microcanales se ha utilizado para fabricar diversos tipos de antenas incluyendo dipolos (figura 5.8a)^[138,170], bucles (figura 5.8b)^[171], bobinas e inductores (figura 5.8c)^[172–174], antenas en parches (figura 5.8d)^[175,176], antenas de radiofrecuencia (figura 5.8e)^[177], tapas esféricas^[178], líneas de transmisión coaxial de cambio de fase^[179], monopolos^[180] y antenas reconfigurables^[181–187], así como filtros^[188], y existen muchos ejemplos más en donde utiliza mercurio. Las antenas elásticas pueden cambiar de forma a través de una elongación mecánica, y por tanto, pueden alterar sus propiedades espectrales (por ejemplo, su frecuencia resonante)^[138]. Esta propiedad se puede utilizar para detectar esfuerzos de forma inalámbrica, por lo que la antena es en sí un sensor. En algunos casos, los cambios en la frecuencia son indeseables durante la deformación. Diversos

diseños inteligentes han abordado esto haciendo que partes significativas de la antena se alineen perpendicularmente a la dirección del esfuerzo de tensión^[189].

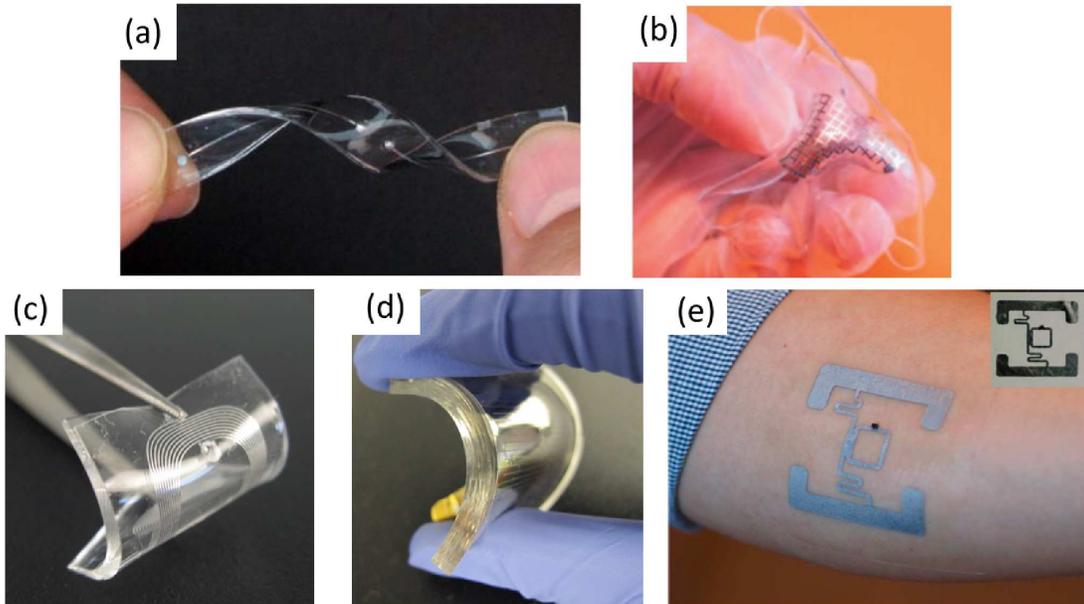


Figura 5.8: En relación con otros conductores elásticos, los metales líquidos son excelentes antenas porque tienen conductividad metálica y se pueden modelar en la geometría deseada. (a) Dipolo elástico^[138]. (b) Una antena de bucle suave^[171]. (c) Una antena de bobina deformable para transferencia de energía inalámbrica^[172]. (d) Una antena de parche elastomérica^[175]. (e) Metal líquido RFID con viruta colocada en el brazo^[140].

Las aleaciones de galio tienen conductividades menores a la del cobre, que es un material comúnmente utilizado en la elaboración de antenas. Para algunas geometrías de antena, como un dipolo, no existe degradación en la eficiencia de la radiación entre las aleaciones de galio y el cobre, y se han reportado eficiencias superiores al 90 % (es decir, el 90 % de la energía de entrada es emitida en forma de radiación)^[138]. Sin embargo, en algunas geometrías, la eficiencia es menor con metales líquidos^[172,175]. Por ejemplo, una antena en parche irradia con una eficiencia del 60 %, que es inferior a la obtenida con cobre^[175]. Si bien esta eficiencia sigue siendo aceptable, ejemplifica que el uso de aleaciones de galio para antenas sólo tiene sentido cuando existe algún beneficio adicional como la capacidad de elongación, la reconfigurabilidad o la capacidad de moldearlo en nuevas maneras, como la inyección en una pieza de plástico.

En el contexto de los dispositivos electromagnéticos, los metales líquidos también se pueden utilizar como espejos^[190], rejillas de difracción^[191], superficies selectivas de frecuencia^[192], plasmónica^[193] (y plasmónicos reconfigurables^[194]), metamateriales^[195] (y metamateriales ajustables^[196]), así como en blindajes de radiación^[197]. Las propiedades ópticas del galio se midieron recientemente por elipsometría^[198], por lo que puede ser útil para este tipo de aplicaciones electromagnéticas. Adicionalmente, se han desarrollado compósitos de EGaIn/PDMS, que tienen un alta conductividad eléctrica y

flexibilidad, como candidatos ideales para los materiales de protección contra interferencias electromagnéticas (EMI por sus siglas en inglés) flexibles en la electrónica portátil de próxima generación^[199].

5.2.6. Componentes electrónicos 100 % suaves

En los ejemplos anteriores (alambres y antenas) el metal líquido se utiliza como un elemento conductor. Sin embargo, también es posible utilizar el metal líquido para crear componentes funcionales en dispositivos blandos más allá de los conductores.

Los metales líquidos pueden formar dispositivos similares a un memristor (figura 5.9a)^[200]. Un memristor (resistencia de memoria) almacena información binaria (es decir, 0 y 1) al estar en un estado conductor o resistivo. La capacidad de depositar o eliminar electroquímicamente el óxido que se forma en la superficie del metal líquido permite este tipo de conmutación (aunque, por un mecanismo diferente de los memristors convencionales). En presencia de una capa de óxido gruesa, la resistencia interfacial es grande, y en ausencia de la capa de óxido, la resistencia interfacial es baja. Los dispositivos memristor compuestos de casi 100 materiales similares al líquido se fabricaron poniéndose en contacto con electrodos de EGaIn a ambos lados de una pila de dos capas de hidrogel (figura 5.9b), que son redes de polímeros blandos hidratados. El agua sirve como electrolito para las reacciones electroquímicas. Un memristor requiere asimetría para funcionar correctamente, o de lo contrario, cambiar la polaridad en los electrodos no sería diferente de invertir físicamente el dispositivo. Las dos capas de hidrogel proporcionan asimetría mediante la creación de diferentes valores de pH en contacto con los electrodos metálicos (figura 5.9b). Un gel (PAA, ácido poliacrílico) crea un pH lo suficientemente bajo para eliminar el óxido independientemente del potencial. Por lo tanto, esta interfase del electrodo siempre es conductora. El otro electrodo está en contacto con un gel de pH más alto (PEI, polietilenoimina), y el óxido se puede depositar o quitar dependiendo de la polaridad del electrodo, haciendo que el dispositivo se “encienda” (conductor) y “apague” (resistivo), como se muestra en la figura 5.9c. Aunque el dispositivo es lento (tiempos de conmutación en la escala de segundos), se compone enteramente de materiales suaves similares a líquidos, utiliza principios iónicos, y posee propiedades de histéresis; todas estas son propiedades que se encuentran en el cerebro humano.

Se pueden implementar principios similares para crear dispositivos de diodos (figura 5.9d). La deposición de óxido superficial en la interfase del electrodo metálico aumenta su resistividad. Por lo tanto, la corriente se rectifica en función de la polaridad del potencial eléctrico (figura 5.9e)^[201]. Encapsular estos dispositivos hidrogel-metal en un elastómero da como resultado un dispositivo de diodo verdaderamente suave.

El metal líquido también puede servir como condensador activo inyectando dos volúmenes de metal líquido en forma de pistón en microcanales separados por un hueco lleno de un líquido aislante (figura 5.9f)^[202]. Ajustar la distancia entre los volúmenes de metal líquido (por ejemplo, comprimiendo el dispositivo) cambia la capacitancia, por lo que se puede utilizar para detectar el tacto o una deformación.

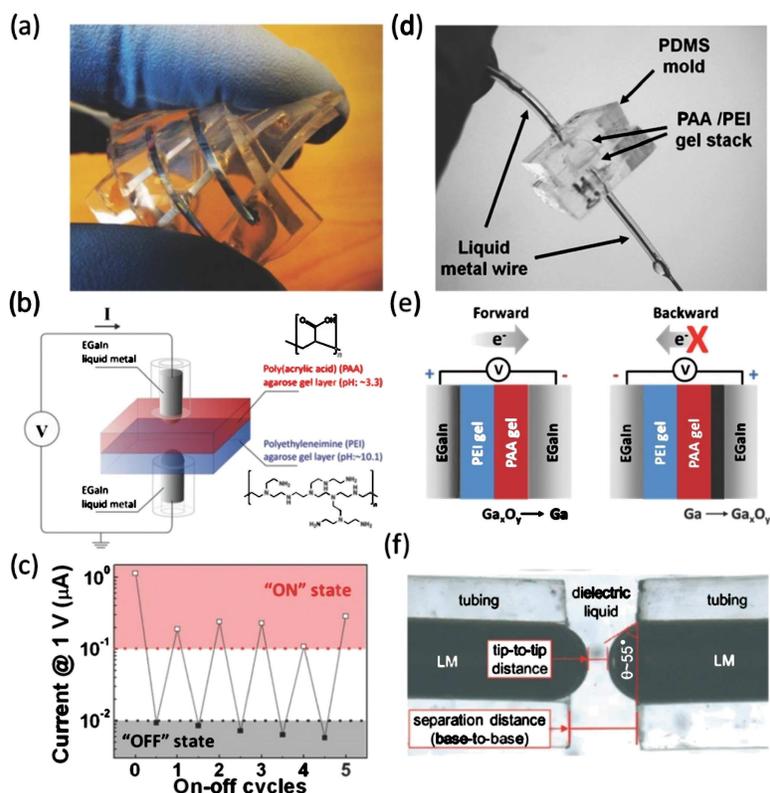


Figura 5.9: Elementos de circuito 100 % blandos y funcionales utilizando metal líquido. (a) Un dispositivo *memristor* compuesto de hidrogeles entre uniones de barra transversal de metal líquido^[200]. (b) El gel PAA mantiene una interfase metálica líquida libre de óxido, mientras que el óxido se puede depositar o eliminar electroquímicamente de la interfase entre el gel PEI y el metal líquido^[200]. (c) Como resultado, el dispositivo se puede cambiar de estados “encendido” (conductor) y “apagado” (resistivo) variando el espesor del óxido electroquímicamente en una interfase^[200]. (d) Un diodo blando compuesto de elastómero, gel y metal líquido^[201]. (e) La corriente se rectifica debido a la capa de óxido. Con una polaridad, el óxido se elimina y la corriente pasa. El cambio de polaridad deposita el óxido y limita la corriente^[201]. (f) Un condensador compuesto por tapones de metal líquido en un canal elastomérico separado por un líquido dieléctrico. Reproducido de Ref.^[202] con permiso de The Royal Society of Chemistry.

Adicionalmente, los electrodos metálicos líquidos también se pueden utilizar en microcanales llenos de líquidos iónicos. La inyección del metal líquido en canales adyacentes separados por postes permite que el metal entre en contacto directo con el fluido en el canal adyacente^[117]. En la Ref.^[203] se describe un dispositivo de este tipo que consiste en un microcanal elastomérico lleno de metal líquido y líquido iónico. La conductividad entre los electrodos es una función de la temperatura, así como la composición química del ambiente, que altera la resistencia del líquido iónico. Esta estrategia se ha utilizado para fabricar sensores de temperatura, humedad y oxígeno completamente suaves midiendo los cambios en la capacitancia y la conductividad del líquido iónico entre los electrodos de metal líquido.

5.2.7. Sensores blandos

Anteriormente se ha mencionado que cuando el metal líquido se encuentra embebido en una matriz polimérica, y a ésta se le aplicada una fuerza, el metal líquido se deforma produciendo una variación en su resistencia o capacitancia. El cambio correspondiente en la resistencia eléctrica o capacitancia se puede utilizar para detectar el tacto, presión y/o deformación^[204] (figura 5.10).

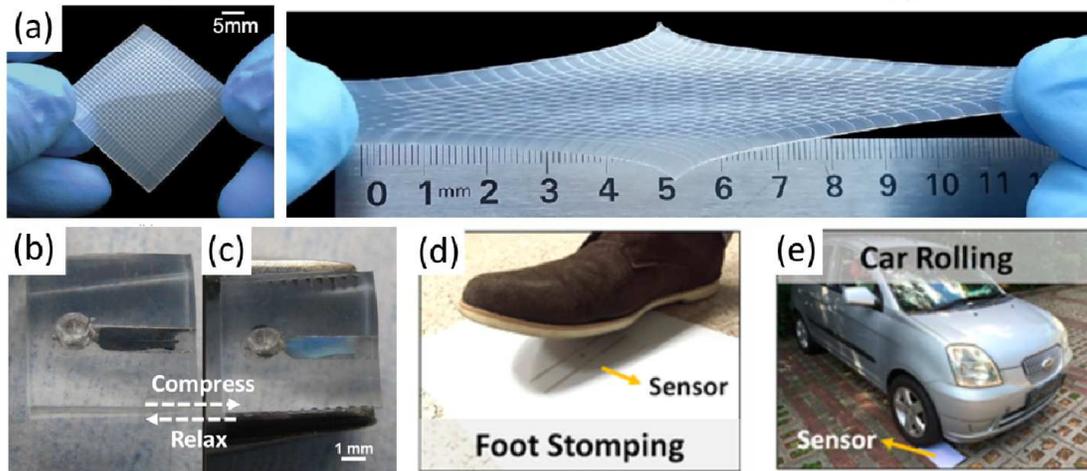


Figura 5.10: Sensores blandos con metal líquido. (a) Las matrices de trazas de metal líquido crean una cuadrícula de sensores táctiles capacitivos que son elásticos^[205]. (b-c) La compresión de microcanales puede causar pandeo creando patrones de difracción óptica^[191]. (d-e) Los sensores blandos que utilizan metal líquido se pueden construir para ser muy sensibles y duraderos^[206].

Un esfuerzo de tensión se puede medir, por ejemplo, estirando una fibra elastomérica hueca llena de metal líquido^[44]. El ML se alarga debido a la tensión y se estrecha debido al efecto de Poisson. Como resultado, su resistencia eléctrica aumenta, aunque su resistividad permanece igual, a diferencia de los compuestos conductores. Por tanto, la resistencia cambia con la deformación de una manera predecible^[207,208]. Estos principios se pueden aplicar tanto a las fibras como a los microcanales llenos de metal líquido, incluidos los impresos^[209,210]. Estos tipos de sensores de deformación se han utilizado para detectar la forma de caminar humana (sin restringir la cinemática natural)^[211], para medir la curvatura y así detectar el movimiento articular^[212,213], y para detectar la deformación en origami en robótica suave^[214]. Estos sensores pueden ser blandos (módulo de Young 0.1 – 10 MPa) y elásticos (100 – 1000 % de tensión en caso de fallo) y varios estudios indican que son estables hasta al menos miles de ciclos de deformación. La deformación también se puede medir por cambios en la frecuencia resonante en antenas metálicas líquidas debido a su alargamiento físico^[138]. Este último mecanismo de detección es exclusivo del metal líquido porque durante la deformación mantiene la conductividad metálica necesaria para radiar eficientemente. De igual manera, la deformación se puede obtener mediante el uso de las variaciones en la capacitancia debido a cambios geométricos durante la deformación^[174].

Por otra parte, la presión y el contacto se pueden medir (de manera analoga a la tensión) correlacionando los cambios en la resistencia (o capacitancia) derivados de la deformación debido a la compresión de ML encapsulado en un elastómero. Algunos ejemplos son la piel electrónica (o *e-skin*) que detecta el tacto^[118], trajes espaciales (para detectar presiones tan bajas como 5 kPa^[215], teclados táctiles hechos de materiales totalmente blandos^[216], y sensores integrados en micromanipuladores como pinzas^[217]. Por mencionar un ejemplo, estos sensores de presión sobrevivieron a ser pisoteados y atropellados por una rueda de coche (figura 5.10d-e)^[206], lo que ilustra su resistencia a pesar de ser suaves. La sensibilidad de este tipo de sensores se puede regular mediante la selección adecuada de la geometría del canal y el elastómero empleado^[218].

Los metales líquidos también se pueden utilizar como electrodos para capacitores blandos^[219], tanto en modo auto- como en modo de capacitancia mutua^[220]. Por ejemplo, una matriz de cables metálicos líquidos embebidos en PDMS forma una matriz de sensores capacitivos (figura 5.10a)^[205]. Así, estas matrices de sensores capacitivos se pueden combinar con sensores de resistencia para la detección multimodal en el mismo dispositivo (es decir, deformación y tacto).

Aunque la mayoría de los ejemplos de la literatura utilizan mediciones eléctricas para detectar la deformación, también es posible detectar la deformación por efectos ópticos^[191]. Por ejemplo, la deformación de un microcanal de elastómero puede hacer que las paredes se “pandeen”, creando una rejilla de difracción suave (figura 5.10b-c) que se puede correlacionar con la fuerza que lo produce. De igual manera, durante el proceso de sellado de los microcanales se tienen un paso de oxidación con plasma que crea una capa de óxido rígido en la pared del canal de elastómero que se deforma bajo un esfuerzo de compresión. La presencia del metal líquido, que se adhiere a las paredes, hace que el efecto de difracción sea evidente, ya que la luz se refleja en su superficie. Existen otros ejemplos de sensores blandos de tensión que utilizan efectos ópticos, aunque sin metal líquido^[221].

Los metales líquidos también se pueden utilizar como electrodos permitiendo detectar cambios en los fluidos que se encuentran entre ellos^[202]. Por ejemplo, mediante este enfoque se pueden medir cambios en la humedad relativa, el oxígeno y la temperatura debido a cambios en la conductividad o capacitancia entre los electrodos^[203]. Si bien en esta sección se enuncian diversas aplicaciones, los metales líquidos también se han utilizado como contactos en otros tipos de sensores elásticos^[55,222].

5.2.8. Compósitos

El término “compósitos” se refiere a compuestos fabricados por dos o más materiales constituyentes con propiedades físicas y químicas muy diferentes que, cuando se combinan, producen un material con características diferentes a las de los materiales que lo componen. En el compósito, los materiales individuales se pueden separar mecánicamente y se pueden distinguir físicamente. El desarrollo de estos materiales surgió ante la necesidad de crear materiales que combinen las propiedades de cerámicas, metales y polímeros.

En este contexto, las partículas de metal líquido se pueden distribuir de diversas maneras dentro de elastómeros para crear compósitos^[223]. Este tema se describe brevemente en el contexto de la electrónica elástica y suave. Las partículas de metal líquido^[224] se pueden formar por sonicación^[225,226], “enfoque” de flujo microfluídico^[227,228], moldeo^[229], o mezclado por agitación con un elastómero^[230]. Los compuestos resultantes pueden tener, por ejemplo, coeficientes de transferencia de calor mejorados (figura 5.11a-b)^[231] o conductividades eléctricas superiores si se comparan con las matrices que los soportan. Más aún, se ha mostrado que las partículas de metal líquido cambian de forma, que es posible revertir la aleación que ocurre mediante la oxidación selectiva de galio en una mezcla binaria (EGaIn) o ternaria (GaInSn), y este proceso se realiza a una temperatura cercana a la ambiente^[226]. Bajo cargas mecánicas lo suficientemente altas, los compósitos se pueden hacer conductores puesto que las partículas de ML se “sinterizan mecánicamente”^[122] creando así trayectorias conductoras^[230]. Este enfoque se ha utilizado para crear “placas de circuito blando” bajo demanda mediante la sinterización mecánica de gotas de metal líquido encapsuladas en elastómeros^[143]. Además de la sinterización mecánica, los láseres pueden hacer que las partículas se fusionen para crear trayectorias conductoras (figura 5.11c-d). Otro ejemplo importante en esta área es la fabricación de un elastómero anisotrópico conductivo que consiste de microgotas de metal líquido y micropartículas ferromagnéticas alineadas y embebidas en una matriz polimérica^[232]. Este compósito muestra efectos piezoresistivos y piezoconductivos^[233], dependiendo de la dirección de medición relativa a la dirección de alineación de las partículas. Los compósitos tienen diversas aplicaciones y permiten la regulación de diversas funciones, por ejemplo, las partículas de ML se pueden inyectar en microcanales para crear antenas de una frecuencia ajustable mediante el control de la longitud de sinterización^[143]. Si bien el desarrollo en el área de compósitos ha sido considerable, aún existen retos que deben atenderse, entre los que se pueden mencionar, la cuantificación del impacto que tienen la tensión superficial y la capa de óxido en las propiedades físicas del compósito.

5.2.9. Reconfigurable

Los metales en estado líquido pueden cambiar de forma de manera intrínseca y, por lo tanto, es posible que modifiquen también la función que desarrollan. La capacidad de mover y manipular la forma de los metales líquidos es útil para diversas aplicaciones, incluyendo interruptores^[234], antenas reconfigurables^[181–183], y metamateriales y plasmónicos^[194,235]. Existen varios métodos para cambiar la forma del metal. En general, dada la elevada conductividad del metal, la forma más atractiva de reconfigurar el metal líquido es mediante métodos eléctricos^[103], aunque también es posible lograrlo por medios mecánicos, neumáticos y magnéticos.

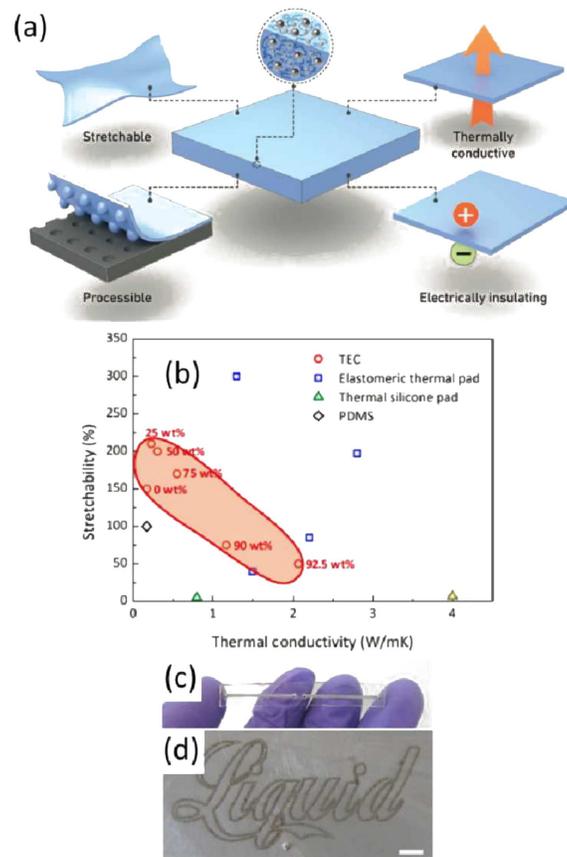


Figura 5.11: Las partículas de ML dispersas en un elastómero se pueden utilizar para hacer compuestos blandos. (a) El elastómero se puede procesar para renderizar láminas elásticas que sean eléctricamente aislantes y térmicamente conductivas^[231]. (b) Estos compuestos combinan una excelente elasticidad y conductividad térmica (marcadores rojos)^[231]. (c) Microcanal lleno de partículas de ML puede ser lo suficientemente conductivo como para formar una antena presionando el elastómero^[143]. (d) Las partículas también pueden ser conducidas por exposición a un láser^[143].

Reconfigurable mecánicamente

Este caso se enfoca en dispositivos elásticos compuestos de metal líquido embebidos en elastómeros. Con un diseño adecuado, estos dispositivos se pueden reconfigurar mecánicamente (es decir, estirándolo) para cambiar la función del dispositivo. Un ejemplo de esto es una antena elástica que cambia su forma, y por tanto su frecuencia de resonancia al someterlo a un esfuerzo de tensión^[138,170]. Este concepto se extiende a los metamateriales al incorporar ML en un elastómero y estirarlo para cambiar su forma^[236]. Este aspecto se discutió en la sección sobre sensores, en donde se analizan los métodos mecánicos para detectar cambios en la forma del metal debido a una deformación inducida mecánicamente. Una aplicación reportada recientemente consiste en el desarrollo de nuevos compuestos funcionales en los que las propiedades de los dispositivos de electrónica estirable se acoplan con una función mecanocromática, lo que permite mostrar señales visuales que pueden advertir a los usuarios sobre un estado

del material, tal como se muestra en la figura 5.12^[237] en la que el material muestra la palabra “STOP” al alcanzar una elongación determinada.



Figura 5.12: Signo “STOP” para un elastómero en su forma original y al ser deformado. Reimpreso con el permiso de^[237]. Copyright (2018) American Chemical Society.

Reconfigurable neumáticamente

En principio, los metales líquidos se pueden bombear a través de capilares y canales para reconfigurar su forma. Desafortunadamente, la capa de óxido que se forma en las aleaciones de galio puede ser un obstáculo en este contexto porque hace que el ML se adhiera a las paredes de los canales. Por consiguiente, el residuo metálico permanece en las paredes de los canales cuando un volumen de metal líquido (*metal slug*) es empujado dentro y fuera de un canal. Existen varios métodos para evitar la adhesión del metal recubierto de óxido. Una opción es el tratamiento de las superficies para lograr que sean “fóbicas” a los metales líquidos, también denominadas superficies metalofóbicas^[238]. Otra opción son las superficies rugosas que ayudan a prevenir la adhesión^[239–241]. Sin embargo, aunque es difícil fabricar (texturizar) superficies en el interior de pequeños microcapilares que “no se mojen”, se ha reportado el uso de recubrimientos metalofóbicos como una opción viable para lidiar con este problema^[238]. Alternativamente, pre-llenar el canal con un “fluido portador”, antes de la inyección del metal, crea una “capa deslizante” entre el volumen de ML y la pared, lo que evita la adhesión^[184]. Estos volúmenes de ML atrapados en los microcanales (comúnmente llamados “tapones”) se pueden mover mediante electrohumectación (*eletrowetting*) continua, en donde el agua se usa como fluido portador.^[99] Otro método es simplemente eliminar el óxido, que es una de las razones principales de la adhesión del ML a las superficies. El óxido se puede eliminar mediante soluciones ácidas (como electrolitos a base de HCl), o básicas (soluciones a base de NaOH), que permiten que el metal se mueva sin dejar residuos, con la desventaja de requerir sustancias químicas cáusticas (figura 5.13a)^[242–244]. Del mismo modo, las gotas de ML pueden ser forzadas dentro y fuera de los moldes usando presión en presencia de un vapor ácido (figura 5.13b)^[245].

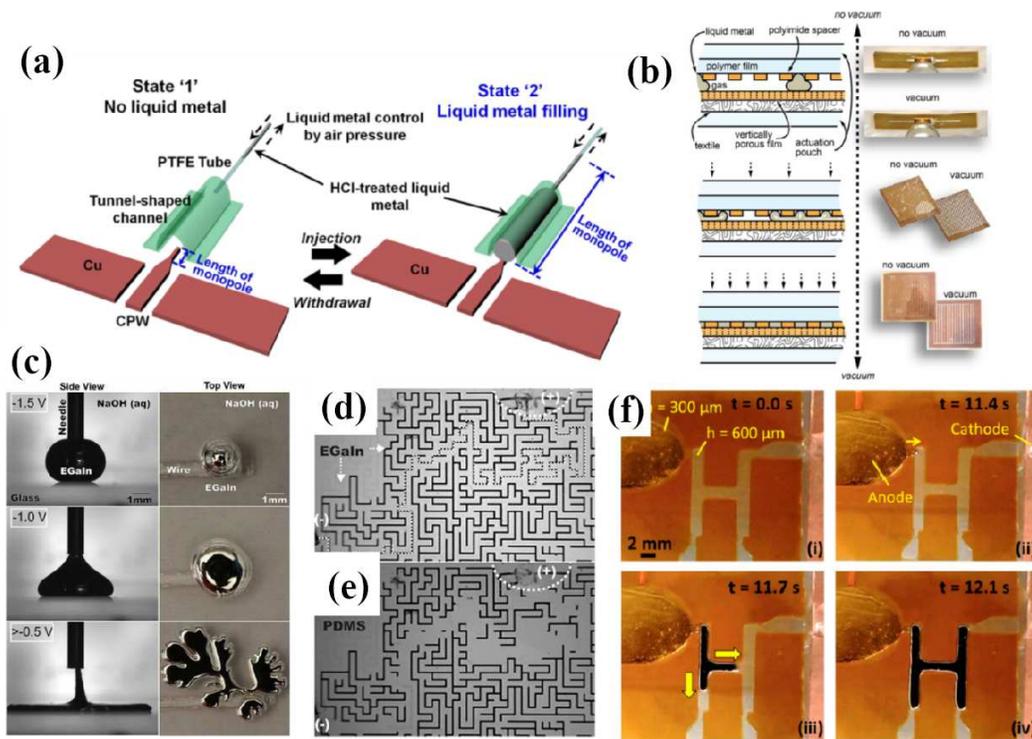


Figura 5.13: Los metales líquidos son fluidos y por lo tanto pueden reconfigurar su forma en respuesta a una serie de estímulos. (a) En presencia de ácido, el metal está libre de óxido y se mueve libremente en respuesta a la presión a través de los canales (Reproducida de^[242] con la autorización de AIP Publishing) y (b) dentro y fuera de los moldes^[245]. (c) Depositar electroquímicamente el óxido en presencia de la base reduce la tensión interfacial^[102]. (d) En un laberinto microfluídico, el metal líquido se puede eliminar selectivamente^[109]. (e) Mediante la eliminación electroquímic del óxido se provoca que el metal líquido se encuentre en un estado de alta tensión, permitiendo que se extraiga a lo largo de la trayectoria eléctrica^[109]. (f) El metal líquido se puede bombear dentro y fuera de los microcanales utilizando este fenómeno electroquímico. Reproducida con autorización de^[246]. Copyright (2016) American Chemical Society.

Reconfigurable eléctricamente

Existen diversas maneras de utilizar el voltaje para accionar el metal líquido. Esto resulta particularmente interesante ya que es un método que es fácil de implementar y escalar. Entre los distintos métodos se destacan los siguientes^[103]: los que incluyen electrohumectación en un dieléctrico, electrocapilaridad, electrohumectación continua y capilaridad controlada electroquímicamente. Para evitar la redundancia, estos métodos solo se describen brevemente. La electrohumectación en un dieléctrico implica aplicar un voltaje entre una gota de metal líquido y un electrodo recubierto con un dieléctrico. La fuerza electrostática resultante hace que el metal moje el sustrato, aunque la presencia del óxido limita la utilidad de esta técnica. En esta técnica, el uso de ácido para eliminar el óxido no es posible porque el medio que rodea el metal debe ser aislante. El reciente desarrollo de un aceite acidificado, y además aislante, es una solución prometedora a

este problema^[247].

La electrocapilaridad utiliza cargas en la interfase entre el metal líquido y el electrolito para reducir la tensión interfacial. Los gradientes en el potencial eléctrico, inducidos por una distribución de cargas no homogénea en la superficie del ML, conducen a gradientes en la tensión superficial que pueden producir el movimiento de gotas y volúmenes del ML a través del electrohumectado continuo. Sin embargo, los fenómenos electrocapilares sólo producen cambios modestos en la tensión interfacial, lo que limita su aplicabilidad.

Recientemente, se demostró que la oxidación electroquímica en la superficie del ML puede reducir significativamente la tensión interfacial (figura 5.13c)^[102]. Aunque normalmente el óxido actúa como una barrera física al flujo, el metal puede fluir en presencia de soluciones alcalinas, en las que compite con la deposición electroquímica disolviendo el óxido. También es posible utilizar reacciones electroquímicas para eliminar el óxido, lo que pone al ML en un estado de alta tensión interfacial. Este concepto se puede utilizar para eliminar selectivamente el metal líquido de un laberinto en el que el ML se retira a lo largo de la trayectoria eléctrica (figura 5.13d-e)^[109]. Mediante este principio es posible inducir localmente la retracción del metal líquido de una película delgada del ML^[127]. Combinados, la capacidad de disminuir y aumentar la tensión interfacial con tensiones modestas proporciona un método para bombear y manipular la forma de metal líquido (figura 5.13f)^[246]. Esta técnica tiene el inconveniente de requerir la presencia de un electrolito.

5.2.10. Desafíos y oportunidades

Si bien el avance en el uso de metales líquidos ha sido importante en los últimos años, existen diversos desafíos y oportunidades en el contexto de la electrónica elástica y blanda, y que son temas de investigación actuales. A continuación, se describen de manera general estos aspectos.

Contacto eléctrico

La mayoría de los dispositivos que utilizan metal líquido requieren que éste entre en contacto con cables y componentes eléctricos. Los metales líquidos pueden formar contactos eléctricos con otros metales, sin usar soldadura, simplemente poniendo el líquido en contacto con la superficie del metal de interés. Por ejemplo, en algunos casos, simplemente se insertan cables de cobre en el metal para realizar la conexión eléctrica^[44,106]. Aunque esto suena demasiado bueno para ser cierto, el método ha sido viable al implementarlo en circuitos relativamente simples. Sin embargo, esta opción presenta varios desafíos para solventar los requerimientos en la fabricación de circuitos integrados y componentes microelectrónicos complejos.

En primer lugar, no está claro qué papel juega el óxido de la superficie en la resistencia interfacial entre el metal líquido y las superficies con las que entra en contacto (incluido el contacto entre dos superficies metálicas líquidas). La capa de óxido

proporciona una resistencia mínima en mediciones eléctricas sensibles de monocapas automontadas^[105], por lo que es posible que el óxido sea intrascendente en otras circunstancias. En algunos casos, los contactos metal-metal podrían hacerse en ausencia del óxido (por ejemplo, utilizando reducción electroquímica, ácido, ambientes libres de oxígeno o agentes reductores), aunque esto implicaría un aumento en la complejidad del sistema o en los costos de su implementación. En segundo lugar, los metales líquidos pueden ser destructivos. Por ejemplo, el galio penetra en el aluminio, haciéndolo quebradizo. Los metales que actúan como barrera (por ejemplo: W, Mo)^[248] o películas conductoras (por ejemplo, grafeno^[249]) pueden ayudar a abordar este problema. En los laboratorios de la Universidad Estatal de Carolina del Norte (NCSU por sus siglas en inglés) y de la UNAM se han encontrado pocos problemas con el manejo de metales líquidos en contacto con metales comunes como el acero inoxidable o el cobre (particularmente cuando no se toman medidas adicionales para eliminar el óxido), pero esto no implica necesariamente que será confiable a largo plazo en dispositivos reales y para todas las aplicaciones que los ML tienen. Esto conlleva a un tercer punto sobre la necesidad de encapsular herméticamente las estructuras que se formen con metal líquido, y en especial para algunas aplicaciones.

En la figura 5.14 se muestran algunos enfoques que se han propuesto para la realización de contactos eléctricos. El primer ejemplo consiste en alinear partículas magnéticas (Ni) en un elastómero encapsulante (figura 5.14a-e)^[250]. Estas partículas alineadas, que abarcan desde el metal líquido hasta el exterior del elastómero, pueden crear conductores anisotrópicos. Alinear estas partículas en el elastómero resulta en contactos elásticos. Este método es similar a la “cinta z” comercial o película conductora anisotrópica que se utiliza a menudo para conectar circuitos flexibles a placas de circuito rígido. En la Ref.^[212] se presenta un enfoque simple para unir directamente el metal líquido y el elastómero a un circuito flexible. En este trabajo, se desarrolló una técnica que permite unir directamente un circuito flexible al borde del dispositivo.

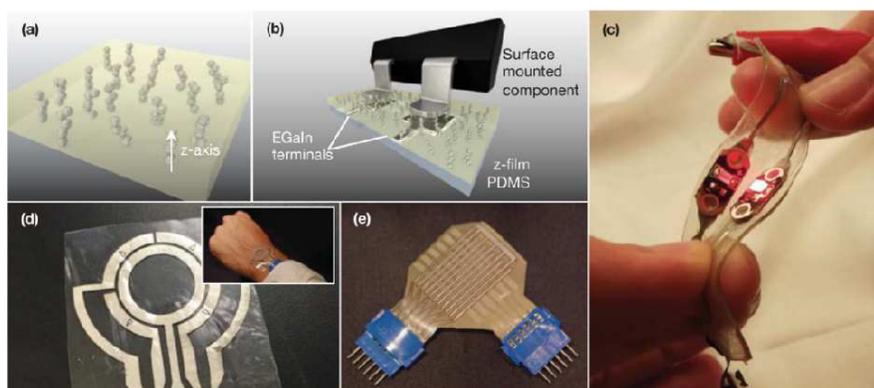


Figura 5.14: Un desafío consiste en cómo mejorar el contacto eléctrico y cómo encapsular componentes de metal líquido para uso a largo plazo. (a-e) Una solución es utilizar conductores elásticos anisotrópicos compuestos de partículas magnéticas conductoras alineadas en un elastómero. Reproducida con autorización de^[250]. Copyright (2015) American Chemical Society.

Toxicidad

Varios estudios sugieren que el galio tiene baja toxicidad, pero se necesitan estudios más rigurosos para entender el impacto del galio en la salud humana y en el medio ambiente. Con prácticamente una presión de vapor nula y solubilidad limitada en el agua, el metal tiene pocas maneras de entrar en el cuerpo. Sin embargo, al ser un líquido, podría entrar en el cuerpo más fácilmente que los metales sólidos. Esto resalta la importancia del desarrollo de estrategias que permitan encapsular el metal líquido de manera eficaz y fiable. En este tema es importante resaltar dos aspectos: 1) existen algunos compuestos del galio que pueden ser potencialmente peligrosos, y 2) aunque el galio tiene una toxicidad baja o nula, puede inducir cambios en el metabolismo humano.

Costo

El galio es caro, casi un dólar por gramo, y sus aleaciones aproximadamente 3 veces más. El galio es un material abundante en la Tierra, pero que no se puede extraer directamente, es decir, el galio es una impureza que se encuentra a menudo en la alúmina, un precursor del aluminio. Para los microsistemas, el costo puede no ser un problema teniendo en cuenta los pequeños volúmenes requeridos, pero el costo adicional tiene que ser justificado por la función añadida. Dado el gran volumen de producción de aluminio, parece poco probable que el costo del galio disminuya. De hecho, el galio ha sido clasificado de manera consistente como un material crítico. Por lo tanto, se están buscando otras estrategias de materiales que ofrezcan ventajas similares a las de los metales líquidos pero a un menor costo, como pueden ser los compósitos.

Conductividad

Aunque el galio es más conductivo en varios órdenes de magnitud que otros fluidos, como el agua de mar, sigue siendo un orden de magnitud menos conductor que el cobre. La adición de otros metales a la aleación produce cambios modestos en su conductividad. La pregunta es entonces la siguiente: ¿existen métodos alternativos para hacer que los metales líquidos sean más conductivos sin perder las propiedades de fluido deseables?

Límites de estiramiento

¿Hasta dónde se pueden estirar los cables metálicos líquidos? y ¿qué define el límite? A la fecha, los alambres se han elongado a casi 800 – 1000 %^[44,137] y está limitado por el material encapsulante. Sin embargo, es importante realizar más investigación para definir si el límite de deformación está determinado únicamente por el material encapsulante, o si existen otros factores relevantes, como el colapso del canal o inestabilidades capilares debidas a las naturaleza líquida del metal.

Límites de resolución

Otro aspecto importante es conocer si existen límites a la forma en que se pueden moldear los metales líquidos en escalas sub-milimétricas, y de ser así, encontrar la razón. Por ejemplo, ¿existe una escala de longitud donde las fuerzas capilares inducen inestabilidades de fluidos?^[130] El metal líquido se ha inyectado en capilares de 150 nm utilizando grandes presiones^[119], al igual que se ha inducido dentro de nanotubos de carbono^[120,251]. Sin embargo, la mayoría de los métodos para moldear el metal aún no han logrado estas pequeñas escalas de longitud, aunque los límites de resolución actuales (micrones a cientos de micras de longitud, dependiendo del método) son satisfactorios para la mayoría de las aplicaciones electrónicas elásticas y blandas.

Manufacturabilidad

Un reto adicional es buscar nuevas maneras de procesar y moldear los metales líquidos de forma segura, ya sea utilizando pasos de procesamiento existentes o mínimamente modificados, o bien, desarrollando metodologías completamente nuevas.

Propiedades de mojado

Las propiedades de mojado de los metales líquidos a las superficies son importantes para una serie de técnicas de moldeo. El óxido que se forma en su superficie crea dos complicaciones al realizar experimentos convencionales de mojado. En primer lugar, forma una barrera entre el sustrato y el metal. El contacto del metal líquido con un sustrato probablemente rompe el óxido, permitiendo que se forme óxido fresco, lo que afecta el mojado^[252]. El papel de la rugosidad superficial y la composición química en el mojado son importantes^[253], pero aún no se han entendido completamente. En segundo lugar, el óxido proporciona una barrera mecánica que impide que el metal adopte formas que minimicen la energía interfacial, que es la base para muchas mediciones de mojado. Por ejemplo, en muchas superficies, el metal puede ser manipulado físicamente para asumir casi cualquier ángulo de contacto debido a los efectos estabilizadores del óxido (es decir, se fija). En resumen, existen muchas oportunidades para mejorar el entendimiento sobre el mojado de estos metales recubiertos de óxido.

Películas delgadas

Las películas delgadas de metal son útiles para la fabricación y para una serie de aplicaciones, como el blindaje electromagnético^[197]. Sin embargo, depositar películas delgadas y uniformes del metal líquido sigue siendo un reto por las características que se han discutido hasta el momento.

Pruebas cíclicas

Cualquier dispositivo elástico o flexible tendrá que soportar muchos ciclos de deformación. En un estudio, los alambres de ML muestran cambios mínimos en la resistencia

después de cientos de ciclos de deformación^[145] y se ha demostrado que los sensores blandos soportan más de mil ciclos^[211]. Sin embargo, es necesario realizar estudios adicionales para comprender la vida útil de estos dispositivos. Es posible, por ejemplo, que el óxido se rompa y se haga más grueso al incrementarse el número de ciclos de deformación, aunque mediciones realizadas en la NCSU sugieren que los alambres pueden ser estables a cientos de miles de ciclos de deformación al 100 %.

Cambios geométricos

Estirar y deformar trazas de metal líquido puede hacer que su geometría cambie. Esto se puede utilizar para la detección, pero en algunos casos puede ser indeseable. Los diseños de circuitos podrían hacerse para tolerar estos cambios o adaptarlos para su optimización.

5.2.11. Otras consideraciones

Los metales líquidos ofrecen una combinación inigualable de conductividad y deformabilidad y, por tanto, son adecuados para la electrónica elástica y blanda. A diferencia del mercurio, se considera que las aleaciones de Ga tienen baja toxicidad. Una característica de estos materiales es la formación de óxidos superficiales que les permiten ser moldeados en formas útiles, como son alambres deformables, interconexiones, electrodos y antenas, entre otros. Los metales líquidos también se pueden utilizar como componentes activos en dispositivos de memoria, capacitores y diodos. La capacidad de deformar los metales líquidos ofrece una ruta única para crear sensores de deformación, tacto, curvatura y flexión construidos enteramente a partir de materiales blandos. Los metales líquidos también pueden cambiar su forma para la electrónica reconfigurable a través de una serie de mecanismos, incluidos los estímulos eléctricos. Si bien el avance en los últimos años ha sido impresionante, siguen habiendo oportunidades emocionantes, así como preguntas fundamentales interesantes acerca de la ciencia e ingeniería de metales líquidos que necesitan ser investigadas.

5.3. Microfluídica

Como se ha mencionado, las aleaciones de metal líquido a base de galio tienen propiedades de líquidos y metales. Las aleaciones eutécticas EGaIn (75 % de galio, 25 % indio) y Galinstan (68.5 % de galio, 21.5 % de indio y 10 % de estaño) son ejemplos de estos materiales, que están disponibles comercialmente y han sido reportados ampliamente en la literatura^[1]. La Tabla 5.2 resume algunas de las propiedades físicas de estas aleaciones, y se comparan con las de otros materiales como el galio puro, el mercurio y el agua como referencia. Para la comparación como un “líquido”, el EGaIn es ~ 6.3 veces más denso, ~ 2 veces más viscoso, pero notablemente ~ 8.7 veces más cohesivo (correspondiente a una mayor tensión superficial) que el agua. Alternativamente como un “metal”, el EGaIn es ~ 44 veces mejor conductor térmico que el agua (~ 4 % que la

conductividad del cobre puro), y notablemente mejor conductor eléctrico que el agua de la llave, ~ 8 órdenes de magnitud (aunque 0.06 que la del cobre).

Tabla 5.2: Propiedades físicas de metales líquidos comunes^[95,96]

Propiedad	Mercurio	Galio	EGaIn	Galinstan	Agua DI (@25°C)
Densidad [kg m ⁻³]	13533	6093	6280	6440	998
Viscosidad [mPa s]	1.526	1.37	1.99	2.4	1
Viscosidad [mN m ⁻¹]	487	707	624	718	72
Calor específico [J kg ⁻¹ K ⁻¹]	140	410	404	295	4183
Conductividad térmica [W m ⁻¹ K ⁻¹]	8.5	29.3	26.6	16.5	0.6
Conductividad eléctrica [S m ⁻¹]	1.04×10^6	6.73×10^6	3.4×10^6	3.46×10^6	$< 5 \times 10^{-4}$
Temperatura de fusión [°C]	-38.8	29.8	15.5	13	0
Temperatura de evaporación [°C]	356	2205	2000	> 1300	100
Presión de vapor [Pa]	1@42°C	$\sim 10^{-35}$ @29.9°C	N/D	$< 1.3 \times 10^{-6}$ @500°C	3169@25°C

Además de su elevada conductividad eléctrica, el EGaIn también se puede utilizar como reflector óptico (es decir, como espejo)^[254] y para plasmónica o metamateriales^[193,194]. Debido a su prácticamente nula solubilidad en la mayoría de los líquidos, el EGaIn se puede utilizar en dispositivos interactuando con otros fluidos sin preocupación por su disolución. El EGaIn tiene una temperatura de fusión de 15.5°C, lo que significa que permanece líquido a temperatura ambiente. La temperatura de fusión de Galinstan es de 19°C, por lo que es un mejor candidato para ambientes fríos; aunque ambas aleaciones presentan super-enfriamiento (es decir, se congelan a temperaturas por debajo del punto de fusión). La mayoría de estas propiedades también se pueden encontrar en el mercurio, lo que explica por qué este metal líquido se ha utilizado ampliamente en sistemas microelectromecánicos convencionales (MEMS)^[234,255]. En comparación con el mercurio, las aleaciones de galio son mucho menos tóxicas y, por lo tanto, pueden utilizarse de forma más segura tanto en aplicaciones industriales como de laboratorio. Otra característica muy importante de las aleaciones metálicas líquidas de galio, a diferencia del mercurio, es la formación casi instantánea de una capa delgada autolimitante de óxido de galio en su superficie cuando se expone al aire^[95]. Esta capa de óxido es muy delgada (0.7 a 3 nm^[97,143]) y por lo tanto no influye significativamente en las conductividades térmicas o eléctricas a granel de tales aleaciones.

La formación de la capa de óxido trae consigo limitaciones y oportunidades. En términos de limitaciones, la capa de óxido (i) puede complicar las mediciones y reacciones electroquímicas sensibles que se benefician de las superficies metálicas prístinas^[107]; y (ii) la capa de óxido hace que el metal se adhiera a las superficies, incluyendo las pare-

des de canal^[228], lo que hace que sea difícil moverlo de forma reversible (hacia dentro y hacia fuera) de los microcanales. En cuanto a oportunidades, la capa de óxido (i) proporciona estabilidad mecánica a las estructuras de ML inyectadas en microcanales^[95,256]; (ii) crea una barrera que estabiliza las gotas de metal líquido contra la coalescencia^[227]; (iii) permite la coalescencia de gotas después de eliminar la capa de óxido mediante la aplicación de soluciones ácidas o básicas^[227] o romper el óxido mediante la tensión mecánica^[122,143]; y (iv) permite ajustar la tensión interfacial de las aleaciones de metal líquido mediante la aplicación de bajos voltajes^[102,257–259] para inducir el movimiento de las gotas de ML, o bien un flujo de Marangoni.

Aunque el galio fue descubierto en 1875, sólo se ha estudiado en el contexto de los microfluidos^[95] en la última década. Como se mencionó en la sección anterior, la utilidad de estas aleaciones para la fabricación de dispositivos electrónicos “blandos” incluye, por ejemplo, interconexiones eléctricas elásticas^[141,260], así como antenas líquidas altamente deformables y mecánicamente sintonizables^[138,171]. La mayoría de las aplicaciones se han beneficiado de las estructuras microfluídicas hechas de polidimetilsiloxano (PDMS) para moldear y embeber el metal líquido, aunque existe una amplia variedad de polímeros que permanecen inexplorados. Ha habido un crecimiento constante en el número de artículos en este campo, en los que se han reportado diversos dispositivos “suaves”, incluyendo cables que se autorreparan^[106], antenas elásticas y otros sistemas de radiofrecuencia^[143,177,183,188,189,242,257], elementos/circuitos eléctricos^[111,124,173,261], componentes electrónicos^[128,140,231,262], sensores químicos^[203,263], y sensores físicos^[208,264], todos ellos habilitados por tecnologías o estructuras microfluídicas, y que se han discutido en secciones anteriores del capítulo. Al diseñar contactos eléctricos en dichos elementos eléctricos/electrónicos se deben tener en cuenta las reacciones que las aleaciones de galio pueden tener con algunos metales como el aluminio y el zinc, induciendo fragilidad^[135]. Cheng y cols.^[167] presentan un trabajo extenso sobre el uso de microfluídica para aplicaciones de electrónica.

Trabajos recientes describen las aplicaciones emergentes de las aleaciones de metal líquido de galio^[1], formas de accionar el metal líquido mediante el control de la tensión interfacial^[103], y técnicas emergentes para el moldeado de tales aleaciones^[112]. Puesto que el estudio y la aplicación de aleaciones de metal líquido de galio en el contexto de los microfluidos es un campo de investigación relativamente nuevo y está evolucionando muy rápidamente, creemos que esto tiene un potencial alto para avanzar aún más en el área de la microfluídica.

En esta sección se describen las oportunidades que proporcionan las aleaciones de metal líquido basadas en galio en el campo de la microfluídica. En particular, revisamos las posibles aplicaciones de estas aleaciones para fabricar diversos componentes microfluídicos “suaves” y metálicos, como canales, bombas, válvulas, mezcladores, electrodos, sensores, disipadores de calor, calentadores y enfriadores. Además, se considera el concepto de “corrientes de metal líquido” para fabricar dispositivos reconfigurables, así como la generación continua de gotas de metal líquido a microescala y sus posibles aplicaciones para la fabricación de varios sistemas basados en gotas.

5.3.1. Componentes suaves para microfluídica

En esta subsección se analiza el potencial de las aleaciones de ML basadas en galio (EGaIn y GaInSn) para fabricar diversos componentes microfluídicos, incluidos canales, bombas, válvulas, mezcladores, electrodos, sensores, disipadores de calor, enfriadores, y calentadores. Algunas de las características de estos componentes, y que los hacen atractivos para su investigación, son los procesos simples de fabricación e integración, la falta de elementos móviles convencionales, el funcionamiento a bajos voltajes y el bajo consumo de energía. También se describen algunos ejemplos de corrientes de metal líquido y gotas de metal líquido de escala micrométrica generadas de manera continua. Los ejemplos aquí presentados destacan las oportunidades únicas para crear plataformas microfluídicas altamente integradas para una amplia gama de aplicaciones físicas, químicas y biológicas, algunas de las cuales se han tratado en la sección anterior.

Canales para microfluídica

Los metales líquidos se pueden emplear como “tintas de sacrificio” en los procesos de fabricación de canales microfluídicos en 2D y 3D. Existen varias técnicas para fabricar canales microfluídicos 2D, algunas de las cuales se describieron anteriormente. Por ejemplo, los métodos litográficos se pueden utilizar para fabricar microcanales directamente o para formar moldes, siendo quizás la litografía suave^[265] la más popular de estas técnicas. Los métodos sustractivos eliminan selectivamente el material para formar microcanales^[266]. Aunque es posible fabricar estructuras 3D mediante la unión secuencial de múltiples capas moldeadas^[267], existen dificultades asociadas con la alineación y sellado de estas capas, así como para garantizar la uniformidad en las superficies de la geometría. Por lo tanto, la mayoría de los métodos existentes producen microcanales 2D. Las técnicas de escritura láser directa como estereo-litografía^[268,269] y polimerización de dos fotones (2PP por sus siglas en inglés *two-photon polymerization*)^[270] permiten el moldeo directo de estructuras monolíticas complejas. Sin embargo, el alto costo y la baja velocidad de estas técnicas han limitado su adopción para la fabricación de estructuras 3D complejas. La escritura directa de “tintas fugitivas”^[271] como la parafina (también conocida como “moldeo sacrificial”) también se ha demostrado como un método eficaz para la creación de canales 3D. Los microcanales 3D también se conocen como “microvasculares” debido a su semejanza con la red vascular del cuerpo y la capacidad de transportar masa y energía a través de una estructura monolítica.

En este sentido, el metal líquido se ha utilizado como una tinta fugitiva para la fabricación de canales microfluídicos^[256], cuyo procedimiento se describe a continuación. El primer paso consiste en imprimir el metal líquido en un sustrato mediante una impresora 3D (figura 5.15a-a’). En este caso, el metal líquido sirve como tinta de sacrificio para definir las características del microcanal. La formación de la capa de óxido en el líquido estabiliza su forma. Además, esta capa permite la impresión de estructuras de pilares de líquido en dirección normal al sustrato. El segundo paso consiste en encapsular el volumen de ML impreso mediante la fundición y el curado de un polímero, como el PDMS (figura 5.15b-b’). El tercer paso consiste en vaciar el microcanal mediante el

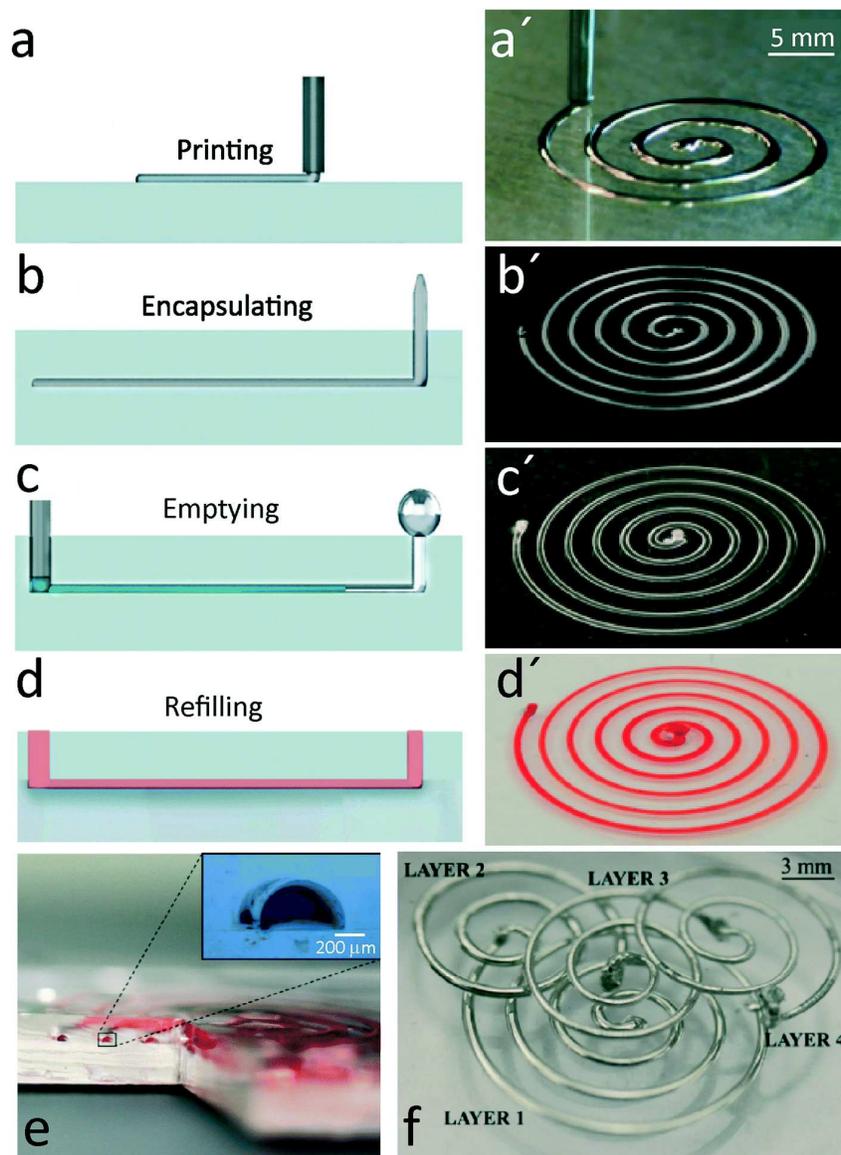


Figura 5.15: Fabricación de microcanales 3D mediante escritura directa de metal líquido como “tinta fugitiva” encapsulada en un polímero^[256]: (a-d) Presentación esquemática del proceso de fabricación compuesto de los siguientes pasos: impresión, encapsulación, vaciado y relleno, (a'-d') Presentación real del proceso de fabricación, (e) Vista transversal de un “canal microvascular” fabricado mediante este proceso, y (f) canal multicapa espiral interconectado a través de múltiples capas. Reproducido de Ref.^[256,272] con permiso de la Royal Society of Chemistry.

lavado con una solución ácida[‡], por ejemplo usando una solución 1 M de HCl (figura 5.15c-c'). Esto elimina la capa de óxido y hace que el metal líquido se retraiga del microcanal. Dadas las propiedades del metal líquido, éste se puede recuperar y reutilizar

[‡]Considerando que el galio y sus aleaciones son anforéticos, se puede utilizar también una solución básica que elimine el óxido formado y facilite la remoción del metal líquido de los microcanales.

por completo después de su extracción. Los métodos alternativos para eliminar la capa de óxido sin necesidad de ácido incluyen el lavado con una solución básica con un $\text{pH} > 10$ en el canal, o la reducción electroquímica en presencia de un electrolito de sales como 1 M NaF, que se conoce como “recapilaridad” [109]. El cuarto paso consiste en rellenar el microcanal con un tinte de color para visualizar las geometrías creadas (figura 5.15d-d’).

Los microcanales creados por este método tienen una sección transversal semicircular (figura 5.15e) debido a la forma que adopta el metal líquido cuando sale de la boquilla de la impresora 3D, aunque el uso de recubrimientos metalofóbicos puede modificar la sección transversal a una circular. Las estructuras resultantes son tan estrechas como $\sim 50 - 100 \mu\text{m}$, que define el límite de resolución lateral de los microcanales fabricados. Las estructuras verticales tienen una sección transversal cilíndrica y la capa de óxido puede estabilizar estas estructuras hasta 4 mm de altura. Un atractivo de este método simple es que permite la creación de microcanales multicapa 3D (figura 5.15f). Además, mediante este método es posible crear microcanales compuestos de casi cualquier material encapsulante sin necesidad de una unión interfacial. Una limitante de este método es la necesidad de imprimir el metal líquido, aunque como se ha visto existen diversos métodos para hacerlo [100,123]. A la fecha, esta técnica requiere pasos alternativos de impresión (para el metal líquido) y encapsulación. La co-impresión, tanto de metal líquido como del material encapsulante de manera simultánea, es una opción viable para mejorar la eficiencia del proceso y la complejidad estructural. En la medida en la que se desarrollen nuevas metodologías para moldear estructuras de ML más pequeñas, se avanzará hacia la fabricación de microcanales igualmente pequeños.

Bombas

Dentro de los sistemas microfluídicos siempre es necesario impulsar un fluido a través de los canales, por lo que las bombas son un componente esencial. El bombeo de metales líquidos se pueden realizar mediante métodos convencionales (mecánicos) y/o no-convencionales [273], cada uno con ventajas y desventajas. Las bombas utilizadas en sistemas microfluídicos pueden clasificarse en grupos mecánicos y no-mecánicos [273-275]. Las bombas mecánicas dependen de un elemento móvil para desplazar el líquido. Por ejemplo, para el caso de las bombas de diafragma, el elemento móvil es una membrana flexible que puede oscilar utilizando mecanismos neumáticos [276], piezoeléctricos [277], electrostáticos [278], electromagnéticos [279] o termoneumáticos [280], mientras que para el caso de las bombas rotativas [281] el elemento móvil es un engranaje de microescala, que se puede hacer girar electromagnéticamente. Por el contrario, las bombas no-mecánicas (o no convencionales) se basan en principios alternativos para conducir el líquido. Dentro de esta categoría se encuentran la electro-ósmosis [282], electrohidrodinámicos [283], magnetohidrodinámica [284,285], formación de burbujas debido a la electrólisis [286], propulsores químicos [287] y transmisión acústica [288]. Los flujos accionados por capilaridad, como el efecto de electromojado continuo (*continuous electrowetting*), también son posibles [255,289,290]. Mediante este efecto es posible producir el movimiento de una gota de

metal líquido a través del electrolito^[291], o mover un electrolito más allá de un volumen de ML confinado físicamente en un lugar. Este concepto permite el bombeo directo de fluidos utilizando un voltaje, y por lo tanto, es un método de bombeo no mecánico. Una configuración de prueba de concepto consta de un canal cerrado (figura 5.16a). Posteriormente, se llena el canal con una solución básica (0.3 M NaOH, pH a 13.5) lo que permite el uso de aleaciones de galio para el bombeo. La figura 5.16b muestra el bombeo, en el que se agrega una tinta negra al canal para visualizar el flujo. El principio de funcionamiento de la bomba se muestra en la figura 5.16c-d. Inicialmente, las cargas eléctricas se distribuyen uniformemente a lo largo de la doble capa eléctrica (EDL por sus siglas en inglés) formada en la interfase de la gota - solución de NaOH (figura 5.16c). Tras la aplicación de una señal de accionamiento, las cargas eléctricas se redistribuyen, con más cargas acumuladas cerca del electrodo positivo (figura 5.16d). Al aumentar las cargas en la interfase, las cargas se repelen entre sí y disminuyen las fuerzas cohesivas, que consecuentemente disminuyen la tensión interfacial^[255]. El gradiente de tensión interfacial a través de la superficie de las gotas puede ser descrito por la ecuación de Lippmann^[290,292]

$$\gamma(\mathcal{V}) = \gamma_0 - \frac{1}{2}C_{EDL}(\mathcal{V} - \mathcal{V}_0)^2 ,$$

donde γ es la tensión interfacial, γ_0 la tensión interfacial máxima en el potencial de carga cero, C_{EDL} es la capacitancia de EDL por unidad de área, y \mathcal{V}_0 es el potencial de carga cero. La ecuación de Lippmann correlaciona la caída potencial a lo largo del electrolito con un cambio en la tensión interfacial que conduce a un flujo similar a Marangoni en la interfase. Normalmente, estos gradientes impulsan la gota a través de un microcanal (por ejemplo, a la derecha en la figura 5.16d). En su lugar, la geometría de los canales limita el movimiento de la gota de ML y, por lo tanto, el electrolito se mueve a la izquierda en la figura 5.16d. El esfuerzo cortante producido en la interfase impulsa al electrolito de la región de baja tensión interfacial hacia la región de alta tensión interfacial de la gota, y conduce al bombeo de electrolito a través del canal.

La aplicación de una señal de onda cuadrada de voltaje relativamente baja con un desplazamiento positivo (por ejemplo, $5 V_{p-p}$ con un *offset* de 2.5 V) proporciona un flujo constante de una solución de NaOH a través del canal. El caudal más alto de la bomba se alcanza a 200 Hz para una gota con un diámetro de 2.7 mm, lo que aumenta al reducir el diámetro de las gotas. Parece que a esta frecuencia el efecto Marangoni es dominante y produce el flujo superficial necesario para el bombeo. A bajas frecuencias, la gota se mueve hacia adelante y hacia atrás dentro del compartimento para la gota con un efecto de bombeo menos eficiente debido a la oxidación de la superficie, en cuyo caso se podría utilizar para el mezclado. En contraste, a altas frecuencias, las cargas no tienen suficiente tiempo para ser redistribuidas, y la gota pierde su efecto de bombeo. Esta estrategia de bombeo se puede utilizar para enfriar rápidamente los puntos calientes^[293] que se forman comúnmente en dispositivos eléctricos y electrónicos. Es decir, puesto que la gota de metal líquido tiene una alta conductividad térmica, ésta puede servir como un disipador de calor cuando se coloca en el punto caliente. En este sentido,

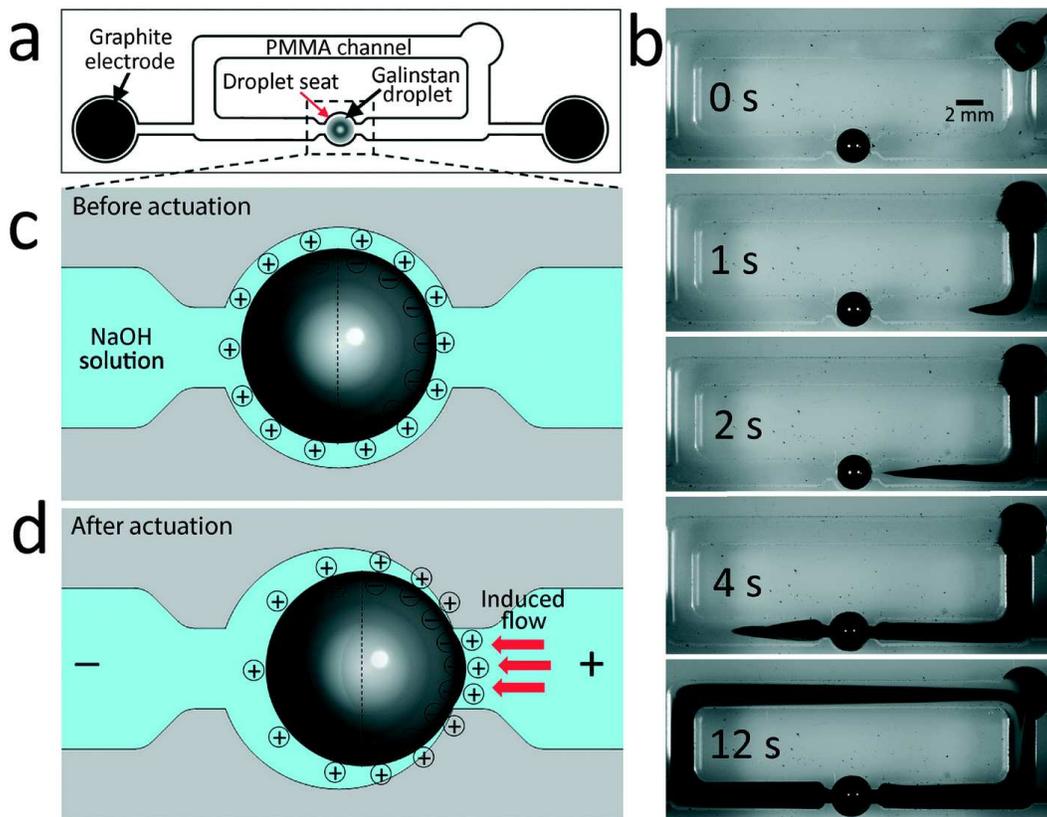


Figura 5.16: Bomba habilitada por metal líquido^[291]: (a) Esquemas del canal cerrado, (b) Imágenes instantáneas de flujo inducido, visualizado mediante la inyección de tinta azul, al accionar una gota de Galinstan con un diámetro de 2.7 mm con una señal de onda cuadrada de $5 V_{p-p}$, 2.5 V de offset, 200 Hz y un ciclo de trabajo del 50 %, (c) Distribución simétrica de cargas en la interfase de gota-electrolito antes de accionar la gota, (d) Distribución asimétrica de las cargas en la interfase de la gota - electrolito después de accionar la gota, lo que resulta en una diferencia de tensión interfacial en la superficie de las gotas. Reproducido de Ref.^[272] con permiso de la Royal Society of Chemistry. Reproducido de Ref.^[291] con permiso de la Academia Nacional de Ciencias de los Estados Unidos de América.

el electrolito circulante actúa como un líquido refrigerante. La conductividad térmica del refrigerante se puede aumentar mediante la adición de nanomateriales conductores térmicos como nanotubos de carbono en la solución, aunque se debe considerar la disolución que pudieran tener estos en el ML. En su forma actual, el diámetro de la gota de metal líquido debe ser mayor que 1.5 mm para inducir un gradiente de tensión interfacial suficientemente grande a través de los extremos de la gota para dar lugar a un movimiento eficaz del fluido. Aunque esto representa un desafío para el escalamiento a dimensiones menores de la bomba, es una clara oportunidad de innovación. Además, en este sistema el rendimiento de bombeo se ve afectado por el pH de la solución circundante, con un efecto de bombeo mucho menos eficaz observado en soluciones ácidas. Es muy importante tener en cuenta el efecto del contenido ácido y básico del electrolito, así como la concentración de sales añadidas al medio ambiente. Se ha demostrado que tales cambios tienen un efecto considerable en el desplazamiento y la deformación de las

gotas de metal líquido y, por lo tanto, deberían tener efectos similares en el rendimiento de la bomba^[294]. Adicionalmente, el funcionamiento de la bomba se asocia con una liberación muy lenta de iones de galio y estaño en el medio circundante, que pueden ser relevantes dependiendo de la aplicación. El uso de otras aleaciones de metal líquido con liberación minimizada de iones, o la elaboración de métodos para bombear líquidos secundarios para minimizar la interacción entre la gota de metal líquido y los fluidos primarios (que podrían contener muestras biológicas sensibles) podrían contribuir para atender esta limitante.

Se pueden utilizar mecanismos alternativos para romper la simetría en la distribución de cargas eléctricas a través del EDL. Por ejemplo, se ha demostrado que el uso de electrolitos con distintos pH a través de la gota de metal líquido permite lograr este desequilibrio^[295]. Si la diferencia de pH a través de la gota es grande, el efecto Marangoni impulsa el líquido en contacto directo con la gota hacia el hemisferio ácido. Sin embargo, si la diferencia de pH es menor, la gota experimenta una deformación y se conduce hacia la región básica del canal. Este concepto se ha utilizado para crear una bomba con una presión relativamente baja. Los metales líquidos también se pueden utilizar como electrodos para bombear fluidos electro-osmóticamente^[296], como se describe en la sección 5.3.1.

Válvulas

Los metales líquidos pueden accionar válvulas o ser utilizados como válvulas en sí, ya que son inmiscibles con la mayoría de los fluidos utilizados en sistemas microfluídicos (por ejemplo, soluciones acuosas, líquidos iónicos o disolventes orgánicos). En estos sistemas, las válvulas controlan la magnitud y la dirección del flujo de líquido. En particular, las válvulas son cruciales para realizar ensayos biológicos y químicos de varios pasos, que se basan en la liberación oportuna y secuencial de múltiples soluciones^[297]. De manera análoga a las bombas, las válvulas utilizadas en microfluídica pueden clasificarse en grupos mecánicos y no mecánicos^[298]. Las microválvulas mecánicas dependen de un elemento móvil como una membrana elastomérica para cambiar el área transversal de un canal. La membrana se puede accionar utilizando varios mecanismos mecánicos^[299], neumáticos^[300], hidráulicos^[301], piezoeléctricos^[302], electrostáticos^[303], electromagnéticos^[304] y termoneumáticos^[305]. Alternativamente, las microválvulas no-mecánicas aprovechan mecanismos alternativos para regular el flujo de líquido, como lo es el efecto capilar (abrupto^[306], ráfaga^[307], parche hidrófobo^[308]) o hidrogeles sensibles a estímulos^[309].

A pesar de la importancia que las válvulas tienen en los sistemas microfluídicos, pocos diseños de microválvulas a base de metal líquido se pueden encontrar en la literatura. Esto incluye un control de flujo de gas mediante una microválvula electrostática^[310]. La configuración consta de dos canales estampados perpendicularmente uno encima del otro, estando el canal de gas situado en la parte inferior y el canal de aleación de metal líquido situado en la parte superior. Una membrana delgada de PDMS ($2\ \mu\text{m}$) separa los dos canales. El canal de gas tiene una sección transversal trapezoidal, y está moldeada-

do con un electrodo fijo a lo largo de su base y las paredes laterales (figura 5.17a). En ausencia de presión del gas, la membrana PDMS se abulta bajo el peso de la aleación de metal líquido y bloquea el canal de gas. Sin embargo, ante una presión del gas lo suficientemente elevada, el canal por donde fluye el gas infla la membrana PDMS, permitiendo el flujo (figura 5.17b-c). La aplicación de un voltaje entre los dos electrodos produce una fuerza electrostática para permite deformar la membrana PDMS y cerrar gradualmente el canal de gas. Es importante destacar que el electrodo líquido no se agrieta ni delamina bajo esfuerzos mecánicos. La sección transversal trapezoidal del canal de gas (figura 5.17a) reduce la distancia entre los dos electrodos y aumenta la fuerza electrostática inducida entre ellos. Esto permite que la microválvula se cierre en un tiempo del orden de 30 ms. Mediciones del caudal de nitrógeno a través de la válvula indican que voltajes elevados (175 V) conducen al cierre parcial de la microválvula (figura 5.17d). Sin embargo, la microválvula no puede cerrarse completamente debido al pliegue de la membrana de PDMS (figura 5.17c). La restricción proporcional mediante el uso de válvulas también se ha reportado mediante la modulación del ancho de pulso al aplicar una onda de 250 V, a 1 kHz con ciclo de trabajo variable (figura 5.17e).

Además de la fuerza electrostática, también debería ser posible emplear otros mecanismos como los efectos de electromojado continuo (CEW por sus siglas en inglés *continuous electrowetting*)^[255,290] y electromojado en dieléctricos (EWOD por sus siglas en inglés *electrowetting on dielectric*)^[311,312], para mover las gotas de metal líquido en estructuras microfluídicas que permitan establecer sistemas de válvulas dinámicos para controlar una plataforma más compleja. Aunado a esto, se tiene que la naturaleza suave de las gotas de metal líquido permite obtener contactos conformes con otras estructuras blandas como tejidos biológicos y células^[91], lo que permite su aplicación a investigaciones biológicas como la mecano-transducción celular.

Mezcladores

En las escalas espaciales características de los sistemas microfluídicos, los flujos se encuentran en un régimen laminar, es decir, la difusión es el modo dominante de transferencia de energía y masa^[313]. La difusión es un proceso lento que a menudo necesita escalas de tiempo largas (y por lo tanto, canales largos) para lograr el transporte de masa y energía deseados. Como tal, los mezcladores son elementos cruciales en los sistemas microfluídicos ya que permiten disminuir las escalas espaciales y temporales en el proceso de transporte de materia y energía. Los micromezcladores utilizados en sistemas microfluídicos se pueden clasificar en grupos pasivos y activos^[314,315]. Los mezcladores pasivos se basan en la difusión molecular que ocurre en la interfase de los flujos adyacentes^[316], y en algunos casos en la advección** caótica propagada a través de la interfase por los flujos secundarios. Se han implementado diversas estrategias para inducir estos flujos secundarios, incluyendo matrices de patrones de rejillas o ranuras^[317]

**El proceso de advección se refiere al transporte de las propiedades de una masa de un fluido (como la energía térmica) producido por el campo de velocidades del fluido. Por tanto, los procesos de mezclado se ven favorecidos por la advección caótica.

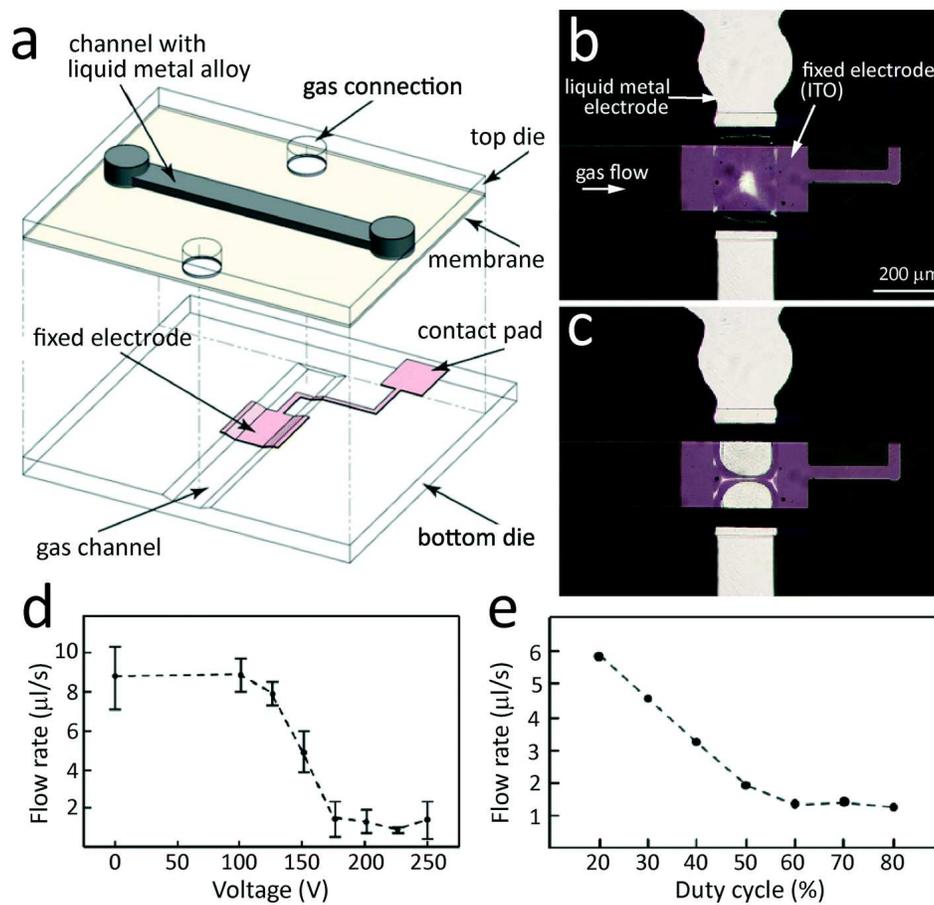


Figura 5.17: Válvula electrostática habilitada para metal líquido^[310]: (a) Esquemas de la microválvula con un electrodo fijo de óxido de estaño-indio transparente (ITO) y un electrodo flexible hecho de metal líquido que llena el canal superior, (b-c) Micrografías de la microválvula obtenida del molde inferior en los modos de apertura y cierre, (d) Variación del caudal vs voltaje, durante el ciclo de encendido/apagado, y (e) Variación de flujo vs. ciclo de trabajo (%) durante la apertura parcial de la válvula. Reproducido de Ref.^[272] con permiso de la Royal Society of Chemistry. Reproducido de Ref.^[310] con permiso de IOP Science.

para números Reynolds bajos^{††}, utilizando estructuras Tesla modificadas^[318] o canales 3D en forma de serpientes^[319] para números de Reynolds intermedios, y utilizando canales curvos^[320] para números de Reynolds elevados. En contraste, los mezcladores activos aprovechan varios mecanismos mecánicos^[321], acústicos^[322], térmicos^[323], electrocinéticos^[324], electrohidrodinámicos^[117] y electromagnéticos^[325] para incrementar la advección caótica.

El concepto de bombeo por flujo accionado por tensión superficial (ver figura 5.16)^[291] puede extenderse al mezclado para inducir advección caótica dentro de un electrolito circundante^[326]. En una implementación, un volumen de Galinstan (gota hemisférica)

^{††}El número de Reynolds es un parámetro adimensional que permite saber si un flujo es dominado por fuerzas inerciales (flujo turbulento) o por fuerzas viscosas (flujo laminar).

insertada en un sustrato de teflón sirve como mezclador para un volumen más grande de una solución de NaOH que envuelve el metal líquido. Dos electrodos estampados en ambos lados de la gota hemisférica de Galinstan permiten su accionamiento eléctrico. La aplicación de una señal sinusoidal AC (4 V, 100 Hz – curiosamente la mitad de la frecuencia para el bombeo óptimo utilizando una gota esférica completa) a los electrodos conduce a la deformación periódica del volumen de metal líquido. Se observó que la mayor deformación de la gota (definida como la distancia horizontal entre la línea media y el punto más elevado del volumen de la gota) es función de la altura de la gota; para un volumen de Galinstan con una altura de 1 mm, la deformación más alta se produce a 100 Hz. La oscilación del volumen de Galinstan induce vórtices simétricos y, por lo tanto, facilita el mezclado dentro del electrolito circundante. Para este sistema, la mezcla más rápida se logra a una frecuencia de 50 Hz, en la que la deformación del volumen del ML es mucho menor que su máximo alcanzado a 100 Hz. Esto sugiere que la advección caótica inducida dentro de la solución NaOH no se rige por la deformación mecánica de la tapa de Galinstan, y es más probable que se rija por los flujos periódicos similares a Marangoni inducidos en la superficie de la tapa de Galinstan. Las imágenes de alta velocidad con partículas de poliestireno confirman la presencia de estos flujos de Marangoni.

Un mezclador a base de metal líquido se puede incorporar fácilmente en un canal microfluídico. En un ejemplo, un volumen hemisférico de Galinstan moja una almohadilla de cobre en línea dentro de una estructura de PDMS en forma de Y. Los fluidos inyectados en las dos entradas de este microcanal se combinan en una sola corriente compuesta por dos corrientes laminares adyacentes que normalmente sólo se mezclarían por difusión molecular. En ausencia de campos eléctricos, la tapa no perturba el flujo laminar a través del canal. Sin embargo, al aplicar una señal sinusoidal a los electrodos adyacentes (en este caso, 4 V y 50 Hz), la oscilación de la tapa induce inestabilidades laterales en la interfase de la tapa y el canal fluido, lo que conduce a la mezcla de flujos adyacentes. La eficiencia de mezclado promediada en el tiempo puede alcanzar un 95 %, pero disminuye con el aumento del caudal.

Al igual que en el caso de la bomba de metal líquido, el diámetro de la gota debe ser mayor que 1.5 mm para inducir suficiente gradiente de tensión interfacial en su superficie, y también para proporcionar suficiente área superficial de contacto con el medio circundante, lo que limita su aplicación para sistemas microfluídicos de flujo continuo. Además, al igual que la bomba de metal líquido (ver por ejemplo figura 5.16), este mezclador funciona mucho menos eficazmente en soluciones ácidas. Además, el mezclador es activado por solo un par de electrodos, mientras que múltiples pares de electrodos se pueden utilizar para inducir deformaciones mecánicas multimodo y un flujo de Marangoni a lo largo de la superficie de la gota. Otra alternativa puede ser la incorporación de un campo magnético (ya sea producido por un imán o por electroimanes), que al interactuar con los campos eléctricos producirá una fuerza de Lorentz que se puede controlar con la forma e intensidad de los campos magnético y eléctrico.

La mezcla de corrientes laminares adyacentes también es posible por medio de una

perturbación electrohidrodinámica^[117]. En la subsección siguiente se introduce este concepto de mezclado, ya que se basa en electrodos a base de metal líquido.

Electrodos

La elevada conductividad y fluidez de los ML hace posible su uso como un electrodo inyectable y deformable. La presencia del óxido superficial permite que el metal forme estructuras estables en microcanales, incluidas aquellas que tienen contacto directo con soluciones dentro del microcanal. En consecuencia, es posible integrar electrodos en sistemas microfluídicos para manipular partículas y fluidos (por ejemplo, electro-ósmosis, electrohidrodinámica, electroforesis y dielectroforesis) y para el sensado (por ejemplo, sensores electroquímicos, capacitivos y resistivos). Como se mencionó anteriormente, la capa de óxido es muy delgada (~ 3 nm^[143]) y, por tanto, no se ha mostrado que impida significativamente el transporte de carga y los campos eléctricos a través de la interfase. Sin embargo, el óxido es un aspecto a considerar en aplicaciones que implican electroquímica ya que, por un lado, la eliminación del óxido puede desestabilizar el metal (es decir, hacer que se someta a inestabilidades capilares^[109,327]), y por otro, la capa de óxido puede inhibir las reacciones químicas en dicha interfase. En este sentido, la tendencia del metal a oxidarse puede proporcionar reacciones que compiten con las reacciones electroquímicas deseadas. El óxido es también una barrera física para aplicaciones que requieren una superficie metálica (por ejemplo, la deposición de monocapas automontadas en oro). Los siguientes ejemplos son aquellos que aprovechan las propiedades de los metales líquidos para formar electrodos.

La fabricación de electrodos en microcanales es fácil debido a la sencillez para inyectar el metal líquido. También es posible poner estos electrodos en contacto directo con el fluido en un microcanal vecino^[117]. Una posibilidad implica inyectar cuidadosamente el metal en una rama del canal fluido principal. Otro enfoque consiste en utilizar postes u otras obstrucciones para dividir un microcanal en subregiones que contienen el metal líquido y sub-regiones que contienen otros fluidos de interés (figura 5.18a). Tras la inyección, la capa delgada de óxido que se forma en la superficie del metal líquido aumenta su estabilidad mecánica^[1]. El metal líquido fluye a través de la sub-región del canal sólo cuando la presión aplicada en la entrada excede la presión crítica necesaria para romper la capa de óxido. Al igual que la presión de Laplace, esta presión crítica escala inversamente con la altura y ancho del canal. El metal líquido fluye a través de la trayectoria con la presión crítica más baja, lo que significa que llena los canales sin fugas (aunado a su elevada tensión superficial) a través de los postes de PDMS (figura 5.18b). Un atractivo de esta técnica es que los electrodos de metal líquido se alinean intrínsecamente con el canal fluido en un solo paso. Por el contrario, los electrodos convencionales requieren patrones (por ejemplo, un portaobjetos de vidrio con electrodos de oro estampados litográficamente) que deben estar alineados con los microcanales. En cualquier caso, ninguno de estos pasos es tan simple como inyectar un líquido en un microcanal, que se logra en un solo paso. Más importante aún, los electrodos de metal líquido se extienden desde la parte inferior hasta la superficie superior del canal fluido,

lo que les permite producir líneas de campo eléctrico intensas y uniformes a lo largo de la altura del canal. Por el contrario, los electrodos convencionales son a menudo películas delgadas y moldeadas de metal en el sustrato, lo que resulta en campos eléctricos divergentes a través del canal, sin mencionar la degradación del electrodo, lo cual no ocurre con el ML.

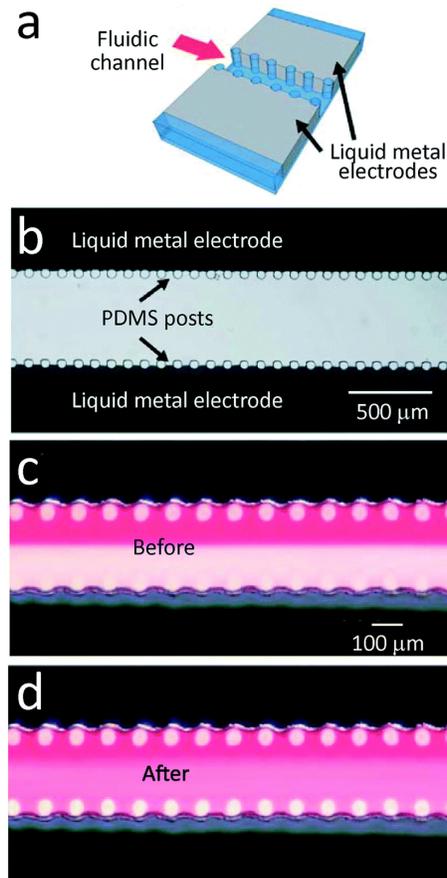


Figura 5.18: Electrodos metálicos líquidos habilitados mediante la inyección de metal líquido en un canal microfluídico, con los postes de PDMS moldeados para evitar fugas de metal líquido^[117]: (a) Presentación esquemática del sistema microfluídico con electrodos de metal líquido, (b) Vista superior de electrodos metálicos líquidos alineados en ambos lados del canal, y (c-d) Mezcla electrohidrodinámica de un flujo de aceite aislante y conductor en el canal. El aceite conductor se produce dopando un potenciador de conductividad disponible comercialmente, lo que permite un contraste de conductividad entre los dos flujos. Los resultados se obtienen aplicando un voltaje de 100 V entre los electrodos de metal líquido. Reproducido de Ref.^[117,272] con permiso de la Royal Society of Chemistry.

Los electrodos de metal líquido se han utilizado para diversas aplicaciones^[328]. Por ejemplo, se pueden utilizar para el mezclado electrohidrodinámico de flujos laminares adyacentes dentro de un canal microfluídico. La utilidad de este mezclador se demuestra mezclando flujos laminares de aceites aislantes y conductores. En ausencia de campo eléctrico, los dos flujos de aceite permanecen laminares con una mezcla mínima en la interfase (figura 5.18c). Tras la aplicación del campo eléctrico a través de los dos

electrodos ($5 \times 10^5 \text{ V m}^{-1}$), la interfase se vuelve inestable y las corrientes adyacentes se mezclan rápidamente (figura 5.18d). Estos electrodos de metal líquido también se han utilizado para contar y dimensionar partículas en suspensión basadas en un contador Coulter^[329], y conducción electro-osmótica del flujo^[296].

Aunque los electrodos de metal líquido son estables en presencia de flujo a través del canal central, pueden volverse inestables en condiciones que eliminan el óxido de su superficie. Para evitar la disolución del óxido, el valor de pH de los líquidos dentro del canal fluido debe mantenerse en el rango de aproximadamente 3 – 10. La estabilidad electroquímica de la capa de óxido depende de la magnitud del voltaje aplicado, la frecuencia de la voltaje (DC *vs* CA), y la conductividad eléctrica de las soluciones en el canal fluido. Es posible evitar estas limitaciones inyectando galio puro, que se puede solidificar a temperatura ambiente ya que tiene un punto de fusión de casi 30°C.

Este concepto se ha utilizado para desarrollar un sensor basado en microfluidos para temperatura, humedad y oxígeno midiendo los cambios en la conductividad y la capacitancia del líquido iónico entre los electrodos de metal líquido^[203]. Tres canales paralelos componen el sistema. Los dos canales exteriores corresponden a los electrodos de metal líquido. El canal central contiene un líquido iónico. Los canales central y lateral están interconectados a través de una serie de canales estrechos paralelos, que se conocen como microcanales por “hetero-unión”. Tales canales de interconexión evitan la fuga de metal líquido en el canal central, y mantienen su estabilidad mecánica bajo diversas deformaciones, incluyendo el estiramiento, flexión, torsión, sujeción y atadura. Las mediciones de sensibilidad a la temperatura revelan un cambio de 3.9% en la conductividad por 1°C de aumento de la temperatura en un rango de 25 a 69°C, con un cambio mínimo de temperatura detectable de 0.64°C. Las mediciones de sensibilidad a la humedad indican un cambio del 1.7% en la conductividad por un aumento del 1% de humedad. Esta sensibilidad es mayor que los sensores de humedad disponibles comercialmente, que se basan en la detección capacitiva, con una sensibilidad típica de 0.3%. Por último, los experimentos de sensibilidad al oxígeno revelan un aumento del 1% en la conductancia por cada 1% de aumento en la concentración de oxígeno. Un atractivo de estos sensores es que están contruidos enteramente a partir de materiales blandos: elastómeros, líquidos iónicos y metales líquidos. Por lo tanto, son extremadamente suaves y deformables. Estos dispositivos se pueden unir a otros sistemas de electrónica completamente blanda (descritos anteriormente), incluyendo diodos^[200] y memristores^[200] contruidos a partir de geles, elastómeros y metal líquido.

Los electrodos de metal líquido también se han utilizado para la estimulación eléctrica de las neuronas utilizando un sistema de cultivo celular microfluídico^[91] (figura 5.19a). Se ha encontrado que el metal líquido no afecta negativamente la viabilidad y crecimiento de las células. La actividad neuronal se registra utilizando el indicador fluorescente de calcio, Fluo-4, (figura 5.19b-c). Los resultados indican el rápido aumento del calcio y la recuperación hasta la línea base después de la estimulación con una respuesta óptima obtenida a 0.6 mA (figura 5.19d-e).

Un enfoque alternativo para crear electrodos de ML consiste en formar los electrodos

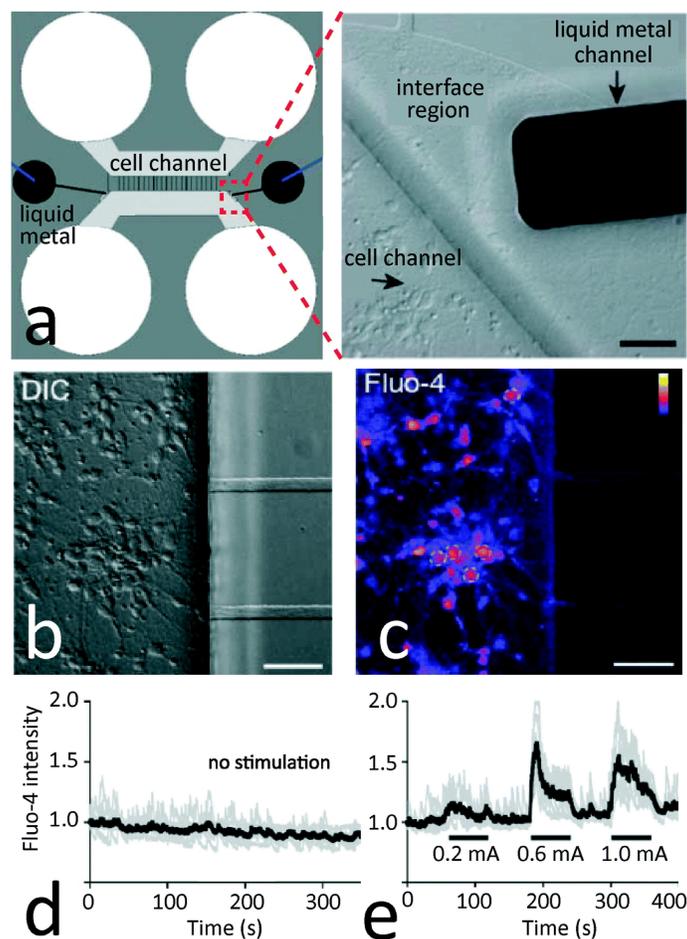


Figura 5.19: Estimulación de células neuronales utilizando electrodos de metal líquido^[91]: (a) Esquemas de dispositivo microfluídico con la inserción que muestra los electrodos, (b,c) Contraste por interferencia diferencial e imágenes microscópicas fluorescentes de células etiquetadas por Fluo-4 después de estimulaciones eléctricas y (d,e) Lecturas de intensidad fluorescente de las células antes y después de la estimulación. Reproducido de Ref.^[91,272] con permiso de la Royal Society of Chemistry.

hemisféricos que mojan al Cu colocado en la base del microcanal^[330]. Este enfoque requiere montaje manual. Alternativamente, los electrodos hemisféricos se pueden formar *in situ* (es decir, dentro de un microcanal) mediante el montaje de gotas más pequeñas de metal líquido en almohadillas conductoras utilizando dielectroforesis^[331]. El primer paso en este método es formar microgotas de metal líquido mediante el ultrasonido de metal líquido en agua, aunque otros métodos son posibles, como se explicará en secciones posteriores. Las microgotas permanecen estables contra la aglomeración durante algunas horas, con una coalescencia mínima debida a la capa de óxido formada en la superficie. A continuación, se inyecta la suspensión de microgotas en un microcanal. El montaje dielectroforético se induce aplicando una señal de CA sinusoidal (en este caso 15 V y 20 MHz) a una matriz de microelectrodos planos premoldeados sobre el sustrato con almohadillas circulares en el medio. Las fuerzas dielectroforéticas inmo-

vilizan rápidamente las microgotas a lo largo de los bordes de los electrodos e islas. Finalmente, la solución de NaOH se aplica en el canal microfluídico para eliminar la capa de óxido formada en la superficie de las microgotas de metal líquido. Esto permite que las microgotas se adhieran, coalezcan y amalgamen con el microelectrodo de oro subyacente para formar microelectrodos en 3D. Energizar los microelectrodos 3D con una señal de CA conduce a campos eléctricos fuertes dentro del canal microfluídico. Estos campos eléctricos son de naturaleza no uniforme y, por lo tanto, producen fuerzas de dielectroforesis lo suficientemente elevadas para atrapar las nanopartículas de ML. Además de los microelectrodos 3D, estas microestructuras moldeadas se pueden utilizar como disipadores de calor para mejorar la transferencia de calor convectiva a través del canal.

Los electrodos metálicos líquidos podrían utilizarse en muchas plataformas microfluídicas capaces de fusionar y clasificar microgotas en microcanales utilizando dielectroforesis^[332], haciendo transductores interdigitados para producir ondas acústicas superficiales^[333], separación mediante electroforesis de proteínas y ácidos nucleicos^[334,335], electroporación o lisis de células^[336], y electrotaxis de células^[337].

Intercambiadores de calor

Los metales líquidos tienen una alta conductividad térmica comparada con otros líquidos, y por lo tanto se pueden utilizar como conductores de calor. Al ser también buenos conductores eléctricos, es posible utilizarlos como calentadores al hacer pasar una corriente por ellos, por efecto Joule. Es decir, es posible formar calentadores inyectando metal líquido en microcanales y aplicando una corriente eléctrica a través de ellos^[338,339]. El contacto eléctrico entre la fuente de alimentación y el ML se logra mediante alambres sólidos. A pesar de su simplicidad, los experimentos indican la formación de vacíos dentro del canal a temperaturas superiores a 50°C, que crecen tanto en tamaño como en número a temperaturas más altas. Una posible explicación es que los vacíos se forman debido a que el coeficiente de expansión térmica del PDMS es al menos 10 veces mayor que el del galio y el del indio. Independientemente de los mecanismos, la existencia de vacíos rompe la continuidad del metal líquido y aumenta la resistencia eléctrica general del calentador. Con el fin de resolver este problema, un calentador más avanzado utiliza agujas huecas en los puertos de entrada y salida junto con reguladores electrónicos de presión y válvulas controladas por un ordenador para suministrar continuamente el metal líquido en el canal. Esto permite alcanzar temperaturas de hasta 120°C. Colocar el calentador contra un sustrato de silicio conduce a contornos de temperatura uniformes gracias a la alta conductividad térmica del silicio. Por el contrario, la aplicación del calentador a un sustrato PDMS permite calentadores altamente flexibles y deformables. Este calentador puede ser bastante útil para ensayos biológicos a baja temperatura, que implican la incubación de células^[297] o la reacción en cadena de la polimerasa (PCR) para amplificación nucleica^[340]. La piel también se puede calentar para la terapia térmica y el calentamiento se puede inducir de forma remota utilizando una bobina^[339] (por inducción electromagnética).

De manera opuesta, teniendo en cuenta su alta conductividad térmica y baja viscosidad, las aleaciones de metal líquido a base de galio también se pueden utilizar como un medio de refrigeración para el enfriamiento de puntos calientes^[341–347]. En este tipo de aplicaciones es importante considerar la posible amalgama de tales aleaciones con los tubos metálicos de diversos materiales, como el aluminio que es ampliamente utilizado en la fabricación de disipadores de calor.

Corrientes de metal líquido

Cambiar la longitud o la forma del metal líquido dentro de una red microfluídica conduce a cambiar las propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas del sistema, lo cual se pueden utilizar como un medio eficaz para la fabricación de dispositivos altamente reconfigurables. Los mecanismos de accionamiento eléctrico, incluyendo electrocapilaridad^[291], electromojado continuo^[290], capilaridad controlada electroquímicamente a través de la oxidación^[102] y reducción (recapilaridad^[109]) se utilizan generalmente para controlar el movimiento del metal líquido a través de canales microfluídicos. Estos mecanismos controlan la tensión interfacial para permitir un movimiento rápido, preciso y reversible del metal líquido a través de canales estrechos mediante la aplicación de voltajes de CD bajos. Una revisión reciente resume estos mecanismos proponiendo diversos ejemplos^[103]. A continuación, sólo se mencionarán de manera breve algunos ejemplos que muestran la importancia sobre cómo estos mecanismos pueden ser utilizados para controlar el flujo de ML dentro de canales microfluídicos.

Existen diversos trabajos que han demostrado el movimiento reversible de una conexión y desconexión de metal líquido en un canal estrecho a través de la actuación eléctrica^[257]. Este dispositivo consiste en un depósito superficial de metal líquido conectado a un canal estrecho^[257] (figura 5.20a). El dispositivo está lleno de una solución de NaOH para mantener el metal libre de óxido. La aplicación de una señal de CD (en este caso de 4 V) al final de un canal estrecho “jala” del metal líquido a través del canal estrecho a una velocidad máxima de 80 mm s^{-1} mediante accionamiento electrocapilar (figura 5.20b). El avance del metal líquido se asocia con el flujo de electrolito en el depósito a través del efecto Marangoni, opuesto al movimiento de éste. Pequeños huecos por encima de las paredes laterales del canal estrecho, que se conocen como un “canal capilar”, proporcionan una vía para que el electrolito desplazado fluya (recuadro de la figura 5.20a). Invertir la polaridad de la señal a 10 V conduce a la rápida formación de una capa de óxido en el borde delantero del metal líquido. El metal líquido se “retrae” nuevamente en el depósito bajo la fuerza de contratación de la gota (figura 5.20c). Esta retracción se detiene rápidamente por el crecimiento de la capa de óxido, que se adhiere a las paredes del canal y aumenta la estabilidad mecánica del metal líquido (figura 5.20d). Invertir la señal a 4 V reduce la capa de óxido en el borde delantero del metal líquido, y la “jala” de nuevo en el canal estrecho mediante recapilaridad^[109] (figura 5.20e).

Del mismo modo, el control direccional (o enrutamiento) del flujo de metal líquido a través de múltiples canales es posible a través de la actuación eléctrica^[259]. Los expe-

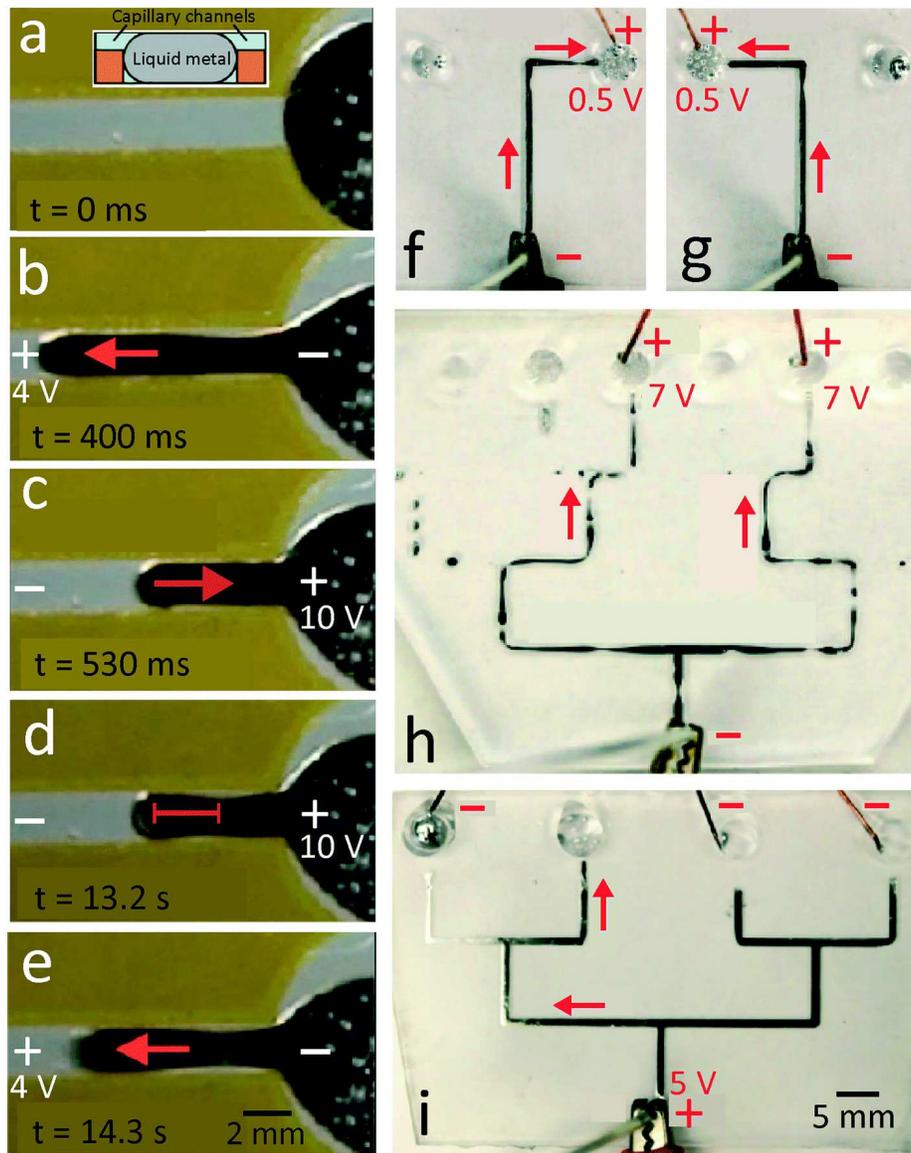


Figura 5.20: (Columna izquierda) Actuación de metal líquido a través de un canal estrecho mediante los mecanismos de electrocapilaridad, electroquímicos y recapilaridad^[257]: (a) Modo estático antes de la actuación, *recuadro*: vista transversal del canal con dos canales capilares en ambos lados para facilitar el flujo de tipo Marangoni hacia atrás, (b) Movimiento hacia adelante mediante accionamiento electrocapilar, (c) Movimiento hacia atrás mediante accionamiento electroquímico, (d) Estancamiento debido a la adhesión de la capa de óxido a las paredes, y (e) Movimiento hacia adelante recuperado a través de recapilaridad. Reproducido de Ref. ^[257] con permiso de Springer International Publishing. (Columna derecha) Dirigir el flujo de metal líquido a través de canales microfluídicos mediante mecanismos de accionamiento electrocapilar y electroquímico^[259]: (f-h) Direccionamiento del flujo de metal líquido hacia salidas seleccionadas de una unión en T a través de accionamiento electrocapilar, y (i) Orientación del flujo de metal líquido hacia múltiples salidas a través de accionamiento electroquímico. Reproducido de Ref. ^[259,272] con permiso de la Royal Society of Chemistry.

rimentos de prueba de concepto se llevaron a cabo rellenando previamente una unión en T con una solución de 1 M de NaOH e inyectando metal líquido en su entrada. En ausencia de accionamiento eléctrico, el metal líquido fluye uniformemente entre las dos ramas de la unión en T hacia las dos salidas. La aplicación de una señal de 0.5 V en CD en una de las salidas conduce a una re-dirección gradual del metal líquido hacia la salida accionada a través de efecto electrocapilar, dejando vacía la otra mitad de la unión en T (figura 5.20f). El metal líquido se puede volver a dirigir fácilmente hacia la salida opuesta cambiando la ubicación del electrodo de accionamiento (figura 5.20g). Este concepto también se puede utilizar para dirigir el ML hacia múltiples tomas de corriente mediante la aplicación de voltaje a las tomas de corriente seleccionadas. Esto se ha demostrado en un sistema microfluídico que consta de tres cadenas de uniones en T (figura 5.20h). A lo largo de estas distancias, el metal líquido se puede seccionar (división del volumen total del metal líquido en volúmenes más pequeños) debido a una fuerte actuación electrocapilar. El control direccional del flujo también se puede lograr mediante accionamiento electroquímico, como se demuestra en un sistema microfluídico que consta de dos cadenas de uniones en T (figura 5.20i). La aplicación de una señal de -5 V CD en las salidas seleccionadas conduce a la oxidación del metal líquido en su borde frontal. Esto finalmente detiene el movimiento del metal líquido y vuelve a dirigir el flujo hacia las otras salidas. En comparación con el mecanismo electrocapilar, el accionamiento de metal líquido por capilaridad controlada electroquímicamente requiere voltajes de funcionamiento ligeramente más altos y tiene un tiempo de respuesta más lento, pero no conduce a seccionar el metal líquido. Otros medios físicos como el aire presurizado^[128,243] o la fuerza magnética^[348] también se pueden utilizar para la conducción de volúmenes en forma de tapón de metal líquido a través de los canales. El concepto de columnas dinámicas de metal líquido posibilita la fabricación de varios dispositivos electrónicos reconfigurables, incluyendo antenas y filtros de microondas con frecuencias resonantes variables^[183,188]. Hasta el momento, el fenómeno se ha descrito para flujo interiores, es decir para ML fluyendo dentro de microcanales, aunque se pueden presentar en otro tipo de flujos.

Como se ha descrito anteriormente, la aplicación de un voltaje bajo al ML cuando éste se encuentra inmerso en una solución conductora (como un electrolito) crea una capa delgada de óxido en la superficie. Este efecto permite a los investigadores crear “corrientes de metal líquido” que tienen el diámetro de un cabello humano y un caudal bajo. Este óxido actúa de manera análoga al jabón en agua, es decir, baja la tensión superficial y reduce la tendencia del fluido a formar gotas. Sin embargo, a diferencia del jabón disuelto en agua, el efecto es completamente reversible. Cuando en esta configuración se aplica un voltaje bajo al ML en movimiento, se crea una capa de óxido que fluye a lo largo de la superficie del metal líquido. Es decir, la capa de óxido es dinámica, e induce un flujo constante de ML fuera de la boquilla en forma de alambre que se conoce como corriente de metal líquido (*liquid metal streams* en inglés). Esta técnica proporciona un gran control sobre el comportamiento del ML.

Las corrientes de metal líquido que emergen de una boquilla se descomponen rápidamente en pequeñas gotas debido a las inestabilidades de Rayleigh-Plateau impulsadas

por la tensión superficial^[349]. Los metales líquidos tienen una enorme tensión superficial, pero pueden formar corrientes cilíndricas estables aplicando un potencial oxidante al metal cuando se inyecta en un electrolito a bajas velocidades. La tensión interfacial de una corriente de metal líquido se puede manipular electroquímicamente en tiempo real para producir una variedad de morfologías, entre las que se incluyen gotas, alambres finos (100 μm de diámetro) y formas rugosas. Los “alambres” de ML pueden fluir y doblarse sin romperse en largas distancias. Este fenómeno permite nuevos enfoques para la producción de estructuras metálicas a temperatura ambiente, estructuración de ML en un fluido bajo demanda y nuevas herramientas para estudiar y controlar el comportamiento de los ML. En la figura 5.21a se muestra el esquema experimental de tres electrodos utilizado para estudiar la morfología del metal líquido como función del potencial eléctrico (ε) y la velocidad de inyección del metal líquido (v). Dada su elevada conductividad eléctrica, el metal líquido, que sirve como electrodo de trabajo, se bombea desde un capilar de vidrio a un baño de electrolito de NaOH 1 M que contiene un electrodo de referencia y un contraelectrodo. En la figura 5.21b se muestran imágenes obtenidas experimentalmente de las distintas morfologías observadas en función del potencial (ε) a una velocidad de inyección $v = 0.35 \text{ cm s}^{-1}$ (flujo volumétrico de 0.1 mL h^{-1}). En todos los experimentos, el diámetro de la boquilla se mantuvo constante, $d = 100 \mu\text{m}$. Con base en los resultados experimentales fue posible elaborar un diagrama de fase de “corrientes” de EGaIn a diferentes velocidades y sujeto a un potencial eléctrico (ver figura 5.21c). Las líneas punteadas corresponden a las fronteras entre las distintas morfologías.

5.3.2. Generación continua de microgotas de metal líquido

La mayoría de los dispositivos descritos anteriormente utilizan gotas de metal líquido depositadas manualmente en las ubicaciones deseadas del sistema^[291,293,326] o corrientes continuas de metal líquido^[111,171,177,203,259,350]. Sin embargo, muchas aplicaciones se benefician de gotas monodispersas producidas fácilmente a altas tasas de formación. Por ejemplo, las gotas de metal líquido a microescala son útiles para sensores^[263,351], tintas conductoras^[122,143], y compósitos^[352,353]. Aunque algunas aplicaciones como bombas^[291], válvulas^[310] y mezcladores^[326] sólo hacen uso de una o unas pocas gotas de metal líquido, también se benefician de tener control preciso sobre el diámetro de las mismas.

La formación de gotas mediante sonicación fuera de chip^[351], en chip^[263] o moldeo^[229] se han demostrado como medios eficaces para formar gotas en la micro- y nanoescala. Sin embargo, el moldeo no permite la generación continua de gotas de microescala, y la sonicación no proporciona un control preciso sobre el tamaño de las gotas producidas.

La generación continua de gotas en la microescala utilizando sistemas microfluídicos mediante el “enfoque de flujo” (*flow focusing*) o de unión en T^[354] puede producir gotas de metales líquidos con diámetros uniformes (distribución monodispersa). Estas técnicas se utilizan comúnmente para producir gotas de agua o de aceite. A diferencia

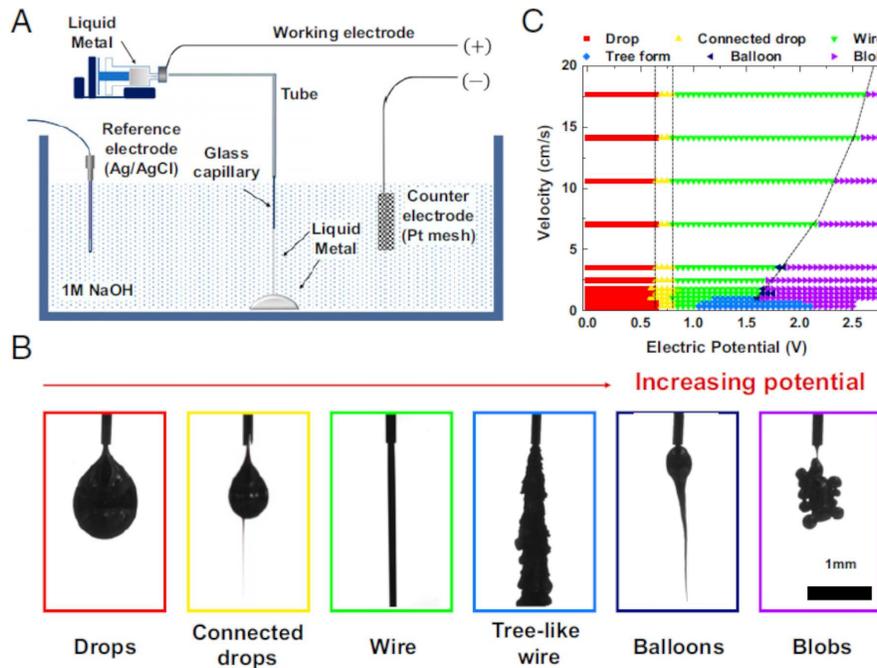


Figura 5.21: (a) Esquema del sistema de tres electrodos utilizado para estudiar la morfología del metal líquido como función del potencial eléctrico (ε) y la velocidad (v). El metal líquido, que sirve como electrodo de trabajo, se bombea desde un capilar de vidrio a un baño de electrolito de NaOH 1 M que contiene un electrodo de referencia y un contraelectrodo. (b) Imágenes experimentales de las morfologías de los metales líquidos observadas en función del potencial (ε) a $v = 0.35 \text{ cm s}^{-1}$ (flujo volumétrico de 0.1 mL h^{-1}). El diámetro de la boquilla es $d = 100 \mu\text{m}$. (c) Diagrama de fase de “corrientes” de EGaIn a diferentes velocidades sujeto a un potencial eléctrico (ε). Las líneas punteadas corresponden a las fronteras entre las distintas morfologías. Tomado de [349].

de estos fluidos convencionales, los metales líquidos tienen una densidad y tensión interfacial significativamente mayores y, por lo tanto, ofrecen oportunidades para estudiar el papel de estas propiedades en la formación de gotas. Además, por un lado, la formación del óxido puede alterar el comportamiento de los metales líquidos durante el “enfoco del flujo”, y por el otro, el óxido también ayuda a mejorar la estabilidad de las gotas resultantes evitando la aglomeración, aunque no existe una investigación profunda al respecto. De manera similar, se ha demostrado el uso de un sistema microfluídico centrado en el flujo [227,228], que consta de tres entradas. En este caso, el EGaIn se inyecta desde la entrada central como una fase discreta, en tanto una solución acuosa se inyecta desde las dos entradas laterales como la fase continua. Alternativamente, otros líquidos como los aceites de silicona se pueden utilizar como la fase continua. Los aditivos a la fase acuosa, como el glicerol [227] o el polietilenglicol (PEG) [228], aumentan la viscosidad y, por lo tanto, aumentan la tasa de corte necesaria para “pinchar” las gotas a medida que las tres corrientes fluyen a través de un orificio común. En un estudio se utilizó un tratamiento superficial de las paredes microfluídicas para evitar la adhesión del metal [228]. Otro estudio sugiere inyectar la fase acuosa en el canal antes de inyectar el metal para crear una capa de deslizamiento entre el metal y las paredes del canal [99],

concepto similar al uso de un “fluido portador” para de ML^[184]. La importancia de los tratamientos superficiales y las capas deslizantes en la interacción de metales líquidos con paredes de canal es una oportunidad para futuros estudios.

Como se ha descrito, el óxido ayuda a estabilizar las gotas resultantes para evitar la coalescencia inmediata a medida que las gotas se acumulan en un vial a la salida del dispositivo. La adición de alcohol polivinílico (PVA)^[227] o un tensoactivo como el SDS^[228] a la fase acuosa ayuda a minimizar la coalescencia de las gotas durante un manejo más intenso (por ejemplo, durante la agitación del vial). La capacidad de controlar el tamaño y la forma de las gotas es un aspecto importante que se debe considerar. El aumento de la razón de flujos de la fase continua y la discreta se asocia con la disminución constante del volumen de las gotas. Inesperadamente, la frecuencia de las gotas aumenta hasta alcanzar un pico en una relación de flujo de fase continua y discreta de 1, antes de presentar una reducción gradual. Las gotas obtenidas son esféricas y permanecen estables incluso algunas semanas después de ser recogidas en un vaso de precipitados.

El uso de aceite de silicona como fase continua es una vía sencilla para aumentar la viscosidad. En este caso, se pueden observar trazas de metal líquido sobre la superficie de los canales, lo que sugiere que el metal líquido se adhiere parcialmente a las paredes en ausencia de tratamiento superficial. Más interesante aún, las gotas no esféricas, que se producen a bajas relaciones de flujo, permanecen no esféricas después de ser inyectadas en un vaso de precipitados. Este comportamiento se atribuye a la formación instantánea de una capa de óxido fina en la superficie de las gotas debido al contacto con el oxígeno disuelto en el aceite de silicona. Esta capa de óxido aumenta la estabilidad mecánica de las gotas y evita la deformación de las gotas hacia gotas esféricas. Esta hipótesis se confirma desoxigenando el aceite de silicio mediante la inyección de burbujas de nitrógeno en él. Después de hacerlo, las gotas no esféricas se deforman en esferas después de salir del dispositivo microfluídico. Otro factor posible es que se forma óxido de galio monohidratado en soluciones acuosas; esta forma del óxido es más débil que la formada en ausencia de agua y por lo tanto puede ser menos eficaz en el mantenimiento de formas no esféricas^[99]. La adición de 1 M solución de HCl puede desestabilizar las gotas mediante la eliminación de la capa de óxido, que se forma gradualmente en la superficie de las gotas^[227] (figura 5.22a-c).

Mediante el uso de metal líquido combinado con electrolito, es posible obtener tanto la fase discreta y continua conductoras. En consecuencia, es posible utilizar electrocapilaridad y reacciones electroquímicas interfaciales^[102] (capilaridad controlada electroquímicamente) para controlar la tensión interfacial del metal en tiempo real a medida que pasa a través del orificio de “enfoco de flujo”^[258]. La tensión interfacial desempeña un papel importante en la determinación del diámetro de las gotas en este método. Por lo tanto, es posible ajustar el diámetro bajo demanda variando el voltaje aplicado al metal líquido en relación con la fase continua. Por el contrario, los sistemas convencionales de agua y aceite cambian de diámetro al variar el caudal relativo, ya que tarda mucho tiempo en estabilizarse. El control eléctrico sobre el diámetro de las gotas se produce en tiempo real.

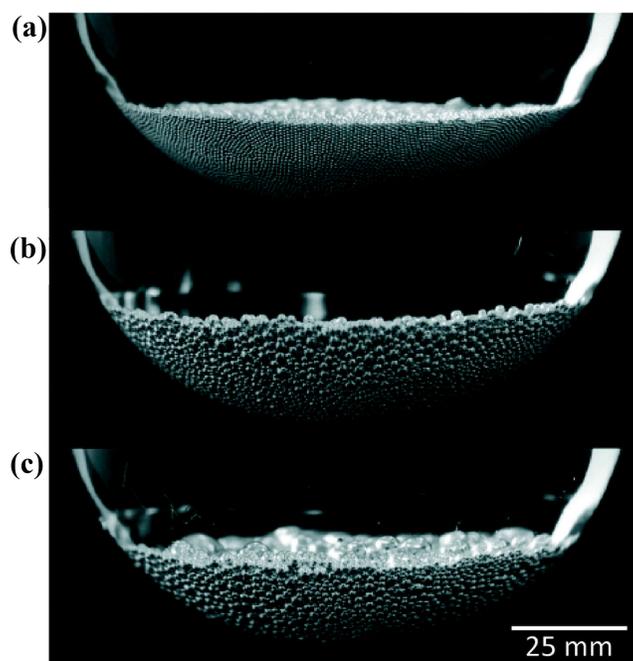


Figura 5.22: Desestabilizar las gotas mediante la adición de 1 M de solución de HCl en el tubo de ensayo para eliminar el óxido de superficie^[227]: Imágenes tomadas (a) 0 min, (b) 2 min y (c) 22.5 horas después de la adición de la solución de HCl. Reproducido de Ref. ^[227,272] con permiso de la Royal Society of Chemistry.

Para demostrar este concepto, se formaron gotas de metal líquido utilizando un sistema de “enfoco de flujo” con una solución de glicerol-NaOH como fase continua y EGaln como fase discreta (figura 5.23a-b). El glicerol aumenta la viscosidad de la solución y el NaOH mantiene la superficie de metal líquido libre de óxido, y al mismo tiempo aumenta la conductividad eléctrica de la solución, que es necesaria para la modulación eléctrica de gotas. Los resultados muestran que la aplicación de un voltaje positivo (oxidativo) a la entrada de metal líquido disminuye el tamaño de las gotas. Esta reacción forma una capa de óxido en la superficie del metal líquido, lo que reduce su tensión interfacial^[102]. Por ejemplo, el aumento de la magnitud del voltaje de 8 a 16 V reduce el tamaño de las gotas de 90 a 75 μm , respectivamente, que son más pequeños que el ancho del orificio, que es de 100 μm (figura 5.23c)^[258]. Un aumento adicional del voltaje aplicado a 18 V conduce a la formación de una corriente delgada de metal líquido a través del canal. Este comportamiento se atribuye a la disminución de la tensión interfacial del metal líquido a través de la oxidación superficial. Esto a su vez, aumenta el número Capilar, que se define como la razón entre las fuerzas viscosas y las fuerza de tensión superficial, y es inversamente proporcional al tamaño de las gotas^[354]. Curiosamente, la aplicación de señales de CA de onda cuadrada y sinusoidal cambia el tamaño de las gotas periódicamente en tiempo real. La reducción del tamaño de las gotas también se logra aplicando un voltaje negativo (reductivo) a la entrada de metal líquido a través de la electrocapilaridad.

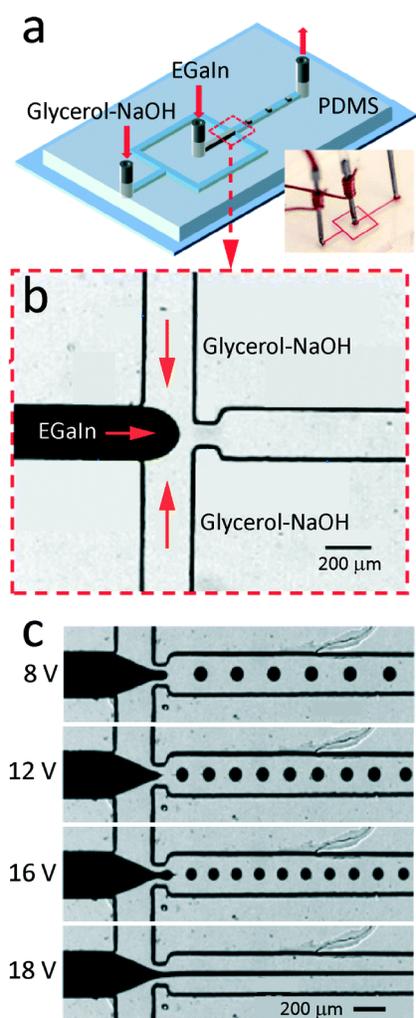


Figura 5.23: (Columna izquierda) Control del tamaño y la tasa de producción de gotas de metal líquido mediante mecanismos electrocapilares y electroquímicos^[258]: (a) Esquema del sistema de “enfoco de flujo”, el recuadro muestra cables de cobre en las entradas de las fases continua y discreta para la accionamiento eléctrico, (b) Micrografía de la sección de enfoque de flujo del sistema microfluídico, (c) Disminución del tamaño de las gotas de metal líquido a través de la actuación electrocapilar. Reproducido de Ref.^[258] con permiso de John Wiley and Sons. Reproducido de Ref.^[272] con permiso de la Royal Society of Chemistry.

También es posible utilizar conceptos microfluídicos para transferir gotas de la fase continua viscosa a otras soluciones con menor viscosidad y mayor conductividad eléctrica. Esto se ha logrado mediante un sistema microfluídico integrado, compuesto por un orificio de enfoque de flujo para la generación continua de gotas de Galinstan en glicerol, complementado con un módulo de transferencia continua de gotas a una solución NaOH de baja viscosidad^[355]. El módulo de transferencia de gotas es esencialmente una unión en T, que permite que las corrientes laminares de glicerol que contienen gotas de metal líquido y la solución NaOH fluyan una al lado de la otra. Sin embargo, teniendo en cuenta el contraste en la viscosidad del glicerol y del NaOH ($\mu_{\text{glicerol}} \sim 160\mu_{\text{NaOH}}$) existe un contraste considerable en el flujo ($Q_{\text{NaOH}} \sim 20Q_{\text{glicerol}}$) a través de la interfase de las dos corrientes. Este contraste en el flujo crea un gradiente de velocidad considerable a través de la corriente de glicerol, e induce una fuerza de sustentación hidrodinámica^[356] suficiente para atraer las gotas hacia la interfase de los flujos de glicerol-NaOH. La tensión interfacial a través del Galinstan-glicerol es mayor que la de Galinstan-NaOH (537 vs. 480 mN m⁻¹). Por lo tanto, en las proximidades de la interfase, las fuerzas de gradiente de tensión interfacial (que actúan frente al flujo de Marangoni) permiten que las gotas crucen la interfase para ser llevadas por la corriente NaOH. Este trabajo se extiende aún más^[357] al demostrar que la aplicación de una perturbación al flujo a través de los dos lados de un flujo de núcleo de glicerol hace que las gotas se transfieran hacia el flujo de NaOH más rápido, permitiendo el control direccional activo de las gotas en tránsito hacia las salidas deseadas.

Por otro lado, la microfluídica se puede utilizar para crear corrientes de metal líquido que permitan depositarlo y moldearlo para crear dispositivos electrónicos elásticos^[128]. La impresión por inyección de tinta es una forma bastante estudiada para imprimir tintas conductoras, como las nanopartículas de plata, pero es difícil imprimir metal líquido debido a las dificultades que representan la gran tensión superficial y la presencia del óxido. En este sentido, una posibilidad consiste en suspender gotas del metal líquido en un fluido portador para la impresión de inyección de tinta^[122]. Otra opción es crear boquillas microfluídicas e inyectar Galinstan en un canal en forma de una corriente de chorro después de la expulsión en el aire, similar a una impresora de inyección de tinta. Sin embargo, la formación de una capa de óxido en la superficie metálica líquida hace que se adhiera a la superficie del canal, aumentando la presión requerida en la entrada del depósito de metal líquido. Este problema se soluciona inyectando vapor de HCl en ambos lados del canal de metal líquido para reducir la capa de óxido. Un recubrimiento de parlieno en la superficie del PDMS evita la fuga de vapor HCl hacia el ambiente. Mediante el uso de un número de Weber \ddagger grande^[143] se forma un chorro de ML en la boquilla que se divide rápidamente en pequeñas gotas de metal líquido debido a una inestabilidad de Rayleigh^[358]. Posterior a la expulsión de la boquilla, las gotas siguen una trayectoria parabólica antes de caer sobre la superficie del sustrato de impresión. La distancia entre la boquilla de chorro de tinta y el sustrato de impresión es de unos 20 mm lo que permite que el HCl se evapore para que el óxido pueda reformar

[‡]El número de Weber describe la relación entre las fuerzas inerciales y la tensión superficial.

y estabilizar las estructuras impresas. Después de caer sobre el sustrato, las gotas se fusionan y forman patrones continuos. El movimiento y la velocidad del sustrato fueron controlados por un sistema de movimiento de 3 ejes. El ancho del patrón impreso se controla por la velocidad del sustrato y el flujo volumétrico de metal líquido. Un circuito de prueba de concepto se creó mediante la impresión de un patrón de serpientes en un sustrato PDMS, seguido por la integración de un LED, para posteriormente embeberlo en PDMS. Estos circuitos impresos son altamente flexibles y presentan características de autorreparación, similares al metal líquido inyectado en los microcanales PDMS^[138].

Finalmente, se ha reportado otro método para la fabricación de nanogotas de galio-indio (EGaIn) libres de surfactantes^[359]. El método aprovecha la adherencia débil entre el metal líquido y su capa de óxido superficial ultrafina. Durante el proceso de exfoliación, al transferir la capa de óxido ultrafino a un sustrato deseado, podrían formarse gotas de metal líquido a nanoescala debido a una falla en el mojado dinámico.

5.3.3. Conclusiones y perspectivas a futuro

En esta sección se describieron de manera general algunas aplicaciones de los ML en microfluídica, así como los beneficios y retos que implica su uso. A diferencia del mercurio, que es tóxico, las aleaciones que se han descrito están basadas en galio (EGaIn y GaInSn) y se consideran seguras para aplicaciones de laboratorio, e incluso para aplicaciones biológicas. Puesto que se pueden inyectar, los metales líquidos ofrecen vías simples para la fabricación de diversos componentes para microfluídica (válvulas, bombas, calentadores, electrodos, antenas, sensores, etc.) y para ser utilizado como fluido para inyección continua (como es el caso de las corrientes de ML, chorros y microgotas). La inyección del metal en microcanales elastoméricos también da como resultado estructuras metálicas blandas y elásticas que mantienen la continuidad eléctrica durante la deformación; por lo tanto, se pueden utilizar para aplicaciones tales como electrónica elástica y robótica blanda^[352]. Además, puesto que los ML son inherentemente blandos y fluidos, estos se pueden deformar activamente (por ejemplo, para funcionar como válvulas y para bombeo) y se pueden mover y manipular mediante canales microfluídicos para dispositivos reconfigurables. Más importante aún, la simplicidad y versatilidad de estos componentes facilitan el desarrollo de la próxima generación de sistemas microfluídicos independientes^[360], con un enorme potencial para el diagnóstico y seguimiento de las condiciones de salud, así como el monitoreo *in situ* de contaminantes en el medio ambiente. Con base en estas ventajas, existe un enorme potencial de las aleaciones de ML presentadas en este capítulo para el desarrollo de sistemas microfluídicos altamente integrados. En este sentido, se pueden identificar al menos seis categorías dentro del campo de la microfluídica en las que los ML pueden resultar útiles.

1. *Estructuras estáticas.* La capacidad de inyectar metal líquido en microcanales ofrece una ruta fácil para formar estructuras metálicas. Las estructuras resultantes son suaves y por lo tanto pueden crear contactos conformes con distintas superficies^[105] y contactos suaves con materiales biológicos, como células. Los ML son

conductores y, por lo tanto, se pueden utilizar para la transferencia de energía y de información. Como se ha mostrado, existe una vasta gama de oportunidades en las que es factible explotar estas propiedades, entre las que se pueden mencionar la capacidad de cambiar las propiedades superficiales del ML (por ejemplo, utilizando nanopartículas^[294,361,362]) para intensificar o inducir funcionalidad adicional en estas superficies.

2. *Estructuras dinámicas.* Los metales líquidos combinan de forma única la reconfigurabilidad de los líquidos con las propiedades físicas de los metales. Por lo tanto, se pueden deformar y accionar de maneras que son útiles para microfluidos y dispositivos reconfigurables. Algunos ejemplos que se han descrito en este capítulo son los mezcladores en línea, bombas, las válvulas dinámicas, partículas autopropulsadas y la recolección de energía^[363–365]. Aunque se han explorado métodos eléctricos, ópticos, químicos, magnéticos y mecánicos, se necesitan investigar nuevos métodos para habilitar el uso de metales líquidos en los conceptos tratados en este capítulo, o bien en nuevos conceptos.
3. *Líquidos inyectables.* Los metales líquidos tienen propiedades físicas significativamente diferentes a las soluciones acuosas más convencionales. Tienen conductividad metálica, creando oportunidades tanto para la electrónica como para fenómenos electrohidrodinámicos (por ejemplo, ajustar la tensión superficial de los fluidos en microcanales bajo demanda^[258]). Tienen una tensión superficial que es de 10 veces la del agua, pero con una viscosidad que es sólo 2 veces mayor y una densidad que es 6 veces mayor. Estas propiedades deben ser exploradas para entender el papel de los parámetros físicos en los fenómenos microfluídicos. Además, los ML son ópticamente reflectantes, proporcionando oportunidades para los optofluídicos, tales como rejillas de difracción inyectables y sintonizables^[191]. No tienen presión de vapor medible a temperatura ambiente, lo que permite la creación de dispositivos de larga duración. Forman óxidos superficiales que crean espontáneamente capas estabilizadoras, creando oportunidades para estabilizar estructuras (por ejemplo, gotas, electrodos) y para estudiar las interacciones entre estos fluidos y las superficies.
4. *Estudio sistemático de la capa de óxido autolimitante.* Las aleaciones de galio deben ser investigadas de manera más exhaustiva para aprovechar las propiedades que se originan a partir de sus capas de óxido atómicamente delgadas. En particular, estas propiedades pueden afectar las características y dimensiones mínimas que se pueden obtener en actuadores a base de metal líquido. Se deben realizar experimentos para obtener las condiciones óptimas para la síntesis y el modelado de aleaciones líquidas de galio, la comprensión de la naturaleza de los recubrimientos de óxido y la idea de métodos optimizados para las morfologías objetivo.
5. *Establecimiento de sistemas complejos con nanomateriales.* Los sistemas complejos logrados mediante la incorporación de nanomateriales en sistemas microfluídicos a base de metal líquido pueden ofrecer potencialmente propiedades mejoradas.

Es posible crear marcos de aleaciones de metal líquido/nanomateriales para funcionalidades ópticas, mecánicas, fotocatalíticas, y electrónicas específicas^[351] con posibles aplicaciones en una amplia gama de áreas, entre las que se encuentra la biomedicina^[366]. Para entender las sinergias entre los ML y los sistemas microfluídicos, es necesario que se lleven a cabo investigaciones para hibridación de aleaciones de galio con nanomateriales funcionales de diferentes compuestos, dimensiones, estequiometrías y varios estados de energía. Mediante estas hibridaciones, se pueden obtener sistemas con nuevas propiedades fisicoquímicas para crear nuevos sistemas complejos.

5.4. Resumen

En este capítulo se describieron las principales propiedades de los metales líquidos basados en galio, así como las implicaciones y aplicaciones que estos tienen en el desarrollo de dispositivos blandos y elásticos, la robótica suave y la electrónica portátil, entre otras. En la primera mitad de este trabajo se presentó una revisión de las distintas características que hacen a los metales líquidos basados en galio, materiales idóneos para aplicaciones de electrónica flexible, elástica y suave. En la segunda parte, se describió el uso de estos metales líquidos en distintos componentes de la microfluídica. Para cada aplicación se proporcionaron las referencias más relevantes, así como algunas perspectivas a futuro sobre el uso de estos materiales.

Finalmente es importante resaltar que, si bien ha habido un importante crecimiento en el estudio, entendimiento y aplicaciones de los ML basados en galio, aún existen retos importantes que deben ser abordados, y en los que son indispensables enfoques multidisciplinarios que permitan tener nuevas ideas sobre los procesos y usos de los ML, más allá de lo que se presentó en este trabajo.

Agradecimientos: M. Rivero agradece el apoyo UNAM-PAPIIT IA100621.

Bibliografía

- [1] M. Dickey. Emerging applications of liquid metals featuring surface oxides. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 6(21):18369–18379, 2014.
- [2] T. Daeneke, K. Khoshmanesh, N. Mahmood, I. A. de Castro, D. Esrafilzadeh, S. J. Barrow, M. D. Dickey, y K. Kalantar-zadeh. Liquid metals: fundamentals and applications in chemistry. *Chemical Society Reviews*, 47(11):4073–4111, 2018.
- [3] M. Song y M. D. Dickey. *Room-Temperature Liquid Metals as Functional Liquids*, capítulo 13, 251–271. John Wiley & Sons, Ltd, 2019.
- [4] K. Kalantar-Zadeh, J. Tang, T. Daeneke, A. P. O’Mullane, L. A. Stewart, J. Liu, C. Majidi, R. S. Ruoff, P. S. Weiss, y M. Dickey. Emergence of Liquid Metals in Nanotechnology. *ACS Nano*, 13(7):7388–7395, 2019.

- [5] A. Elbourne, S. Cheeseman, P. Atkin, N. P. Truong, N. Syed, A. Zavabeti, M. Mohiuddin, D. Esrafilzadeh, D. Cozzolino, C. F. McConville, M. D. Dickey, R. J. Crawford, K. Kalantar-Zadeh, J. Chapman, T. Daeneke, y V. K. Truong. Antibacterial Liquid Metals: Biofilm Treatment via Magnetic Activation. *ACS Nano*, 14(1):802–817, 2020.
- [6] T. P. Brody. The thin film transistor—a late flowering bloom. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 31(11):1614–1628, 1984.
- [7] R. Crabb y F. Treble. Thin Silicon Solar Cells for Large Flexible Arrays. *Nature*, 213:1223–1224, 1967.
- [8] M. Drack, I. Graz, T. Sekitani, T. Someya, M. Kaltenbrunner, y S. Bauer. An imperceptible plastic electronic wrap. *Advanced Materials*, 27(1):34–40, 2014.
- [9] T. P. Brody. The birth and early childhood of active matrix — a personal memoir. *Journal of the Society for Information Display*, 4(3):113–127, 1996.
- [10] S. D. Theiss y S. Wagner. Amorphous silicon thin-film transistors on steel foil substrates. *IEEE Electron Device Letters*, 17(12):578–580, 1996.
- [11] D. Tobjörk y R. Österbacka. Paper electronics. *Advanced Materials*, 23(17):1935–1961, 2011.
- [12] G. H. Gelinck, H. E. A. Huitema, E. V. Veenendaal, E. Cantatore, L. Schrijnemakers, J. B. Van Der Putten, T. C. Geuns, M. Beenhakkers, J. B. Giesbers, B. H. Huisman, E. J. Meijer, E. M. Benito, F. J. Touwslager, A. W. Marsman, B. J. Van Rens, y D. M. De Leeuw. Flexible active-matrix displays and shift registers based on solution-processed organic transistors. *Nature Materials*, 3(2):106–110, 2004.
- [13] J. A. Rogers, Z. Bao, K. Baldwin, A. Dodabalapur, B. Crone, V. R. Raju, V. Kuck, H. Katz, K. Amundson, J. Ewing, y P. Drzaic. Paper-like electronic displays: Large-area rubber-stamped plastic sheets of electronics and microencapsulated electrophoretic inks. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 98(9):4835–4840, 2001.
- [14] J. M. Nassar, J. P. Rojas, A. M. Hussain, y M. M. Hussain. From stretchable to reconfigurable inorganic electronics. *Extreme Mechanics Letters*, 9:245 – 268, 2016.
- [15] D.-H. Kim, N. Lu, R. Ma, Y.-S. Kim, R.-H. Kim, S. Wang, J. Wu, S. M. Won, H. Tao, A. Islam, K. J. Yu, T.-i. Kim, R. Chowdhury, M. Ying, L. Xu, M. Li, H.-J. Chung, H. Keum, M. McCormick, P. Liu, Y.-W. Zhang, F. G. Omenetto, Y. Huang, T. Coleman, y J. A. Rogers. Epidermal electronics. *Science*, 333(6044):838–843, 2011.
- [16] L. M. Castano y A. B. Flatau. Smart fabric sensors and e-textile technologies: a review. *Smart Materials and Structures*, 23(5):053001, 2014.
- [17] J. Rogers, T. Someya, y Y. Huang. Materials and mechanics for stretchable electronics. *Science*, 327(5973):1603–1607, 2010.

-
- [18] S. Kim, C. Laschi, y B. Trimmer. Soft robotics: A bioinspired evolution in robotics. *Trends in Biotechnology*, 31(5):287–294, 2013.
- [19] C. Majidi. Soft Robotics: A Perspective - Current Trends and Prospects for the Future. *Soft Robotics*, 1(1):5–11, 2014.
- [20] N. Lu y D.-H. Kim. Flexible and stretchable electronics paving the way for soft robotics. *Soft Robotics*, 1(1):53–62, 2014.
- [21] M. L. Hammock, A. Chortos, B. C. Tee, J. B. Tok, y Z. Bao. 25th anniversary article: The evolution of electronic skin (E-Skin): A brief history, design considerations, and recent progress. *Advanced Materials*, 25(42):5997–6038, 2013.
- [22] X. Wang, L. Dong, H. Zhang, R. Yu, C. Pan, y Z. L. Wang. Recent Progress in Electronic Skin. *Advanced Science*, 2(10):1–21, 2015.
- [23] I. R. Mineev, P. Musienko, A. Hirsch, Q. Barraud, N. Wenger, E. M. Moraud, J. Gandar, M. Capogrosso, T. Milekovic, L. Asboth, R. F. Torres, N. Vachicouras, Q. Liu, N. Pavlova, S. Duis, A. Larmagnac, J. Vörös, S. Micera, Z. Suo, G. Courtine, y S. P. Lacour. Electronic dura mater for long-term multimodal neural interfaces. *Science*, 347(6218):159–163, 2015.
- [24] D.-H. Kim y J. A. Rogers. Stretchable electronics: Materials strategies and devices. *Advanced Materials*, 20(24):4887–4892, 2008.
- [25] T. Q. Trung y N.-E. Lee. Recent progress on stretchable electronic devices with intrinsically stretchable components. *Advanced Materials*, 29(3):1603167, 2017.
- [26] T. Sekitani, Y. Noguchi, K. Hata, T. Fukushima, T. Aida, y T. Someya. A rubber-like stretchable active matrix using elastic conductors. *Science*, 321(5895):1468–1472, 2008.
- [27] R. Libanori, R. M. Erb, A. Reiser, H. Le Ferrand, M. J. Süess, R. Spolenak, y A. R. Studart. Stretchable heterogeneous composites with extreme mechanical gradients. *Nature Communications*, 3:1–9, 2012.
- [28] N. Naserifar, P. R. LeDuc, y G. K. Fedder. Material Gradients in Stretchable Substrates toward Integrated Electronic Functionality. *Advanced Materials*, 28(18):3584–3591, 2016.
- [29] S. Wagner y S. Bauer. Materials for stretchable electronics. *MRS Bulletin*, 37(3):207–213, 2012.
- [30] Z. Suo. Mechanics of stretchable electronics and soft machines. *MRS Bulletin*, 37(3):218–225, 2012.
- [31] T. Sekitani y T. Someya. Stretchable organic integrated circuits for large-area electronic skin surfaces. *MRS Bulletin*, 37(3):236–245, 2012.
- [32] J. Vanfleteren, M. Gonzalez, F. Bossuyt, Y.-Y. Hsu, T. Vervust, I. de Wolf, y M. Jablonski. Printed circuit board technology inspired stretchable circuits. *MRS Bulletin*, 37(3):254–260, 2012.
- [33] D. S. Gray, J. Tien, y C. S. Chen. High-conductivity elastomeric electronics. *Advanced Materials*, 16(5):393–397, 2004.

- [34] Y. Sun, W. M. Choi, H. Jiang, Y. Y. Huang, y J. A. Rogers. Controlled buckling of semiconductor nanoribbons for stretchable electronics. *Nature Nanotechnology*, 1(3):201–207, 2006.
- [35] D. Brosteaux, F. Axisa, M. Gonzalez, y J. Vanfleteren. Design and fabrication of elastic interconnections for stretchable electronic circuits. *IEEE Electron Device Letters*, 28(7):552–554, 2007.
- [36] D. H. Kim, J. Song, M. C. Won, H. S. Kim, R. H. Kim, Z. Liu, Y. Y. Huang, K. C. Hwang, Y. W. Zhang, y J. A. Rogers. Materials and noncoplanar mesh designs for integrated circuits with linear elastic responses to extreme mechanical deformations. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 105(48):18675–18680, 2008.
- [37] C. F. Guo, T. Sun, Q. Liu, Z. Suo, y Z. Ren. Highly stretchable and transparent nanomesh electrodes made by grain boundary lithography. *Nature Communications*, 5(1):3121, 2014.
- [38] S. P. Lacour, S. Wagner, Z. Huang, y Z. Suo. Stretchable gold conductors on elastomeric substrates. *Applied Physics Letters*, 82(15):2404–2406, 2003.
- [39] S. P. Lacour, J. Jones, S. Wagner, Teng Li, y Zhigang Suo. Stretchable interconnects for elastic electronic surfaces. *Proceedings of the IEEE*, 93(8):1459–1467, 2005.
- [40] M. K. Blees, A. W. Barnard, P. A. Rose, S. P. Roberts, K. L. McGill, P. Y. Huang, A. R. Ruyack, J. W. Kevek, B. Kobrin, D. A. Muller, y P. L. McEuen. Graphene kirigami. *Nature*, 524(7564):204–207, 2015.
- [41] T. C. Shyu, P. F. Damasceno, P. M. Dodd, A. Lamoureux, L. Xu, M. Shlian, M. Shtein, S. C. Glotzer, y N. A. Kotov. A kirigami approach to engineering elasticity in nanocomposites through patterned defects. *Nature Materials*, 14(8):785–789, 2015.
- [42] J. A. Fan, W.-H. Yeo, Y. Su, Y. Hattori, W. Lee, S.-Y. Jung, Y. Zhang, Z. Liu, H. Cheng, L. Falgout, M. Bajema, T. Coleman, D. Gregoire, R. J. Larsen, Y. Huang, y J. A. Rogers. Fractal design concepts for stretchable electronics. *Nature Communications*, 5(1):3266, 2014.
- [43] N. Matsuhisa, M. Kaltenbrunner, T. Yokota, H. Jinno, K. Kuribara, T. Sekitani, y T. Someya. Printable elastic conductors with a high conductivity for electronic textile applications. *Nature Communications*, 6(May):1–11, 2015.
- [44] S. Zhu, J.-H. So, R. Mays, S. Desai, W. R. Barnes, B. Pourdeyhimi, y M. Dickey. Ultrastretchable fibers with metallic conductivity using a liquid metal alloy core. *Advanced Functional Materials*, 23(18):2308–2314, 2013.
- [45] J. Park, S. Wang, M. Li, C. Ahn, J. K. Hyun, D. S. Kim, D. K. Kim, J. A. Rogers, Y. Huang, y S. Jeon. Three-dimensional nanonetworks for giant stretchability in dielectrics and conductors. *Nature Communications*, 3(May):916–918, 2012.
- [46] S. Rosset, M. Niklaus, P. Dubois, y H. R. Shea. Metal ion implantation for the fa-

- brication of stretchable electrodes on elastomers. *Advanced Functional Materials*, 19(3):470–478, 2009.
- [47] T. Sekitani, H. Nakajima, H. Maeda, T. Fukushima, T. Aida, K. Hata, y T. Someya. Stretchable active-matrix organic light-emitting diode display using printable elastic conductors. *Nature Materials*, 8(6):494–499, 2009.
- [48] M. Park, J. Im, M. Shin, Y. Min, J. Park, H. Cho, S. Park, M.-B. Shim, S. Jeon, D.-Y. Chung, J. Bae, J. Park, U. Jeong, y K. Kim. Highly stretchable electric circuits from a composite material of silver nanoparticles and elastomeric fibres. *Nature Nanotechnology*, 7(12):803–809, 2012.
- [49] P. Lee, J. Lee, H. Lee, J. Yeo, S. Hong, K. H. Nam, D. Lee, S. S. Lee, y S. H. Ko. Highly stretchable and highly conductive metal electrode by very long metal nanowire percolation network. *Advanced Materials*, 24(25):3326–3332, 2012.
- [50] Y. Zhang, C. J. Sheehan, J. Zhai, G. Zou, H. Luo, J. Xiong, Y. T. Zhu, y Q. X. Jia. Polymer-embedded carbon nanotube ribbons for stretchable conductors. *Advanced Materials*, 22(28):3027–3031, 2010.
- [51] K. Liu, Y. Sun, P. Liu, X. Lin, S. Fan, y K. Jiang. Cross-stacked superaligned carbon nanotube films for transparent and stretchable conductors. *Advanced Functional Materials*, 21(14):2721–2728, 2011.
- [52] H. Stoyanov, M. Kollosche, S. Risse, R. Waché, y G. Kofod. Soft conductive elastomer materials for stretchable electronics and voltage controlled artificial muscles. *Advanced Materials*, 25(4):578–583, 2013.
- [53] Y. Kim, J. Zhu, B. Yeom, M. Di Prima, X. Su, J.-G. Kim, S. J. Yoo, C. Uher, y N. A. Kotov. Stretchable nanoparticle conductors with self-organized conductive pathways. *Nature*, 500(7460):59–63, 2013.
- [54] M. Kaltenbrunner, G. Kettlgruber, C. Siket, R. Schwödianer, y S. Bauer. Arrays of ultracompliant electrochemical dry gel cells for stretchable electronics. *Advanced Materials*, 22(18):2065–2067, 2010.
- [55] D. J. Lipomi, M. Vosgueritchian, B. C.-K. Tee, S. L. Hellstrom, J. A. Lee, C. H. Fox, y Z. Bao. Skin-like pressure and strain sensors based on transparent elastic films of carbon nanotubes. *Nature Nanotechnology*, 6(12):788–792, 2011.
- [56] K. Chun, Y. Oh, J. Rho, J. Ahn, Y. Kim, H. Choi, y S. Baik. Highly conductive, printable and stretchable composite films of carbon nanotubes and silver. *Nature Nanotechnology*, 5(12):853–857, 2010.
- [57] F. Xu y Y. Zhu. Highly conductive and stretchable silver nanowire conductors. *Advanced Materials*, 24(37):5117–5122, 2012.
- [58] S. Ding, J. Jiu, Y. Gao, Y. Tian, T. Araki, T. Sugahara, S. Nagao, M. Nogi, H. Koga, K. Suganuma, y H. Uchida. One-step fabrication of stretchable copper nanowire conductors by a fast photonic sintering technique and its application in wearable devices. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(9):6190–6199, 2016.
- [59] M. K. Shin, J. Oh, M. Lima, M. E. Kozlov, S. J. Kim, y R. H. Baughman.

- Elastomeric conductive composites based on carbon nanotube forests. *Advanced Materials*, 22(24):2663–2667, 2010.
- [60] Y. Lin, S. Liu, S. Chen, Y. Wei, X. Dong, y L. Liu. A highly stretchable and sensitive strain sensor based on graphene–elastomer composites with a novel double-interconnected network. *Journal of Materials Chemistry C*, 4:6345–6352, 2016.
- [61] Z. F. Liu, S. Fang, F. A. Moura, J. N. Ding, N. Jiang, J. Di, M. Zhang, X. Lepró, D. S. Galvão, C. S. Haines, N. Y. Yuan, S. G. Yin, D. W. Lee, R. Wang, H. Y. Wang, W. Lv, C. Dong, R. C. Zhang, M. J. Chen, Q. Yin, Y. T. Chong, R. Zhang, X. Wang, M. D. Lima, R. Ovalle-Robles, D. Qian, H. Lu, y R. H. Baughman. Hierarchically buckled sheath-core fibers for superelastic electronics, sensors, and muscles. *Science*, 349(6246):400–404, 2015.
- [62] H.-J. Koo y O. D. Velev. Biomimetic photocatalytic reactor with a hydrogel-embedded microfluidic network. *Journal of Materials Chemistry A*, 1:11106–11110, 2013.
- [63] H. Chun y T. D. Chung. Iontronics. *Annual Review of Analytical Chemistry*, 8(1):441–462, 2015.
- [64] H.-J. Koo y O. D. Velev. Design and characterization of hydrogel-based microfluidic devices with biomimetic solute transport networks. *Biomicrofluidics*, 11(2):024104, 2017.
- [65] O. J. Cayre, S. T. Chang, y O. D. Velev. Polyelectrolyte Diode: Nonlinear Current Response of a Junction between Aqueous Ionic Gels. *Journal of the American Chemical Society*, 129(35):10801–10806, 2007.
- [66] H.-J. Koo, S. T. Chang, J. M. Slocik, R. R. Naik, y O. D. Velev. Aqueous soft matter based photovoltaic devices. *Journal of Materials Chemistry*, 21:72–79, 2011.
- [67] C. Keplinger, J.-Y. Sun, C.C.Foo, G. M. Whitesides, y Z. Suo. Stretchable, transparent, ionic conductors. *Science*, 341:984–987, 2013.
- [68] J.-Y. Sun, C. Keplinger, G. M. Whitesides, y Z. Suo. Ionic skin. *Advanced Materials*, 26(45):7608–7614, 2014.
- [69] J. Le Bideau, L. Viau, y A. Vioux. Ionogels, ionic liquid based hybrid materials. *Chemical Society Reviews*, 40:907–925, 2011.
- [70] B. Chen, J. J. Lu, C. H. Yang, J. H. Yang, J. Zhou, Y. M. Chen, y Z. Suo. Highly stretchable and transparent ionogels as nonvolatile conductors for dielectric elastomer transducers. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6(10):7840–7845, 2014.
- [71] S. Saricilar (Zengin), D. Antiohos, K. Shu, P. G. Whitten, K. Wagner, C. Wang, y G. G. Wallace. High strain stretchable solid electrolytes. *Electrochemistry Communications*, 32:47 – 50, 2013.
- [72] A. D. Printz y D. J. Lipomi. Competition between deformability and charge transport in semiconducting polymers for flexible and stretchable electronics. *Applied*

- Physics Reviews*, 3(2):021302, 2016.
- [73] S. H. Jeong. *Soft Intelligence : Liquids Matter in Compliant Microsystems*. Tesis doctoral, Uppsala UniversityUppsala University, Microsystems Technology, Solid State Electronics, 2016.
- [74] S. Xu, Y. Zhang, J. Cho, J. Lee, X. Huang, L. Jia, J. A. Fan, Y. Su, J. Su, H. Zhang, H. Cheng, B. Lu, C. Yu, C. Chuang, T.-i. Kim, T. Song, K. Shigetata, S. Kang, C. Dagdeviren, I. Petrov, P. V. Braun, Y. Huang, U. Paik, y J. A. Rogers. Stretchable batteries with self-similar serpentine interconnects and integrated wireless recharging systems. *Nature Communications*, 4(1):1543, 2013.
- [75] S. E. Root, S. Savagatrup, C. J. Pais, G. Arya, y D. J. Lipomi. Predicting the mechanical properties of organic semiconductors using coarse-grained molecular dynamics simulations. *Macromolecules*, 49(7):2886–2894, 2016.
- [76] Z. Yu, X. Niu, Z. Liu, y Q. Pei. Intrinsically stretchable polymer light-emitting devices using carbon nanotube-polymer composite electrodes. *Advanced Materials*, 23(34):3989–3994, 2011.
- [77] G. H. Wagner y W. H. Gitzen. Gallium. *Journal of Chemical Education*, 29(4):162, 1952.
- [78] N. Greenwood. The chemistry of gallium. volumen 5 de *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, 91 – 134. Academic Press, 1963.
- [79] A. Downs, editor. *Chemistry of Aluminium, Gallium, Indium and Thallium*. Springer Netherlands, 1993.
- [80] W. D. Wilkinson. Properties of gallium. Summary of published data on alloys, physical properties and chemistry. Reporte técnico, Argonne National Lab., Lemont, Ill., 1948.
- [81] K. E. Spells. The determination of the viscosity of liquid gallium over an extended nrange of temperature. *Proceedings of the Physical Society*, 48(2):299–311, 1936.
- [82] D. Zrnic y D. Swatik. On the resistivity and surface tension of the eutectic alloy of gallium and indium. *Journal of the Less Common Metals*, 18(1):67 – 68, 1969.
- [83] M. Duggin. The thermal conductivity of liquid gallium. *Physics Letters A*, 29(8):470 – 471, 1969.
- [84] F. Geiger, C. A. Busse, y R. I. Loehrke. The vapor pressure of indium, silver, gallium, copper, tin, and gold between 0.1 and 3.0 bar. *International Journal of Thermophysics*, 8(4):425–436, 1987.
- [85] C. N. Cochran y L. M. Foster. Vapor pressure of gallium, stability of gallium suboxide vapor, and equilibria of some reactions producing gallium suboxide vapor. *Journal of The Electrochemical Society*, 109(2):144, 1962.
- [86] T. W. Clarkson y L. Magos. The toxicology of mercury and its chemical compounds. *Critical Reviews in Toxicology*, 36(8):609–662, 2006.
- [87] W. M. Haynes, editor. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, 92a edición, 2011.

- [88] N. B. Morley, J. Burris, L. C. Cadwallader, y M. D. Nornberg. GaInSn usage in the research laboratory. *Review of Scientific Instruments*, 79(5):056107, 2008.
- [89] L. R. Bernstein. Mechanisms of therapeutic activity for gallium. *Pharmacological Reviews*, 50(4):665–682, 1998.
- [90] Y. Lu, Q. Hu, Y. Lin, D. B. Pacardo, C. Wang, W. Sun, F. S. Ligler, M. D. Dickey, y Z. Gu. Transformable liquid-metal nanomedicine. *Nature Communications*, 6(1):10066, 2015.
- [91] N. Hallfors, A. Khan, M. Dickey, y A. M. Taylor. Integration of pre-aligned liquid metal electrodes for neural stimulation within a user-friendly microfluidic platform. *Lab on a Chip*, 13:522–526, 2013.
- [92] J. L. Domingo, J. M. Llobet, y J. Corbella. Relative efficacy of chelating agents as antidotes for acute gallium nitrate intoxication. *Archives of Toxicology*, 59(5):382–383, 1987.
- [93] C. S. Ivanoff, A. E. Ivanoff, y T. L. Hottel. Gallium poisoning: A rare case report. *Food and Chemical Toxicology*, 50(2):212 – 215, 2012.
- [94] J. H. Kim, S. Kim, J. H. So, K. Kim, y H. J. Koo. Cytotoxicity of gallium-indium liquid metal in an aqueous environment. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 10(20):17448–17454, 2018.
- [95] M. Dickey, R. C. Chiechi, R. J. Larsen, E. A. Weiss, D. A. Weitz, y G. M. Whitesides. Eutectic gallium-indium (EGaIn): A liquid metal alloy for the formation of stable structures in microchannels at room temperature. *Advanced Functional Materials*, 18(7):1097–1104, 2008.
- [96] T. Liu, P. Sen, y C. Kim. Characterization of nontoxic liquid-metal alloy galinstan for applications in microdevices. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 21(2):443–450, 2012.
- [97] M. J. Regan, H. Tostmann, P. S. Pershan, O. M. Magnussen, E. DiMasi, B. M. Ocko, y M. Deutsch. X-ray study of the oxidation of liquid-gallium surfaces. *Phys. Rev. B*, 55:10786–10790, 1997.
- [98] M. Passlack, E. F. Schubert, W. S. Hobson, M. Hong, N. Moriya, S. N. G. Chu, K. Konstadinidis, J. P. Mannaerts, M. L. Schnoes, y G. J. Zyzdik. Ga₂O₃ films for electronic and optoelectronic applications. *Journal of Applied Physics*, 77(2):686–693, 1995.
- [99] M. R. Khan, C. Trlica, J.-H. So, M. Valeri, y M. D. Dickey. Influence of water on the interfacial behavior of gallium liquid metal alloys. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6(24):22467–22473, 2014.
- [100] C. Ladd, J.-H. So, J. Muth, y M. Dickey. 3D printing of free standing liquid metal microstructures. *Advanced Materials*, 25(36):5081–5085, 2013.
- [101] M. Pourbaix, editor. *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*. Houston, Tex. : National Association of Corrosion Engineers, segunda edición, 1974.
- [102] M. R. Khan, C. B. Eaker, E. F. Bowden, y M. Dickey. Giant and switchable

- surface activity of liquid metal via surface oxidation. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 111(39):14047–14051, 2014.
- [103] C. B. Eaker y M. Dickey. Liquid metal actuation by electrical control of interfacial tension. *Applied Physics Reviews*, 3(3):031103, 2016.
- [104] A. R. Jacob, D. P. Parekh, M. Dickey, y L. C. Hsiao. Interfacial rheology of gallium-based liquid metals. *Langmuir*, 35(36):11774–11783, 2019.
- [105] W. F. Reus, M. M. Thuo, N. D. Shapiro, C. A. Nijhuis, y G. M. Whitesides. The SAM, not the electrodes, dominates charge transport in metal-monolayer/Ga₂O₃/gallium–indium eutectic junctions. *ACS Nano*, (6):4806–4822.
- [106] E. Palleau, S. Reece, S. C. Desai, M. E. Smith, y M. Dickey. Self-healing stretchable wires for reconfigurable circuit wiring and 3D microfluidics. *Advanced Materials*, 25(11):1589–1592, 2013.
- [107] P. A. Giguère y D. Lamontagne. Polarography with a dropping gallium electrode. *Science*, 120(3114):390–391, 1954.
- [108] R. J. Larsen, M. Dickey, G. M. Whitesides, y D. A. Weitz. Viscoelastic properties of oxide-coated liquid metals. *Journal of Rheology*, 53(6):1305–1326, 2009.
- [109] M. R. Khan, C. Trlica, y M. Dickey. Recapillarity: Electrochemically controlled capillary withdrawal of a liquid metal alloy from microchannels. *Advanced Functional Materials*, 25(5):654–654, 2015.
- [110] T. V. Neumann y M. D. Dickey. Liquid metal direct write and 3D printing: A review. *Advanced Materials Technologies*, 5(9):2000070, 2020.
- [111] A. Fassler y C. Majidi. 3D structures of liquid-phase GaIn alloy embedded in PDMS with freeze casting. *Lab on a Chip*, 13:4442–4450, 2013.
- [112] I. D. Joshipura, H. R. Ayers, C. Majidi, y M. Dickey. Methods to pattern liquid metals. *Journal of Materials Chemistry C*, 3:3834–3841, 2015.
- [113] B. A. Gozen, A. Tabatabai, O. B. Ozdoganlar, y C. Majidi. High-density soft-matter electronics with micron-scale line width. *Advanced Materials*, 26(30):5211–5216, 2014.
- [114] J. Wissman, T. Lu, y C. Majidi. Soft-matter electronics with stencil lithography. En *SENSORS, 2013 IEEE*, 1–4, 2013.
- [115] S. Jeong, K. Hjort, y Z. Wu. Tape transfer printing of a liquid metal alloy for stretchable RF electronics. *Sensors*, 14(9):16311–16321, 2014.
- [116] R. K. Kramer, C. Majidi, y R. J. Wood. Masked deposition of gallium-indium alloys for liquid-embedded elastomer conductors. *Advanced Functional Materials*, 23(42):5292–5296, 2013.
- [117] J.-H. So y M. Dickey. Inherently aligned microfluidic electrodes composed of liquid metal. *Lab on a Chip*, 11:905–911, 2011.
- [118] Y. Park, B. Chen, y R. J. Wood. Design and fabrication of soft artificial skin using embedded microchannels and liquid conductors. *IEEE Sensors Journal*,

- 12(8):2711–2718, 2012.
- [119] W. Zhao, J. L. Bischof, J. Hutasoit, X. Liu, T. C. Fitzgibbons, J. R. Hayes, P. J. A. Sazio, C. Liu, J. K. Jain, J. V. Badding, y M. H. W. Chan. Single-fluxon controlled resistance switching in centimeter-long superconducting gallium–indium eutectic nanowires. *Nano Letters*, 15(1):153–158, 2015.
- [120] Y. Gao y Y. Bando. Carbon nanothermometer containing gallium. *Nature*, 415(6872):599, 2002.
- [121] T. V. Neumann, E. G. Facchine, B. Leonardo, S. Khan, y M. D. Dickey. Direct write printing of a self-encapsulating liquid metal–silicone composite. *Soft Matter*, 16:6608–6618, 2020.
- [122] J. W. Boley, E. L. White, y R. K. Kramer. Mechanically sintered gallium–indium nanoparticles. *Advanced Materials*, 27(14):2355–2360, 2015.
- [123] J. W. Boley, E. L. White, G. T.-C. Chiu, y R. K. Kramer. Stretchable electronics: Direct writing of gallium-indium alloy for stretchable electronics. *Advanced Functional Materials*, 24(23):3474–3474, 2014.
- [124] A. Tabatabai, A. Fassler, C. Usiak, y C. Majidi. Liquid-phase gallium-indium alloy electronics with microcontact printing. *Langmuir*, 29(20):6194–6200, 2013.
- [125] Y. Zheng, Q. Zhang, y J. Liu. Pervasive liquid metal based direct writing electronics with roller-ball pen. *AIP Advances*, 3(11):112117, 2013.
- [126] T. Lu, L. Finkenauer, J. Wissman, y C. Majidi. Rapid prototyping for soft-matter electronics. *Advanced Functional Materials*, 24(22):3351–3356, 2014.
- [127] M. R. Khan, J. Bell, y M. Dickey. Localized instabilities of liquid metal films via in-plane recapillarity. *Advanced Materials Interfaces*, 3(23):1600546, 2016.
- [128] G. Li, X. Wu, y D.-W. Lee. A galinstan-based inkjet printing system for highly stretchable electronics with self-healing capability. *Lab on a Chip*, 16:1366–1373, 2016.
- [129] C. W. Park, Y. G. Moon, H. Seong, S. W. Jung, J.-Y. Oh, B. S. Na, N.-M. Park, S. S. Lee, S. G. Im, y J. B. Koo. Photolithography-based patterning of liquid metal interconnects for monolithically integrated stretchable circuits. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(24):15459–15465, 2016.
- [130] Y. Lin, C. Ladd, S. Wang, A. Martin, J. Genzer, S. A. Khan, y M. Dickey. Drawing liquid metal wires at room temperature. *Extreme Mechanics Letters*, 7:55 – 63, 2016.
- [131] G. Li, X. Wu, y D.-W. Lee. Selectively plated stretchable liquid metal wires for transparent electronics. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 221:1114 – 1119, 2015.
- [132] A. Cook, D. P. Parekh, C. Ladd, G. Kotwal, L. Panich, M. Durstock, M. D. Dickey, y C. E. Tabor. Shear-driven direct-write printing of room-temperature gallium-based liquid metal alloys. *Advanced Engineering Materials*, 21(11):1900400, 2019.
- [133] A. Hirsch, H. O. Michaud, A. P. Gerratt, S. de Mulatier, y S. P. Lacour. Intrin-

- sically stretchable biphasic (solid–liquid) thin metal films. *Advanced Materials*, 28(22):4507–4512, 2016.
- [134] M. V. Trenikhin, A. V. Bubnov, A. G. Kozlov, A. I. Nizovskii, y V. K. Duplyakin. The penetration of indium-gallium melt components into aluminum. *Russian Journal of Physical Chemistry*, 80(7):1110–1114, 2006.
- [135] C. Briant y S. Banerji, editores. *Embrittlement of Engineering Alloys*. Academic Press, primera edición, 1983.
- [136] R. J. Whitney. The measurement of volume changes in human limbs. *The Journal of Physiology*, 121(1):1–27, 1953.
- [137] K. P. Mineart, Y. Lin, S. C. Desai, A. S. Krishnan, R. J. Spontak, y M. Dickey. Ultrastretchable, cyclable and recyclable 1- and 2-dimensional conductors based on physically cross-linked thermoplastic elastomer gels. *Soft Matter*, 9:7695–7700, 2013.
- [138] J.-H. So, J. Thelen, A. Qusba, G. J. Hayes, G. Lazzi, y M. Dickey. Reversibly deformable and mechanically tunable fluidic antennas. *Advanced Functional Materials*, 19(22):3632–3637, 2009.
- [139] B. J. Blaiszik, S. L. B. Kramer, M. E. Grady, D. A. McIlroy, J. S. Moore, N. R. Sottos, y S. R. White. Autonomic restoration of electrical conductivity. *Advanced Materials*, 24(3):398–401, 2012.
- [140] S. H. Jeong, A. Hagman, K. Hjort, M. Jobs, J. Sundqvist, y Z. Wu. Liquid alloy printing of microfluidic stretchable electronics. *Lab on a Chip*, 12:4657–4664, 2012.
- [141] H.-J. Kim, C. Son, y B. Ziaie. A multiaxial stretchable interconnect using liquid-alloy-filled elastomeric microchannels. *Applied Physics Letters*, 92(1):011904, 2008.
- [142] N. Lazarus, C. D. Meyer, y W. J. Turner. A microfluidic wireless power system. *RSC Advances*, 5:78695–78700, 2015.
- [143] Y. Lin, C. Cooper, M. Wang, J. J. Adams, J. Genzer, y M. Dickey. Handwritten, soft circuit boards and antennas using liquid metal nanoparticles. *Small*, 11(48):6397–6403, 2015.
- [144] J. Yoon, S. Y. Hong, Y. Lim, S.-J. Lee, G. Zi, y J. S. Ha. Design and fabrication of novel stretchable device arrays on a deformable polymer substrate with embedded liquid-metal interconnections. *Advanced Materials*, 26(38):6580–6586, 2014.
- [145] R. Surapaneni, Y. Xie, K. Park, y C. Mastrangelo. Microfabrication of flexible self-repairing ground reaction sensor with liquid metal electrodes. *Procedia Engineering*, 25:124 – 127, 2011.
- [146] M. Dickey. Stretchable and soft electronics using liquid metals. *Advanced Materials*, 29(27):1606425, 2017.
- [147] M. Dumke, T. Tombrello, R. Weller, R. Housley, y E. Cirilin. Sputtering of the gallium-indium eutectic alloy in the liquid phase. *Surface Science*, 124(2):407 –

- 422, 1983.
- [148] D. F. Baldwin, R. D. Deshmukh, y C. S. Hau. Gallium alloy interconnects for flip-chip assembly applications. *IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies*, 23(2):360–366, 2000.
- [149] H. Yang, C. R. Lightner, y L. Dong. Light-emitting coaxial nanofibers. *ACS Nano*, 6(1):622–628, 2012.
- [150] C. C. Bradley. The resistivity and thermoelectric power of liquid gallium and mercury at constant volume. *The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics*, 8(93):1535–1542, 1963.
- [151] M. O. Culjat, R. S. Singh, S. N. White, R. R. Neurgaonkar, y E. R. Brown. Evaluation of gallium-indium alloy as an acoustic couplant for high-impedance, high-frequency applications. *Acoustics Research Letters Online*, 6(3):125–130, 2005.
- [152] R. C. Chiechi, E. A. Weiss, M. Dickey, y G. M. Whitesides. Eutectic gallium-indium (EGaIn): A moldable liquid metal for electrical characterization of self-assembled monolayers. *Angewandte Chemie International Edition*, 47(1):142–144, 2008.
- [153] V. J. King. Liquid alloy for making contacts to metallic and nonmetallic surfaces. *Review of Scientific Instruments*, 32(12):1407–1407, 1961.
- [154] M. M. Yazdanpanah, S. Chakraborty, S. A. Harfenist, R. W. Cohn, y B. W. Alphenaar. Formation of highly transmissive liquid metal contacts to carbon nanotubes. *Applied Physics Letters*, 85(16):3564–3566, 2004.
- [155] S.-Y. Tang, D. R. G. Mitchell, Q. Zhao, D. Yuan, G. Yun, Y. Zhang, R. Qiao, Y. Lin, M. D. Dickey, y W. Li. Phase Separation in Liquid Metal Nanoparticles. *Matter*, 1(1):192–204, 2019.
- [156] P. Reineck, Y. Lin, B. C. Gibson, M. D. Dickey, A. D. Greentree, y S. Maksymov. UV plasmonic properties of colloidal liquid-metal eutectic gallium-indium alloy nanoparticles. *Scientific Reports*, 9(1):5345, 2019.
- [157] S.-Y. Tang, R. Qiao, Y. Lin, Y. Li, Q. Zhao, D. Yuan, G. Yun, J. Guo, M. D. Dickey, T. J. Huang, T. P. Davis, K. Kalantar-Zadeh, y W. Li. Functional Liquid Metal Nanoparticles Produced by Liquid-Based Nebulization. *Advanced Materials Technologies*, 4(2):1800420, 2019.
- [158] K. Du, E. Glogowski, M. T. Tuominen, T. Emrick, T. P. Russell, y A. D. Dinsmore. Self-assembly of gold nanoparticles on gallium droplets: Controlling charge transport through microscopic devices. *Langmuir*, 29(44):13640–13646, 2013.
- [159] J. Wissman, L. Finkenauer, L. Deseri, y C. Majidi. Saddle-like deformation in a dielectric elastomer actuator embedded with liquid-phase gallium-indium electrodes. *Journal of Applied Physics*, 116(14):144905, 2014.
- [160] Y. Liu, M. Gao, S. Mei, Y. Han, y J. Liu. Ultra-compliant liquid metal electrodes with in-plane self-healing capability for dielectric elastomer actuators. *Applied*

- Physics Letters*, 103(6):064101, 2013.
- [161] K. P. Mineart, S. S. Tallury, T. Li, B. Lee, y R. J. Spontak. Phase-change thermo-plastic elastomer blends for tunable shape memory by physical design. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55(49):12590–12597, 2016.
- [162] S. Park, N. Baugh, H. K. Shah, D. P. Parekh, I. D. Joshipura, y M. Dickey. Ultra-stretchable elastic shape memory fibers with electrical conductivity. *Advanced Science*, 6(21), 2019.
- [163] N. Lazarus, G. L. Smith, y M. D. Dickey. Self-Folding Metal Origami. *Advanced Intelligent Systems*, 1(7):1900059, 2019.
- [164] J. ichi Fujita, Y. Miyazawa, R. Ueki, M. Sasaki, y T. Saito. Fabrication of large-area graphene using liquid gallium and its electrical properties. *Japanese Journal of Applied Physics*, 49(6):06GC01, 2010.
- [165] J. Ma, Y. Lin, Y.-W. Kim, Y. Ko, J. Kim, K. H. Oh, J.-Y. Sun, C. B. Gorman, M. A. Voinov, A. I. Smirnov, J. Genzer, y M. D. Dickey. Liquid metal nanoparticles as initiators for radical polymerization of vinyl monomers. *ACS Macro Letters*, 8(11):1522–1527, 2019.
- [166] K. Entesari y A. P. Saghati. Fluidics in microwave components. *IEEE Microwave Magazine*, 17(6):50–75, 2016.
- [167] S. Cheng y Z. Wu. Microfluidic electronics. *Lab on a Chip*, 12:2782–2791, 2012.
- [168] V. Bharambe, D. P. Parekh, C. Ladd, K. Moussa, M. D. Dickey, y J. J. Adams. Liquid-metal-filled 3-D antenna array structure with an integrated feeding network. *IEEE Antennas and Wireless Propagation Letters*, 17(5):739–742, 2018.
- [169] M. Wang, W. T. Lei, J. Dong, M. Dickey, y J. J. Adams. Investigation of biasing conditions and energy dissipation in electrochemically controlled capillarity liquid metal electronics. *Electronics Letters*, 56:323–325(2), 2020.
- [170] M. Kubo, X. Li, C. Kim, M. Hashimoto, B. J. Wiley, D. Ham, y G. M. Whitesides. Stretchable microfluidic radiofrequency antennas. *Advanced Materials*, 22(25):2749–2752, 2010.
- [171] S. Cheng, A. Rydberg, K. Hjort, y Z. Wu. Liquid metal stretchable unbalanced loop antenna. *Applied Physics Letters*, 94(14):144103, 2009.
- [172] A. Qusba, A. K. RamRakhyani, J. So, G. J. Hayes, M. D. Dickey, y G. Lazzi. On the design of microfluidic implant coil for flexible telemetry system. *IEEE Sensors Journal*, 14(4):1074–1080, 2014.
- [173] N. Lazarus, C. D. Meyer, S. S. Bedair, H. Nochetto, y I. M. Kierzewski. Multilayer liquid metal stretchable inductors. *Smart Materials and Structures*, 23(8):085036, 2014.
- [174] A. Fassler y C. Majidi. Soft-matter capacitors and inductors for hyperelastic strain sensing and stretchable electronics. *Smart Materials and Structures*, 22(5):055023, 2013.
- [175] G. J. Hayes, J. So, A. Qusba, M. D. Dickey, y G. Lazzi. Flexible liquid metal

- alloy (EGaIn) microstrip patch antenna. *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, 60(5):2151–2156, 2012.
- [176] B. Aïssa, M. Nedil, M. A. Habib, E. Haddad, W. Jamroz, D. Therriault, Y. Coulibaly, y F. Rosei. Fluidic patch antenna based on liquid metal alloy/single-wall carbon-nanotubes operating at the S-band frequency. *Applied Physics Letters*, 103(6):063101, 2013.
- [177] S. Cheng y Z. Wu. Microfluidic stretchable RF electronics. *Lab on a Chip*, 10:3227–3234, 2010.
- [178] M. Jobs, K. Hjort, A. Rydberg, y Z. Wu. A tunable spherical cap microfluidic electrically small antenna. *Small*, 9(19):3230–3234, 2013.
- [179] G. J. Hayes, S. C. Desai, Y. Liu, P. Annamaa, G. Lazzi, y M. Dickey. Microfluidic coaxial transmission line and phase shifter. *Microwave and Optical Technology Letters*, 56(6):1459–1462, 2014.
- [180] A. M. Morishita, C. K. Y. Kitamura, A. T. Ohta, y W. A. Shiroma. Two-octave tunable liquid-metal monopole antenna. *Electronics Letters*, 50(1):19–20, 2014.
- [181] A. Pourghorban Saghati, J. Singh Batra, J. Kameoka, y K. Entesari. Miniature and reconfigurable cpw folded slot antennas employing liquid-metal capacitive loading. *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, 63(9):3798–3807, 2015.
- [182] A. J. King, J. F. Patrick, N. R. Sottos, S. R. White, G. H. Huff, y J. T. Bernhard. Microfluidically switched frequency-reconfigurable slot antennas. *IEEE Antennas and Wireless Propagation Letters*, 12:828–831, 2013.
- [183] M. Wang, C. Trlica, M. R. Khan, M. D. Dickey, y J. J. Adams. A reconfigurable liquid metal antenna driven by electrochemically controlled capillarity. *Journal of Applied Physics*, 117(19):194901, 2015.
- [184] C. Koo, B. E. LeBlanc, M. Kelley, H. E. Fitzgerald, G. H. Huff, y A. Han. Manipulating liquid metal droplets in microfluidic channels with minimized skin residues toward tunable RF applications. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 24(4):1069–1076, 2015.
- [185] A. Pourghorban Saghati, J. S. Batra, J. Kameoka, y K. Entesari. A metamaterial-inspired wideband microwave interferometry sensor for dielectric spectroscopy of liquid chemicals. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, 65(7):2558–2571, 2017.
- [186] M. Rashed Khan, G. J. Hayes, J.-H. So, G. Lazzi, y M. Dickey. A frequency shifting liquid metal antenna with pressure responsiveness. *Applied Physics Letters*, 99(1):013501, 2011.
- [187] S. J. Mazlouman, X. J. Jiang, A. N. Mahanfar, C. Menon, y R. G. Vaughan. A reconfigurable patch antenna using liquid metal embedded in a silicone substrate. *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, 59(12):4406–4412, 2011.
- [188] M. R. Khan, G. J. Hayes, S. Zhang, M. D. Dickey, y G. Lazzi. A pressure

- responsive fluidic microstrip open stub resonator using a liquid metal alloy. *IEEE Microwave and Wireless Components Letters*, 22(11):577–579, 2012.
- [189] Y. Huang, Y. Wang, L. Xiao, H. Liu, W. Dong, y Z. Yin. Microfluidic serpentine antennas with designed mechanical tunability. *Lab on a Chip*, 14:4205–4212, 2014.
- [190] E. F. Borra, G. Tremblay, Y. Huot, y J. Gauvin. Gallium liquid mirrors: Basic technology, optical-shop tests, and observations. *Publications of the Astronomical Society of the Pacific*, 109:319, 1997.
- [191] M. G. Mohammed y M. Dickey. Strain-controlled diffraction of light from stretchable liquid metal micro-components. *Sensors and Actuators A: Physical*, 193:246 – 250, 2013.
- [192] M. Li, B. Yu, y N. Behdad. Liquid-tunable frequency selective surfaces. *IEEE Microwave and Wireless Components Letters*, 20(8):423–425, 2010.
- [193] J. Wang, S. Liu, Z. V. Vardeny, y A. Nahata. Liquid metal-based plasmonics. *Optics Express*, 20(3):2346–2353, 2012.
- [194] J. Wang, S. Liu, y A. Nahata. Reconfigurable plasmonic devices using liquid metals. *Optics Express*, 20(11):12119–12126, 2012.
- [195] K. Ling, K. Kim, y S. Lim. Flexible liquid metal-filled metamaterial absorber on polydimethylsiloxane (pdms). *Optics Express*, 23(16):21375–21383, 2015.
- [196] P. Liu, S. Yang, A. Jain, Q. Wang, H. Jiang, J. Song, T. Koschny, C. M. Soukoulis, y L. Dong. Tunable meta-atom using liquid metal embedded in stretchable polymer. *Journal of Applied Physics*, 118(1):014504, 2015.
- [197] Y. Deng y J. Liu. Liquid metal based stretchable radiation-shielding film. *Journal of Medical Devices*, 9(1), 2015.
- [198] D. Morales, N. A. Stoute, Z. Yu, D. E. Aspnes, y M. Dickey. Liquid gallium and the eutectic gallium indium (EGaIn) alloy: Dielectric functions from 1.24 to 3.1 eV by electrochemical reduction of surface oxides. *Applied Physics Letters*, 109(9):091905, 2016.
- [199] Z. Wang, J. Ren, R. Liu, X. Sun, D. Huang, W. Xu, J. Jiang, K. Ma, y Y. Liu. Three dimensional core-shell structured liquid metal/elastomer composite via coaxial direct ink writing for electromagnetic interference shielding. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 136:105957, 2020.
- [200] H.-J. Koo, J.-H. So, M. Dickey, y O. D. Velev. Towards all-soft matter circuits: Prototypes of quasi-liquid devices with memristor characteristics. *Advanced Materials*, 23(31):3559–3564, 2011.
- [201] J.-H. So, H.-J. Koo, M. Dickey, y O. D. Velev. Ionic current rectification in soft-matter diodes with liquid-metal electrodes. *Advanced Functional Materials*, 22(3):625–631, 2012.
- [202] S. Liu, X. Sun, O. J. Hildreth, y K. Rykaczewski. Design and characterization of a single channel two-liquid capacitor and its application to hyperelastic strain sensing. *Lab on a Chip*, 15:1376–1384, 2015.

- [203] H. Ota, K. Chen, Y. Lin, D. Kiriya, H. Shiraki, Z. Yu, T.-J. Ha, y A. Javey. Highly deformable liquid-state heterojunction sensors. *Nature Communications*, 5(1):5032, 2014.
- [204] C. B. Cooper, K. Arutselvan, Y. Liu, D. Armstrong, Y. Lin, M. R. Khan, J. Genzer, y M. D. Dickey. Stretchable capacitive sensors of torsion, strain, and touch using double helix liquid metal fibers. *Advanced Functional Materials*, 27(20):1605630, 2017.
- [205] M. A. H. Khondoker y D. Sameoto. Fabrication methods and applications of microstructured gallium based liquid metal alloys. *Smart Materials and Structures*, 25(9):093001, 2016.
- [206] J. C. Yeo, Kenry, J. Yu, K. P. Loh, Z. Wang, y C. T. Lim. Triple-state liquid-based microfluidic tactile sensor with high flexibility, durability, and sensitivity. *ACS Sensors*, 1(5):543–551, 2016.
- [207] J. T. Overvelde, Y. Menguc, P. Polygerinos, Y. Wang, Z. Wang, C. J. Walsh, R. J. Wood, y K. Bertoldi. Mechanical and electrical numerical analysis of soft liquid-embedded deformation sensors analysis. *Extreme Mechanics Letters*, 1:42 – 46, 2014.
- [208] Y.-L. Park, C. Majidi, R. Kramer, P. Bérard, y R. J. Wood. Hyperelastic pressure sensing with a liquid-embedded elastomer. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 20(12):125029, 2010.
- [209] H.-l. Yan, Y.-q. Chen, Y.-q. Deng, L.-l. Zhang, X. Hong, W.-m. Lau, J. Mei, D. Hui, H. Yan, y Y. Liu. Coaxial printing method for directly writing stretchable cable as strain sensor. *Applied Physics Letters*, 109(8):083502, 2016.
- [210] S. Kim, J. Lee, y B. Choi. Stretching and twisting sensing with liquid-metal strain gauges printed on silicone elastomers. *IEEE Sensors Journal*, 15(11):6077–6078, 2015.
- [211] Y. Menguc, Y.-L. Park, H. Pei, D. Vogt, P. M. Aubin, E. Winchell, L. Fluke, L. Stirling, R. J. Wood, y C. J. Walsh. Wearable soft sensing suit for human gait measurement. *The International Journal of Robotics Research*, 33(14):1748–1764, 2014.
- [212] R. K. Kramer, C. Majidi, R. Sahai, y R. J. Wood. Soft curvature sensors for joint angle proprioception. En *2011 IEEE/RSJ International Conference on Intelligent Robots and Systems*, 1919–1926, 2011.
- [213] C. Majidi, R. Kramer, y R. J. Wood. A non-differential elastomer curvature sensor for softer-than-skin electronics. *Smart Materials and Structures*, 20(10):105017, 2011.
- [214] J. K. Paik, R. K. Kramer, y R. J. Wood. Stretchable circuits and sensors for robotic origami. En *2011 IEEE/RSJ International Conference on Intelligent Robots and Systems*, 414–420, 2011.
- [215] A. Anderson, Y. Menguc, R. J. Wood, y D. Newman. Development of the polipo

- pressure sensing system for dynamic space-suited motion. *IEEE Sensors Journal*, 15(11):6229–6237, 2015.
- [216] R. K. Kramer, C. Majidi, y R. J. Wood. Wearable tactile keypad with stretchable artificial skin. En *2011 IEEE International Conference on Robotics and Automation*, 1103–1107, 2011.
- [217] F. L. Hammond, R. K. Kramer, Q. Wan, R. D. Howe, y R. J. Wood. Soft tactile sensor arrays for force feedback in micromanipulation. *IEEE Sensors Journal*, 14(5):1443–1452, 2014.
- [218] D. Tepáyotl-Ramírez, T. Lu, Y.-L. Park, y C. Majidi. Collapse of triangular channels in a soft elastomer. *Applied Physics Letters*, 102(4):044102, 2013.
- [219] J. Yang, D. Tang, J. Ao, T. Ghosh, T. V. Neumann, D. Zhang, E. Piskarev, T. Yu, V. K. Truong, K. Xie, Y.-C. Lai, Y. Li, y M. D. Dickey. Ultrasoft liquid metal elastomer foams with positive and negative piezopermittivity for tactile sensing. *Advanced Functional Materials*, 30(36):2002611, 2020.
- [220] B. Li, A. K. Fontecchio, y Y. Visell. Mutual capacitance of liquid conductors in deformable tactile sensing arrays. *Applied Physics Letters*, 108(1):013502, 2016.
- [221] C. To, T. L. Hellebrekers, y Y. Park. Highly stretchable optical sensors for pressure, strain, and curvature measurement. En *2015 IEEE/RSJ International Conference on Intelligent Robots and Systems (IROS)*, 5898–5903, 2015.
- [222] Y. Jiao, C. W. Young, S. Yang, S. Oren, H. Ceylan, S. Kim, K. Gopalakrishnan, P. C. Taylor, y L. Dong. Wearable graphene sensors with microfluidic liquid metal wiring for structural health monitoring and human body motion sensing. *IEEE Sensors Journal*, 16(22):7870–7875, 2016.
- [223] S. Chen, H.-Z. Wang, R.-Q. Zhao, W. Rao, y J. Liu. Liquid metal composites. *Matter*, 2(6):1446–1480, 2020.
- [224] Y. Lin, J. Genzer, y M. D. Dickey. Attributes, fabrication, and applications of gallium-based liquid metal particles. *Advanced Science*, 7(12):2000192, 2020.
- [225] J. N. Hohman, M. Kim, G. A. Wadsworth, H. R. Bednar, J. Jiang, M. A. LeThai, y P. S. Weiss. Directing substrate morphology via self-assembly: Ligand-mediated scission of gallium–indium microspheres to the nanoscale. *Nano Letters*, 11(12):5104–5110, 2011.
- [226] Y. Lin, Y. Liu, J. Genzer, y M. Dickey. Shape-transformable liquid metal nanoparticles in aqueous solution. *Chemical Science*, 8:3832–3837, 2017.
- [227] J. Thelen, M. Dickey, y T. Ward. A study of the production and reversible stability of EGaIn liquid metal microspheres using flow focusing. *Lab on a Chip*, 12:3961–3967, 2012.
- [228] T. Hutter, W.-A. C. Bauer, S. R. Elliott, y W. T. S. Huck. Formation of spherical and non-spherical eutectic gallium-indium liquid-metal microdroplets in microfluidic channels at room temperature. *Advanced Functional Materials*, 22(12):2624–2631, 2012.

- [229] M. Mohammed, A. Xenakis, y M. Dickey. Production of liquid metal spheres by molding. *Metals*, 4(4):465–476, 2014.
- [230] A. Fassler y C. Majidi. Liquid-phase metal inclusions for a conductive polymer composite. *Advanced Materials*, 27(11):1928–1932, 2015.
- [231] S. H. Jeong, S. Chen, J. Huo, E. K. Gamstedt, J. Liu, S. L. Zhang, Z. B. Zhang, K. Hjort, y Z. Wu. Mechanically stretchable and electrically insulating thermal elastomer composite by liquid alloy droplet embedment. *Scientific Reports*, 5(September):1–10, 2015.
- [232] G. Yun, S.-Y. Tang, Q. Zhao, Y. Zhang, H. Lu, D. Yuan, S. Sun, L. Deng, M. D. Dickey, y W. Li. Liquid metal composites with anisotropic and unconventional piezoconductivity. *Matter*, 3(3):824–841, 2020.
- [233] G. Yun, S. Y. Tang, S. Sun, D. Yuan, Q. Zhao, L. Deng, S. Yan, H. Du, M. D. Dickey, y W. Li. Liquid metal-filled magnetorheological elastomer with positive piezoconductivity. *Nature Communications*, 10(1):1–9, 2019.
- [234] P. Sen y C. C. Kim. Microscale liquid-metal switches—a review. *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, 56(4):1314–1330, 2009.
- [235] T. S. Kasirga, Y. N. Ertas, y M. Bayindir. Microfluidics for reconfigurable electromagnetic metamaterials. *Applied Physics Letters*, 95(21):214102, 2009.
- [236] K. Kim, D. Lee, S. Eom, y S. Lim. Stretchable metamaterial absorber using liquid metal-filled polydimethylsiloxane (PDMS). *Sensors*, 16(4), 2016.
- [237] M. H. Barbee, K. Mondal, J. Z. Deng, V. Bharambe, T. V. Neumann, J. J. Adams, N. Boechler, M. D. Dickey, y S. L. Craig. Mechanochromic stretchable electronics. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10(35):29918–29924, 2018.
- [238] J. Ma, V. T. Bharambe, K. A. Persson, A. L. Bachmann, I. D. Joshipura, J. Kim, K. H. Oh, J. F. Patrick, J. J. Adams, y M. D. Dickey. Metallophobic coatings to enable shape reconfigurable liquid metal inside 3D printed plastics. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13(11):12709–12718, 2021.
- [239] D. Kim, D. Lee, W. Choi, y J. Lee. A super-lyophobic PDMS micro-tunnel as a novel microfluidic platform for oxidized Galinstan. En *2012 IEEE 25th International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS)*, 1005–1008, 2012.
- [240] D. Kim, D. Jung, J. H. Yoo, Y. Lee, W. Choi, G. S. Lee, K. Yoo, y J.-B. Lee. Stretchable and bendable carbon nanotube on PDMS super-lyophobic sheet for liquid metal manipulation. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 24(5):055018, 2014.
- [241] I. D. Joshipura, H. R. Ayers, G. A. Castillo, C. Ladd, C. E. Tabor, J. J. Adams, y M. D. Dickey. Patterning and reversible actuation of liquid gallium alloys by preventing adhesion on rough surfaces. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10(51):44686–44695, 2018.
- [242] D. Kim, R. G. Pierce, R. Henderson, S. J. Doo, K. Yoo, y J.-B. Lee. Liquid metal

- actuation-based reversible frequency tunable monopole antenna. *Applied Physics Letters*, 105(23):234104, 2014.
- [243] G. Li, M. Parmar, D. Kim, J.-B. Lee, y D.-W. Lee. Pdms based coplanar microfluidic channels for the surface reduction of oxidized galinstan. *Lab on a Chip*, 14:200–209, 2014.
- [244] N. Ilyas, D. P. Butcher, M. F. Durstock, y C. E. Tabor. Ion exchange membranes as an interfacial medium to facilitate gallium liquid metal alloy mobility. *Advanced Materials Interfaces*, 3(9):1500665, 2016.
- [245] B. Cumby, J. Heikenfeld, D. Mast, C. Tabor, y M. Dickey. Robust pressure-actuated liquid metal devices showing reconfigurable electromagnetic effects at ghz frequencies. En *2014 IEEE Antennas and Propagation Society International Symposium (APSURSI)*, 553–554, 2014.
- [246] R. C. Gough, J. H. Dang, M. R. Moorefield, G. B. Zhang, L. H. Hihara, W. A. Shiroma, y A. T. Ohta. Self-actuation of liquid metal via redox reaction. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(1):6–10, 2016.
- [247] S. Holcomb, M. Brothers, A. Diebold, W. Thatcher, D. Mast, C. Tabor, y J. Heikenfeld. Oxide-free actuation of gallium liquid metal alloys enabled by novel acidified siloxane oils. *Langmuir*, 32(48):12656–12663, 2016.
- [248] S. P. Yatsenko, N. A. Sabirzyanov, y A. S. Yatsenko. Dissolution rates and solubility of some metals in liquid gallium and aluminum. *Journal of Physics: Conference Series*, 98(6):062032, 2008.
- [249] P. Ahlberg, S. H. Jeong, M. Jiao, Z. Wu, U. Jansson, S. Zhang, y Z. Zhang. Graphene as a diffusion barrier in galinstan-solid metal contacts. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 61(8):2996–3000, 2014.
- [250] T. Lu, J. Wissman, Ruthika, y C. Majidi. Soft anisotropic conductors as electric vias for Ga-based liquid metal circuits. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(48):26923–26929, 2015.
- [251] J. Y. Chen, A. Kutana, C. P. Collier, y K. P. Giapis. Electrowetting in carbon nanotubes. *Science*, 310(5753):1480–1483, 2005.
- [252] K. Doudrick, S. Liu, E. M. Mutunga, K. L. Klein, V. Damle, K. K. Varanasi, y K. Rykaczewski. Different shades of oxide: From nanoscale wetting mechanisms to contact printing of gallium-based liquid metals. *Langmuir*, 30(23):6867–6877, 2014.
- [253] R. K. Kramer, J. W. Boley, H. A. Stone, J. C. Weaver, y R. J. Wood. Effect of microtextured surface topography on the wetting behavior of eutectic gallium–indium alloys. *Langmuir*, 30(2):533–539, 2014.
- [254] M. Rivero, S. Cuevas, y E. Ramos. Magnetohydrodynamic flow induced by arrays of rotating permanent magnets. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 78:30–40, 2016.
- [255] K.-S. Yun, I.-J. Cho, J.-U. Bu, C.-J. Kim, y E. Yoon. A surface-tension driven

- micropump for low-voltage and low-power operations. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 11(5):454–461, 2002.
- [256] D. P. Parekh, C. Ladd, L. Panich, K. Moussa, y M. Dickey. 3D printing of liquid metals as fugitive inks for fabrication of 3D microfluidic channels. *Lab on a Chip*, 16:1812–1820, 2016.
- [257] R. C. Gough, A. M. Morishita, J. H. Dang, M. R. Moorefield, W. A. Shiroma, y A. T. Ohta. Rapid electrocapillary deformation of liquid metal with reversible shape retention. *Micro and Nano Systems Letters*, 3(1):4, 2015.
- [258] S.-Y. Tang, I. D. Joshipura, Y. Lin, K. Kalantar-Zadeh, A. Mitchell, K. Khoshmanesh, y M. Dickey. Liquid-metal microdroplets formed dynamically with electrical control of size and rate. *Advanced Materials*, 28(4):604–609, 2016.
- [259] S.-Y. Tang, Y. Lin, I. D. Joshipura, K. Khoshmanesh, y M. Dickey. Steering liquid metal flow in microchannels using low voltages. *Lab on a Chip*, 15:3905–3911, 2015.
- [260] H. Kim, T. Maleki, P. Wei, y B. Ziaie. A biaxial stretchable interconnect with liquid-alloy-covered joints on elastomeric substrate. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 18(1):138–146, 2009.
- [261] B. L. Cumby, G. J. Hayes, M. Dickey, R. S. Justice, C. E. Tabor, y J. C. Heikenfeld. Reconfigurable liquid metal circuits by laplace pressure shaping. *Applied Physics Letters*, 101(17):174102, 2012.
- [262] G. Li, M. Parmar, y D.-W. Lee. An oxidized liquid metal-based microfluidic platform for tunable electronic device applications. *Lab on a Chip*, 15:766–775, 2015.
- [263] S.-Y. Tang, B. Ayan, N. Nama, Y. Bian, J. P. Lata, X. Guo, y T. J. Huang. On-chip production of size-controllable liquid metal microdroplets using acoustic waves. *Small*, 12(28):3861–3869, 2016.
- [264] T. Jung y S. Yang. Highly stable liquid metal-based pressure sensor integrated with a microfluidic channel. *Sensors (Switzerland)*, 15(5):11823–11835, 2015.
- [265] S. K. Sia y G. M. Whitesides. Microfluidic devices fabricated in poly(dimethylsiloxane) for biological studies. *Electrophoresis*, 24(21):3563–3576, 2003.
- [266] M. A. Roberts, J. S. Rossier, P. Bercier, y H. Girault. UV laser machined polymer substrates for the development of microdiagnostic systems. *Analytical Chemistry*, 69(11):2035–2042, 1997.
- [267] J. R. Anderson, D. T. Chiu, R. J. Jackman, O. Cherniavskaya, J. C. McDonald, H. Wu, S. H. Whitesides, y G. M. Whitesides. Fabrication of topologically complex three-dimensional microfluidic systems in PDMS by rapid prototyping. *Analytical Chemistry*, 72(14):3158–3164, 2000.
- [268] A. A. Yazdi, A. Popma, W. Wong, T. Nguyen, Y. Pan, y J. Xu. 3D printing: an emerging tool for novel microfluidics and lab-on-a-chip applications. *Microfluidics*

- and Nanofluidics*, 20(3):50, 2016.
- [269] S. Waheed, J. M. Cabot, N. P. Macdonald, T. Lewis, R. M. Guijt, B. Paull, y M. C. Bredmore. 3D printed microfluidic devices: enablers and barriers. *Lab on a Chip*, 16:1993–2013, 2016.
- [270] S. Wu, J. Serbin, y M. Gu. Two-photon polymerisation for three-dimensional micro-fabrication. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 181(1):1 – 11, 2006.
- [271] D. Therriault, S. R. White, y J. A. Lewis. Chaotic mixing in three-dimensional microvascular networks fabricated by direct-write assembly. *Nature Materials*, 2(4):265–271, 2003.
- [272] K. Khoshmanesh, S.-Y. Tang, J. Y. Zhu, S. Schaefer, A. Mitchell, K. Kalantar-zadeh, y M. Dickey. Liquid metal enabled microfluidics. *Lab on a Chip*, 17:974–993, 2017.
- [273] M. Rivero y S. Cuevas. Magneto-hydrodynamic pumps for sensor applications. En *Advances in Sensors: Reviews' Book Series, Vol. 5.*, capítulo 12. International Frequency Sensor Association, 2018.
- [274] N.-T. Nguyen, X. Huang, y T. K. Chuan. MEMS-Micropumps: A Review. *Journal of Fluids Engineering*, 124(2):384–392, 2002.
- [275] D. J. Laser y J. G. Santiago. A review of micropumps. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 14(6):35–64, 2004.
- [276] W. H. Grover, A. M. Skelley, C. N. Liu, E. T. Lagally, y R. A. Mathies. Monolithic membrane valves and diaphragm pumps for practical large-scale integration into glass microfluidic devices. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 89(3):315 – 323, 2003.
- [277] J. G. Smits. Piezoelectric micropump with three valves working peristaltically. *Sensors and Actuators A: Physical*, 21(1):203 – 206, 1990.
- [278] T. Bourouina, A. Bossebuf, y J.-P. Grandchamp. Design and simulation of an electrostatic micropump for drug-delivery applications. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 7(3):186–188, 1997.
- [279] S. Böhm, W. Olthuis, y P. Bergveld. A plastic micropump constructed with conventional techniques and materials. *Sensors and Actuators A: Physical*, 77(3):223–228, 1999.
- [280] A. Wego y L. Pagel. A self-filling micropump based on PCB technology. *Sensors and Actuators A: Physical*, 88(3):220–226, 2001.
- [281] J. Döpfer, M. Clemens, W. Ehrfeld, S. Jung, K.-P. Kämper, y H. Lehr. Micro gear pumps for dosing of viscous fluids. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 7(3):230–232, 1997.
- [282] T. E. McKnight, C. T. Culbertson, S. C. Jacobson, y J. M. Ramsey. Electroosmotically induced hydraulic pumping with integrated electrodes on microfluidic devices. *Analytical Chemistry*, 73(16):4045–4049, 2001.

- [283] J. Darabi, M. M. Ohadi, y D. DeVoe. An electrohydrodynamic polarization micropump for electronic cooling. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 10(1):98–106, 2001.
- [284] A. V. Lemoff y A. P. Lee. An AC magnetohydrodynamic micropump. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 63(3):178–185, 2000.
- [285] A. Homsy, S. Koster, J. C. T. Eijkel, A. van den Berg, F. Lucklum, E. Verpoorte, y N. F. de Rooij. A high current density DC magnetohydrodynamic (MHD) micropump. *Lab on a Chip*, 5(4):466–471, 2005.
- [286] J. Xie, Y. Miao, J. Shih, Q. He, J. Liu, Y.-C. Tai, y T. D. Lee. An electrochemical pumping system for on-chip gradient generation. *Analytical Chemistry*, 76(13):3756–3763, 2004.
- [287] J. Do, S. Lee, J. Han, J. Kai, C.-C. Hong, C. Gao, J. H. Nevin, G. Beaucage, y C. H. Ahn. Development of functional lab-on-a-chip on polymer for point-of-care testing of metabolic parameters. *Lab on a Chip*, 8:2113–2120, 2008.
- [288] A. H. Meng, N.-T. Nguyen, y R. M. White. Focused flow micropump using ultrasonic flexural plate waves. *Biomedical Microdevices*, 2(3):169–174, 2000.
- [289] D. Juncker, H. Schmid, U. Drechsler, H. Wolf, M. Wolf, B. Michel, N. de Rooij, y E. Delamarche. Autonomous Microfluidic Capillary System. *Analytical Chemistry*, 74(24):6139–6144, 2002.
- [290] J. Lee y C.-J. Kim. Surface-tension-driven microactuation based on continuous electrowetting. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 9(2):171–180, 2000.
- [291] S.-Y. Tang, K. Khoshmanesh, V. Sivan, P. Petersen, A. P. O’Mullane, D. Abbott, A. Mitchell, y K. Kalantar-Zadeh. Liquid metal enabled pump. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 111(9):3304–3309, 2014.
- [292] G. Beni, S. Hackwood, y J. L. Jackel. Continuous electrowetting effect. *Applied Physics Letters*, 40(10):912–914, 1982.
- [293] J. Y. Zhu, S.-Y. Tang, K. Khoshmanesh, y K. Ghorbani. An integrated liquid cooling system based on galinstan liquid metal droplets. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(3):2173–2180, 2016.
- [294] S.-Y. Tang, V. Sivan, K. Khoshmanesh, A. P. O’Mullane, X. Tang, B. Gol, N. Esh-tiaghi, F. Lieder, P. Petersen, A. Mitchell, y K. Kalantar-zadeh. Electrochemically induced actuation of liquid metal marbles. *Nanoscale*, 5:5949–5957, 2013.
- [295] A. Zavabeti, T. Daeneke, A. F. Chrimes, A. P. O’Mullane, J. Zhen Ou, A. Mitchell, K. Khoshmanesh, y K. Kalantar-zadeh. Ionic imbalance induced self-propulsion of liquid metals. *Nature Communications*, 7(1):12402, 2016.
- [296] M. Gao y L. Gui. A handy liquid metal based electroosmotic flow pump. *Lab on a Chip*, 14:1866–1872, 2014.
- [297] S. Baratchi, K. Khoshmanesh, C. Sacristán, D. Depoil, D. Wlodkowic, P. McIntyre, y A. Mitchell. Immunology on chip: Promises and opportunities. *Biotechnology*

- Advances*, 32(2):333–346, 2014.
- [298] K. W. Oh y C. H. Ahn. A review of microvalves. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 16(5):R13–R39, 2006.
- [299] S. Elizabeth Hulme, S. S. Shevkoplyas, y G. M. Whitesides. Incorporation of prefabricated screw, pneumatic, and solenoid valves into microfluidic devices. *Lab on a Chip*, 9:79–86, 2009.
- [300] M. A. Unger, H.-P. Chou, T. Thorsen, A. Scherer, y S. R. Quake. Monolithic microfabricated valves and pumps by multilayer soft lithography. *Science*, 288(5463):113–116, 2000.
- [301] W. Gu, H. Chen, Y.-C. Tung, J.-C. Meiners, y S. Takayama. Multiplexed hydraulic valve actuation using ionic liquid filled soft channels and braille displays. *Applied Physics Letters*, 90(3):033505, 2007.
- [302] H. Q. Li, D. C. Roberts, J. L. Steyn, K. T. Turner, O. Yaglioglu, N. W. Hagood, S. M. Spearing, y M. A. Schmidt. Fabrication of a high frequency piezoelectric microvalve. *Sensors and Actuators A: Physical*, 111(1):51–56, 2004.
- [303] Xue'en Yang, A. Holke, S. A. Jacobson, J. H. Lang, M. A. Schmidt, y S. D. Umans. An electrostatic, on/off microvalve designed for gas fuel delivery for the MIT microengine. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 13(4):660–668, 2004.
- [304] S. Bohm, G. Burger, M. Korthorst, y F. Roseboom. A micromachined silicon valve driven by a miniature bi-stable electro-magnetic actuator. *Sensors and actuators. A: Physical*, 2000(80):77–83, 2000.
- [305] X. Yang, C. Grosjean, Y.-C. Tai, y C.-M. Ho. A MEMS thermopneumatic silicone rubber membrane valve. *Sensors and Actuators A: Physical*, 64(1):101–108, 1998.
- [306] M. Yamada y M. Seki. Nanoliter-sized liquid dispenser array for multiple biochemical analysis in microfluidic devices. *Analytical Chemistry*, 76(4):895–899, 2004.
- [307] R. D. Johnson, I. H. A. Badr, G. Barrett, S. Lai, Y. Lu, M. J. Madou, y L. G. Bachas. Development of a fully integrated analysis system for ions based on ion-selective optodes and centrifugal microfluidics. *Analytical Chemistry*, 73(16):3940–3946, 2001.
- [308] H. Andersson, W. van der Wijngaart, y G. Stemme. Micromachined filter-chamber array with passive valves for biochemical assays on beads. *Electrophoresis*, 22(2):249–257, 2001.
- [309] D. J. Beebe, J. S. Moore, J. M. Bauer, Q. Yu, R. H. Liu, C. Devadoss, y B.-H. Jo. Functional hydrogel structures for autonomous flow control inside microfluidic channels. *Nature*, 404(6778):588–590, 2000.
- [310] N. Pekas, Q. Zhang, y D. Juncker. Electrostatic actuator with liquid metal–elastomer compliant electrodes used for on-chip microvalving. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 22(9):97001, 2012.

- [311] H. Moon, S. K. Cho, R. L. Garrell, y C.-J. Kim. Low voltage electrowetting-on-dielectric. *Journal of Applied Physics*, 92(7):4080–4087, 2002.
- [312] S. K. Cho, H. Moon, y C.-J. Kim. Creating, transporting, cutting, and merging liquid droplets by electrowetting-based actuation for digital microfluidic circuits. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 12(1):70–80, 2003.
- [313] T. M. Squires y S. R. Quake. Microfluidics: Fluid physics at the nanoliter scale. *Reviews of Modern Physics*, 77(3):977–1026, 2005.
- [314] V. Hessel, H. Löwe, y F. Schönfeld. Micromixers—a review on passive and active mixing principles. *Chemical Engineering Science*, 60(8):2479–2501, 2005.
- [315] N.-T. Nguyen y Z. Wu. Micromixers—a review. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 15(2):R1–R16, 2004.
- [316] D. Gobby, P. Angeli, y A. Gavriilidis. Mixing characteristics of T-type microfluidic mixers. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 11(2):126–132, 2001.
- [317] A. D. Stroock, S. K. W. Dertinger, A. Ajdari, I. Mezić, H. A. Stone, y G. M. Whitesides. Chaotic mixer for microchannels. *Science*, 295(5555):647 LP – 651, 2002.
- [318] C.-C. Hong, J.-W. Choi, y C. H. Ahn. A novel in-plane passive microfluidic mixer with modified Tesla structures. *Lab on a Chip*, 4:109–113, 2004.
- [319] R. H. Liu, M. A. Stremler, K. V. Sharp, M. G. Olsen, J. G. Santiago, R. J. Adrian, H. Aref, y D. J. Beebe. Passive mixing in a three-dimensional serpentine microchannel. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 9(2):190–197, 2000.
- [320] A. P. Sudarsan y V. M. Ugaz. Multivortex micromixing. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 103(19):7228 LP – 7233, 2006.
- [321] L.-H. Lu, K. S. Ryu, y C. Liu. A magnetic microstirrer and array for microfluidic mixing. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 11(5):462–469, 2002.
- [322] G. G. Yaralioglu, I. O. Wygant, T. C. Marentis, y B. T. Khuri-Yakub. Ultrasonic mixing in microfluidic channels using integrated transducers. *Analytical Chemistry*, 76(13):3694–3698, 2004.
- [323] B. Xu, T. N. Wong, N.-T. Nguyen, Z. Che, y J. C. K. Chai. Thermal mixing of two miscible fluids in a t-shaped microchannel. *Biomicrofluidics*, 4(4):044102, 2010.
- [324] M. H. Oddy, J. G. Santiago, y J. C. Mikkelsen. Electrokinetic instability micromixing. *Analytical Chemistry*, 73(24):5822–5832, 2001.
- [325] Y. Wang, J. Zhe, B. T. F. Chung, y P. Dutta. A rapid magnetic particle driven micromixer. *Microfluidics and Nanofluidics*, 4(5):375–389, 2008.
- [326] S.-Y. Tang, V. Sivan, P. Petersen, W. Zhang, P. D. Morrison, K. Kalantar-zadeh, A. Mitchell, y K. Khoshmanesh. Liquid metal actuator for inducing chaotic advection. *Advanced Functional Materials*, 24(37):5851–5858, 2014.
- [327] C. B. Eaker, D. C. Hight, J. D. O’Regan, M. D. Dickey, y K. E. Daniels. Oxidation-

- mediated fingering in liquid metals. *Physical Review Letters*, 119(17):174502, 2017.
- [328] E. Piskarev, J. Shintake, V. Ramachandran, N. Baugh, M. D. Dickey, y D. Floreano. Lighter and stronger: Cofabricated electrodes and variable stiffness elements in dielectric actuators. *Advanced Intelligent Systems*, 2(10):2000069, 2020.
- [329] A. L. Richards, M. D. Dickey, A. S. Kennedy, y G. D. Buckner. Design and demonstration of a novel micro-Coulter counter utilizing liquid metal electrodes. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 22(11):115012, 2012.
- [330] S.-Y. Tang, J. Zhu, V. Sivan, B. Gol, R. Soffe, W. Zhang, A. Mitchell, y K. Khoshmanesh. Creation of liquid metal 3D microstructures using dielectrophoresis. *Advanced Functional Materials*, 25(28):4445–4452, 2015.
- [331] K. Khoshmanesh, S. Nahavandi, S. Baratchi, A. Mitchell, y K. Kalantar-zadeh. Dielectrophoretic platforms for bio-microfluidic systems. *Biosensors and Bioelectronics*, 26(5):1800–1814, 2011.
- [332] A. Sciambi y A. R. Abate. Generating electric fields in pdms microfluidic devices with salt water electrodes. *Lab on a Chip*, 14:2605–2609, 2014.
- [333] J. Nam y C. S. Lim. A conductive liquid-based surface acoustic wave device. *Lab on a Chip*, 16:3750–3755, 2016.
- [334] M. C. Breadmore, A. I. Shallan, H. R. Rabanes, D. Gstoettenmayr, A. S. Abdul Keyon, A. Gaspar, M. Dawod, y J. P. Quirino. Recent advances in enhancing the sensitivity of electrophoresis and electrochromatography in capillaries and microchips (2010–2012). *Electrophoresis*, 34(1):29–54, 2013.
- [335] R. Bharadwaj, J. G. Santiago, y B. Mohammadi. Design and optimization of on-chip capillary electrophoresis. *Electrophoresis*, 23(16):2729–2744, 2002.
- [336] A. Adamo, A. Arione, A. Sharei, y K. F. Jensen. Flow-through comb electroporation device for delivery of macromolecules. *Analytical Chemistry*, 85(3):1637–1641, 2013.
- [337] S.-Y. Wu, H.-S. Hou, Y.-S. Sun, J.-Y. Cheng, y K.-Y. Lo. Correlation between cell migration and reactive oxygen species under electric field stimulation. *Bio-microfluidics*, 9(5):54120, 2015.
- [338] J. Je y J. Lee. Design, fabrication, and characterization of liquid metal microheaters. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 23(5):1156–1163, 2014.
- [339] N. Lazarus y B. Hanrahan. Thermo-therapy platform based on a highly stretchable wireless heater. *Advanced Materials Technologies*, 1(8):1600130, 2016.
- [340] A. K. White, K. A. Heyries, C. Doolin, M. VanInsberghe, y C. L. Hansen. High-throughput microfluidic single-cell digital polymerase chain reaction. *Analytical Chemistry*, 85(15):7182–7190, 2013.
- [341] A. Miner y U. Ghoshal. Cooling of high-power-density microdevices using liquid metal coolants. *Applied Physics Letters*, 85(3):506–508, 2004.
- [342] K. Ma y J. Liu. Liquid metal cooling in thermal management of computer chips.

- Frontiers of Energy and Power Engineering in China*, 1(4):384–402, 2007.
- [343] K.-Q. Ma y J. Liu. Nano liquid-metal fluid as ultimate coolant. *Physics Letters A*, 361(3):252–256, 2007.
- [344] X.-H. Yang y J. Liu. Advances in liquid metal science and technology in chip cooling and thermal management. volumen 50, 187–300. Elsevier, 2018.
- [345] Y. Liu, H. F. Chen, H. W. Zhang, y Y. X. Li. Heat transfer performance of lotus-type porous copper heat sink with liquid GaInSn coolant. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 80:605–613, 2015.
- [346] Y. Deng y J. Liu. Optimization and evaluation of a high-performance liquid metal CPU cooling product. *IEEE Transactions on Components, Packaging and Manufacturing Technology*, 3(7):1171–1177, 2013.
- [347] Y. Deng y J. Liu. Hybrid liquid metal–water cooling system for heat dissipation of high power density microdevices. *Heat and Mass Transfer*, 46(11):1327–1334, 2010.
- [348] J. Jeon, J.-B. Lee, S. K. Chung, y D. Kim. On-demand magnetic manipulation of liquid metal in microfluidic channels for electrical switching applications. *Lab on a Chip*, 17:128–133, 2017.
- [349] M. Song, K. Kartawira, K. D. Hillaire, C. Li, C. B. Eaker, A. Kiani, K. E. Daniels, y M. Dickey. Overcoming Rayleigh-Plateau instabilities: Stabilizing and destabilizing liquid-metal streams via electrochemical oxidation. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 117(32):19026–19032, 2020.
- [350] T. Cubaud y T. G. Mason. High-viscosity fluid threads in weakly diffusive microfluidic systems. *New Journal of Physics*, 11(7):75029, 2009.
- [351] W. Zhang, J. Z. Ou, S.-Y. Tang, V. Sivan, D. D. Yao, K. Latham, K. Khoshmanesh, A. Mitchell, A. P. O’Mullane, y K. Kalantar-zadeh. Liquid metal/metal oxide frameworks. *Advanced Functional Materials*, 24(24):3799–3807, 2014.
- [352] M. Bartlett, A. Fassler, N. Kazem, E. J. Markvicka, P. Mandal, y C. Majidi. Stretchable, high-k dielectric elastomers through liquid-metal inclusions. *Advanced Materials*, 28(19):3726–3731, 2016.
- [353] W. Shan, T. Lu, y C. Majidi. Soft-matter composites with electrically tunable elastic rigidity. *Smart Materials and Structures*, 22(8):85005, 2013.
- [354] R. Seemann, M. Brinkmann, T. Pfohl, y S. Herminghaus. Droplet based microfluidics. *Reports on Progress in Physics*, 75(1):16601, 2011.
- [355] B. Gol, F. J. Tovar-Lopez, M. E. Kurdzinski, S.-Y. Tang, P. Petersen, A. Mitchell, y K. Khoshmanesh. Continuous transfer of liquid metal droplets across a fluid–fluid interface within an integrated microfluidic chip. *Lab on a Chip*, 15:2476–2485, 2015.
- [356] P. G. Saffman. The lift on a small sphere in a slow shear flow. *Journal of Fluid Mechanics*, 22(2):385–400, 1965.
- [357] B. Gol, M. E. Kurdzinski, F. J. Tovar-Lopez, P. Petersen, A. Mitchell, y K. Khosh-

- manesh. Hydrodynamic directional control of liquid metal droplets within a microfluidic flow focusing system. *Applied Physics Letters*, 108(16):164101, 2016.
- [358] W. van Hoeve, S. Gekele, J. H. Snoeijer, M. Versluis, M. P. Brenner, y D. Lohse. Breakup of diminutive Rayleigh jets. *Physics of Fluids*, 22(12):122003, 2010.
- [359] Y. Shi, L. Liu, X. Su, y S. Wang. Printing EGaIn nanodroplets out of liquid metal. *Materials Letters*, 253:9–12, 2019.
- [360] M. Boyd-Moss, S. Baratchi, M. Di Venere, y K. Khoshmanesh. Self-contained microfluidic systems: a review. *Lab on a Chip*, 16:3177–3192, 2016.
- [361] J. Zhang, Y. Yao, L. Sheng, y J. Liu. Self-fueled biomimetic liquid metal mollusk. *Advanced Materials*, 27(16):2648–2655, 2015.
- [362] V. Sivan, S.-Y. Tang, A. P. O’Mullane, P. Petersen, N. Eshtiaghi, K. Kalantar-zadeh, y A. Mitchell. Liquid metal marbles. *Advanced Functional Materials*, 23(2):144–152, 2013.
- [363] T. Krupenkin y J. A. Taylor. Reverse electrowetting as a new approach to high-power energy harvesting. *Nature Communications*, 2(1):448, 2011.
- [364] F. Suarez, D. P. Parekh, C. Ladd, D. Vashaee, M. Dickey, y M. C. Öztürk. Flexible thermoelectric generator using bulk legs and liquid metal interconnects for wearable electronics. *Applied Energy*, 202:736–745, 2017.
- [365] Y. Sargolzaeiaval, V. Padmanabhan Ramesh, T. V. Neumann, V. Misra, D. Vashaee, M. D. Dickey, y M. C. Öztürk. Flexible thermoelectric generators for body heat harvesting – Enhanced device performance using high thermal conductivity elastomer encapsulation on liquid metal interconnects. *Applied Energy*, 262:114370, 2020.
- [366] M. Zhang, S. Yao, W. Rao, y J. Liu. Transformable soft liquid metal micro/nanomaterials. *Materials Science and Engineering R: Reports*, 138(October 2018):1–35, 2019.

Temas selectos en ciencia de materiales y nanotecnología,
se terminó de editar en junio de 2021.

ISBN: 978-607-30-6216-9

Obra únicamente en formato digital.

Trabajo realizado con el apoyo del Programa UNAM-DGAPA-PAPIME PE107920.