



**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**  
**SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO**



Centro Interdisciplinario de Investigaciones y Estudios sobre Medio  
Ambiente y Desarrollo

Identificación y aprovechamiento de nano-residuos generados durante la síntesis  
de nanomateriales

Tesis que presenta:

**Ing. Miriam Sarai Cruz Leal**

Para obtener el grado de:

**MAESTRÍA EN CIENCIAS EN ESTUDIOS AMBIENTALES Y DE LA SUSTENTABILIDAD**

Directores:

**Dr. Carlos Felipe Mendoza**

**Dr. Oscar Goiz Amaro**

Ciudad de México, Junio 2016



**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**  
**SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO**

SIP-14-BIS

*ACTA DE REVISIÓN DE TESIS*

En la Ciudad de México siendo las 9:00 horas del día 20 del mes de junio del 2016 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de CIIEMAD-IPN para examinar la tesis titulada:

Identificación y aprovechamiento de nano-residuos generados durante la síntesis de nanomateriales

Presentada por la alumna:

CRUZ

Apellido paterno

LEAL

Apellido materno

MIRIAM SARAI

Nombre(s)

Con registro: 

B	1	4	0	9	9	7
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de:

Maestría en Ciencias en Estudios Ambientales y de la Sustentabilidad

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

**LA COMISIÓN REVISORA**

Directores de tesis

  
 DR. CARLOS FELIPE MENDOZA

  
 DR. OSCAR GOIZ AMARO

  
 DRA. MARÍA CONCEPCIÓN MARTÍNEZ RODRÍGUEZ

  
 DR. JUAN MANUEL SÁNCHEZ NÚÑEZ

  
 DR. GERARDO FRANCISCO PÉREZ SÁNCHEZ

  
 PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES

SECRETARÍA DE EDUCACIÓN  
 PÚBLICA  
 INSTITUTO POLITÉCNICO  
 NACIONAL

CIIEMAD

DR. LAURA ARREOLA MÉNDEZ





**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**  
**SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO**

*CARTA CESIÓN DE DERECHOS*

En la Ciudad de México, D.F. el día 20 del mes de Junio del año 2016, el (la) que suscribe Miriam Sarai Cruz Leal alumna del Programa de Maestría en Ciencias en Estudios Ambientales y de la Sustentabilidad, con número de registro B140997, adscrita al **Centro Interdisciplinario de Investigaciones y Estudios sobre Medio Ambiente y Desarrollo**, manifiesta que es la autora intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección del **Dr. Carlos Felipe Mendoza y del Dr. Oscar Goiz Amaro** y cede los derechos del trabajo titulado Identificación y aprovechamiento de nano-residuos generados durante la síntesis de nanomateriales, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso de la autora y/o directores del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a las siguientes direcciones [xaraicruz@gmail.com](mailto:xaraicruz@gmail.com), [cfelipe98@gmail.com](mailto:cfelipe98@gmail.com) y [ogoiza@gmail.com](mailto:ogoiza@gmail.com) Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

---

Miriam Sarai Cruz Leal

**Este trabajo formó parte de los siguientes proyectos de investigación:**

- “Sustentabilidad de los procesos productivos en la síntesis de materiales nanoestructurados”, número SIP 20141204.
- “Análisis de nano-residuos generados durante la obtención de nanoestructuras óxido-metálicas”, número SIP 20150994.
- “Síntesis de nanomateriales óxido-metálicos para su aplicación en sensores de gases de efecto invernadero y la recolección de los nano-residuos generados”, número SIP 20160111.
- “Valorización de residuos nanoestructurados (nano-residuos) provenientes del proceso CSVT”, número SIP 20161772.
- “Valorización de residuos nanoestructurados (nano-residuos) provenientes del proceso csvt: uso como materiales adsorbentes y fotocatalíticos”, número SIP 20160095

**Así mismo este trabajo fue presentado en diversos foros de investigación científica:**

- International Congress on Applications of Nanotechnology 2014, Ciudad de México.
- 3<sup>er</sup> Coloquio “Diseño y Textura de nanoestructuras” 2014, San Luis Potosí, México.
- XXIV International Materials Research Congress 2015, Cancún Q. Roo, México.
- 4° Coloquio “Diseño y Textura de nanoestructuras” 2015, Oaxaca, México.
- XVI Congreso Internacional y XX Congreso Nacional de Ciencias Ambientales 2015, Puebla, México.
- Nano 2016, Buenos Aires, Argentina.

## **Agradecimientos.**

Al Instituto Politécnico Nacional y al Centro Interdisciplinario de Investigaciones y Estudios sobre Medio Ambiente y Desarrollo, por brindarme las herramientas para la realización de esta tesis.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, por la beca otorgada, recurso indispensable para la elaboración de este trabajo.

A las siguientes instituciones, por las facilidades prestadas en la etapa experimental.

- Centro de Nanociencias y Micro-Nanotecnologías del Instituto Politécnico Nacional.
- Laboratorio de Investigación de Materiales Porosos, Catálisis Ambiental y Química Fina de la ESIQIE, Instituto Politécnico Nacional.
- Área de Físicoquímica de Superficies del Departamento de Química de la Universidad Autónoma Metropolitana, Iztapalapa.
- Laboratorio del Área de Química de Materiales de la Universidad Autónoma Metropolitana, Azcapotzalco.
- Laboratorio de Físicoquímica de Materiales del ICUAP-Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.
- Instituto de Física Aplicada (INFAP) de la Universidad Nacional de San Luis, Argentina.
- Laboratorio de Microscopia del Instituto de Investigaciones en Materiales-Universidad Nacional Autónoma de México.

A mis asesores, los doctores Carlos Felipe Mendoza y Oscar Goiz Amaro, por su guía, compromiso y entera disposición, además de impulsarme hacia la realización de mis objetivos.

A la Dra. María Concepción Martínez Rodríguez, al Dr. Gerardo Francisco Pérez Sánchez y al Dr. Juan Manuel Sánchez Núñez, por las valiosas aportaciones a este proyecto.

A todos mis profesores del CIEMAD, que me enseñaron que diferentes disciplinas convergen por objetivos en común, cuidar, proteger y restaurar nuestro medio ambiente.

*A mi familia y a quienes se han convertido parte de ella.*

# CONTENIDO

<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b>	<b>ii</b>
<b>ÍNDICE DE TABLAS</b>	<b>iii</b>
<b>GLOSARIO DE ACRÓNIMOS</b>	<b>iv</b>
<b>RESUMEN</b>	<b>1</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>1</b>
INTRODUCCIÓN	2
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	3
JUSTIFICACIÓN	3
HIPÓTESIS	3
OBJETIVO	3
<b>1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS</b>	<b>4</b>
1.1 ANTECEDENTES DE LA NANOTECNOLOGÍA	4
1.2 NANOESCALA	6
1.3 FABRICACIÓN DE NANOMATERIALES	6
1.4 CARACTERIZACIÓN DE NANOMATERIALES	10
1.5 NANOPRODUCTOS	12
1.6 IMPLICACIONES DE LA NANOTECNOLOGÍA	14
1.7 NANO-RESIDUOS	21
<b>2. MÉTODO EXPERIMENTAL</b>	<b>32</b>
2.1 TÉCNICA CSVT	32
2.2 TÉCNICA HFCVD	33
2.3 ETAPA EXPERIMENTAL PARA LA FABRICACIÓN DE NANOMATERIALES	34
2.4 IDENTIFICACIÓN, RECUPERACIÓN Y CLASIFICACIÓN DE NANO-RESIDUOS	38
<b>3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>42</b>
3.1 RESULTADOS EXPERIMENTALES	42
3.2 IDENTIFICACIÓN, CLASIFICACIÓN, Y APROVECHAMIENTO DE LOS NANO-RESIDUOS	51
3.3 PROPUESTA DE APROVECHAMIENTO DE LOS NANO-RESIDUOS	59
<b>4. CONCLUSIONES</b>	<b>66</b>
<b>TRABAJO A FUTURO</b>	<b>67</b>
<b>REFERENCIAS</b>	<b>68</b>

# ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Mural 2 de Bonampak pintado con el pigmento nanoestructurado "azul maya" _____	5
<b>Figura 2.</b> Carácter nanoestructurado de las alas de la Mariposa Morpho _____	5
<b>Figura 3.</b> Imagen SEM que muestra la diferencia en tamaño de un nanoalambre con un cabello humano ____	6
<b>Figura 4.</b> Imagen SEM de nanoesferas de $WO_3$ sintetizadas por el método sol-gel _____	8
<b>Figura 5.</b> Imagen SEM de una película de tungsteno depositada por sputtering _____	9
<b>Figura 6.</b> Inventario de Nanoproductos según el Centro Internacional Woodrow Wilson _____	12
<b>Figura 7.</b> Rutas de exposición a NM's _____	15
<b>Figura 8.</b> Distribución de empresas, por sector, que usan nanotecnología en México _____	19
<b>Figura 9.</b> Flujo de NM's y NR's _____	26
<b>Figura 10.</b> Destino de los NR's _____	29
<b>Figura 11.</b> Arreglo CSVT para la síntesis de nanoalambres _____	33
<b>Figura 12.</b> Arreglo HFCVD para la síntesis de nanoalambres _____	33
<b>Figura 13.</b> Reactor CVD _____	35
<b>Figura 14.</b> Arreglo CSVT a) separador b) fuente c) sustrato _____	36
<b>Figura 15.</b> Arreglo de la técnica HFCVD, a) sustratos de silicio, b) $WO_3$ y c) filamento de W de lámpara halógena _____	37
<b>Figura 16.</b> NR's producidos por la técnica CSVT a) fuente y sustrato sobre el calefactor, b) vista superior del sustrato de silicio y c) NR's de la fuente. _____	39
<b>Figura 17.</b> Síntesis por la técnica HFCVD a) tubo de reactor CVD (vista de perfil) b) tubo de reactor CVD (vista superior) y c) nano-residuos _____	40
<b>Figura 18.</b> Diagrama de flujo para el aprovechamiento de NM's indeseables _____	41
<b>Figura 19.</b> Imágenes obtenidas por SEM del material obtenido por CSVT _____	46
<b>Figura 20.</b> XRD para material obtenido por CSVT a) nano-residuo, b) $MoO_3$ , c) $WO_3$ , d) mezcla de $MoO_3$ - $WO_3$ _____	48
<b>Figura 21.</b> Imágenes de SEM de nanomaterial obtenido por HFCVD _____	49
<b>Figura 22.</b> Patrón de difracción de los NR's recolectados en el interior del reactor CVD _____	49
<b>Figura 23.</b> EDS de los NR's recolectados en el interior del reactor CVD _____	50
<b>Figura 24.</b> Origen de NR's _____	52
<b>Figura 25.</b> Clasificación de NR's _____	53
<b>Figura 26.</b> Identificación de NR's de las técnicas CSVT y HFCVD _____	54
<b>Figura 27.</b> Propuesta de recuperación de los NR's _____	56
<b>Figura 28.</b> Control de NR's provenientes de etapa de investigación _____	57
<b>Figura 29.</b> Valorización de los NR's mediante el proceso de gasificación por plasma. _____	58
<b>Figura 30.</b> Isotermas de adsorción de $N_2$ para: a) $MoO_3$ prístino, b) $WO_3$ prístino, c) Mezcla de $WO_3$ y $MoO_3$ en una proporción en masa de 1:4 y d) NR's provenientes de la mezcla de $WO_3$ y $MoO_3$ _____	60
<b>Figura 31.</b> Formación de $CO_2$ como productos del proceso de la oxidación de hollín con NR's generados por CSVT (caso 1) y en ausencia de NR's. _____	62
<b>Figura 32.</b> Isotermas de adsorción de $N_2$ para NR's provenientes de la síntesis de nanoesferas de $WO_3$ mediante HFCVD _____	63
<b>Figura 33.</b> a) Espectros de absorción UV-vis que muestran los cambios de la 2,4-DNA, producto de la degradación en presencia de los NR's durante el proceso de irradiación y b) Tiempo de fotodegradación de la molécula 2,4-DNA con los NR's _____	64
<b>Figura 34.</b> Formación de $CO_2$ y $CO$ como productos del proceso de la oxidación de hollín con NR's generados por HFCVD (caso 2) _____	65

# ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> <i>Algunos hechos importantes en nanotecnología</i>	4
<b>Tabla 2.</b> <i>Algunas aplicaciones de los NM's</i>	13
<b>Tabla 3.</b> <i>Algunos nanoproductos comercializados</i>	14
<b>Tabla 4.</b> <i>Ejemplos de normas en materia de nanotecnología</i>	16
<b>Tabla 5.</b> <i>Miembros del clúster de nanotecnología en Nuevo León, México.</i>	20
<b>Tabla 6.</b> <i>Clasificación de NR's según Musee</i>	23
<b>Tabla 7.</b> <i>Propiedades de los NM's y su relevancia en la gestión de NR's</i>	24
<b>Tabla 8.</b> <i>Recomendaciones de manejo de NR's generados en laboratorios (nanotoolkit)</i>	25
<b>Tabla 9.</b> <i>Condiciones de la síntesis CSVT (Mezcla <math>WO_3/MoO_3</math> - 20/80, gas de arrastre <math>N_2+H_2O</math>)</i>	36
<b>Tabla 10.</b> <i>Condiciones de la síntesis HFCVD</i>	38
<b>Tabla 11.</b> <i>Identificación química por XRD</i>	47
<b>Tabla 12.</b> <i>Identificación química por EDS</i>	50
<b>Tabla 13.</b> <i>NR's del método CSVT</i>	53
<b>Tabla 14.</b> <i>NR's del método HFCVD</i>	54
<b>Tabla 15.</b> <i>Propiedades texturales de materiales</i>	60

# GLOSARIO DE ACRÓNIMOS

AFM	Microscopio de fuerza atómica
BET	Método de análisis para la determinación de área superficial
CH <sub>3</sub> OH	Metanol
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono
CONACYT	Consejo nacional de ciencia y tecnología
COV	Compuestos orgánicos volátiles
CRETIB	Corrosivo, reactivo, explosivo, tóxico, inflamable, biológico-infeccioso
CSVT	Transporte de vapor a distancia corta
CVD	Deposición química en fase vapor
DNA	Dinitroanilina
EPA	Agencia de protección ambiental de los Estados Unidos de América
FDA	Instituto nacional de salud y seguridad ocupacional de los Estados Unidos de América
FMPS	Medidor de partículas en movimiento
H <sub>2</sub>	Hidrógeno
HFCVD	Deposición química en fase vapor por filamento caliente
IMP	Instituto mexicano del petróleo
INN	Iniciativa nacional de nanotecnología de los Estados Unidos de América
IPN	Instituto politécnico nacional
IUPAC	Unión internacional de química pura y aplicada
Mo	Molibdeno
MoO <sub>3</sub>	Trióxido de molibdeno
NH <sub>3</sub>	Amoniaco
NIOSH	Instituto nacional de salud y seguridad ocupacional de los Estados Unidos de América
Nm	Nanómetro
NM's	Nanomateriales
NOM	Norma oficial mexicana
NR's	Nano-residuos
NTC	Nanotubos de carbono
OECD	Organización para la cooperación y desarrollo económicos
PVD	Deposición física de vapor
SEM	Microscopio electrónico de barrido
STP	Temperatura y presión estándar
TEM	Microscopio electrónico de transmisión
TiO <sub>2</sub>	Dióxido de titanio
UNAM	Universidad nacional autónoma de México
UV-vis	Ultravioleta-visible
W	Tungsteno
WO <sub>3</sub>	Trióxido de tungsteno
XRD	Difracción de rayos X
ZnO	Óxido de zinc

# RESUMEN

Los nano-residuos son los desechos de tamaño nanométrico generados durante la producción y distribución de nanomateriales o al finalizar el ciclo de vida de los nanoproducidos. En este trabajo, se estudiaron los nano-residuos (puros) provenientes de procesos de manufactura de nanomateriales ( $\text{WO}_3\text{-MoO}_3$  y  $\text{WO}_x$ ), específicamente de dos técnicas de síntesis derivadas de la deposición física en fase vapor (CSVT y HFCVD). Estos residuos se caracterizaron mediante las técnicas SEM y XRD. Para el caso de  $\text{WO}_3\text{-MoO}_3$ , se exploró su posible uso como material de adsorción de  $\text{N}_2$  y la oxidación catalítica de hollín. Para el segundo caso ( $\text{WO}_x$ ) se experimentaron diversas aplicaciones de reutilización como la adsorción de gases, la fotodegradación de materia orgánica y la oxidación catalítica de hollín. Los resultados demostraron que el reciclaje de nano-residuos es una propuesta viable y que cada nano-residuo debe tener un estudio de caracterización, para poder determinar la mejor alternativa de manejo.

# ABSTRACT

The word nanowaste suggest a waste of nano-metric size generated during the production and distribution of nanomaterials or the end of the lifecycle of nanoproducidos. In this thesis, the nanowastes (pure) generated in the synthesis of nanomaterials ( $\text{WO}_3\text{-MoO}_3$  and  $\text{WO}_{3-x}$ ) were studied. In particular, two techniques derived from physical vapor deposition (HFCVD and CSVT) were analyzed. Nanostructured residues were characterized by SEM and XRD techniques.  $\text{WO}_3\text{-MoO}_3$  nanostructured wastes were used in adsorption and catalytic soot oxidation.  $\text{WO}_{3-x}$  nanowastes were used in adsorption, photo-degradation of organic matter and catalytic soot oxidation. The results showed that the nanowastes recycling is possible and should be characterized in order to determine the best management alternative.

# INTRODUCCIÓN

En los últimos 26 años, la investigación a nivel mundial en el tema de nanotecnología<sup>1</sup> se ha incrementado notablemente [1]. Al tratarse de una ciencia multidisciplinaria, los resultados y productos se perciben de diferente manera en distintas áreas [2], [3]. Derivado de lo anterior, una nueva gama de productos comienza a adquirir preferencia en el mercado gracias a que presentan características superiores a los productos comunes [4], [5], a estos productos novedosos se les ha denominado “nanoproductos” ya que contienen nanomateriales<sup>2</sup> en su composición. Este fenómeno ha contribuido a su vez a la generación de residuos que, por contener nanomateriales, se les llama nano-residuos (NR’s) [6].

Los nanomateriales (NM’s) poseen propiedades diferentes a los materiales en bulto, por tal motivo se induce que el comportamiento de los NR’s sería distinto al de los residuos tradicionales y que, por lo tanto, los métodos de disposición final no deberían de ser los mismos [7], es decir, dependiendo de su origen, cada NR podría requerir de un manejo y disposición único, ya que el comportamiento es diferente para cada material debido a su composición química, estructura cristalina y morfología [6].

En el capítulo 1 del presente trabajo de investigación se aborda el marco teórico general del trabajo. Específicamente se expone el concepto de nanotecnología, las aplicaciones comerciales más comunes, algunos métodos empleados para la fabricación de NM’s y técnicas de caracterización. También se presenta la clasificación y destino actual de los NR’s.

El capítulo 2 muestra la metodología empleada para sintetizar NM’s, así como los procedimientos para identificar, recuperar y caracterizar los NR’s producidos durante los procesos de síntesis.

Finalmente, en el capítulo 3 se presentan los resultados de la caracterización de los NM’s y NR’s, así como el análisis de la propuesta de reutilización de éstos últimos.

---

<sup>1</sup> Normalmente se considera que la nanotecnología es: a) la investigación y desarrollo tecnológico a niveles atómico, molecular o macromolecular en la escala de longitud de 1-100 nm, b) la creación y uso de estructuras, dispositivos y sistemas que tienen funciones y propiedades novedosas debido a su tamaño pequeño y c) la habilidad para controlar o manipular materia a la escala atómica.

<sup>2</sup> Los nanomateriales o nanoestructuras son materiales definidos de acuerdo a sus dimensiones geométricas; esto es, la estructura deberá poseer una dimensión menor a 100 nm y una segunda dimensión menor a un micrómetro. Las películas ultra-delgadas con tamaño lateral sub-micrométrico también se consideran nanoestructuras.

## **PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA**

La nanotecnología cada vez es más familiar en nuestro entorno a través de diversas aplicaciones que prometen ser más eficientes en muchos aspectos. Sin embargo, a pesar de los múltiples beneficios existe la preocupación sobre la generación, manejo y disposición final de los residuos derivados de la nanotecnología.

## **JUSTIFICACIÓN**

La complejidad para clasificar a los nano-residuos radica en que el comportamiento de los materiales a estas escalas difiere notablemente en comparación con escalas mayores, por tal razón se hace necesaria la identificación de las propiedades y riesgos para diseñar el método de disposición más óptimo.

## **HIPÓTESIS**

Durante el proceso de síntesis de nanomateriales se generan nano-residuos que, por poseer características similares a las nanoestructuras sintetizadas, pueden aprovecharse en otros procesos.

## **OBJETIVO**

Identificar los nano-residuos generados durante el proceso de síntesis nanomateriales y proponer una alternativa de aprovechamiento y de disposición final.

## **OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

1. Sintetizar nanomateriales a través de las técnicas transporte de vapor a distancia corta (CSVT) y deposición química en fase vapor por filamento caliente (HFCVD).
2. Recuperar los nano-residuos producidos durante la manufactura de nanomateriales.
3. Caracterizar los nano-residuos mediante difracción de rayos X (XRD) y microscopía electrónica de barrido (SEM).
4. Proponer alternativas de aprovechamiento o disposición final para los nano-residuos.

# 1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

## 1.1 ANTECEDENTES DE LA NANOTECNOLOGÍA

En el tema de materiales, hay un universo diminuto que recién comienza a explorarse; el mundo de los **nanomateriales**, es decir, aquellos que poseen dimensiones similares a los átomos. En la búsqueda de observar, manipular y controlar la materia a esta escala, se consiguió la invención de herramientas que permitieron el surgimiento de un nuevo modo de estudio; la **nanotecnología**, que considera el diseño, síntesis (fabricación), caracterización y aplicación de los nanomateriales.

Los primeros estudios oficiales en el campo de la nanotecnología se presentaron en el año 1959, sin embargo, invenciones previas, como el microscopio de emisión de campo, abrieron el camino a esta nueva ciencia. Algunos de los acontecimientos más sobresalientes en el tema se presentan en la **tabla 1**.

**Tabla 1.** Algunos hechos importantes en nanotecnología

Año	Acontecimiento	Ref.
1936	Erwin Müller inventa el microscopio de emisión de campo, capaz de observar los materiales en escalas casi atómicas.	[8]
1937	Manfred von Ardenne, desarrolla el microscopio electrónico de barrido (SEM) con el que es posible observar objetos de tamaños nanométricos.	[9]
1959	Richard Feynman, en su conferencia titulada <i>"There's plenty of room at the Bottom"</i> (hay mucho espacio en el fondo) predice el control de la materia a escala atómica.	[10]
1965	<i>Cambridge Instrument</i> comercializa el primer SEM.	[11]
1982	Gerd Binnig y Heinrich Rohrer crean el microscopio de efecto túnel con el cual se logra tomar imágenes a escala atómica.	[12]
1985	Los profesores Kroto, O'Brien, Curl y Smalley, descubren unas moléculas estables de carbono ( $C_{60}$ ). Actualmente conocidos como fulerenos ( <i>buckyball</i> ).	[13]
1986	Binnig, Quate y Gerber, inventan el microscopio de fuerza atómica (AFM), que tiene la capacidad de medir, ver y manipular materiales a fracciones de un nanómetro.	[14]
1990	Aparecen los primeros nanoproduitos en el mercado y comienzan a comercializarse.	[1]
1991	Sumio Iijima, descubre los nanotubos de carbono, los cuales presentan alta conductividad, son flexibles y altamente resistentes.	[15]

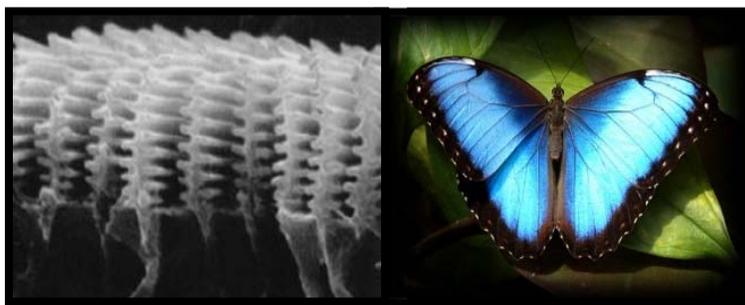
Los NM's también se encuentran presentes en la naturaleza y han sido utilizados desde la antigüedad. Por ejemplo, los mayas de manera empírica producían una resina con propiedades nanoscópicas de alta solidez y resistencia (el azul maya) que usaban para producir sus obras pictográficas, evidencia de ello se encuentra en los murales de Bonampak ubicados en el estado de Chiapas, México, ver **figura 1** [16], [17].



**Figura 1.** *Mural 2 de Bonampak pintado con el pigmento nanoestructurado "azul maya"*

Otro ejemplo natural es el caso de la mariposa Morpho, cuyo color azul tornasol e iridiscencia no proviene de los pigmentos sino del efecto de la luz al incidir en la superficie nanoestructurada de sus alas, emitiendo el color característico de esta especie, ver **figura 2** [18].

La flor de loto también es un ejemplo de los NM's en la naturaleza, ya que posee hojas integradas por estructuras nanométricas que repelen líquidos y polvos, produciendo un efecto de auto-limpieza [19], lo cual ha inspirado múltiples aplicaciones nanotecnológicas en áreas como la ingeniería textil, pinturas y recubrimientos [20], que han desarrollado prendas y pinturas que poseen esa funcionalidad (repeler sustancias indeseadas).

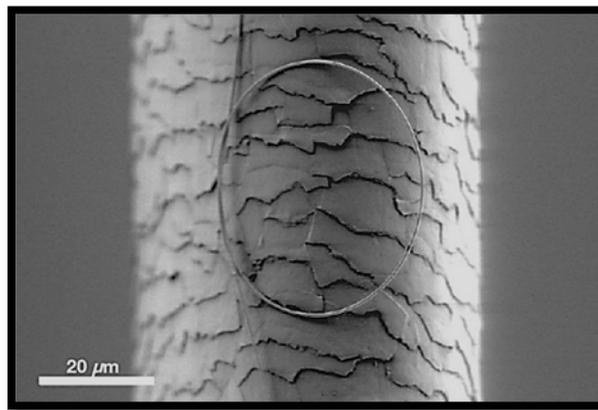


**Figura 2.** *Carácter nanoestructurado de las alas de la Mariposa Morpho [18]*

## 1.2 NANOESCALA

La Real Academia de Ingeniería define a los NM's como aquellos objetos que tienen al menos una dimensión de 1 a 100 nanómetros (nm) y es precisamente en esa escala donde se presentan los efectos cuánticos<sup>3</sup> [21]. El prefijo nano expresa la unidad de medida correspondiente a  $1 \times 10^{-9}$  m, es decir, una millonésima fracción de un metro; y para observar, medir y caracterizar NM's a estas dimensiones se requiere de equipos especiales con capacidad para generar imágenes de alta resolución (p. ej. SEM, TEM, AFM).

A manera de ejemplo, en la **figura 3** se presenta una imagen comparativa entre el diámetro de un cabello humano y un alambre de 100 nm de diámetro [22].



**Figura 3.** Imagen SEM que muestra la diferencia en tamaño de un nanoalambre con un cabello humano [22]

## 1.3 FABRICACIÓN DE NANOMATERIALES

Para el diseño y fabricación de NM's existen métodos físicos, químicos o una combinación de ambos e incluso biológicos. Estos métodos se rigen bajo dos principios fundamentales: 1) reducción del tamaño de materiales (*top-down*) y 2) construcción de materiales a través del autoensamble de átomos (*bottom-up*) [23]. Las técnicas basadas en el primer principio, por lo regular generan mayor cantidad de nanomaterial, por tal motivo son ampliamente usadas

---

<sup>3</sup> Los efectos o fenómenos cuánticos son aquellos que violan los principios de la física clásica, por ejemplo, el efecto túnel (una partícula penetra una barrera de potencial mayor que la energía cinética de la propia partícula), el efecto Aharonov-Bohm (la presencia de un campo magnético altera la propagación de una carga eléctrica), la luz (posee velocidad infinita y se puede considerar que está conformada por ondas o partículas).

a nivel industrial, sin embargo, el nanomaterial obtenido presenta mayor número de defectos estructurales. Los métodos basados en el segundo principio generan NM's con mejor calidad y pureza, no obstante, el volumen de producción es menor comparado con los basados en el principio *top-down*. La combinación de ambos principios abre la posibilidad a técnicas innovadoras de manufactura que prometen compensar las limitaciones actuales. A continuación, se describen algunos métodos para sintetizar NM's.

### **1.3.1 MOLIENDA**

Consiste en reducir el tamaño de las partículas empleando procesos mecánicos como corte, desgaste, impacto y compresión [24]. La ventaja de esta técnica es la producción abundante de material, sin embargo, las herramientas empleadas contaminan significativamente las partículas producidas. El molino de bolas es el equipo más empleado a nivel industrial para generar nanopulvos, está formado por un cuerpo cilíndrico que al rotar provoca que las esferas en su interior impacten entre sí y fracturen el material hasta obtener polvos finos. Los factores que determinan el tamaño final de partícula son la granulometría inicial, el material de las bolas de molienda, la velocidad del molino, la cantidad y el tipo de material a moler [25].

### **1.3.2 CO-PRECIPITACIÓN**

Consiste en mezclar un material precursor con un solvente en solución acuosa para provocar una reacción química. A esta mezcla se le agrega un agente tensoactivo<sup>4</sup> y se mantiene en agitación constante a una temperatura determinada. Cuando el material se precipita, la solución líquida se evapora, o se filtra, y el material obtenido es calcinado para retirar toda la humedad y estabilizar su estructura cristalina [26], [27], [28]. A través de esta técnica se han obtenido partículas con dimensiones de hasta 16 nm [29], [30], [31] Por la relación cantidad/calidad esta técnica de síntesis es considerada económica y de fácil desarrollo [32].

### **1.3.3 SOL-GEL**

Técnica química que implica reacciones de hidrólisis<sup>5</sup> y polimerización<sup>6</sup>. El proceso se realiza en tres etapas: 1) preparación de la solución inicial (sol), 2) formación de una fase sólida (gel) y 3) secado para eliminar solventes. Los materiales empleados como precursores en la

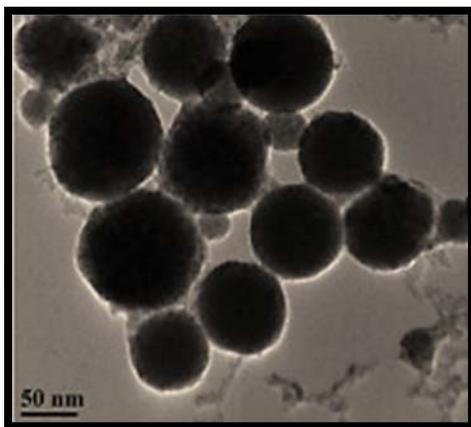
---

<sup>4</sup> Los tensoactivos, también llamados agentes de superficie activa o surfactantes, son especies químicas de naturaleza polar o no polar, que les confiere una fuerte o débil afinidad por el agua.

<sup>5</sup> Hidrólisis literalmente significa ruptura por el agua. Es el proceso para determinar la concentración de iones hidronio  $H_3O^+$ .

<sup>6</sup> La polimerización es un proceso químico por el que los reactivos o monómeros se agrupan para formar polímeros que son materiales de masa molar alta y formada por muchas unidades que se repiten (monómeros).

primera etapa son principalmente metales y óxidos metálicos [32]. Esta técnica es muy utilizada para obtener materiales semiconductores, cerámicos, polímeros y sólidos porosos (ver **figura 4**) [23], [33].



**Figura 4.** Imagen SEM de nanoesferas de  $WO_3$  sintetizadas por el método sol-gel [23]

### **1.3.4 DEPOSICIÓN EN FASE DE VAPOR**

El método de deposición <sup>7</sup> se divide en dos grandes procesos: 1) transporte químico en fase vapor (CVD por sus siglas en inglés de *chemical vapor deposition*) y 2) transporte físico en fase vapor (PVD por sus siglas en inglés de *physical vapor deposition*). Estos métodos consisten en provocar la evaporación o sublimación de un material usando radiación térmica o haz de iones [32], [34] y el material generado se deposita en la superficie de un sustrato donde, por auto-ensamble, ocurre la formación de nanopartículas. Una de las principales características de los materiales que se obtienen por CVD y PVD es el grado de pureza alto, lo que permite su aplicación en la industria de la microelectrónica, óptica, aeronáutica, entre otras [35],[36].

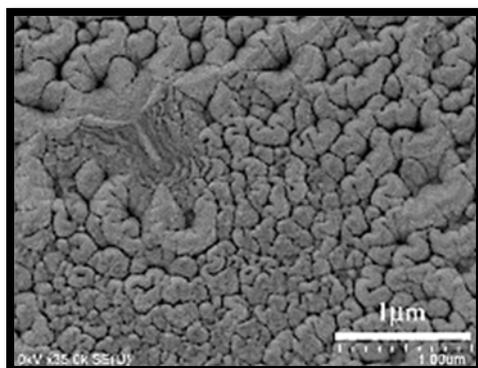
#### **1.3.4.1 DEPOSICIÓN FÍSICA EN FASE VAPOR (PVD)**

Las técnicas PVD engloban un conjunto de procesos que consisten en convertir los materiales a una fase gaseosa mediante métodos físicos y provocar su depósito en un sustrato para formar películas sólidas de dimensiones nanométricas. Un ejemplo de esta técnica es la pulverización catódica, también conocida como *sputtering*, en la cual un material es atacado por un haz de iones provocando que los átomos de la superficie se desprendan y se depositen

---

<sup>7</sup> Deposición es el proceso en el cual las moléculas pasan directamente de la fase vapor a la fase sólida.

en un sustrato. Esta técnica resulta de gran utilidad para materiales difíciles de evaporar [34]. Un ejemplo de material sintetizado por esta técnica se observa en la **figura 5** [37] .



**Figura 5.** *Imagen SEM de una película de tungsteno depositada por sputtering [37]*

#### **1.3.4.2 DEPOSICIÓN QUÍMICA EN FASE VAPOR (CVD)**

La técnica CVD consiste en transformar un material, mediante energía térmica, del estado sólido al gaseoso para provocar una reacción química en esta última fase. El producto de esa reacción es transportado por convección y depositado sobre el sustrato deseado. Los procesos de CVD comúnmente se realizan a temperaturas elevadas entre 500 y 1000°C [32]. Con este método es posible sintetizar un gran número de materiales como metales<sup>8</sup>, semiconductores<sup>9</sup>, aislantes<sup>10</sup>, superconductores<sup>11</sup>, ferroeléctricos<sup>12</sup>, ferromagnéticos<sup>13</sup> e incluso polímeros<sup>14</sup> [38].

---

<sup>8</sup> Los metales son buenos conductores de calor y electricidad. Tienen la tendencia a formar iones positivos en los compuestos iónicos.

<sup>9</sup> Los semiconductores son materiales o elementos que normalmente no conducen electricidad pero a los que se les puede aumentar su conductividad elevando su temperatura o adicionándoles ciertas impurezas.

<sup>10</sup> Un material aislante es aquel incapaz de conducir electricidad

<sup>11</sup> Los superconductores son materiales que no tienen resistencia eléctrica y que pueden conducir la electricidad sin pérdidas de energía.

<sup>12</sup> Un material es ferroeléctrico cuando al aplicar un campo eléctrico externo los dipolos se alinean en la misma dirección y sentido que el campo eléctrico externo.

<sup>13</sup> Ferromagnético es un material atraído por un imán. Los espines desapareados de una sustancia ferromagnética se alinean en la misma dirección.

<sup>14</sup> Compuesto químico, natural o sintético, formado por polimerización y que consiste esencialmente en unidades estructurales repetidas

## 1.4 CARACTERIZACIÓN DE NANOMATERIALES

La caracterización consiste en obtener información cualitativa y cuantitativa de un material para conocer sus propiedades físicas y químicas. A continuación, se describen brevemente los fundamentos fisicoquímicos de las técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos X (XRD), espectrofotometría UV-Vis y adsorción de gases, las cuales fueron utilizadas para caracterizar los materiales en estudio.

### 1.4.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

El objetivo de la microscopía electrónica de barrido es producir imágenes de la superficie del material observado. Los microscopios SEM emplean un haz de electrones que inciden en la muestra analizada haciendo un barrido en los ejes X y Y. Al llegar a la superficie del material, los electrones son dispersados y colectados por un detector de electrones que transforma esta información en micrografías. La diferencia entre la microscopía electrónica de barrido y la microscopía óptica consiste en que el SEM utiliza electrones en lugar de fotones. Los resultados de este equipo permiten conocer la morfología del material y, dependiendo del equipo, es posible obtener la composición química de la muestra en estudio.

### 1.4.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)

La técnica de difracción de rayos X es utilizada para determinar la estructura molecular en los materiales cristalinos [39]. El equipo que se emplea se llama difractómetro de rayos X y los datos que arroja son procesados con un software especial que determina el acomodo de las moléculas en el cristal y su composición. Los rayos X inciden sobre la muestra con un determinado ángulo. El haz primario es absorbido o transmitido a través de la muestra y sólo el haz que se difracta es leído por un detector propio del sistema.

### 1.4.3 ESPECTROFOTOMETRÍA UV-Vis

La espectrofotometría UV-Vis implica la absorción de fotones<sup>15</sup> en la región de radiación ultravioleta-visible<sup>16</sup> y se utiliza principalmente para identificar algunos grupos funcionales<sup>17</sup> de moléculas. En esta región del espectro electromagnético, las moléculas se someten a transiciones electrónicas. El principio de funcionamiento consiste en la capacidad de la muestra para absorber radiaciones dentro del espectro UV-visible. El instrumento utilizado

---

<sup>15</sup> Un fotón en física cuántica es cada una de las partículas que constituyen la luz y la radiación electromagnética.

<sup>16</sup> Esta región está entre los 380 y 780 nanómetros de longitud de onda del espectro electromagnético.

<sup>17</sup> Un grupo funcional es un grupo de átomos responsable del comportamiento químico de la molécula que lo contiene.

en la espectrometría ultravioleta-visible se llama espectrofotómetro UV-Vis y se emplea para medir la intensidad ( $I$ ) de luz que pasa a través de una muestra y la compara con la intensidad de luz antes de pasar a través de la muestra ( $I_0$ ). A la relación  $I/I_0$  se le llama transmitancia ( $T$ ) y se expresa habitualmente en porcentaje (%T).

#### 1.4.4 ADSORCIÓN DE NITRÓGENO

El proceso de sorción de nitrógeno es un fenómeno capilar conformado por los procesos de adsorción y desorción. La adsorción consiste en suministrar nitrógeno a un material y hacerlo condensar con la ayuda de la capilaridad<sup>18</sup> en su estructura porosa. La desorción por el contrario, consiste en evaporar el nitrógeno alojado en los poros del material mediante la disminución de la presión a temperatura constante.

La adsorción ocurre porque existe un equilibrio dinámico entre el gas y la superficie del sólido con el cual está en contacto [40]. El equilibrio se da por la acumulación de las moléculas del gas (llamado adsorbible antes de adsorberse y adsorbato una vez adsorbido) en la superficie del sólido (adsorbente). En la adsorción se forma una capa de adsorbato sobre el adsorbente. El proceso de adsorción continúa mientras la capa adsorbida no esté en equilibrio termodinámico con el gas o vapor con el que se encuentra en contacto.

La desorción se considera como el proceso inverso a la adsorción toda vez que las moléculas del adsorbato se desprenden de la superficie del sólido mediante una disminución de la presión del adsorbible.

El proceso de sorción describe la cantidad de gas adsorbida o desorbida (en centímetros cúbicos STP por gramo de adsorbato) como función de la presión relativa a temperatura constante. El instrumento utilizado para tal análisis se llama equipo de adsorción de nitrógeno.

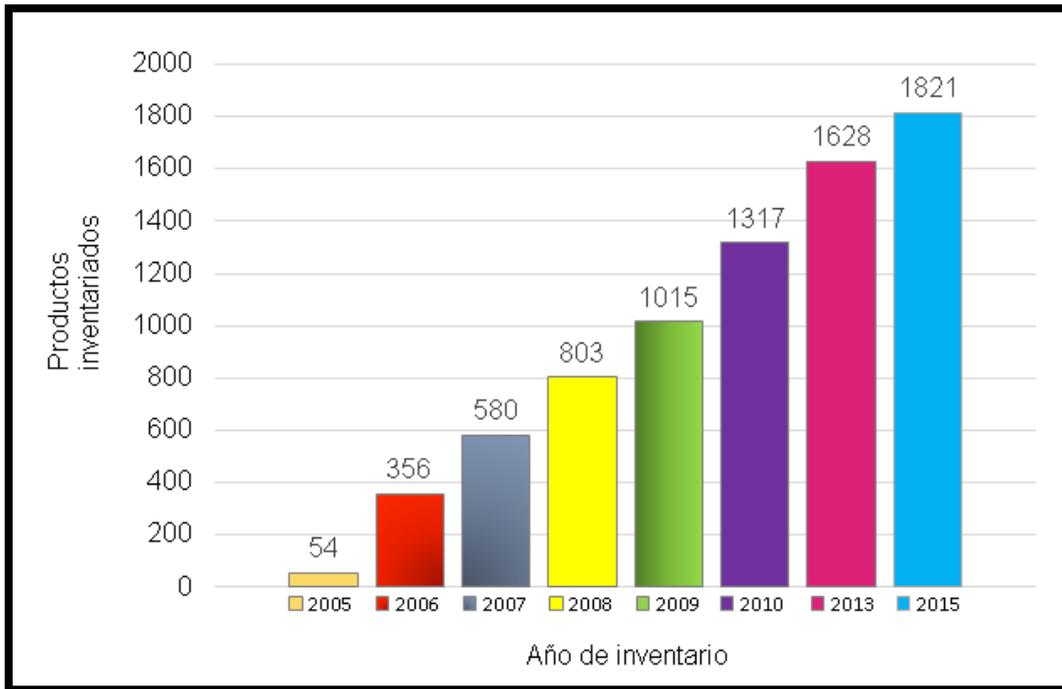
---

<sup>18</sup> La capilaridad es el fenómeno por el cual la superficie de un líquido en contacto con un sólido se eleva o desciende según si el líquido moja o no al sólido.

## 1.5 NANOPRODUCTOS

El fin primordial en nanotecnología es obtener nanomateriales, caracterizarlos y aplicarlos para fabricar productos que satisfagan alguna necesidad de la sociedad. Los primeros reportes de comercialización de productos derivados de la nanotecnología (nanoproductos) provienen del año 1990 y a partir de entonces ha aumentado exponencialmente el número de productos que contienen NM's [1]. Desde el 2005 el Centro Internacional Woodrow Wilson realiza un inventario de nanoproductos comercializados y distribuidos a nivel mundial (ver **figura 6**). En 2006 se estimó que las ventas de nanoproductos alcanzaban los 50,000 millones de dólares [41] y para el año 2013 ya se contabilizaban 622 empresas, de 22 países, dedicadas a la fabricación o venta de este tipo de productos [42].

Se ha identificado que los materiales metálicos y óxidos metálicos ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  y  $\text{Ag}$ ) son los componentes principales de casi el 40% de los Nanoproductos. Por otra parte, casi el 50% de los nanoproductos inventariados no da información sobre el tipo de nanomaterial que emplean para su fabricación [43].



**Figura 6.** *Inventario de Nanoproductos según el Centro Internacional Woodrow Wilson [43]*

Las **tablas 2 y 3** presentan una clasificación por área de impacto y aplicación, de los 1821 nanoproductos contabilizados hasta 2015. Es notorio el desarrollo y el ámbito de influencia que los nanoproductos han estado teniendo en áreas diversas como la de investigación, industrial y comercial.

**Tabla 2.** *Algunas aplicaciones de los NM's*

Área	Aplicación		Ref.	
Ingeniería	Celdas solares		[44]	
	Sensor	Gas	COV	[45]
			NH <sub>3</sub>	[46]
			CO <sub>2</sub>	[47]
			H <sub>2</sub>	[48]
			CH <sub>3</sub> OH	[49]
	Sustancias	Nicotina	[50]	
		Drogas (cocaína, morfina y metanfetamina)	[51]	
		Melanina	[52]	
		Glucosa	[53]	
Humedad		[54]		
Medicina	Liberación de fármacos	Antimicrobianos para el tratamiento de infecciones óseas	[55]	
		Identificación de tejidos anormales en el cuerpo	[56]	
		Tratamiento de algunos tipos de cáncer	[57] [58]	
		Biomarcadores	[59]	
	Biosensores de enfermedades		[60]	
	Biomateriales		[61]	
Ambiental	Limpieza de agua	Impurezas orgánicas	[62]	
		Colorantes	[63]	
			[64]	
			[65]	
	Filtración	[66]		
	Remediación de suelos contaminados		[67]	
		[68]		
		[69]		
		[70]		
Construcción	Resistencia a la compresión, flexión y tracción de concreto		[71]	

**Tabla 3.** Algunos nanoproductos comercializados

Mercado	Aplicación		Ref.
Automotriz	Pinturas	Resistentes a la corrosión	[72], [73]
		Inteligentes (piezoeléctricas)	[74]
		Anti-microbianas	[75], [76]
		Anti-grafiti	[73], [77]
	Neumáticos	[78]	
Textil	Antimicrobial	[79], [80]	
	Resistencia a la flama	[81]	
Electrónica y hogar	Eficiencia en baterías	[82]	
	Nanotransistores	[83]	
	Lavadoras	[84]	
	Recubrimientos	[85],[86]	
	Pantallas flexibles	[87]	
	Refrigeradores	[84]	
Cosmético	Protectores solares	[88]	
	Cremas corporales	[89]	
	Cremas faciales	[90]	
	Pastas dentales	[91]	
Deportivo	Refuerzos de raquetas y pelotas de tenis	[92]	
	Bicicleta	[93]	
	Lentes antiniebla	[94]	

## 1.6 IMPLICACIONES DE LA NANOTECNOLOGÍA

Mundialmente se ha considerado a la nanotecnología como una revolución científica-industrial que se expande a diversos sectores del conocimiento y pretende incrementar la eficiencia de la industria tradicional. Países como Estados Unidos de América, Corea del Sur, Japón y China lideran las investigaciones en este sector, e incluso algunos la clasifican como área prioritaria de seguridad nacional y de gran importancia para el sector geopolítico [95], [96]. Para el 2014 se estimó un gasto a nivel mundial de 18.1 mil millones de dólares destinados a la investigación y desarrollo de nanotecnología [97], no obstante, se ha cuestionado la falta de control de sus procesos y sus efectos socio-ambientales [98]. Algunas implicaciones del uso y desarrollo de nanotecnologías se mencionan a continuación.

### 1.6.1 EXPOSICIÓN A LOS NM's

Durante las diferentes etapas del ciclo de vida de un nanomaterial o nanoproducto, tanto trabajadores como consumidores presentan diferentes niveles de exposición a dichos insumos a través de diversas vías como la ingestión, la inhalación o el contacto dérmico, ver **figura 7** [99]. Algunos estudios han identificado que esta exposición representa un riesgo potencial a la salud [100], por ejemplo, los nanoalambres y NTC pueden provocar daño pulmonar y fibrosis al quedar alojados en las vías respiratorias [101], por otra parte, algunas investigaciones consideran que el  $\text{TiO}_2$  nanoestructurado es un material carcinogénico potencial [102].

Para garantizar la seguridad de los trabajadores que laboran con NM's, la OSHA publicó una serie de recomendaciones sobre el límite de exposición, por ejemplo, para NTC se establece  $1 \mu\text{g}$  por  $\text{m}^3$  y para  $\text{TiO}_2$  se recomienda no exceder  $300 \mu\text{g}$  por  $\text{m}^3$  [101]

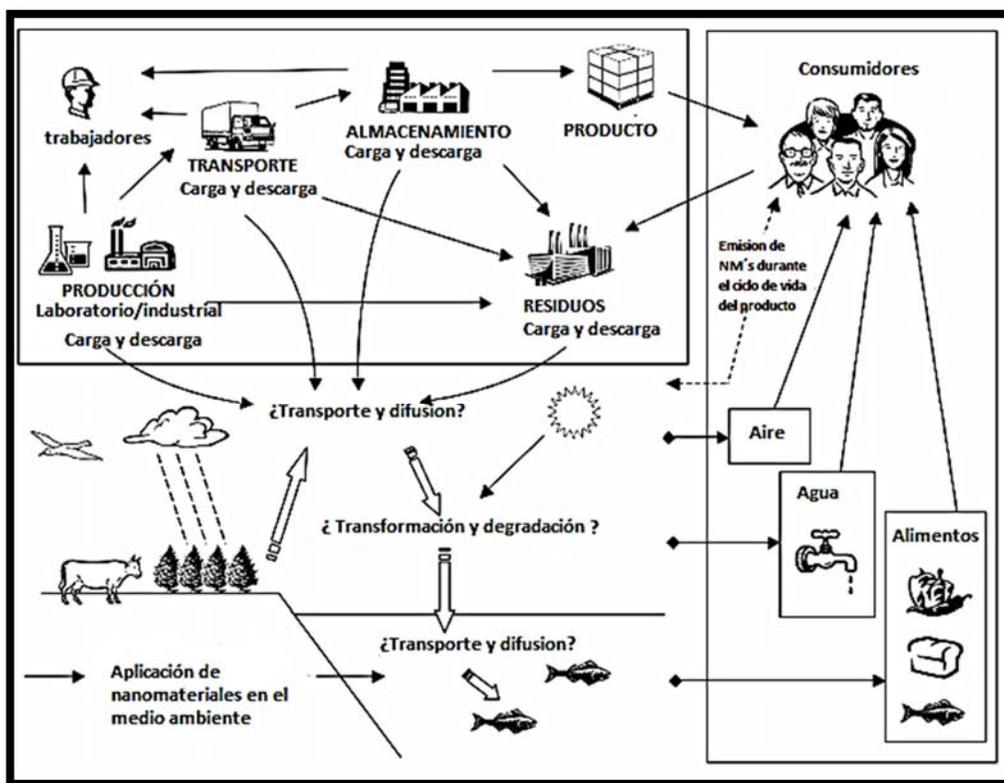


Figura 7. Rutas de exposición a NM's [101]

Sin embargo, los límites de exposición para otros nanomateriales, aún no se encuentran disponibles. Para determinar el impacto final en la salud y el medio ambiente de los nanomateriales ha surgido un campo de estudio denominado **nanotoxicología**.

### 1.6.2 REGULACIÓN

Uno de los principales desafíos en el tema de regulación tiene que ver con información obtenida mediante la caracterización de los NM's, ya que estos presentan propiedades diferentes a escala atómica que en bulto, lo que provoca la falta de claridad en los riesgos potenciales. No obstante, ya se han puesto en marcha acciones en materia de normatividad, algunas de las cuales se enlistan en la **tabla 4**.

**Tabla 4.** *Ejemplos de normas en materia de nanotecnología*

Tema	Norma	Ref.
Terminología	ISO/TC 229 <i>Nanotechnologies</i>	[103]
	ASTM E2909-13	[104]
	ISO/TS 80004-1:2010	[105]
	UNE-CEN ISO/TS 27687:2010	[106]
Nanoproductos	TC 113 Estandarización de productos y sistemas eléctricos y electrónicos	[107]
Riesgo laboral	BSI PD 6699-2 <i>Nanotechnologies</i>	[108]
	ASTM E2524-08 (2013)	[109]
	ISO/TS 12901-1:2012	[110]
Educación	Reglamento CE 987/2008. (Código de conducta)	[111]
	ISO/TS 12901-1:2012	[112]
	ASTM E2996 <i>Education in nanotechnology health and safety</i>	[113]
Medición	ASTM E2490	[114]
	ISO/TR 13014:2012	[115]
Etiquetado	NMX-R-13830-SCFI-2014.	[116]
	Reglamento (UE) N°1169/2011	[117]
Registro de nanomateriales	<i>Décret</i> No. 2012-232	[118]
	<i>Royal Decree</i> of 27 May 2014	[119]

Con la aparición de normas o reglas diversas en materia de nanotecnología, básicamente se pretende establecer un orden y tener control sobre las acciones realizadas en este campo, por lo anterior, algunos países han implementado acciones, con la finalidad de garantizar el bienestar de la comunidad impactada por la nanotecnología.

### **1.6.2.1 NANOTECNOLOGÍA EN ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA**

En Estados Unidos se ha promovido la investigación e innovación en el tema de nanotecnología e incluso se considera que puede ser un pilar importante en el crecimiento económico del país, por tal motivo, se han iniciado diversos proyectos para promover una regulación que garantice la seguridad pública, la salud social y el cuidado del medio ambiente. En este sentido, la FDA en 2013 publicó un plan de regulación de investigación científica en materia de nanotecnología, en el cual se plantean acciones para regular el etiquetado de productos que contienen NM's y así fomentar la innovación responsable. El plan también aborda la capacitación de personal, el desarrollo profesional, y la colaboración investigativa [120]. Por otra parte, la EPA estudia el uso, desarrollo, reciclaje, eliminación y el comportamiento en el ambiente de los NM's para promover una investigación sostenible buscando sustituir productos químicos peligrosos por materiales de origen natural [121].

A principios del año 2016, la NIOSH presentó una guía para proteger a los trabajadores que laboran con NM's, dicha guía contempla la adaptación de laboratorios con piso de goma para evitar el movimiento de partículas en el suelo, el uso de respiradores con filtros de alta eficacia y de equipo de protección necesario, por mencionar algunos [101]. También recientemente se emitieron recomendaciones de carácter voluntario para el registro de NM's [122], así como guías para la industria sobre su uso en alimentos para animales [123] y de seguridad en productos cosméticos [124].

### **1.6.2.2 NANOTECNOLOGÍA EN ASIA**

Asia ha impulsado ampliamente la innovación en este sector y de hecho cuenta con la mayor cantidad de clústeres<sup>19</sup> de nanotecnología [125]. Corea del Sur, por ejemplo, en el año 2002 promulgó una ley para la promoción de investigación y desarrollo en el tema de nanotecnología [126]. Por otra parte, Malasia, China y Japón, como miembros del comité ISO (TC/229 *Nanotechnology* [103] y IEC/TC 113 [107]), han trabajado en la regulación de la fabricación de partículas metálicas, fulerenos, NTC, y nanopartículas de plata, sin embargo, a la fecha poco han avanzado en la regulación del uso de NM's, como ya lo hacen Francia y Bélgica.

---

<sup>19</sup> Clúster: concentración de instituciones de investigación y empresas que trabajan y colaboran en un mismo sector.

### 1.6.2.3 NANOTECNOLOGÍA EN LA UNIÓN EUROPEA (UE)

La Unión Europea (UE) ha trabajado en la regulación de la nanotecnología en las áreas de medio ambiente, salud y seguridad, lo que le ha puesto a la vanguardia en materia legislativa [127]. De igual forma, realiza propuestas en el ámbito de comercialización y etiquetado, y aunque estos planteamientos están todavía en proceso se ha adoptado la postura del principio de precaución, a fin de regular los aspectos de seguridad ambiental y riesgos a la salud [21]

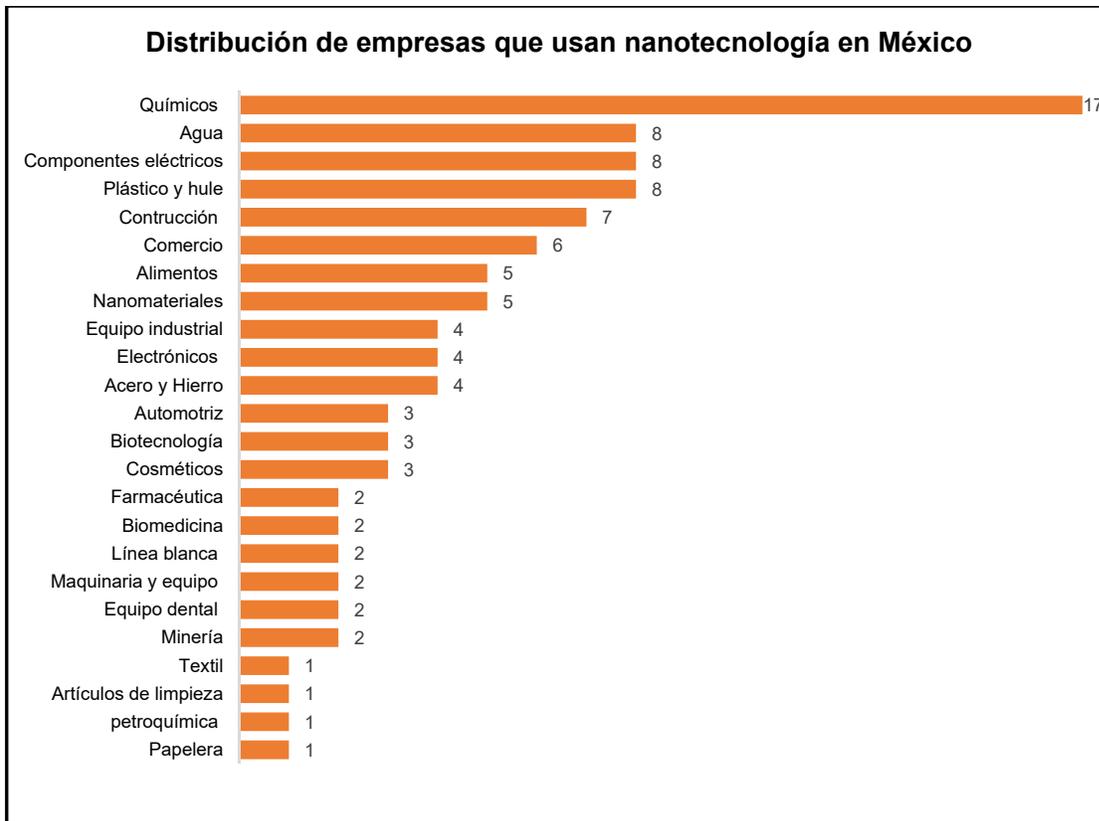
La UE también ha establecido un código de conducta para promover una investigación responsable en el campo de la nanociencia y la nanotecnología. El código contempla los siguientes principios [111]:

1. Responsabilidad,
2. Sostenibilidad,
3. Precaución,
4. Participación,
5. Excelencia,
6. Innovación,
7. Rendición de cuentas.

Considerando estos siete principios y la regulación sobre el uso y fabricación de NM's, Francia se convirtió en el primer país, en 2013, que obligó a los productores, importadores y distribuidores de NM's a declarar el uso, cantidad y nombre de la sustancia que emplean, con el objetivo de evaluar los riesgos e identificar los peligros de los NM's [118]. Adicionalmente Bélgica y Dinamarca han decretado obligatorio el registro de sustancias fabricadas a nanoescala.

### 1.6.2.4 REGULACIÓN EN MÉXICO

En México los primeros proyectos en nanotecnología fueron impulsados por el CONACYT en 1998 [41] y a partir del 2001 el Programa Especial de Ciencia y Tecnología (PECYT) la considera como una tecnología con potencial de desarrollo. En el PECYT 2014-2018 se considera tema prioritario para «hacer del conocimiento y la innovación una palanca fundamental para el crecimiento económico sustentable » [128]. Pese a esos programas, el INEGI publicó en 2012 que sólo 5% de las empresas del sector productivo hacen uso de la nanotecnología [129], en ese mismo año, Lau *et al.* dieron a conocer los campos de aplicación de dichas empresas, ver **figura 8**, aunque no precisan si se trata de empresas comercializadoras o desarrolladoras de Nanoproductos [130].



**Figura 8.** *Distribución de empresas, por sector, que usan nanotecnología en México (adaptado de [130])*

En el estado de Nuevo León, se encuentra ubicado el único clúster en nanotecnología, sus miembros asociados pertenecen a la academia, empresas y gobierno (ver **tabla 5**).

Respecto al sector académico, la UNAM, el IPN, los Centros CONACYT y el IMP son los pioneros en el área y para 2008 ya se tenía registro de 56 instituciones académicas que contemplaban alguna línea de investigación relacionada a la nanotecnología [41].

**Tabla 5.** Miembros del clúster de nanotecnología en Nuevo León, México.

Empresa	Academia	Gobierno
1. Cemex	1. Centro de Investigación en	1. Instituto de Innovación y
2. Porcelanite	Materiales Avanzados	Transferencia de Tecnología de
Lamosa	(CIMAV)	Nuevo León
3. Owens Corning	2. Centro de Ingeniería y	2. Secretaría de Desarrollo
4. Prolec GE	Desarrollo Industrial (CIDESI)	Económico de Nuevo León
5. Sigma	3. Tecnológico de Monterrey	3. Prodavant
Alimentos	4. Universidad Autónoma de	4. Nodus
6. Viakable	Nuevo León	5. Distrito Emprendedor
7. Grupo Vitro	5. Universidad Tecnológica	6. Inncom
8. Nematik	Mariano Escobedo	7. Clúster Biotecnológico de
9. Whirlpool		Nuevo León
10. Grupo Simplex		
11. Nanomateriales		
12. Nanomat		

En materia de regulación, en el año 2010, durante el encuentro internacional e interdisciplinario en nanociencia y nanotecnología NANOMEX 2010, los expertos resaltaron la necesidad de contar con una certificación que indique el grado de riesgo e implicaciones medioambientales de los nanoproducidos, así mismo, se destacó la falta de regulación en el etiquetado de estos, para lo cual se propuso la creación de una NOM, que adicionalmente contribuiría a incrementar la confianza en los consumidores [131]. El escenario anterior se repitió en el evento “Iniciativa para el desarrollo de nanotecnología en México 2012” dónde miembros de la iniciativa privada, gobierno y academia se reunieron para elaborar un plan de trabajo que impulsara la nanotecnología en el país, coincidiendo en la necesidad de normas que protejan la integridad tanto de trabajadores directamente involucrados como de la sociedad en general [132].

En el año 2015, se publicó en el DOF, la declaratoria de vigencia de la norma mexicana NMX-R-13830-SCFI-2014 que proporciona información sobre el formato de etiquetado para productos, preparaciones y mezclas con nano objetos, la cual obedece a las especificaciones de la ISO/ES 13830:2013, dicha especificación tiene por objetivo brindar información tanto al consumidor como al productor para una mejor toma de decisiones en la compra, distribución, manejo, uso y desecho de productos con nanomateriales [116].

Así mismo se han emitido otras NMX, que coinciden en su totalidad con las especificaciones técnicas del comité técnico (TC 229 *Nanotechnology*) de la Organización Internacional para la Estandarización (ISO):

- NMX-J-699-ANCE-2014: contactos e interconexiones eléctricos en nanoescala.
- NMX-R-10867-SCFI-2014: nanotecnologías-caracterización de nanotubos de carbono de una capa (NTCUC) mediante espectroscopia de fotoluminiscencia en el infrarrojo cercano (EFL-IRC).
- NMX-R-10929-SCFI-2014: nanotecnologías-caracterización de muestras de nanotubos de carbono de múltiples capas (ntcmc).
- NMX-R-27687-SCFI-2014: nanotecnologías- terminología y definiciones para nano-objetos, nanopartícula, nanofibra y nanoplaca.
- NMX-R-62622-SCFI-ANCE-2014: nanotecnologías-descripción, medición y descripción de parámetros de calidad dimensional de rejillas artificiales.
- NMX-R-80004-1-SCFI-2014: nanotecnologías-vocabulario-parte 1: conceptos básicos.
- NMX-R-80004-3-SCFI-2014: nanotecnologías-vocabulario-parte 3: nano-objetos de carbono.
- PROY-NMX-R-12901-1-SCFI-2015: nanotecnologías-gestión de riesgo ocupacional aplicado a nanomateriales manufacturados. Parte 1 principios y enfoques.

Respecto al material particulado en la atmósfera, la NOM-025-SSA1-2014 establece la clasificación de las partículas menores o iguales a 10 y 2.5  $\mu\text{m}$  pero no se tiene nada establecido para las partículas menores o iguales a 100 nm.

Pese a lo anterior, el plan nacional de desarrollo 2013-2018 no contempla aún a la nanociencia o nanotecnología como áreas prioritarias, por lo que considerar un marco normativo que contemple a los NR's no se vislumbra en el corto ni mediano plazo [133].

## 1.7 NANO-RESIDUOS

Además de los inminentes beneficios contemplados por la nanotecnología, también se han planteado algunos efectos perjudiciales, tal como la generación de NR's y sus efectos en el medio ambiente y en la salud humana.

El término nano-residuos es empleado para referirse a los residuos de tamaño nanométrico, generados durante la producción y distribución de nanomateriales o al finalizar el ciclo de vida de los nanoproducidos [6], [134], [135]. Recientemente se publicaron algunas recomendaciones para el manejo de NR's, basadas en la jerarquía de los residuos<sup>20</sup>, que

---

<sup>20</sup> Jerarquía de los residuos: La Directiva 2008/98/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, estableció la jerarquía del residuos como sigue: prevención, reutilización, reciclado, recuperación con otros fines y disposición final (eliminación).

promueven la prevención, reutilización y reciclaje [136]. No obstante, por tratarse de materiales no perceptibles a simple vista, se complica su control, monitoreo y la identificación de sus efectos en el medio ambiente; resultando complejo desarrollar protocolos y lineamientos de disposición final [137].

En los últimos años se han presentado investigaciones sobre los efectos de algunos NM's en el medio ambiente. Tal es el caso de las nanopartículas de plata incorporadas a las prendas de vestir modernas (basadas en nanotecnología), las cuales se desprenden después del lavado, contaminando las aguas residuales con esos NR's y complicando los procesos para la limpieza del agua [138] e incluso inhibiendo algunos procesos biológicos de microorganismos.

Por sus características, los NR's pueden permanecer o dispersarse en suelo, aire y agua hasta llegar a los seres vivos, por lo que se han implementado prácticas como baños ácidos o sinterización a altas temperaturas para formar conglomerados y evitar la facilidad de dispersión [136],[139], [140].

### ***1.7.1 GENERACIÓN DE RESIDUOS***

Todos los artículos que se consumen atraviesan por una serie de procesos productivos complejos de fabricación y durante cada uno de ellos se generan residuos. Un proceso típico comienza desde la extracción de los recursos naturales para obtener los materiales, después, estos materiales pasan a la etapa de transformación, (también conocida como producción) donde se fabrica propiamente el producto, la tercera etapa consiste en la distribución, mediante la cual se hace llegar el producto a manos del consumidor, la cuarta etapa corresponde a la aplicación donde el consumidor disfruta de las características que el producto le ofrece, y la quinta etapa es la eliminación una vez que el producto ha cumplido las funciones para las que fue creado [141].

### ***1.7.2 CLASIFICACIÓN DE NANO-RESIDUOS***

En 2007 la BSI emitió una guía para el manejo adecuado de los NM's, entre otros puntos, se aborda el tema de la disposición final y se menciona que los NR's pueden encontrarse como [108]:

- a) Nanomateriales puros. Residuos provenientes directamente de los puntos de producción.
- b) Superficies contaminadas con nanomateriales. Aquí se incluyen los contenedores y equipo de protección empleados para la fabricación y manejo de NM's.

- c) Soluciones que contienen nanomateriales. Se incluyen todos los líquidos usados para la limpieza de recipientes que han entrado en contacto con NM's.

Musee, por otra parte, considera que para clasificar los NR's es importante considerar el grado de exposición y toxicidad a los mismos. En este sentido, sugiere dividirlos en cinco clases, ver **tabla 6** [6].

**Tabla 6.** Clasificación de NR's según Musee (Adaptada de [6])

<b>Clase I</b>	Toxicidad: no tóxico Exposición: baja a alta Nanoproductos: chips, paneles solares Nanomaterial: TiO <sub>2</sub>
<b>Clase II</b>	Toxicidad: perjudicial o tóxico Exposición: baja a media Nanoproductos: pinturas, recubrimiento Nanomaterial: Ag
<b>Clase III</b>	Toxicidad: tóxico a muy tóxico Exposición: baja a media Nanoproductos: envases de alimentos Nanomaterial: ZnO <sub>3</sub>
<b>Clase IV</b>	Toxicidad: tóxico a muy tóxico Exposición: media a alta Nanoproductos: productos de cuidado personal Nanomaterial: fullereno
<b>Clase V</b>	Toxicidad: muy tóxico a extremadamente tóxico Exposición: alto a muy alto Nanoproductos: alimentos y bebidas Nanomaterial: fullereno

Tomando en cuenta las dos propuestas anteriores, podríamos resumir la clasificación de NR's como sigue:

1. NR's provenientes de nanoproductos.
2. NR's provenientes de la fabricación de NM's.

La descripción de esta clasificación se ampliará en la sección 3.2 mediante una propuesta más detallada.

### 1.7.3 GESTIÓN DE NANO-RESIDUOS

La gestión de NR's a la fecha no ha sido establecida oficialmente en algún reglamento en materia de gestión de residuos, sin embargo, algunos estudios sugieren que para tener control sobre los NR's es conveniente emplear técnicas de caracterización que permitan tener conocimiento sobre composición química, transporte y comportamiento de los NR's en el medio ambiente, y de esta manera proponer y evaluar métodos adecuados para su gestión. Con el objetivo de realizar lo anterior, Part et al. presentan los parámetros de caracterización de NR's y la importancia de contar con una gestión apropiada, ver **tabla 7** [142]. Por lo tanto, el manejo de los residuos nanoestructurados, no solo deberá considerar el crecimiento de la cantidad de NR's generados (en volumen y peso), sino que deberá considerar los problemas asociados debido a la composición y complejidad de los nanomateriales presentes en dicho flujo de NR's.

**Tabla 7.** *Propiedades de los NM's y su relevancia en la gestión de NR's (Adaptada de [142])*

Parámetro de caracterización de NM's	Relevancia en la gestión de NR's
Concentración en número de partículas y en masa	<ul style="list-style-type: none"><li>• Efectos toxicológicos</li></ul>
Composición química elemental	<ul style="list-style-type: none"><li>• Efectos toxicológicos</li><li>• Destino y comportamiento en el medio ambiente</li></ul>
Tamaño de partícula o distribución de tamaño de partícula	<ul style="list-style-type: none"><li>• Transporte</li><li>• Penetración</li><li>• Efectos toxicológicos</li></ul>
Forma	<ul style="list-style-type: none"><li>• Efectos toxicológicos</li><li>• Transporte</li></ul>
Área superficial	<ul style="list-style-type: none"><li>• Toxicidad</li></ul>

El *nanotoolkit* es un manual desarrollado en la Universidad de California, enfocado a mejorar las prácticas en laboratorios que trabajan con NM's. En las recomendaciones que da el manual, se encuentra el procedimiento para el manejo de NR's [99] (**tabla 8**). En el manual, se observa que cada categoría considera a los NR's como materiales peligrosos y determina su manejo de acuerdo a los lineamientos estipulados para residuos peligrosos, así mismo se enfoca en las mejores prácticas de almacenaje y transporte de NR's generados en laboratorios.

**Tabla 8.** Recomendaciones de manejo de NR's generados en laboratorios (nanotoolkit)

Fuente de residuos	Método de manejo
Sólidos	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Manejo de acuerdo con el programa de residuos peligrosos de la institución</li> <li>• Etiquetar el contenedor de residuos con el prefijo “nano”</li> <li>• Mantener el contenedor cerrado en todo momento”</li> </ul>
Líquidos	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Manejo de acuerdo con el programa de residuos peligrosos de la institución</li> <li>• Etiquetar el contenedor de residuos con el prefijo “nano”</li> <li>• Mantener el contenedor cerrado en todo momento</li> <li>• Indicar el porcentaje del contenido de NM's en la solución</li> </ul>
Material de laboratorio	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Manejo de acuerdo con el programa de residuos peligrosos de la institución</li> <li>• Etiquetar el contenedor de residuos con la palabra “nano”</li> <li>• Mantener el contenedor cerrado en todo momento</li> <li>• Mantener los contenedores en espacios seguros</li> <li>• Desechar en bolsas de plástico por duplicado. transparentes y evitar su ruptura</li> </ul>
Matriz sólida (incrustada con nanomateriales)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Consultar con el departamento de higiene y seguridad de la institución</li> </ul>

Por otra parte, Delgado-Ramos [143] describe el costo ambiental de un proceso típico de manufactura de NM's y nanoproduetos; así como el flujo de energía, NM's y NR's involucrados en el proceso (ver **figura 9**). En este estudio, de forma global se resaltan cuatro etapas:

- Etapa 1. Extracción de recursos naturales.
- Etapa 2. Proceso de transformación de recursos naturales en NM's.
- Etapa 3. Proceso de transformación de NM's a aplicaciones (nanoproduetos).
- Etapa 4. Reprocesamiento de productos finales.

El esquema de la **figura 9**, muestra que el último destino para los NR's es el medio ambiente (línea punteada), lo cual provoca efectos adversos en la salud, por otra parte, se promueve el reciclaje de los nano-residuos (flecha verde), y de este modo su reincorporación a la etapa de transformación. Las flechas amarillas indican las etapas en las que se presenta consumo energético.

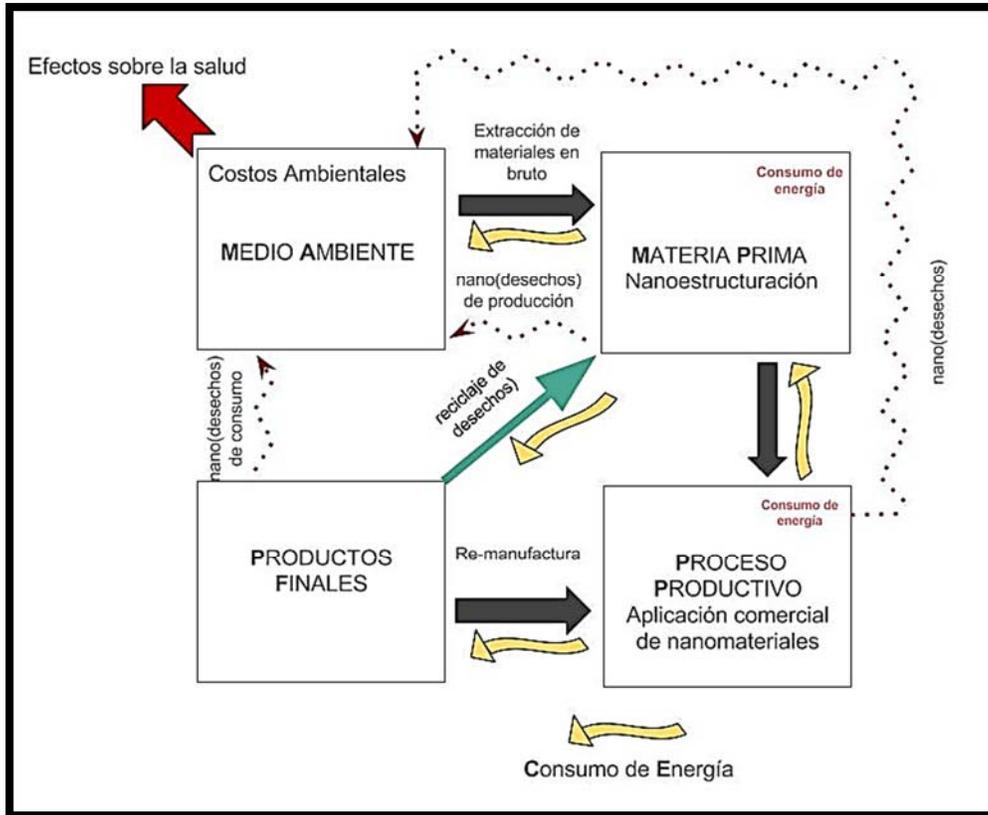


Figura 9. Flujo de NM's y NR's (recuperado de [143])

#### 1.7.4 DESTINO DE LOS NANO-RESIDUOS

La producción de NM's, manufactura de nanoproductos y el uso y consumo de los mismos, conlleva la generación de residuos y NR's.

Actualmente los NR's tienen los siguientes destinos [144] :

1. Reciclaje,
2. Incineración,
3. Rellenos sanitarios,
4. Aguas residuales,
5. Medio ambiente.

A continuación, se amplía la información sobre cada uno.

#### **1.7.4.1 RECICLAJE**

Es un método alternativo para el tratamiento de los residuos. Consiste básicamente en recuperar materiales reciclables de los residuos provenientes de la nanotecnología para convertirlos en sustancias o productos<sup>21</sup> nuevos con la finalidad de darles un uso, sin embargo, para lograr el reciclaje exitoso de los NR's se deben implementar algunas acciones como las siguientes [144]:

- Etiquetado riguroso para identificar a los nanoprodutos y poder recuperarlos.
- Desarrollo de lineamientos para la industria del reciclaje de NM's.
- Desarrollo de tecnologías capaces de recuperar NM's.

En este sentido, Zhuang *et al.* proponen reciclar SnO<sub>2</sub>, a partir de lodos residuales de galvanoplastia, para obtener nanoalambres del mismo material con potencial aplicación en sensores de gases o celdas solares [145], y aunque la ventaja de su técnica es el bajo costo, la recuperación de otro tipo de NM's aún resulta muy costosa [146].

#### **1.7.4.2 INCINERACIÓN**

El proceso de incineración es otra técnica de tratamiento de residuos, consiste en descomponer o cambiar la composición fisicoquímica de los residuos reduciendo su volumen mediante oxidación térmica, la combustión se efectúa a temperaturas de entre 350 y 1000 °C dependiendo de las características del residuo [147].

Hablando de NR's, algunos reportes mencionan que mediante incineración, y después de distintos procesos de ultrafiltración, es posible recuperar hasta el 95 % de material [148]. Otras investigaciones demuestran que al incinerar NTC se logra descomponer su estructura molecular; sin embargo, esto no ocurre con otros NM's donde la incineración no resulta eficaz [149].

Pese a estos avances, la incineración actualmente no resulta una alternativa económicamente atractiva, ya que requiere de hornos con filtros especiales o de procesos

---

<sup>21</sup> Estrictamente el reciclaje o reciclado consiste en la "transformación de los residuos a través de distintos procesos que permiten restituir su valor económico, evitando así su disposición final, siempre y cuando esta restitución favorezca un ahorro de energía y materias primas sin perjuicio para la salud, los ecosistemas o sus elementos", según la LGPGIR.

adicionales de ultrafiltración, además de que para algunos materiales la determinación del balance de masa puede representar un obstáculo [139], [150].

### **1.7.4.3 RELLENOS SANITARIOS**

Un relleno sanitario es una superficie de terreno preparada con características especiales para depositar en ella los residuos sólidos que genera una población. Las instalaciones están diseñadas para evitar la migración de contaminantes al medio ambiente, pero actualmente dicho diseño no ha contemplado la recepción de NR's.

Una de las incógnitas entonces, es si las membranas empleadas en los rellenos sanitarios para contener los lixiviados, tienen la capacidad de retener nanopartículas, aunque hay muy poca información al respecto, un estudio concluyó que para el caso de NR's provenientes de pinturas con NM's, estos no atraviesan la membrana [144]. No obstante, otro estudio demostró que los NTC tienen una descomposición muy lenta al terminar en los lixiviados de un relleno sanitario y que algunos NR's metálicos y óxidos metálicos (Ag, NO<sub>3</sub>, ZnO, TiO<sub>2</sub>) intervienen en procesos microbiológicos que alteran la nitrificación en aguas residuales [138].

Por lo anterior, el confinamiento de NR's en rellenos sanitarios, y considerando que entre el 63 y 91% de los NR's terminan en estos [151], puede ser fuente de contaminación de aguas subterráneas que podría extenderse a los organismos terrestres y acuáticos provocando daños ambientales y de salud [6].

Con respecto al impacto ambiental, se han realizado estudios como el de Sun et al., quienes simularon los índices de concentración de cinco tipos de NR's; TiO<sub>2</sub>, ZnO, Ag, NTC y fulerenos, en ocho posibles compartimentos; aguas residuales, incineradores, relleno sanitario, reciclaje, suelo, sedimentos, agua y aire, ver **figura 10**. De tal estudio concluyeron que [152]:

- Dado que los NR's provenían principalmente de cosméticos, la mayor concentración de estos se presentó en el compartimento de aguas residuales y rellenos sanitarios.
- De los cinco tipos de NR's, el TiO<sub>2</sub> presentó mayor concentración, seguido de los NR's de ZnO.

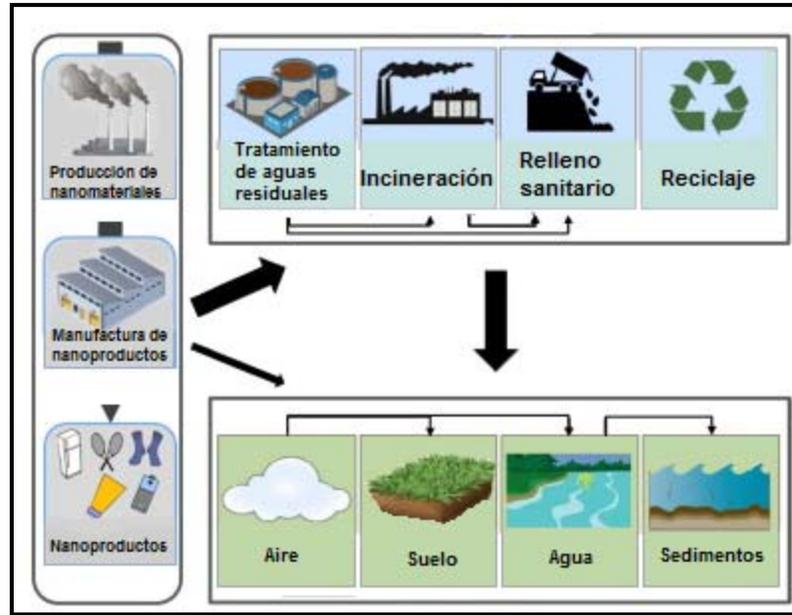


Figura 10. Destino de los NR's (Recuperado de [152])

#### 1.7.4.4 AGUAS RESIDUALES

Existe poca información sobre el estudio de NR's en aguas y lodos residuales, no obstante, algunas investigaciones han reportado la presencia NM's como Ag,  $TiO_2$ , ZnO,  $CeO_2$ ,  $SiO_2$  y NTC. Sus resultados resaltan la existencia de transformaciones químicas que en algunos casos provocan alteraciones en la nitrificación, en la demanda biológica de oxígeno y en la diversidad bacteriana [153], [154]. El caso específico de las nanopartículas de plata en aguas residuales, ha despertado singular preocupación, debido a la capacidad que tiene este material para inhibir la proliferación de bacterias, las cuales son necesarias para la reducción de demanda química de oxígeno.

Los nanomateriales que llegan en la actualidad a las aguas residuales son principalmente aquellos que provienen del lavado de textiles (Ag,  $TiO_2$  y ZnO), de la industria electrónica (nano  $SiO_2$ ,  $CeO_2$ , Ag), y de la industria cosmética ( $TiO_2$ , ZnO) [155]; no obstante se cree que en el futuro la composición fisicoquímica del flujo de NM's se diversificará y ampliará.

#### 1.7.4.5 MEDIO AMBIENTE

La descarga de NM's al medio ambiente puede presentarse a través de cuerpos de agua, corrientes de aire y/o suelos. El incremento en el consumo de nanomateriales manufacturados ha acrecentado la emisión de los mismos a la ecosfera [140], [156].

Hasta el momento aún es limitada la tecnología que permita detectar y cuantificar NM's en el medio ambiente, sin embargo han empezado a surgir nanosensores, con la sensibilidad suficiente para detectar nanomateriales presentes en el medio ambiente [157].

Diversos estudios [158] han identificado que las condiciones ambientales (como el tipo de suelo humedad, densidad, temperatura, presión, etc.) y las propiedades físico-químicas de los NM's influyen en el transporte, difusión y retención de los NM's. En el aire por ejemplo, los NM's pueden permanecer por tiempos prolongados, lo que provocaría su dispersión en distancias grandes y la probable reacción con otras partículas suspendidas en el mismo aire [6], mientras que en los cuerpos de agua, tenderían a aglomerarse provocando su sedimentación.

### **1.7.5 REGULACIÓN DE LOS NANO-RESIDUOS**

Para reducir los riesgos<sup>22</sup> y mantener un control de los NR's, es importante que los generadores de estos proporcionen información acerca de su manejo, de tal modo que permita adaptar los lineamientos y regulaciones para mantener control sobre los NR's.

Breggin y Pendergrass han sugerido que las normas existentes para el manejo de residuos en EEUU pueden ser adaptadas para regular la disposición de NR's [7], sin embargo otros autores destacan que algunos NM's presentan diferente comportamiento, haciendo complicada una regulación general para este tipo de residuos [6], [144].

En México, la LGPGIR (Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos) clasifica a los residuos en tres categorías [159]:

1. Residuos sólidos urbanos (RSU).
2. Residuos peligrosos.
3. Residuos de manejo especial.

Pero en cuanto a NR's concierne, hasta ahora se desconoce a cuál de los rubros anteriores podrían pertenecer y por consiguiente, cuál es el tratamiento y ruta de disposición final que deben seguir<sup>23</sup>. El proyecto de norma mexicana PROY-NMX-R12901-1-SCFI-2015 (que

---

<sup>22</sup> La nanoseguridad es la rama de la nanociencia en la que mediante el análisis del comportamiento de las nanopartículas en el medio ambiente, se desarrolla la ingeniería para gestionar los riesgos y se elaboran los procedimientos para la retirada y desecho de los NR's.

<sup>23</sup> Aparente e intuitivamente hoy en día en México, los NR's provenientes de los desechos de nanoproduitos se tratan como RSU y los provenientes de la síntesis de nanomateriales como peligrosos. Es indispensable un análisis profundo y riguroso para proponer el manejo de los NR's. Este es uno de los ejes primordiales del presente trabajo de investigación.

coincide totalmente con la Especificación Técnica ISO/TS 12901-1:2012), recomienda que para el proceso de desecho se debe realizar una evaluación de peligro y de las características físico-químicas. Cuando el nanomaterial haya sido identificado como material peligroso (con alguna característica CRETIB <sup>24</sup> ) debe cumplir con los lineamientos de disposición correspondientes a esa clasificación. Para el caso de los nano-residuos con nanotubos de carbono por ejemplo, se ha emitido la recomendación de incinerarlos a 850 °C durante dos horas para destruir la estructura nanodimensional, sin embargo para otros NR's este proceso no resulta efectivo, por lo tanto se debería adoptar un enfoque precautorio que permita considerar otras tecnologías que hagan más seguro su manejo (como la gasificación por plasma).

Como se ha mencionado, los NR's no solo provienen de los nanoproductos al finalizar su ciclo de vida (etapa de eliminación) sino también de la etapa de transformación, por lo anterior cobra importancia:

1. Conocer las características de los NR's en cada una de las etapas.
2. Desarrollar protocolos y lineamientos que controlen la dispersión de NR's, según sus propiedades físicas y químicas.
3. Promover el aprovechamiento de NR's mediante propuestas de reciclaje, con el fin de frenar el descontrol y dispersión de NM's al ambiente.

Finalmente, el desarrollo de un marco legislativo requeriría de una amplia información sobre los NR's, por ejemplo, de sus efectos en el medio ambiente y de su riesgo toxicológico potencial<sup>25</sup>.

---

<sup>24</sup> CRETIB significa que un residuo peligroso debido a que el material posee una propiedad de carácter: corrosivo, reactivo, explosivo, tóxico, inflamable o biológico-infeccioso.

<sup>25</sup> La nanotoxicología es la rama de la nanociencia que se encarga del estudio de la toxicidad de los materiales nanoestructurados.

## 2. MÉTODO EXPERIMENTAL

### PARA LA FABRICACIÓN DE NANOMATERIALES Y LA RECUPERACIÓN DE NANO-RESIDUOS

Como se mencionó en el capítulo anterior (sección 1.3) la fabricación de NM's puede llevarse a cabo tanto por procesos físicos como químicos, entre los métodos químicos se encuentra la deposición química en fase vapor (CVD) del cual se desprenden las técnicas de síntesis CSVT y HFCVD. Pero, sin importar la técnica empleada, durante el proceso de fabricación se genera una cantidad de material considerado indeseable si no posee las características óptimas para una aplicación (nanoproducto).

En el presente capítulo, se describen dos procedimientos para la fabricación de NM's, así como una ruta que podría seguirse para un posible aprovechamiento del material indeseable (NR's).

#### 2.1 TÉCNICA CSVT

La técnica de transporte de vapor a distancia corta (CSVT) ocurre cuando [160]:

1. Se mantiene una distancia, menor a 1 mm, entre el material fuente<sup>26</sup> y el sustrato<sup>27</sup>.
2. A determinada temperatura, un material en estado sólido reacciona con un material en estado gaseoso formando un compuesto volátil.
3. El compuesto volátil es depositado en un sustrato.

Esta técnica es comúnmente empleada en la deposición de películas delgadas que se usan para la fabricación de celdas solares [161], sin embargo, recientemente se ha reportado que también es posible sintetizar nanoalambres de óxido de tungsteno ( $W_{18}O_{49}$ ) para fabricar sensores de gases [45]. En la **figura 11** se muestra un esquema simplificado del arreglo experimental CSVT empleado por Chávez *et. al.* para sintetizar nanoalambres [162].

---

<sup>26</sup> Fuente: material de donde se transportan las nanoestructuras.

<sup>27</sup> Sustrato: material en el cual quedan depositadas las nanoestructuras.

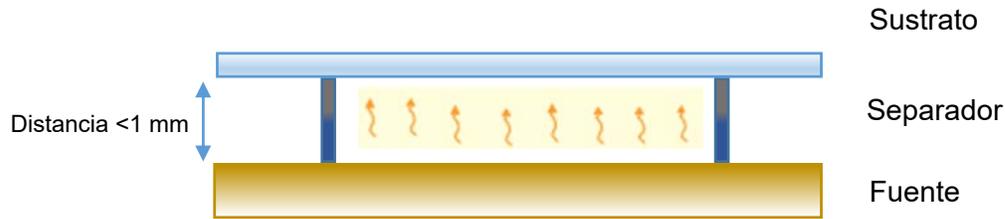


Figura 11. Arreglo CSVT para la síntesis de nanoalambres

## 2.2 TÉCNICA HFCVD

La técnica de deposición química en fase vapor por filamento caliente (HFCVD) se caracteriza por su bajo costo. El proceso ocurre cuando:

1. Un filamento de determinado material es sometido a ciertas condiciones de temperatura (relacionada con la corriente aplicada) y presión que provocan su sublimación.
2. El material sublimado reacciona con los gases circundantes formando un compuesto volátil.
3. El compuesto volátil es depositado en un sustrato, formando una película delgada.

Las películas delgadas que se obtienen por esta técnica se utilizan en la fabricación de sensores electroquímicos [163], celdas solares [164] y algunas aplicaciones biomédicas [165].

En la **figura 12** se muestra un esquema simplificado del arreglo experimental HFCVD.

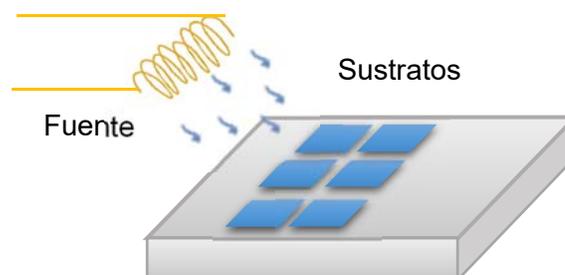


Figura 12. Arreglo HFCVD para la síntesis de nanoalambres

## 2.3 ETAPA EXPERIMENTAL PARA LA FABRICACIÓN DE NANOMATERIALES

La etapa experimental de esta investigación se realizó en el laboratorio de sistemas complejos nanoestructurados del CIEMAD. Este laboratorio cuenta con un reactor CVD para la deposición química en fase vapor que puede adaptarse para practicar las técnicas CSVT y HFCVD.

### 2.3.1 REACTOR CVD

Un reactor CVD es un equipo utilizado para llevar a cabo procesos físico-químicos que dan lugar a la síntesis de NM's. La **figura 13** muestra el esquema completo del reactor empleado para la síntesis de NM's. Las partes del reactor se describen a continuación:

- **Línea de entrada de gases:** es la vía por la que ingresa nitrógeno ( $N_2$ ) y vapor de agua ( $H_2O$ ).
- **Línea de salida de gases:** permite la salida de los productos gaseosos y realizar vacío al interior del reactor.
- **Termopar:** monitorea y controla la temperatura del calefactor.
- **Tubo de cuarzo:** es el cuerpo del reactor, hecho en forma de cápsula e instalado horizontalmente, de 12 cm de diámetro y 30 cm de largo. El tubo de cuarzo se monta sobre unos rieles de acero inoxidable para facilitar su desplazamiento durante la carga y descarga de muestras.
- **Contactos de alimentación:** cuando se trabaja con la técnica HFCVD, permite la conexión del filamento para el suministro de energía eléctrica.
- **Tapadera del reactor:** siempre se encuentra fija, cuenta con 6 tornillos que permiten fijar y sellar el tubo de cuarzo.
- **Sellos de vitón®:** garantizan la hermeticidad del reactor.
- **Calefactor:** se compone de un cubo de grafito y de una lámpara halógena de 500 Watts.

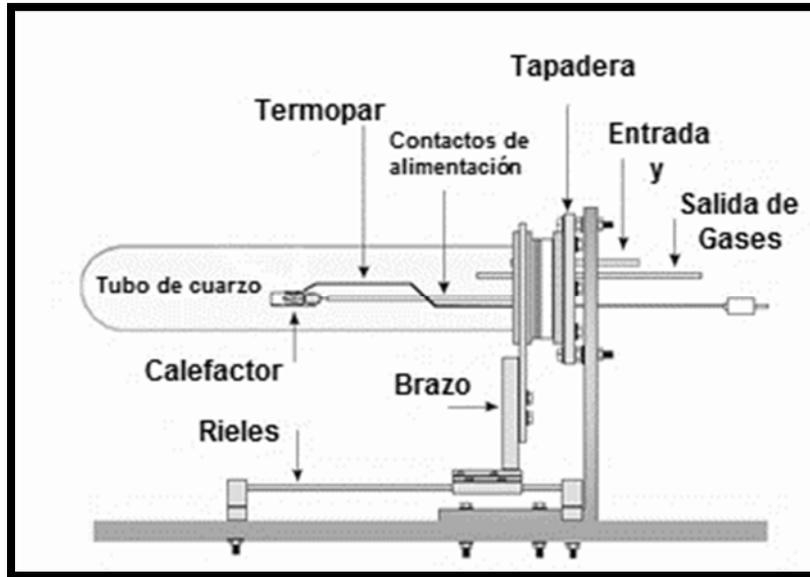


Figura 13. Reactor CVD

### 2.3.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL PARA LA SÍNTESIS DE NANOMATERIALES POR LA TÉCNICA CSVT

Para este experimento, se utilizó el reactor CVD descrito en 2.3.1, (ver **figura 13**). Para efecto de la técnica CSVT, se empleó un separador de acero inoxidable de dimensiones 1 cm x 1 cm de base y 0.5 cm de altura, y sustratos de silicio con dimensiones de 1.0 cm<sup>2</sup> y 0.3 mm de espesor. La limpieza, tanto del reactor como del sustrato y separador, se realizó usando xileno, acetona y propanol.

El método de síntesis por esta técnica considera las siguientes etapas:

- Preparación de la fuente. Mezcla en polvo a razón de 20/80 de WO<sub>3</sub>/MoO<sub>3</sub> de la marca Aldrich Chemical Company con la cual se hace una pastilla.
- Preparación del sustrato. Oblea de silicio de 1.0 cm<sup>2</sup> la cual se limpia con xileno, acetona, propanol y abundante agua desionizada.
- Colocación del arreglo CSVT dentro del reactor CVD. Se coloca el sustrato sobre la fuente manteniendo una separación de 1.0 mm, ver **figura 14**.

Una vez hecho lo anterior, se hace bajo vacío al reactor y se introduce nitrógeno como gas de arrastre. Para los fines de esta investigación los procesos de síntesis tuvieron los parámetros descritos en la **tabla 9**.

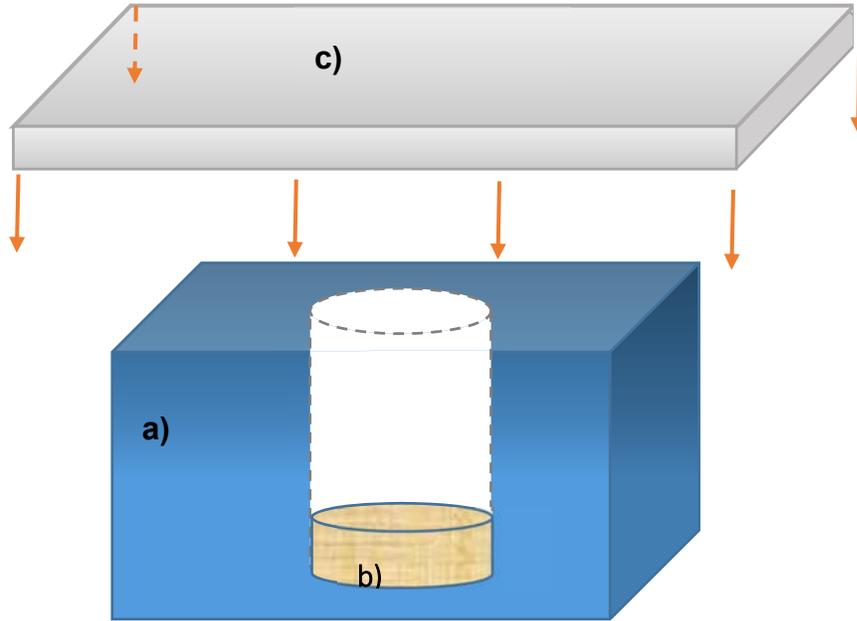


Figura 14. Arreglo CSVT a) separador b) fuente c) sustrato

Tabla 9. Condiciones de la síntesis CSVT (Mezcla  $WO_3/MoO_3$  - 20/80, gas de arrastre  $N_2+H_2O$ )

Muestra	Temperatura	Peso de pastilla	Tiempo de reacción
D6	500°C	.026 gr	10 min
D6A	500°C	.039 gr	10 min
D6B	550 °C	.027 gr	20 min
D6C	550° C	.032 gr	10 min
D6D	570° C	.029 gr	20 min

El objetivo primordial de usar la metodología CSVT sujeta a las condiciones experimentales de la tabla 9, es generar una película delgada sobre el sustrato de Si. Dicha película debiera estar conformada por nanoestructuras de composición química similar a la de la fuente ( $WO_3-MoO_3$ ), de manera que se utilizan para fabricar dispositivos sensores de gases (nanoproductos).

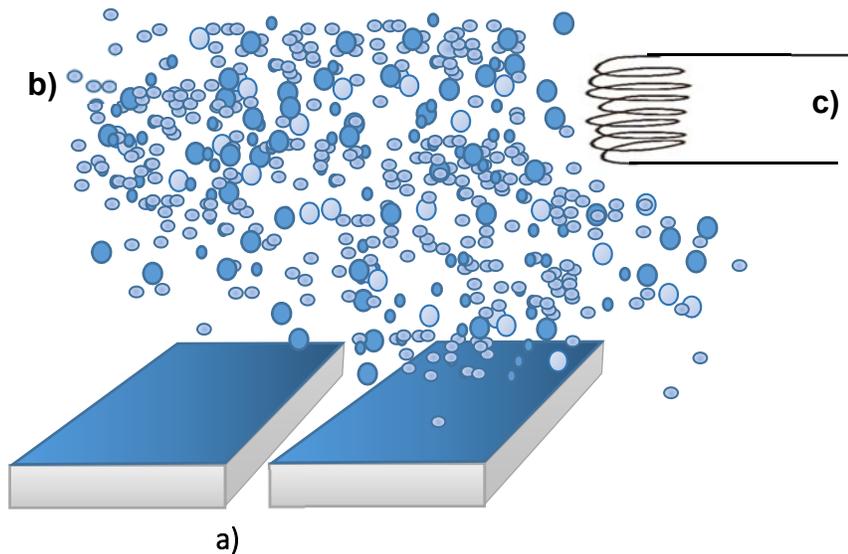
### 2.3.3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL PARA LA SÍNTESIS DE NANOMATERIALES POR LA TÉCNICA HFCVD

Para este experimento, se utilizó el mismo reactor CVD descrito en 2.3.1, ver **figura 13**. En este caso se cambió el arreglo CSVT por el arreglo HFCVD y el experimento se realizó utilizando un filamento de tungsteno, el cual se obtuvo de una lámpara halógena de 50 watts y los sustratos fueron laminillas de silicio (muestras A-D) ver **figura 15**. Para la limpieza del reactor, filamento y sustratos se utilizó xileno, acetona y propanol.

El procedimiento para sintetizar NM's por esta técnica se realizó como sigue:

- Colocación del filamento.
- Colocación de los sustratos.

Una vez hecho lo anterior, se hace vacío al reactor y se enciende la lámpara con un voltaje de alimentación de 7 V. Para los fines de esta tesis los parámetros utilizados en el proceso de síntesis fueron los descritos en la **tabla 10**.



**Figura 15.** Arreglo de la técnica HFCVD, a) sustratos de silicio, b)  $WO_3$  y c) filamento de W de lámpara halógena

Tabla 10. Condiciones de la síntesis HFCVD

Muestra	Tiempo de depósito	Voltaje
A	15 min	7 volts
B	15 min	7 volts
C	15 min	7 volts
D	15 min	7 volts
E	15 min	7 volts

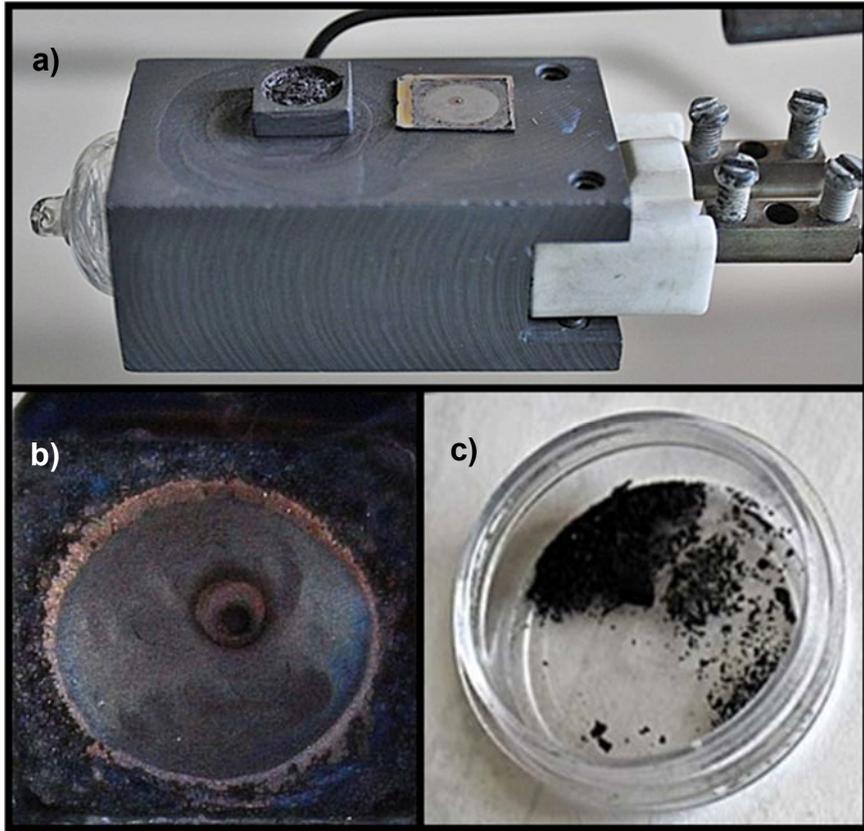
El principal objetivo de usar la metodología HFCVD sujeta a las condiciones experimentales de la tabla 10 (son las mismas para todas las muestras), es depositar películas delgadas idénticas de  $WO_{3-x}$  sobre los sustratos de silicio. Dichas películas conformadas por nanoesferas se usan como fuente para crecer nanoalambres de  $WO_{3-x}$  mediante CSVT [162]; los cuales son útiles para la fabricación de sensores de gases.

## 2.4 IDENTIFICACIÓN, RECUPERACIÓN Y CLASIFICACIÓN DE NANO-RESIDUOS

De los experimentos realizados, de acuerdo a las secciones 2.3.2 y 2.3.3, se identificó que durante los procesos de síntesis de NM's, además de obtener el material deseado se generó una cantidad considerable de material indeseable (NR's). En la **figura 16 y 17** se muestran los NR's recuperados de las técnicas CSVT y HFCVD respectivamente. Los cuales, para propósitos de esta investigación, ambos materiales se enviaron a la etapa de caracterización<sup>28</sup> por las técnicas SEM y XRD.

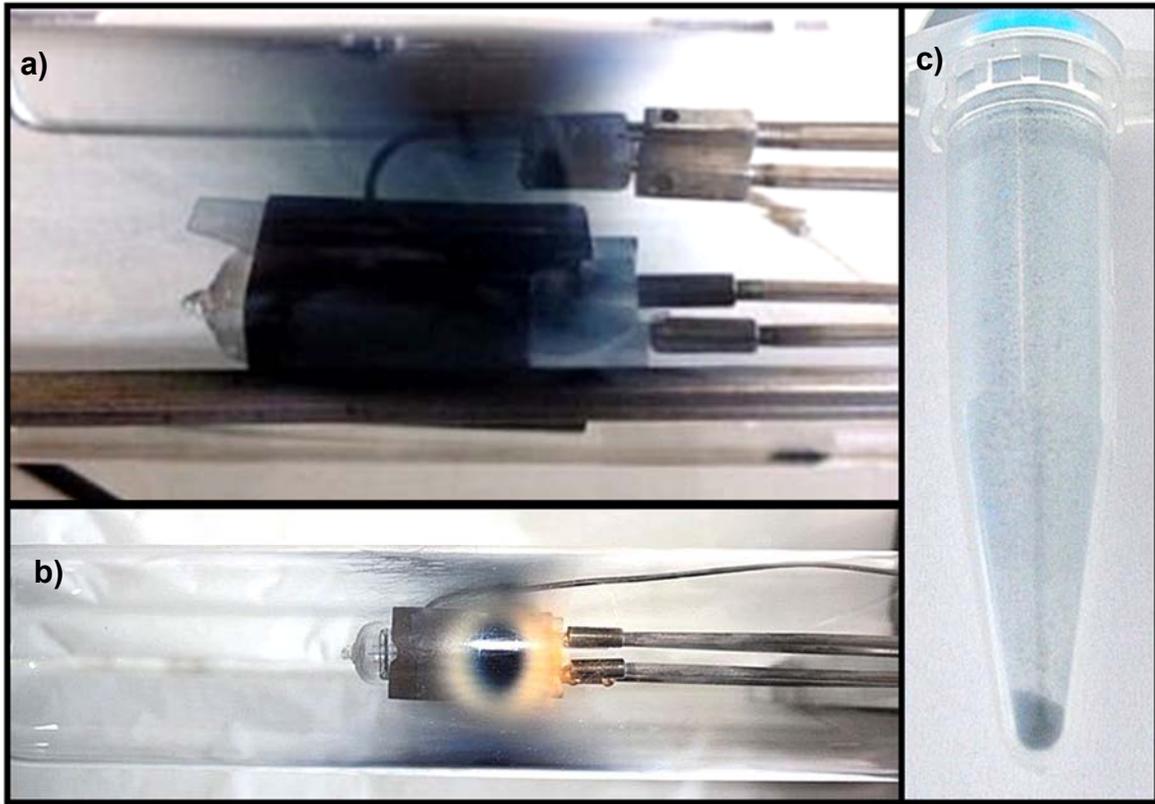
---

<sup>28</sup> La caracterización consiste en obtener información cualitativa y cuantitativa de un material para conocer sus propiedades físicas y químicas



**Figura 16.** *NR's producidos por la técnica CSVT a) fuente y sustrato sobre el calefactor, b) vista superior del sustrato de silicio y c) NR's de la fuente.*

En la **figura 16** se observa el sustrato de Si con la película delgada de nanoestructuras que se deseaba sintetizar por la técnica CSVT (lado derecho de figura 16a y figura 16b). También se observa el remanente de la fuente que queda en el depósito del separador de acero inoxidable (lado izquierdo figura 16a). Dicho remanente o producto indeseable son los NR's (figura 16c).



**Figura 17.** Síntesis por la técnica HFCVD a) tubo de reactor CVD (vista de perfil) b) tubo de reactor CVD (vista superior) y c) nano-residuos

En la **figura 17** se observa que la mayoría del material desprendido del filamento de tungsteno, no se depositó sobre el sustrato de Si; sino que, se pegó a las paredes del reactor (figura 17 a y b). Esa mancha sobre el reactor es un producto indeseable o NR's que se recupera rascando las paredes durante la limpieza del reactor (figura 17c).

En resumen se puede decir que cuando se fabrican nanomateriales, irremediamente se generan materiales indeseables susceptibles de recuperar y clasificar, de manera que se pueda aprovechar aquel que presente características óptimas para cierta aplicación. La ruta propuesta simplificada se muestra en **figura 18**. Un análisis más profundo se presentará en el capítulo siguiente.

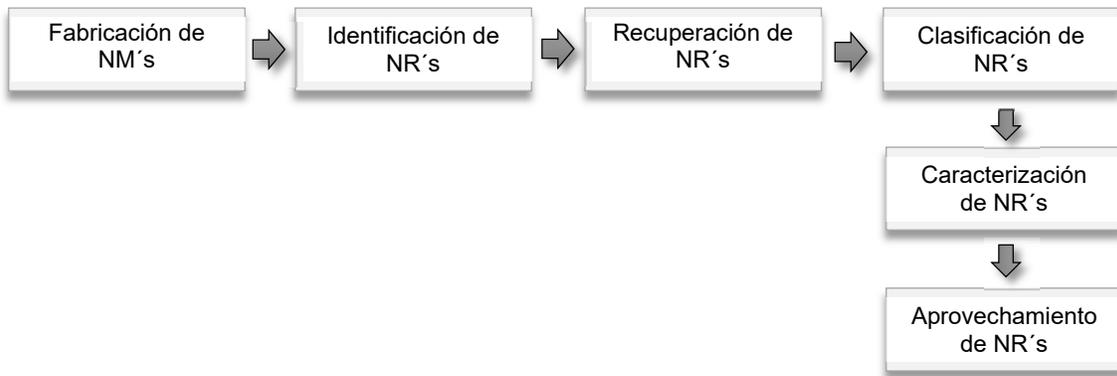


Figura 18. Diagrama de flujo para el aprovechamiento de NM's indeseables

# 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan tres tipos de resultados. La sección 3.1 corresponde a los resultados de los procesos experimentales descritos en el capítulo anterior. En la sección 3.2 se presentan algunas propuestas relacionadas con la identificación de las fuentes de origen, la clasificación, las alternativas de aprovechamiento y el destino final de los NR's, y por último en la sección 3.3, se muestran dos propuestas para el aprovechamiento de los NR's analizados. Las secciones 3.1 y 3.3 se refieren específicamente a los siguientes casos:

- **Caso 1: Síntesis de nanoalambres de óxido de molibdeno-tungsteno mediante la técnica CSVT y aprovechamiento de sus nano- residuos.**

La metodología de síntesis se describió en la sección 2.3.2, los resultados de caracterización se describen en 3.1.1 y 3.1.2, mientras que la propuesta de aprovechamiento como materiales adsorbentes y materiales para la oxidación de hollín se expone en la sección 3.3.1.

- **Caso 2. Síntesis de nanoesferas de óxido de tungsteno mediante la técnica HFCVD y aprovechamiento de sus nano- residuos.**

La metodología de síntesis se describió en la sección 2.3.3, los resultados de caracterización se describen en 3.1.3 y 3.1.4, mientras que las propuestas de aprovechamiento como material adsorbente, material fotodegradador de materia orgánica y material para la oxidación de hollín, se exponen en la sección 3.3.2

## 3.1 RESULTADOS EXPERIMENTALES

Tomando en cuenta lo descrito en las secciones 2.3.1, 2.3.2 y 2.3.3 de este trabajo, es pertinente mencionar que durante la síntesis se pueden obtener dos tipos de materiales, a saber:

1. **Nanomateriales primarios.** Aquellos que se sintetizan con el objetivo de emplearlos en la fabricación de nanoproduitos. En el caso de las técnicas aquí descritas (CSVT y HFCVD) son empleadas para producir NM's con potencial aplicación en dispositivos electrónicos.

2. Nanomateriales secundarios. Aquellos que se generan indirectamente durante la síntesis de NM's primarios, incluyendo aquellos primarios que se desprecian por no poseer características óptimas para la fabricación del producto desesado. Para los fines de esta investigación, se considerarán a los NM's secundarios como **nano-residuos puros**.

De las técnicas de síntesis arriba citadas se generó una cantidad considerable de NM's secundarios (nano-residuos), mismos que fueron recuperados directamente del reactor CVD para su caracterización, identificación y clasificación. El material sintetizado por CSVT y por HFCVD tiene una textura de polvo extremadamente fino, por lo que fácilmente puede desprenderse de cualquier superficie lisa, sin embargo, esto también facilita su volatilidad con tan solo pequeñas corrientes de aire.

En este sentido, dos técnicas empleadas ampliamente en la caracterización de materiales, ambas utilizadas para los fines de esta investigación, son la microscopía electrónica de barrido y la difracción de rayos X, a través de la primera se obtiene información de la morfología<sup>29</sup> y por medio de la segunda se pueden conocer las características de su estructura cristalina<sup>30</sup>.

A continuación, se muestran estos resultados divididos en dos casos:

- Caso 1. De la síntesis de nanoalambres de óxidos de molibdeno-tungsteno mediante CSVT.
- Caso 2. De la síntesis de nanoesferas de óxido de tungsteno mediante HFCVD.

### ***3.1.1 MORFOLOGÍA DEL MATERIAL PRODUCIDO POR LA TÉCNICA CSVT***

El primer intento de caracterización se realizó con un microscopio óptico (marca Carl ZEISS modelo Stemi DV4) con capacidad de hasta 300 aumentos, sin embargo y como era de esperarse, fue imposible observar el material de dimensiones nanométricas. Por lo tanto, se procedió a la caracterización vía microscopía electrónica de barrido a través de dos equipos: SEM TESCAN modelo VEGA TS 3156SB y SEM JEOL modelo JSM 7800F, el primero con capacidad de hasta 150,000 aumentos y el segundo con capacidad de hasta 250,000 aumentos, suficiente para resolver objetos de 30 y hasta 1 nm, respectivamente. Las imágenes obtenidas se muestran en la **figura 19**.

---

<sup>29</sup>Morfología de materiales: Se refiere a la descripción de forma de determinado material.

<sup>30</sup>Estructura cristalina: Se refiere a la ordenación de átomos, iones y moléculas.

La **figura 19a** muestra una micrografía del material depositado en el sustrato de Si (las nanoestructuras deseadas), según las condiciones reportadas en la sección 2.3.2. La imagen se tomó con una magnificación de 37,000 aumentos y gracias a ello fue posible observar alambres de 100 nm de diámetro con longitudes de aproximadamente 20  $\mu\text{m}$ . En esta figura también se observan láminas con anchuras de 2 a 10  $\mu\text{m}$  y longitudes similares a las de los alambres. Estas dos morfologías son típicas del  $\text{WO}_3$  y del  $\text{MoO}_3$  cuando se sintetizan por CSVT [166], [167].

Como se mencionó líneas arriba, el material producido indirectamente durante la síntesis (los NR's) también se recolectó para analizarse en SEM, hecho esto, la **figura 19b** muestra el polvo recogido dentro del separador de acero inoxidable. Este polvo corresponde al remanente de la pastilla usada como fuente y presenta una morfología bastante diferente a la del polvo depositado en el sustrato. La razón de esto es que este polvo es producto de la mezcla inicial de  $\text{MoO}_3/\text{WO}_3$  después del proceso de síntesis, es decir, este material no fue transportado sino solamente recocado.

Se realizaron experimentos adicionales buscando producir alambres más uniformes en sus dimensiones, no obstante, no se obtuvo el resultado esperado. Las imágenes de SEM se muestran también en la figura 19, así como el respectivo material remanente de la pastilla. En la **figura 19c** se muestra el resultado cuando el peso de la pastilla (fuente) era mayor, en este caso el material producido tiene la forma de laminillas mezcladas con una red de filamentos con longitudes de aproximadamente 400 nm y diámetros de 30 nm. En la **figura 19e** se exponen esferas con diámetros alrededor de 1000 nm, producto del aumento de temperatura a 550  $^{\circ}\text{C}$  y del tiempo de reacción. En la **figura 19g** se presenta el resultado cuando el aumento de temperatura se hace de forma gradual desde 26  $^{\circ}\text{C}$  hasta llegar a 500  $^{\circ}\text{C}$ , en este caso se producen esferas con un diámetro aproximado de 2000 nm. Finalmente, en la **figura 19i** se muestra un conglomerado de material que corresponde al experimento realizado.

Según los resultados anteriores, el peso de la pastilla es un factor importante en la morfología del material que se obtiene, esto está directamente relacionado con la distancia entre fuente y sustrato ya que la pastilla aumenta de espesor, mas no de diámetro. Por otra parte, el crecimiento de filamentos se ve favorecido si el incremento de la temperatura es en un solo paso, ya que las muestras que tuvieron aumentos graduales presentaron morfologías de tipo conglomerados.

Es importante resaltar que, sin importar el material producido en los sustratos de silicio, el material recolectado fuera de los mismos tiene una morfología muy similar (imágenes de la columna derecha de la figura 19). Como se mencionó anteriormente, esto se debe a que

proviene del recocido de la mezcla de  $WO_3/MoO_3$  y no al proceso de transporte en fase vapor.

Por último, de los resultados de microscopía electrónica de barrido, se determinó que el 100% del material producido por CSVT corresponde a NM's secundarios, es decir, nano-residuos puros, toda vez que resultaron no poseer características óptimas para la fabricación de dispositivos electrónicos, concretamente para la fabricación de sensores de gases. Un análisis detallado acerca del crecimiento de NM's no está en el alcance de la presente tesis.

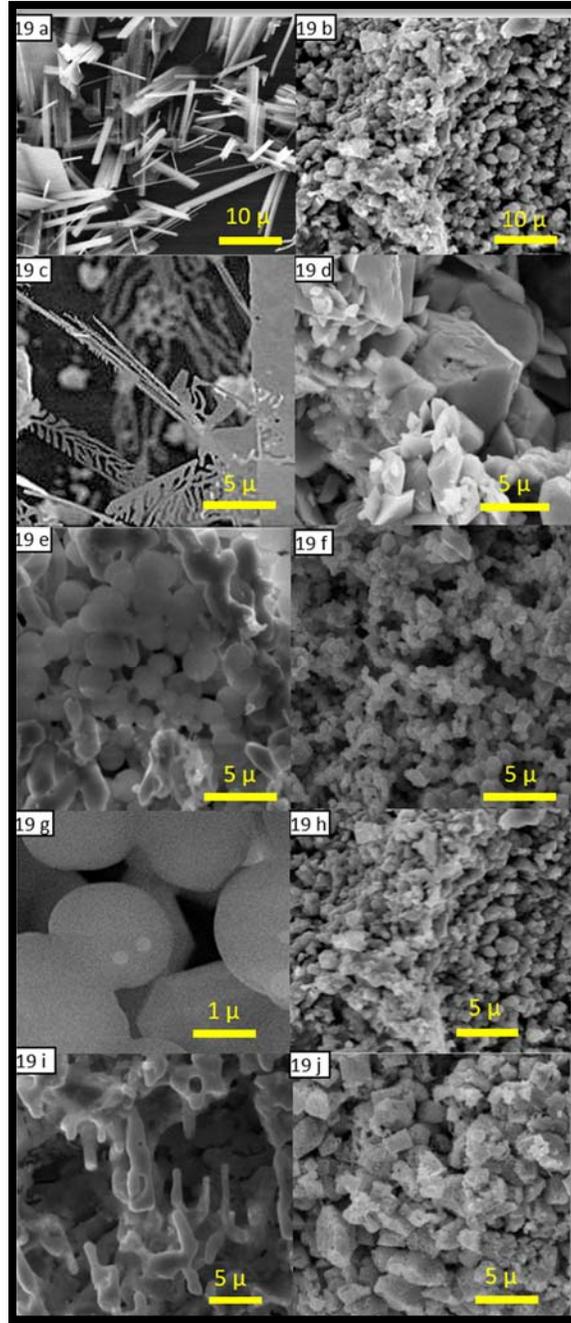


Figura 19. Imágenes obtenidas por SEM del material obtenido por CSVT

### 3.1.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X DEL MATERIAL PRODUCIDO POR LA TÉCNICA CSVT

La difracción de rayos X es una técnica que en semiconductores se emplea para determinar la estructura molecular de los cristales. En este caso, y dado que escapa del alcance de esta tesis, se utilizó para conocer la composición química del material producido por CSVT.

A continuación, se presentan los patrones de difracción obtenidos con un difractor de rayos X modelo X'Pert Pro MRD de PANalytical.

Se analizaron los polvos por separado, el espectro de difracción de MoO<sub>3</sub> se muestra en la **figura 20b** y el correspondiente al WO<sub>3</sub> se muestra en la **figura 20c**. El acoplamiento e identificación de los resultados se realizó con el software HighScore Plus versión 3.0e de PANalytical. De los patrones de difracción en la base de datos, el software acopló los resultados como se muestra en la **tabla 11**.

**Tabla 11.** Identificación química por XRD

Compuesto	Carta de XRD	Fase
MoO <sub>3</sub>	01-076-1003	Orto-rómbica
WO <sub>3</sub>	01-072-0677	Monoclínica
Mezcla de WO <sub>3</sub> /MoO <sub>3</sub>	Mezcla de 01-076-1003 y 01-072-0677	Orto-rómbica y monoclínica

En la **figura 20d** se muestra el patrón de difracción correspondiente a la mezcla, el cual es muy similar al de la **figura 20b** debido a la razón de 20/80. Algunos picos de WO<sub>3</sub> se ven opacados, sin embargo, se alcanzan a detectar dos, uno en 24.3 y otro en 28.8 grados. La razón por la que se detectan los dos compuestos es porque la mezcla se hizo a temperatura ambiente y sin tratamiento térmico posterior.

Como se observa en la **figura 20a**, el software no identificó algún patrón de difracción específico para el material de la muestra D6. No obstante, de acuerdo a los resultados, se sugiere que el material sintetizado corresponde a una mezcla de óxido de tungsteno-molibdeno del tipo W<sub>x</sub>Mo<sub>y</sub>O<sub>z</sub> donde  $z/(x + y) \sim 3$ . Una posible fase sería la monoclínica, según la carta 98-002-4753, con  $x = 1.65$ ,  $y = 9.35$  y  $z = 32$ . Para los objetivos de esta tesis, esta información es suficiente toda vez que indica que existe una transformación de fase y compuesto, un análisis más profundo de cristalografía podrá realizarse en un trabajo posterior.

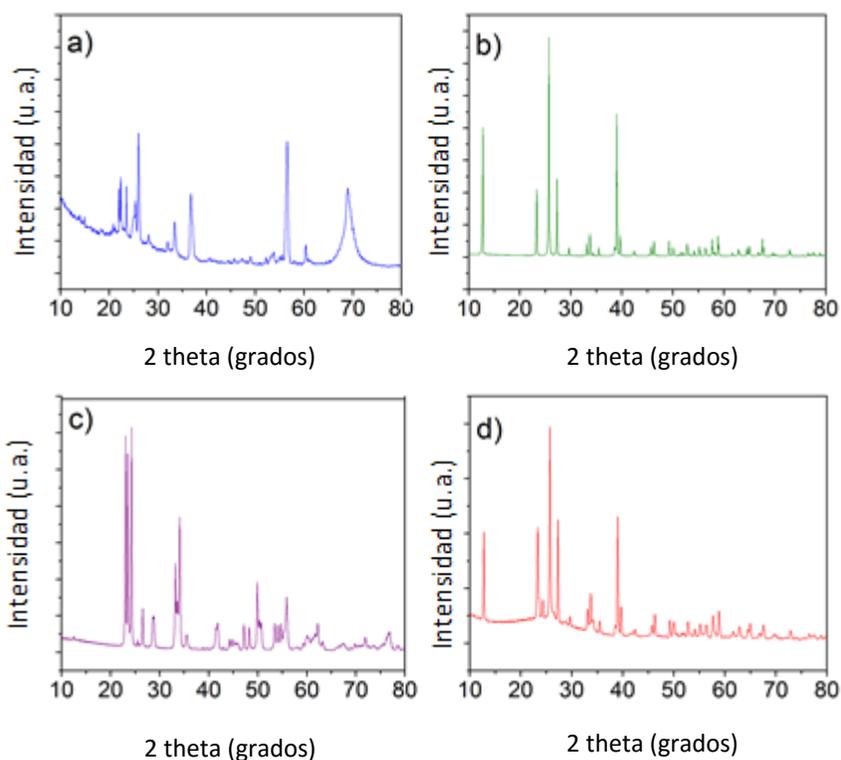
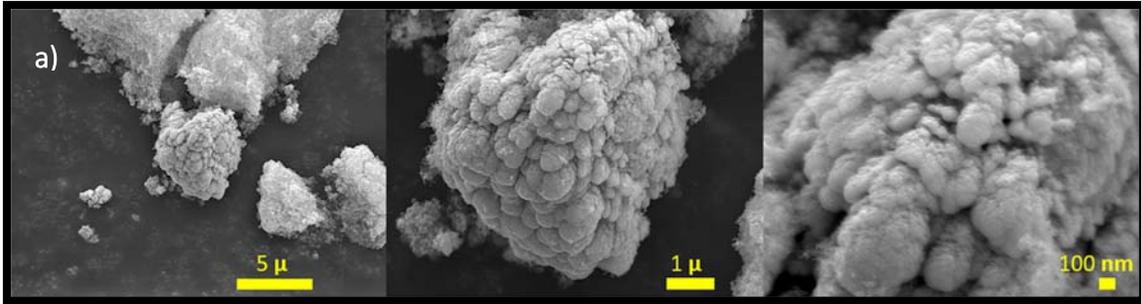


Figura 20. XRD para material obtenido por CSVT a) nano-residuo, b)  $\text{MoO}_3$ , c)  $\text{WO}_3$ , d) mezcla de  $\text{MoO}_3$ - $\text{WO}_3$

### 3.1.3 MORFOLOGÍA DEL MATERIAL PRODUCIDO POR LA TÉCNICA HFCVD

De las dos técnicas que se emplearon para explorar la fabricación de NM's se obtuvieron morfologías muy distintas. En el caso de la síntesis por HFCVD se obtuvo material que cristaliza en forma de coliflor. Este tipo de estructura es muy común en películas delgadas depositadas por filamento de tungsteno [168], [169]. Cada uno de los racimos de la flor está formado por esferas pequeñas de aproximadamente 100 nm. El material mostrado en la **figura 21** corresponde al polvo depositado sobre el sustrato de silicio que se colocó justo debajo del filamento.

El material que se adhiere a las paredes internas del reactor, en apariencia física muestra un color azul muy similar al que se deposita en el sustrato, este polvo se recolecto con el objetivo de caracterizarlo para explorar la posibilidad de aprovecharlo en alguna aplicación, ver sección 3.3. El polvo observado a través del SEM resultó estar compuesto por cristales de entre 100 y 600 nm de diámetro según se observa en la micrografía.

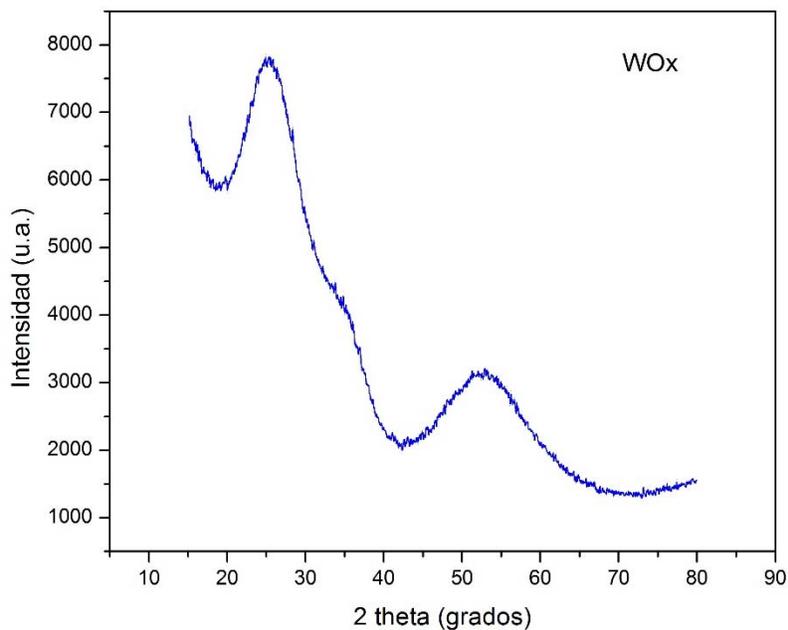


**Figura 21.** Imágenes de SEM de nanomaterial obtenido por HFCVD

### 3.1.4 DIFRACCIÓN DE RAYOS X DEL MATERIAL PRODUCIDO POR LA TÉCNICA HFCVD

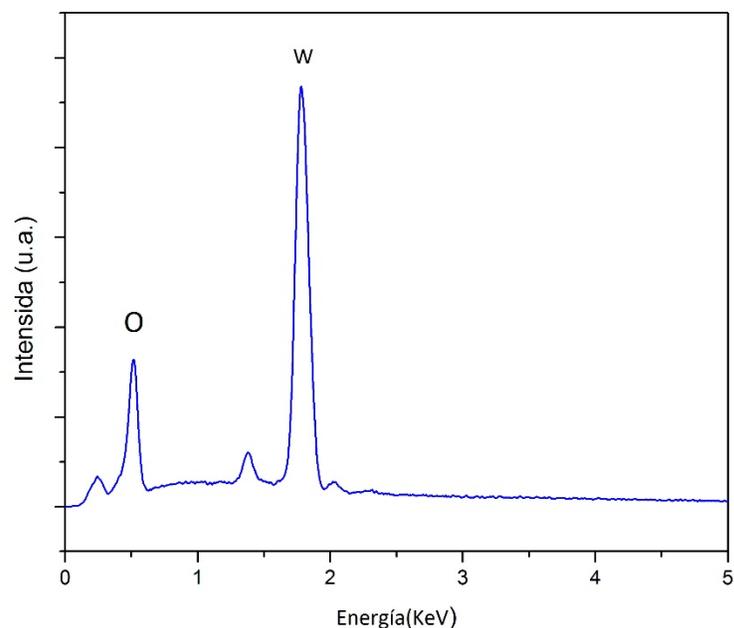
Como en el caso anterior, aquí se presenta el patrón de difracción obtenido con el equipo X'Pert Pro MRD de PANalytical.

Para este material, solo se hizo difracción de rayos X del polvo recolectado en las paredes internas del reactor. El patrón de XRD de la **figura 22** no muestra algún pico conocido del óxido de tungsteno, lo que significa que el polvo azul no cristaliza en alguna fase conocida del  $WO_x$ , por lo que se considera que es amorfo.



**Figura 22.** Patrón de difracción de los NR's recolectados en el interior del reactor CVD

Debido al resultado de XRD anterior, se realizó un análisis por espectroscopia de energía dispersada (EDS, por sus siglas en inglés de *Energy Dispersive Spectroscopy*) con la finalidad de conocer la naturaleza del residuo recolectado; el resultado se muestra en la **figura 23** y muestra que el material está compuesto únicamente por tungsteno y oxígeno. En la **tabla 12** se resume su composición en porcentaje atómico y en peso, según los resultados, los NR's recolectados en las paredes internas del reactor CVD corresponden a un óxido de tungsteno con un exceso de oxígeno.



**Figura 23.** EDS de los NR's recolectados en el interior del reactor CVD

**Tabla 12.** Identificación química por EDS

Elemento	Peso (%)	Atómico (%)	Error (%)
O K	22.27	76.7	8.04
W M	77.73	23.3	3.22

## 3.2 IDENTIFICACIÓN, CLASIFICACIÓN, Y APROVECHAMIENTO DE LOS NANO-RESIDUOS

Como se ha mencionado anteriormente, los NR's son aquellos desechos que contienen nanoestructuras (ver sección 1.7). A continuación, se señalan las fuentes de origen y se discute su clasificación, así mismo se propone un esquema para identificación y aprovechamiento de los NR's aplicado para los dos casos de estudio.

### *3.2.1 PROPUESTA DE LAS FUENTES DE ORIGEN DE LOS NANO-RESIDUOS*

Durante la presente investigación se ha identificado que los NR's son resultado de dos fuentes principales (ver **figura 24**):

1. **Nanoproductos al finalizar su vida útil.** Como se mencionó en la sección 1.5, existe una amplia variedad de nanoproductos, los cuales son fabricados por procesos diferentes y con componentes distintos, incluyendo NM's. Sin embargo, todos ellos, tras cumplir con el objetivo de uso, se convierten en desechos. Los cuales pueden tener cualquiera de los destinos señalados en la sección 1.7.4. Esto se debe principalmente a las condiciones del nanoproducto (sólido, líquido, gel o gas) y las funciones para la cuales fueron diseñados.
2. **Procesos de experimentación (Investigación).** La manufactura de nanoproductos, está precedida por la etapa de investigación y experimentación, la cual involucra actividades de diseño, innovación y mejora en la fabricación de NM's, durante estos procesos se ha identificado que se generan NR's, (forma sólida, líquida, gel o gas), que a diferencia de los provenientes de nanoproductos, estos tienen la particularidad de presentarse en condiciones puras, es decir; sin mezclarse con otros componentes.

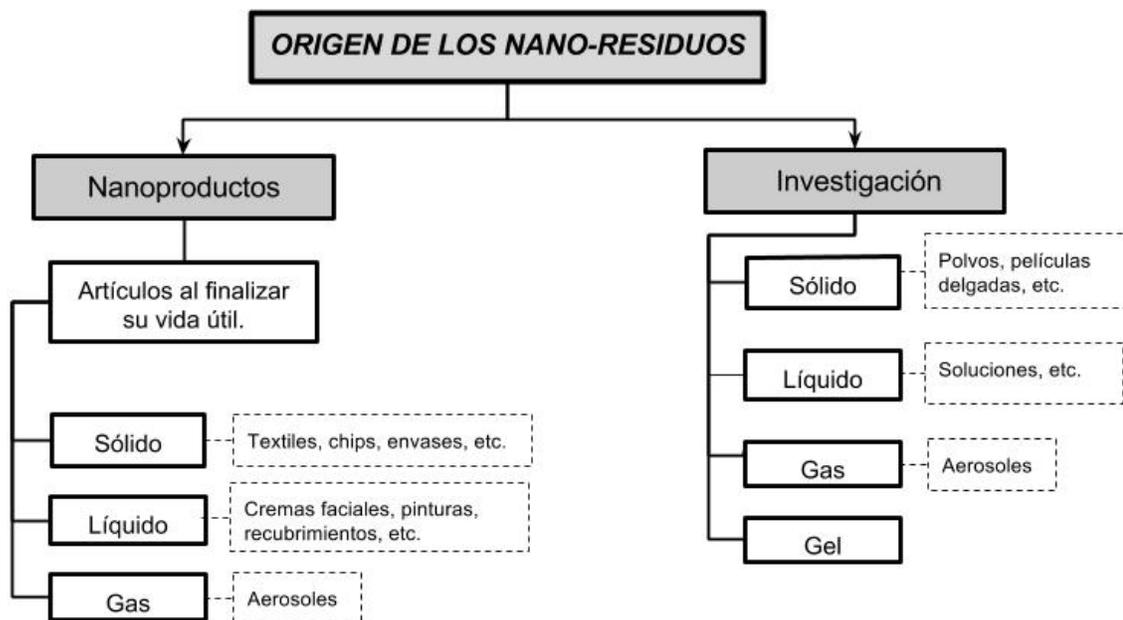


Figura 24. Origen de NR's

### 3.2.2 PROPUESTA PARA LA CLASIFICACIÓN GENERAL DE NANO-RESIDUOS

En la sección 1.7.2, se mencionaron las clasificaciones de NR's propuestas por la BSI en 2007 [108] y por Musee en 2011 [6]. La primera propuesta considera el estado de agregación (líquido o sólido) del nano-residuo; mientras que la otra está basada en la exposición y toxicidad de los NR's. En esta tesis de investigación se propone una clasificación para los NR's que abarca únicamente aquellos provenientes de las actividades de experimentación (investigación), ver figura 25.

NR's provenientes de los **laboratorios de investigación**:

- Puros: Son los NM's que resultaron no poseer características óptimas para la fabricación de alguna aplicación y por ende deberán rechazarse, estos pueden presentarse en estado sólido, líquido o gaseoso.
- Objetos contaminados: Se refiere al material de laboratorio que pudo ser contaminado con NM's, como por ejemplo recipientes, equipo de protección (guantes, overoles, mascarillas, filtros) y material usado durante la caracterización (sustrato, pipetas para análisis en TEM entre otros).
- Líquidos: En esta clasificación se considera principalmente a las sustancias líquidas que son utilizadas para la limpieza de material de laboratorio, como los

equipos de síntesis y caracterización (xileno, acetona y propanol, por mencionar solo algunos).

- Gases: Algunas técnicas de síntesis requieren el flujo de algún gas para su proceso, es posible que el gas de salida contenga NR's, sin embargo, esto no ha sido comprobado.

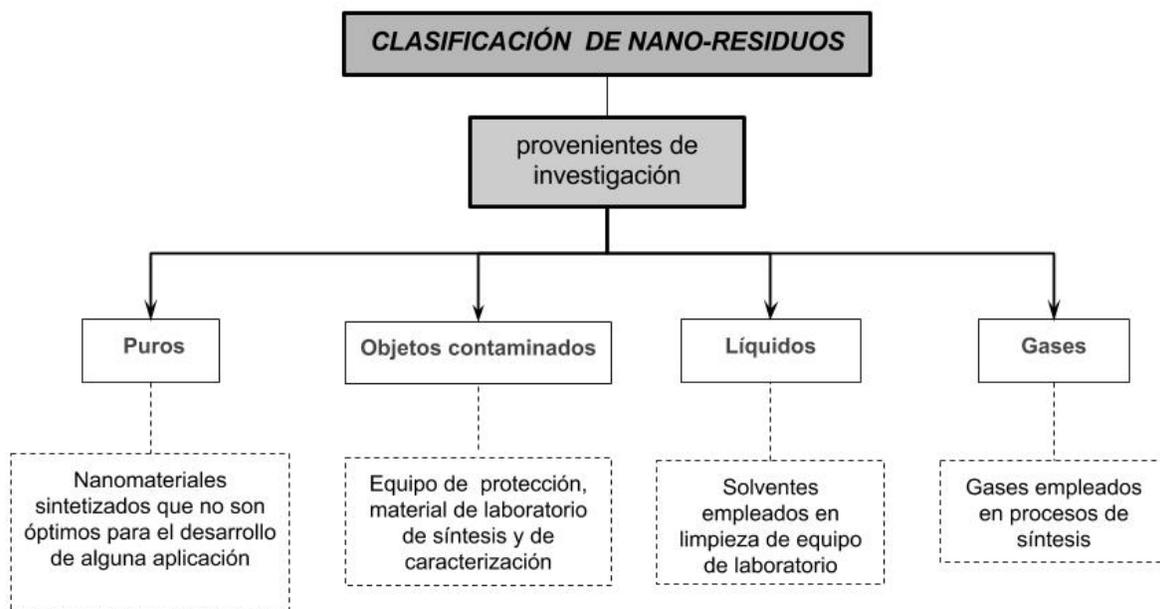


Figura 25. Clasificación de NR's

### 3.2.3 IDENTIFICACIÓN DE NANO-RESIDUOS DE LAS TÉCNICAS CSVT y HFCVD (caso 1 y 2)

Durante los procesos experimentales descritos en la sección 2.3, se identificó la generación de NR's, que de acuerdo a la clasificación expuesta en 3.2.2, se catalogan en puros, objetos contaminados y líquidos, los NR's en estado gaseoso no se lograron identificar. En la **tabla 13** y **14** se muestra la clasificación para los dos casos mencionados.

Tabla 13. NR's del método CSVT

Puros	Objetos contaminados		Líquidos
Óxido de molibdeno-tungsteno	En síntesis	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Guantes</li> <li>• Cubre bocas</li> <li>• Porta muestras</li> <li>• Recipiente</li> <li>• Papel</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Xileno</li> <li>• Acetona</li> <li>• Propanol</li> </ul>
	En caracterización	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pipetas</li> <li>• Porta muestras</li> </ul>	

Tabla 14. NR's del método HFCVD

Puros	Objetos contaminados		Líquidos
Óxido de tungsteno	En síntesis	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Guantes</li> <li>• Cubre bocas</li> <li>• Porta muestras</li> <li>• Recipiente</li> <li>• Papel</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Xileno</li> <li>• Acetona</li> <li>• Propanol</li> </ul>
	En caracterización	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pipetas</li> <li>• Porta muestras</li> </ul>	

Como se comentó anteriormente (1.7.1), las etapas correspondientes a los procesos productivos contemplan la extracción, transformación, distribución, aplicación y eliminación. Basado en lo anterior, en la **figura 26** se presenta un esquema para los NR's según la clasificación general descrita anteriormente y se ilustran estas etapas, referidas específicamente para los casos estudiados.

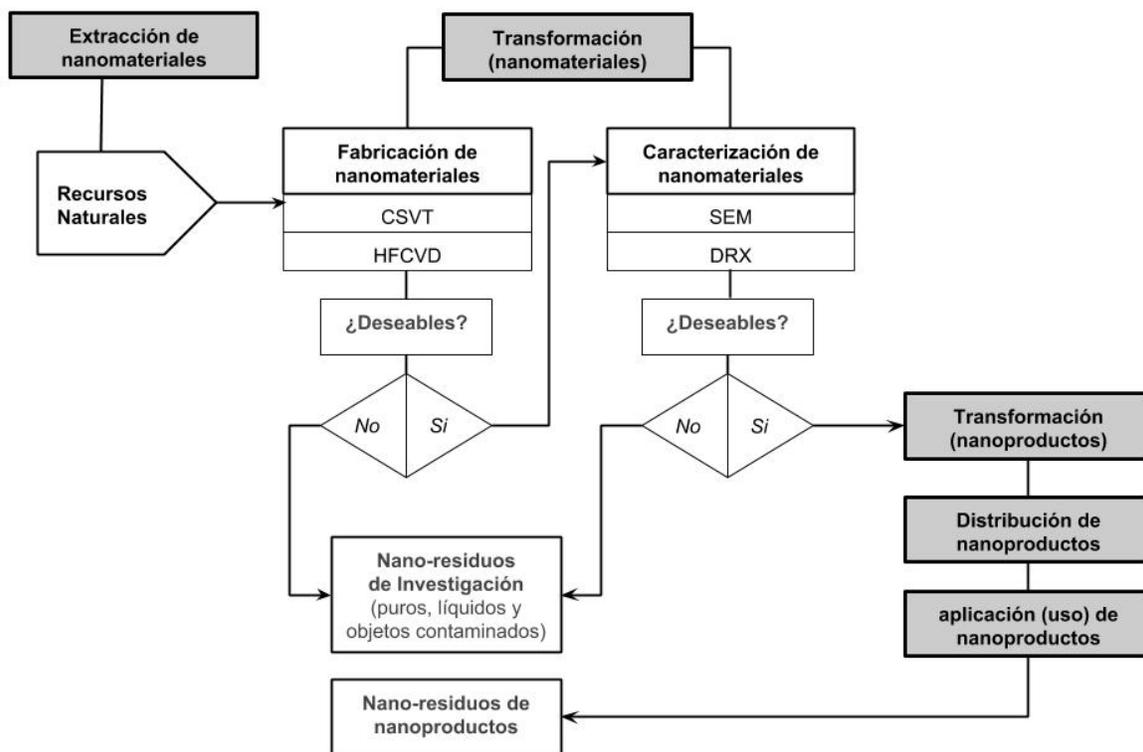


Figura 26. Identificación de NR's de las técnicas CSVT y HFCVD

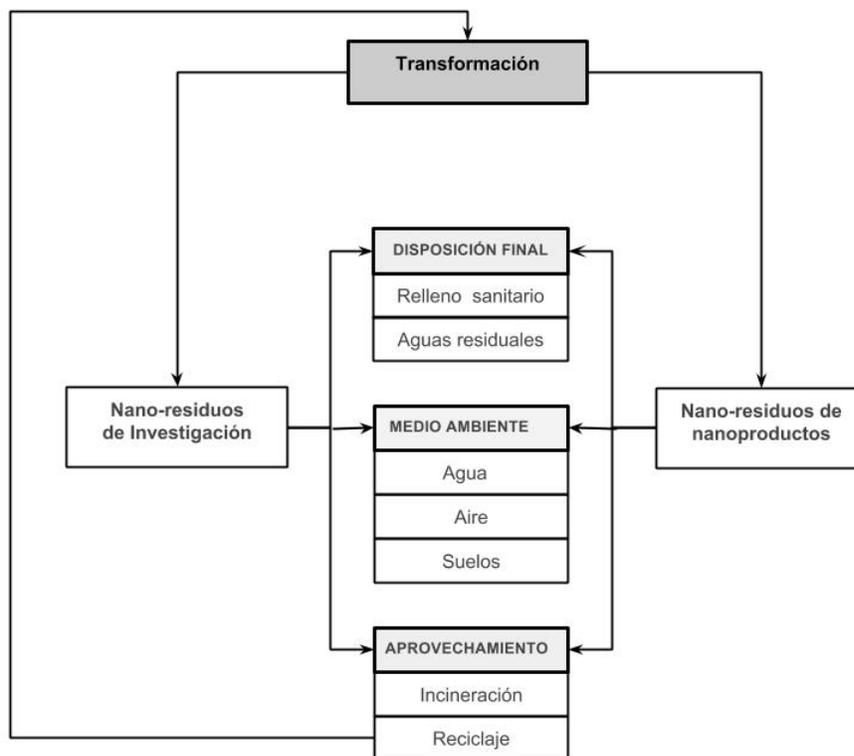
El proceso inicia con la extracción de los materiales primarios (W, Mo), posteriormente, en la transformación se consideran dos fases, una es la producción de NM's (que también incluye la caracterización) y la segunda, el proceso de transformación en nanoprodutos (los cuales no son objeto de esta investigación), finalmente las etapas de distribución y uso son incluidas para ejemplificar el fin de uso de vida de los nanoprodutos hasta convertirse en residuos

#### ***3.2.4 PROPUESTA DE APROVECHAMIENTO DE NANO-RESIDUOS***

En la **figura 27** se muestran tres vías de manejo y destino final que actualmente tienen los NR's, a saber:

- Disposición final: en rellenos sanitarios y aguas residuales.
- Medio ambiente: la dispersión puede provocar que los nano-residuos se coloquen en depósitos de agua, suelos y aire.
- Aprovechamiento: la incineración se considera dentro del aprovechamiento ya que es posible generar energía, el reciclaje de nano-residuos es una alternativa para obtener un nuevo uso para esos materiales.

De los nano-residuos provenientes de las técnicas de síntesis estudiadas, se han propuesto alternativa de reciclajes, esta información se muestra en la sección 3.3.



**Figura 27.** Propuesta de recuperación de los NR's

Dado que, la síntesis de nanomateriales comprende variantes como tipo de nanomateriales, técnicas de síntesis y equipos de síntesis, se considera necesario desarrollar estudios particulares para determinar el mejor método tanto de disposición como de reciclaje de nano-residuos. Sin embargo, en un intento de promover el manejo adecuado en los laboratorios que se dedican a la manufactura de nanomateriales, se plantea un procedimiento, que podría brindar orientación en esta tarea (ver figura 28).

De tal manera se recomienda seguir las siguientes fases:

1. Identificar la fuente de NR's (etapa y condiciones del proceso).
2. Caracterizar los NR's (p.ej. SEM y XRD para conocer la morfología y composición química).
3. Identificar posibilidad de reciclaje (de acuerdo a las propiedades referidas en la caracterización, se podría considerar la opción para su uso).
4. Investigar el comportamiento durante su incineración o disposición en rellenos sanitarios.
5. Investigar el impacto ambiental en suelo, aire y agua.
6. Investigar los posibles riesgos a la salud.

7. Determinar el método de eliminación más adecuado.

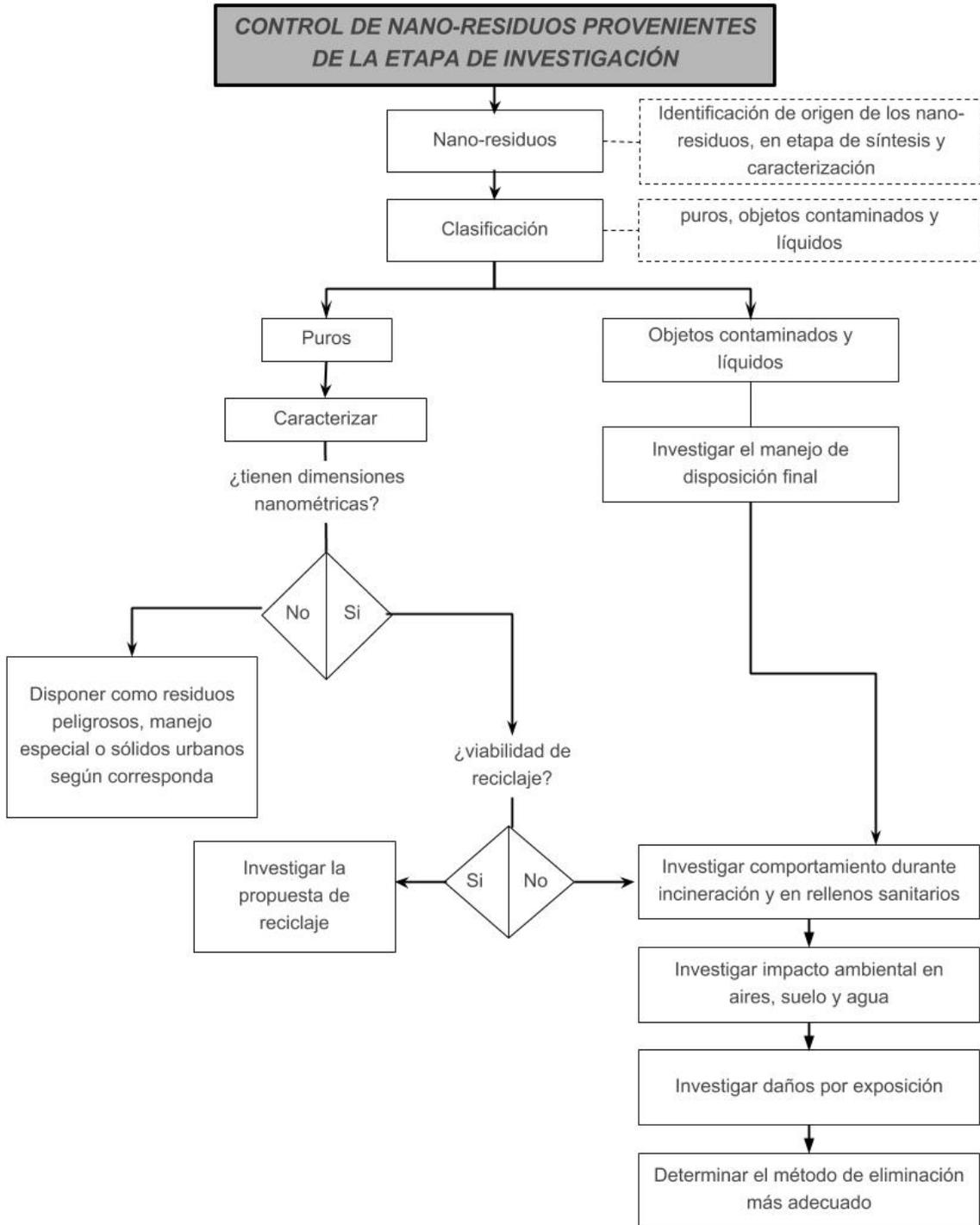


Figura 28. Control de NR's provenientes de etapa de investigación

Los alcances de este trabajo consideran hasta la fase número tres (Identificar posibilidad de reciclaje, los resultados se presentan en sección 3.3), las siguientes fases podrán estudiarse en un trabajo posterior.

### 3.2.5 PROPUESTA DE VALORIZACIÓN DE LOS NANO-RESIDUOS MEDIANTE LA GASIFICACIÓN POR PLASMA.

Se puede considerar que los NR's provenientes de los nanoproducidos al terminar su vida útil serán los principales componentes de los residuos, los cuales prevalecerán en el futuro. En la actualidad los residuos sólidos urbanos son un problema a nivel mundial y cada vez hay menos sitios donde depositarlos; por lo que se está planteando que la gasificación por plasma será una de las tecnologías más usadas en el corto plazo para el tratamiento de los residuos. La **figura 29** propone la valorización de los NR's usando en primera instancia la gasificación por plasma; proceso en el que dependiendo de las condiciones de operación, típicamente se obtienen 3 tipos de residuos indeseables: un gas llamado syngas (rico en hidrógeno), lava fundida (conocida como slag) y calor. Mediante otros procesos productivos diferente al de gasificación se puede usar la energía liberada en forma de calor y gas para generar nuevos nanoproducidos, de manera que se realizan una serie de actividades más amigables con el medio ambiente.

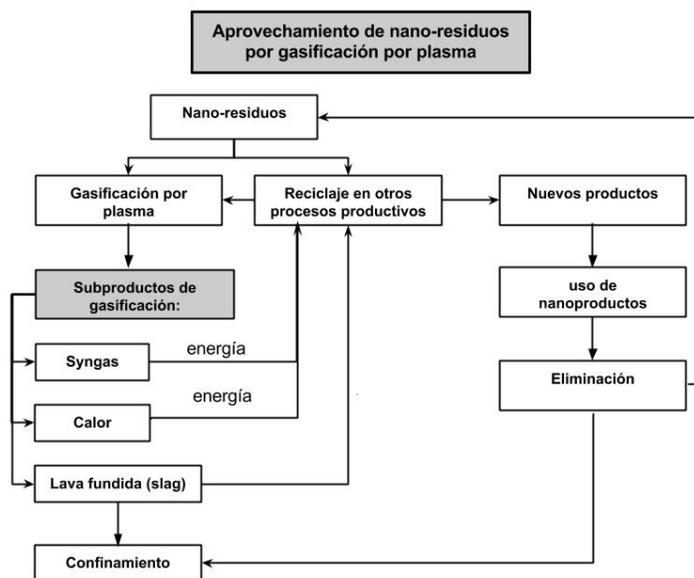


Figura 29 Valorización de los NR's mediante el proceso de gasificación por plasma.

### 3.3 PROPUESTA DE APROVECHAMIENTO DE LOS NANO-RESIDUOS

En esta sección se demuestra que los NR's puros generados en diversos procesos de síntesis de nanoestructuras se pueden aprovechar tal y como se propone en la **figura 27** de la sección 3.2.4. Para lo anterior, se recuperaron los NR's generados durante los métodos experimentales expuestos en el capítulo 2.

#### ***3.3.1 ALTERNATIVAS DE APROVECHAMIENTO DE LOS NR'S GENERADOS MEDIANTE CSVT (CASO 1)***

Los NR's generados mediante la metodología CSVT descrita en la sección 2.3.2, se recuperaron, se pesaron y se utilizaron como materiales adsorbentes de gases y como materiales para la oxidación de hollín, con la finalidad de explorar posibles alternativas de aprovechamiento de dichos NR's.

##### ***3.3.1.1 APROVECHAMIENTO DE NR'S COMO MATERIALES ADSORBENTES DE GASES (CASO 1)***

Se decidió explorar la capacidad de adsorción de gases de los materiales prístinos y los NR's involucrados en el caso 1. Las formas de las isotermas (ver **figura 30**) en general corresponden al tipo II en la clasificación de la IUPAC [40], [169] y poseen ciclos de histéresis tipo H3 característicos de condensación capilar en poros en forma de placas. Por otro lado en la **tabla 15** se manifiestan los valores de sus propiedades texturales. Se puede afirmar que los valores de área y volumen adsorbido son muy pequeños evitando la posibilidad de usarlos como materiales catalizadores. Aun así, se decidió explorar su uso como materiales para la oxidación térmica de hollín.

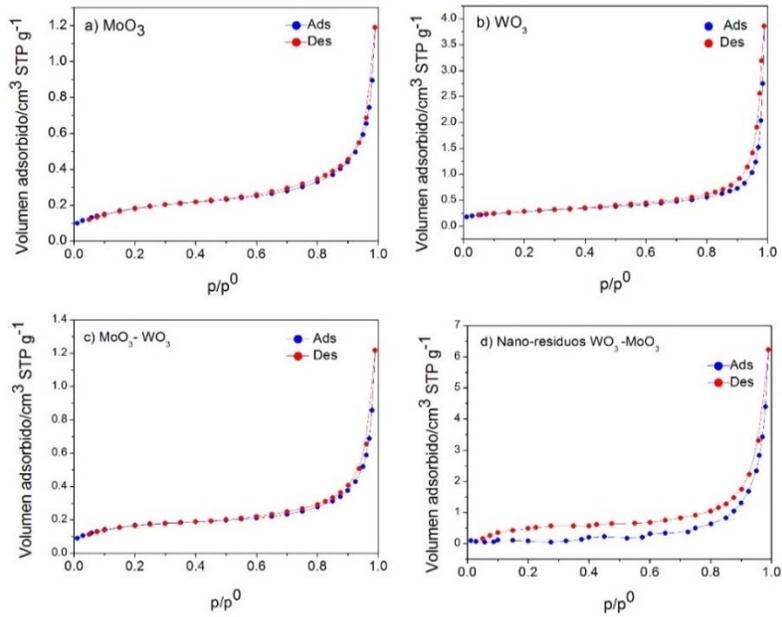


Figura 30. Isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> para: a) MoO<sub>3</sub> prístino, b) WO<sub>3</sub> prístino, c) Mezcla de WO<sub>3</sub> y MoO<sub>3</sub> en una proporción en masa de 1:4 y d) NR's provenientes de la mezcla de WO<sub>3</sub> y MoO<sub>3</sub>

Tabla 15. Propiedades texturales de materiales

Puros	Área (m <sup>2</sup> /g)	Volumen (cm <sup>3</sup> /g)
MoO <sub>3</sub>	0.65	0.0018
WO <sub>3</sub>	0.97	0.0040
MoO <sub>3</sub> - WO <sub>3</sub>	0.59	0.0019
NR's MoO <sub>3</sub> - WO <sub>3</sub>	0.31	0.0097

### 3.3.1.2 APROVECHAMIENTO DE NR'S COMO MATERIALES PARA LA OXIDACIÓN CATALÍTICA DE HOLLÍN (CASO 1)

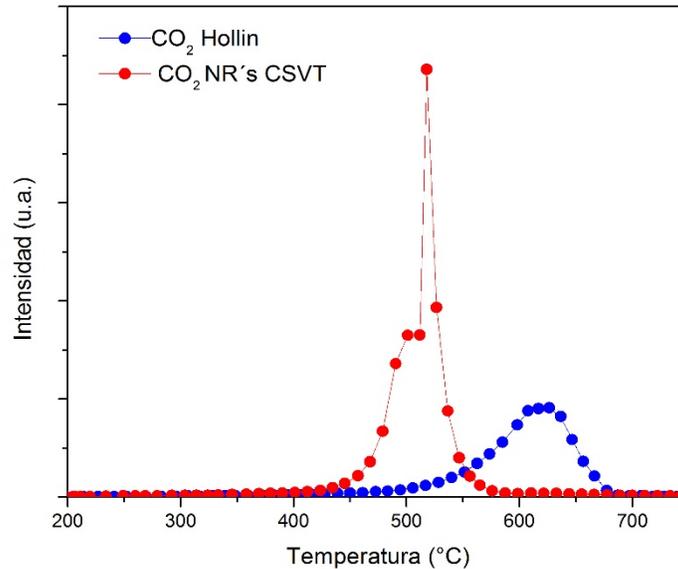
Se decidió explorar la oxidación catalítica del hollín como una segunda aplicación para este tipo de NR's. El objetivo principal de la combustión catalítica de hollín es abatir su temperatura de combustión<sup>31</sup>, para ello se formó una mezcla sólida<sup>32</sup> con 33 mg de NR's, 10 mg de hollín y 100 mg de carburo de silicio. La mezcla se colocó en un reactor tubular de cuarzo de 8 mm de diámetro. Dicho reactor se introdujo en un horno donde se elevó la temperatura de forma gradual<sup>33</sup> de 25 a 625 °C a 10 °C min<sup>-1</sup>. El resultado de la actividad catalítica en la reacción de conversión de hollín a CO<sub>2</sub> se muestra en la **figura 31**. En dicha figura se aprecian las curvas de formación de CO<sub>2</sub> producto de la oxidación de hollín en presencia y ausencia de NR's usados como catalizador. Se observa que la temperatura de oxidación de hollín en ausencia de catalizador ronda los 630 °C; mientras que, en presencia de catalizador, la oxidación de hollín presenta su actividad máxima a 500°C.

---

<sup>31</sup> Los gases de escape de los motores de combustión de diésel contienen partículas pequeñas de hollín (también llamado negro de carbón), las cuales se capturan en la cercanía del motor con un filtro con recubrimiento catalítico. Dichas partículas muchas veces bloquean los filtros afectando el funcionamiento del sistema de combustión. El objetivo del proceso de oxidación de hollín es aprovechar las temperaturas de los gases de escape (de 350 a 500 °C), con la finalidad de desbloquear el filtro degradando las partículas del hollín con la ayuda de un catalizador de oxidación. La función del catalizador de oxidación es transformar los hidrocarburos y el monóxido de carbono, en agua y dióxido de carbono; los cuales son compuestos menos nocivos para el medio ambiente.

<sup>32</sup> El filtro de partículas de un motor a diésel está conformado típicamente con paredes filtrantes porosas de carburo de silicio (SiC) recubiertas con un catalizador por donde fluyen los gases de escape que contienen hollín. La función del SiC (como material refractario) es mantener la temperatura elevada y homogénea en todo el filtro. La mezcla solida preparada para realizar este experimento, simula ser el sistema conformado por el filtro y los gases descritos previamente.

<sup>33</sup> En realidad el sistema y procedimiento experimental para la evaluación catalítica de los NR's en el proceso de oxidación de hollín es más complejo y consta de lo siguiente: los NR's y el hollín se mezclaron por molienda manual en un mortero de ágata durante 10 minutos hasta lograr el "contacto íntimo" (el contacto pobre se realiza sin molienda y con una espátula). Se mezclaron 33 mg de NR's con 10 mg de hollín modelo comercial denominado Printex U de Evonik Industries (área BET de 95 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, contenido de cenizas <1%, 5% de materia volátil, 92.2 % de C, 0.6% H, 0.2% N y 0.4% S). A la mezcla anterior se le agregó 100 mg de SiC (para evitar la caída de presión, promover la transferencia de calor y homogeneizar la temperatura). La mezcla se homogeneizó con una espátula y se colocó en un reactor de cuarzo en forma de "U" cuyo diámetro interno fue de 8 mm. El reactor se colocó dentro de un horno eléctrico equipado con un controlador de temperatura. Al reactor se le suministro un flujo de 200 cc min<sup>-1</sup> de un gas compuesto por 10% de O<sub>2</sub> en He y 1000 ppm de NO en He. El reactor se calentó de 25 a 625 °C a una razón de 10°C min<sup>-1</sup>. El análisis de los efluentes del reactor se realizó con diferentes equipos. Específicamente los óxidos de nitrógeno (NO, NO<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub>) se detectaron mediante un equipo de quimioluminiscencia marca Thermo Scientific modelo 42i-HL; la concentración de CO mediante un analizador de gases marca KANE modelo 900 plus y el CO<sub>2</sub> se midió con un espectrofotómetro de masas marca Hiden Analytical modelo HPR-20.



**Figura 31.** Formación de CO<sub>2</sub> como productos del proceso de la oxidación de hollín con NR's generados por CSVT (caso 1) y en ausencia de NR's.

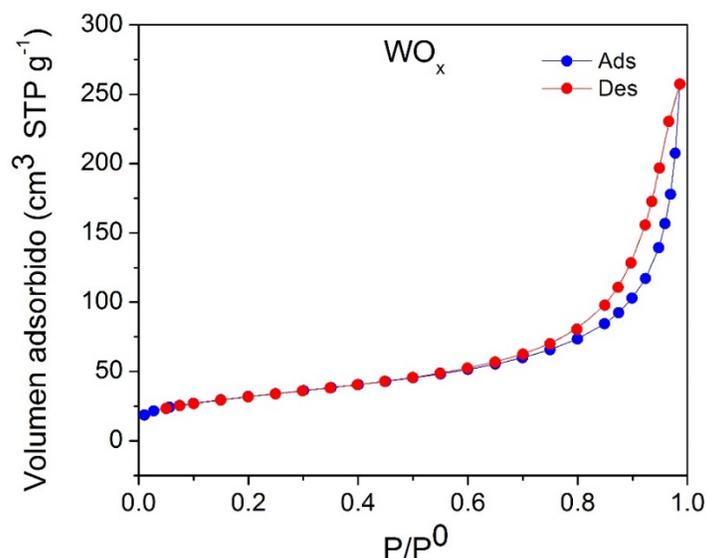
### 3.3.2 ALTERNATIVAS DE APROVECHAMIENTO DE LOS NR'S GENERADOS POR HFCVD (CASO 2)

Los NR's generados durante la síntesis de nanoesferas de óxido de tungsteno, mediante la metodología HFCVD descrita en la sección 2.3.3, se adhirieron a las paredes del reactor CVD. Con la finalidad de explorar diversas alternativas de aprovechamiento de los NR's, estos se recuperaron, se pesaron y se utilizaron como materiales adsorbentes de gases, materiales fotodegradadores de materia orgánica contenida en aguas residuales y como materiales para la oxidación de hollín generado en motores que funcionan con la combustión de diésel. A continuación, se describen dichos procesos de reciclaje de los NR's.

#### 3.3.2.1 APROVECHAMIENTO DE NR'S COMO MATERIALES ADSORBENTES DE GASES (CASO 2)

Para explorar si los NR's se pueden aprovechar como materiales adsorbentes de gases, es necesario conocer las propiedades texturales mediante la obtención de las curvas de adsorción-desorción de nitrógeno descritas en la sección 1.4.4. Dicho análisis arrojó las curvas de la **figura 32**. La forma de las isothermas corresponde al tipo II en la clasificación de la IUPAC [40], [169] y posee un ciclo de histéresis tipo H3, el cual es característico de

condensación capilar en poros en forma de placas. Además los NR's poseen un área superficial BET de  $38 \text{ m}^2 \text{ gr}^{-1}$  y un volumen total de poro de  $0.12 \text{ cm}^3 \text{ gr}^{-1}$ . Los valores de área y volumen abren la posibilidad de que los NR's puedan usarse también como materiales catalizadores.



**Figura 32.** Isotermas de adsorción de  $\text{N}_2$  para NR's provenientes de la síntesis de nanoesferas de  $\text{WO}_3$  mediante HFCVD

### 3.3.2.2 APROVECHAMIENTO DE NR'S COMO MATERIALES FOTODEGRADADORES DE MATERIA ORGÁNICA (CASO 2)

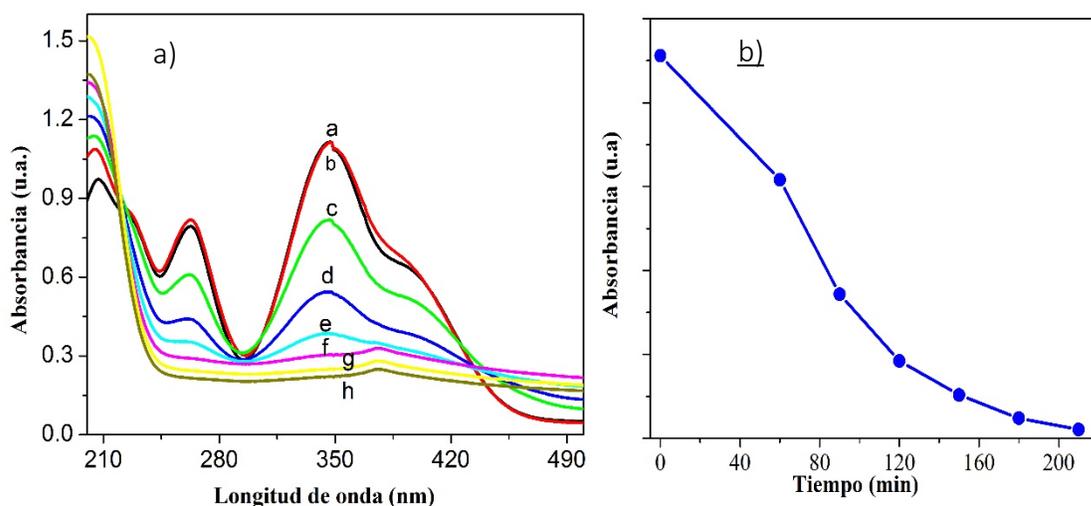
Identificadas las propiedades texturales de los NR's y valiéndose de los principios fisicoquímicos descritos en la sección 3.1.3, se decidió aplicar dichos NR's en la degradación fotocatalítica<sup>34</sup> de la molécula orgánica 2,4-Dinitroanilina<sup>35</sup> (2,4-DNA). Para lo anterior se preparó una solución acuosa contaminada con 80 ppm de 2,4-DNA, a la que se le añadieron los NR's y se le irradió energía<sup>36</sup>. La **figura 31a** muestra los espectros de absorción UV-vis en

<sup>34</sup> La fotocatalisis es una técnica muy usada para degradar diversos materiales químicos peligrosos contenidos en aguas residuales.

<sup>35</sup> La molécula de 2,4-DNA forma un compuesto orgánico cuya fórmula química es  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_4$ . Este compuesto es muy utilizado en la síntesis de pesticidas y colorantes. También es un subproducto indeseable de la industria petrolera, del papel e industrias químicas. Debido al impacto ambiental negativo de este compuesto existe la necesidad de desarrollar métodos nuevos para degradarlo.

<sup>36</sup> La prueba fotocatalítica se realizó como sigue: se colocaron 150 ml de una solución acuosa de 2,4-DNA (80 ppm) en un vaso de precipitado de 500 ml en presencia de 30 mg de NR's (esto forma el fotoreactor). A la solución se le suministró aire a una velocidad de flujo de  $1 \text{ ml s}^{-1}$ . La solución se expuso a irradiación de luz usando una lámpara de luz UV (con irradiación de 254 nm y una intensidad de  $2.2 \text{ mW cm}^{-2}$ ) encapsulada en un tubo de cuarzo inmerso en la solución durante 3 horas. De la solución irradiada, se tomaron alícuotas de 3

los que se puede apreciar la disminución de la absorbancia UV-vis de la 2,4-DNA. Los puntos máximos localizados a una longitud de onda de 350 nm son indicio de la existencia de la molécula 2,4-DNA. Se puede apreciar que dicho punto máximo va desapareciendo de las curvas a - h. En la **figura 33b** se han graficado los puntos máximos de absorción de la **figura 33a** como función del tiempo. Es notorio que en aproximadamente 220 minutos la 2,4-DNA se ha degradado por completo y que por lo tanto los NR's pudieran ser una alternativa para limpiar aguas residuales contaminadas con moléculas orgánicas del tipo de la 2,4-DNA; sin embargo, en este trabajo faltó someter a los NR's a varios ciclos consecutivos de reutilización con la finalidad de explorar si poseen la misma capacidad de degradación o pierden la capacidad fotocatalítica. De igual forma, no se exploró el problema sobre cómo separar los NR's (agregados) del agua ya libre de moléculas de 2,4-DNA.



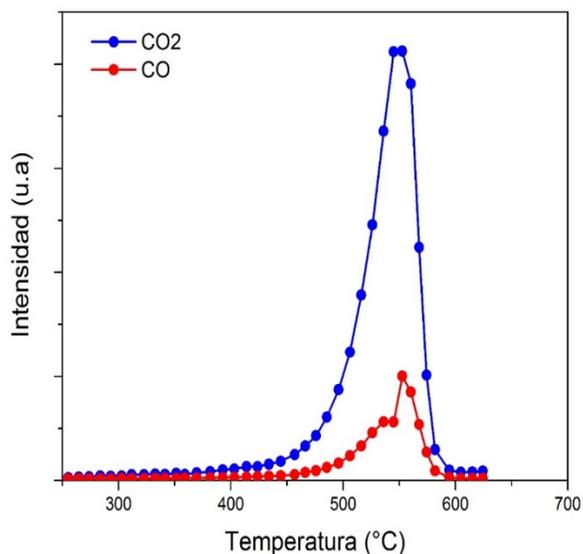
**Figura 33.** a) Espectros de absorción UV-vis que muestran los cambios de la 2,4-DNA, producto de la degradación en presencia de los NR's durante el proceso de irradiación y b) Tiempo de fotodegradación de la molécula 2,4-DNA con los NR's

ml en diferentes intervalos de tiempo con la finalidad de seguir la degradación como una función del tiempo. La evolución de la 2,4-DNA se evaluó con un espectrofotómetro marca Perkin Elmer modelo Lambda 12. La temperatura del fotorreactor se mantuvo constante a 25 °C.

### 3.3.2.3 APROVECHAMIENTO DE NR'S COMO MATERIALES PARA LA OXIDACIÓN CATALÍTICA DE HOLLÍN (CASO 2)

El resultado de la actividad catalítica en la reacción de conversión de hollín a  $\text{CO}_2$  se muestra en la **figura 34**. En dicha figura se aprecian las curvas de formación de  $\text{CO}_2$  y  $\text{CO}$  en función de la temperatura (la señal se captó con un espectrofotómetro de masas y un sensor de temperatura) y se identifica que la formación máxima de ambos compuestos se da a una temperatura de  $550\text{ }^\circ\text{C}$ . También se puede ver que la selectividad de la reacción para formar  $\text{CO}_2$  es mayor que para la formación del  $\text{CO}$  (lo evidencian las áreas que están por debajo de cada curva), esto es bueno pues se debe recordar que el  $\text{CO}$  es mortal a tiempos largos de exposición, aún a concentraciones bajas. En esta tesis se descarta el estudio de la eliminación de los óxidos de nitrógeno involucrados en el proceso de oxidación de hollín.

En resumen, los NR's usados para oxidar hollín presentan su actividad máxima a  $550\text{ }^\circ\text{C}$ , por encima del intervalo de temperaturas deseado ( $350$  a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  que es el intervalo de funcionamiento de los motores a diésel), pero  $80\text{ }^\circ\text{C}$  por debajo de la temperatura normal de oxidación de hollín en ausencia de catalizador (típicamente  $630\text{ }^\circ\text{C}$ ) [170]. En este trabajo queda pendiente funcionalizar los NR's con algún metal con la finalidad de aumentar su actividad catalítica y disminuir así la temperatura de oxidación [171], [172]. Sin embargo, el resultado mostrado aquí es interesante ya que es similar a lo reportado en trabajos previos por otros autores [172], [173].



**Figura 34.** Formación de  $\text{CO}_2$  y  $\text{CO}$  como productos del proceso de la oxidación de hollín con NR's generados por HFCVD (caso 2)

## 4. CONCLUSIONES

---

Todo proceso productivo relacionado con la síntesis de nanomateriales involucra consumo de recursos y generación de residuos. En este trabajo se han propuesto teóricamente alternativas de reciclaje para nano-residuos puros. Específicamente se estudiaron las características de los nano-residuos generados en los procesos de síntesis por los métodos CSVT y HFCVD, con el objetivo de otorgarles valor agregado mediante su aprovechamiento en diversas aplicaciones tecnológicas. Después del análisis se concluye lo siguiente:

- **CASO I (CSVT).** Los nano-residuos generados por esta técnica se probaron como materiales adsorbentes de gases, para ello se usó la técnica de adsorción de nitrógeno. Los resultados mostraron propiedades texturales inadecuadas para dicha aplicación (área superficial y volumen de poro pequeños). También se exploró su aprovechamiento como materiales catalizadores para la oxidación térmica de hollín encontrándose que la oxidación de hollín presenta su actividad máxima a 500°C. Es indispensable explorar otras alternativas de aprovechamiento o en su defecto la forma de disposición final. Por el momento se propone el confinamiento propio de los materiales con alguna característica CRETIB; es decir, que se manejen como residuos peligrosos o en su defecto sujetarlos al tratamiento de gasificación por plasma.
- **CASO II (HFCVD).** Los nano-residuos generados durante esta técnica demostraron poseer características similares en composición a los nanomateriales primarios; sin embargo, se convirtieron en nano-residuos por no haber sido utilizados como materia prima para la síntesis de nanoalambres (el lugar de donde se recuperaron fueron las paredes del reactor). Estos nano-residuos se utilizaron como materiales adsorbentes de gases. Sus propiedades texturales (área y volumen de poro altas) abrieron la posibilidad de explorar su aplicación como materiales catalíticos. Para ello se aprovecharon como materiales para la limpieza de aguas residuales contaminadas con moléculas orgánicas (2,4-DNA) y como materiales para la oxidación catalítica de hollín. Se puede concluir que este tipo de residuos nanoestructurados se pueden aprovechar en vez de confinarlos de forma automática.

La propuesta de reciclaje de los NR's abarcó únicamente a los NR's puros, por lo cual se propone continuar con los NR's derivados de nanoproduitos y ampliar el estudio de los NR's derivados de la investigación (objetos contaminados y líquidos).

# TRABAJO A FUTURO

---

En este trabajo se demostró que los NR's se pueden valorizar mediante su aprovechamiento en ciertas aplicaciones. Se demostró de manera exitosa su utilidad como materiales catalizadores, aunque faltó profundizar en el estudio de su funcionalización y la recuperación y conservación de su actividad catalítica. Se propone continuar en investigaciones futuras con lo siguiente:

1. Estudiar la capacidad de aprovechamiento como adsorbente de gases, tales como  $N_2$  y  $CO_2$ .
2. Estudiar el comportamiento durante la incineración y la gasificación por plasma.
3. Estudiar el efecto generado al entrar en contacto con el medio ambiente.

La propuesta de reciclaje de los NR's, abarcó únicamente a los NR's puros, por lo cual se propone continuar con los NR's derivados de nanoproduitos y a los NR's derivados de investigación (objetos contaminados y líquidos)

# REFERENCIAS

- [1] G. Bystrzejewska-Piotrowska, J. Golimowski and P. L. Urban, "Nanoparticles: their potential toxicity, waste and environmental management," *Waste Management*, vol. 29, no. 9, pp. 2587-2595, Sept. 2009.
- [2] A. L. Porter and J. Youtie, "Where does nanotechnology belong in the map of science?," *Nature Nanotechnology*, vol. 4, pp. 534-536, 2009.
- [3] N. B. Laffite and P. Joly, (Jan., 2008). Nanotechnology and Society: Where Do We Stand in the Ladder of Citizen Participation?. CIPAST. Accessed Jan. 2016. [Online]. Available: <http://www.cipast.org/download/CIPAST%20Newsletter%20Nano.pdf>.
- [4] Ch. Lo, H. Wang, P. Chien and Ch. Hung, "An empirical study of commercialization performance on nanoproducts," *Technovation*, vol. 32, no. 3-4, pp. 168-178, Mar. 2012.
- [5] W. Ulaga, and A. Eggert,, "Relationship value and relationship quality: broadening the nomological network of business-to-business relationships," *European Journal of Marketing*, vol. 40, no. 3-4, pp. 311-327, 2006.
- [6] N. Musee, "Nanowastes and the environment: Potential new waste management paradigm," *Environment International*, vol. 37, pp. 112-128, Sept. 2011.
- [7] L. K. Bregging and J. Pendergrass, (Jul., 2007). Where Does the Nano Go? End-of life Regulation of Nanotechnologies, Washington: Woodrow Wilson International Center for Scholars,. Accessed Jan. 2016. [Online]. Available: [http://www.nanotechproject.org/file\\_download/files/NanoEnd-of-Life\\_Pen10.pdf](http://www.nanotechproject.org/file_download/files/NanoEnd-of-Life_Pen10.pdf)
- [8] A. Imed, "Recollection of Erwin Müller's laboratory the development of FIM," *Applied Surface Science*, vol. 94-95 pp. 17-25, Aug. 1996.
- [9] A. Manfred , "Das Elektronen-Rastermikroskop," *Zeitschrift für Physik*, vol. 109, no. 9, pp. 553-572, Sept 1938.
- [10] R. Feynman, "There's plenty of room at the bottom," in *American Physical Society*, Pasadena, Dec. 1959.
- [11] J. Renau-Piqueras and M. Faura, (1994). Principios básicos del microscopio electrónico de barrido, Microscopía Electrónica. Accessed Jan. 2016. [Online]. Available: [http://ruc.udc.es/dspace/bitstream/handle/2183/9313/CC-011\\_art\\_5.pdf?sequence=1&isAllowed=y](http://ruc.udc.es/dspace/bitstream/handle/2183/9313/CC-011_art_5.pdf?sequence=1&isAllowed=y).
- [12] G. Binnig and H. Rohrer, "Scanning Tunneling Microscopy," *Journal of Research Development*, vol. 120, no. 1-3 pp. 233-244, Mar. 1986.
- [13] R. F. Kroto, J. R. Heath , S. O'Brien, R. F. Curl and R. E. Smalley , "C<sub>60</sub>: Buckminsterfullerene," *Nature*, vol. 318 pp. 162-163, Nov. 1985.
- [14] G. Binnig, C. F. Quate and C. Gerber , "Atomic Force Microscopy," *Physical Review Letters*, vol. 56, no. 9, pp. 930-937, Mar. 1986.
- [15] S. Iijima, "Helical nanotubes of graphitic carbon," *Nature*, vol. 354, pp. 56-58, Nov. 1997.
- [16] E. Lima, A. Guzmán, M. Vera, J. L. Rivera and J. Fraissard, "Aged Natural and Synthetic Maya Blue-Like Pigments: What Difference Does It Make?," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 116, pp. 4556-4563, Jan. 2012.
- [17] D. E. Arnold, B. F. Bohor, H. Neff, G. M. Feinman, P. R. Williams, L. Dussubieux and R. Bishop, "The first direct evidence of pre-columbian sources of palygorskite for Maya Blue," *Journal of Archaeological Science*, vol. 39, nº 7, pp. 2252-2260, Jul. 2012.

- [18] S. Niu, B. Li, Z. Mu, M. Yang, J. Zhang, Z. Han and L. Ren, "Excellent Structure-Based Multifunction of Morpho Butterfly Wings: a review," *Journal of Bionic Engineering*, vol. 12, no. 2, pp. 170-189, Apr. 2015.
- [19] L. Feng, S. Li, Y. Li, H. Li, L. Zhang and J. Zhai, "Super-hydrophobic surfaces: From natural to artificial," *Advanced Materials*, vol. 14, no. 24, pp. 1857-1860, Apr. 2002.
- [20] M. Zhang, S. Feng, L. Wang and Y. Zheng, "Lotus effect in wetting and self-cleaning," *Biotribology*, vol. 5, pp. 31-43, Apr. 2015.
- [21] The Royal Society & The Royal Academy of Engineering, (Jul., 2004) Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties. Accessed Jan. 2016. [Online]. Available: <http://www.nanotec.org.uk/finalReport.htm>.
- [22] E. Majur. National Science Foundation. Accessed Jan. 2016. [Online]. Available: <http://nisenet.org/catalog/scientific-image-nanowire-resting-human-hair>.
- [23] R. Zanella, "Metodologías para la síntesis de nanoestructuras," *Mundo Nano*, vol. 5, no. 1, pp. 69-81, Ene. 2012.
- [24] M. G. Randall, "Chapter III," of Powder metallurgy science, Editorial MPIF, 1994, pp. 84-87.
- [25] J. R. Alcantara, "Diseño práctico de un molino de bolas," Tesis de licenciatura en ingeniería mecánica, Escuela Superior de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, Distrito Federal, México, 2008.
- [26] S. Fabbiyola, L. J. Kennedy, U. Aruldoss, M. Bououdina, A. A. Dakhel and J. Vijaya, "Synthesis of Co-doped ZnO nanoparticles via co-precipitation: Structural, optical and magnetic properties," *Powder Technology*, vol. 286, pp. 757-765, Sept. 2015.
- [27] X. Du, H. Zhao, Y. Lu, G. Chunhui, Q. Xia and Z. Zijia, "Electrochemical properties of nanostructured  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$  synthesized by a simple co-precipitation method," *Electrochimica Acta*, vol. 188, pp. 744-751, Dec. 2016.
- [28] M. H. Habibi and M. Mardani, "Co-precipitation synthesis of nano-composites consists of zinc and tin oxides coatings on glass with enhanced photocatalytic activity on degradation of Reactive Blue 160 KE2B," *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 137, pp. 785-789, Feb. 2015.
- [29] G. Vijayaprasath, R. Murugan, S. Asaithambia, P. Sakthivela, T. Mahalingamb, Y. Hayakawac and G. Ravi, "Structural and magnetic behavior of Ni/Mn co-doped ZnO nanoparticles prepared by co-precipitation method," *Ceramics International*, vol. 42, no. 2, pp. 2836-2845, Feb. 2016.
- [30] M. Mishra, H. Park and D. Chun, "Photocatalytic properties of Au/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nano-composites prepared by co-precipitation," *Advanced Powder Technology*, vol. 27, no. 1, pp 130-138, Jan. 2015.
- [31] H. Tinwala, P. Sahah, K. Siddhaparaa, D. Shaha y J. Menghanib, "Investigation of ionic conductivity of lanthanum cerium oxide nano crystalline powder synthesized by co precipitation method," *Journal of Crystal Growth*, 2016.
- [32] S. Bashir and J. Liu, "Overviews of Synthesis of Nanomaterials" of *Advanced Nanomaterials and Their Applications in Renewable Energy*, Ed. Elsevier: Texas, 2015, pp. 51-105.
- [33] J. Li, Q. Zhao, G. Zhang, Z. J. Chen, L. Zhong, L. Li, J. Huang and Z. Ma, "Synthesis of monoclinic  $\text{WO}_3$  nanosphere hydrogen gasochromic film via a sol-gel approach using PS-b-PAA diblock copolymer as template," *Solid State Sciences*, vol. 12, no. 8, pp. 1393-1998, 2010.
- [34] M. Köhler and W. Fritzsche, "Microtechnological Foundation," of *Nanotechnology an introduction to Nanostructuring Techniques*, Ed. Wiley-VCH, 2007, pp. 33-85.
- [35] M Vanco, J. Krmela and F. Pešlová, "The Use of PVD Coating on Natural Textile Fibers," *Procedia Engineering*, vol. 136, pp. 341-345, Sept 2016.

- [36] F. J. Bolívar, "Evaluación del comportamiento a elevadas temperaturas del recubrimiento de Al, Si, de Al<sub>1</sub> modificado con Si y Hf depositados mediante CVD -FBR sobre aceros ferrítico-martensíticos (9-12%)", tesis de maestría, Madrid, Universidad Complutense de Madrid, 2007.
- [37] K. Katayama, M. Noguchi, H. Date and S. Fukada, "Hydrogen incorporation into tungsten deposits growing by hydrogen plasma sputtering," *Fusion Engineering and Design*, vol. 2016.
- [38] F. Ojeda, F. J. Marti and J. M. Albella, "Preparación de recubrimientos cerámicos mediante técnicas de CVD," *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, vol. 37, no. 6, pp. 447-453, 1998
- [39] O. Goiz, "Síntesis de nanoalambres de óxido de tungsteno por el método CSVT y su aplicación a sensado de gases," tesis doctoral, Cinvestav- IPN, México, D.F., 2013.
- [40] C. Felipe, "Estudio de fenómenos capilares en medios porosos: Sorción de nitrógeno y porosimetría de mercurio. Acuerdos y discordancias," Tesis doctoral, UAM-Iztapalapa, México, D.F., 2005.
- [41] CIMAV. (2008). Diagnóstico y perspectiva de la nanotecnología en México. Accessed Jan. 2016. [Online]. Available:<http://www.nanored.org.mx/documentos/diagnostico%20y%20prospectiva%20nanotecnologia%20en%20mexico.pdf>.
- [42] Woodrow Wilson Center and VirginiaTech, (2015). The Project on Emerging Nanotechnologies. Accessed Feb. 2016. [Online]. Available: <http://www.nanotechproject.org/cpi/browse/>.
- [43] M. E. Vance, T. Kuiken, E. P. Vejerano, S. P. McGinnis, M. F. Hochella, D. Rejeski, and M. S. Hull, "Nanotechnology in the real world: Redeveloping the nanomaterial consumer products inventory," *Beilstein J. Nanotechnol.*, vol. 6, pp. 1769-1780, Aug. 2015.
- [44] W. Shen, T. Jianguo, D. Wang, R. Yang, W. Chen, X. Bao, Y. Wang, J. Jiao, Y. Wang, L. Huang, L. Jixian, W. Wang, P. Wu and L. A. Belfiore, "Enhanced efficiency of polymer solar cells by structure-differentiated silver nano-dopants in solution-processed tungsten oxide layer," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 206, pp. 61-68, Apr. 2016.
- [45] F. Chávez, G. F. Pérez-Sánchez, O. Goiz, P. Zaca- Morán, R. Peña-Sierra, A. Morales-Acevedo, C. Felipe and M. Soledad-Priego, "Sensing performance of palladium-functionalized WO<sub>3</sub> nanowires by drop casting method," *Applied Surface Science*, vol. 275, pp. 28-35, Jun. 2013.
- [46] T. Wang, W. Yasukochi, S. Korposh, S. W. James, R. P. Tatam and S. Lee, "A long period grating optical fiber sensor with nano-assembled porphyrin layers for detecting ammonia gas," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 228, pp. 573-580, Jun. 2016.
- [47] D. Wang, Y. Chen, Z. Liu, C. Shi, H. Qin and J. Hu, "CO<sub>2</sub>-sensing properties and mechanism of nano-SnO<sub>2</sub> thick-film sensor," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 227, pp. 73-84, May 2016.
- [48] B. Wang, Z. Q. Zheng, L. F. Zhu, Y. H. Yang and H. Y. Wu, "Self-assembled and Pd decorated Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>/ZnO wire-sheet shape nano-heterostructures networks hydrogen gas sensors," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 195, pp. 549-561, May. 2014.
- [49] M. Babaei and N. Alizadeh, "Methanol selective gas sensor based on nano-structured conducting polypyrrole prepared by electrochemically on interdigital electrodes for biodiesel analysis," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 183, pp. 617-626, Jul. 2013.
- [50] M. Shehata, S. M. Azab, A. M. Fekry and M.A. Ameer, "Nano-TiO<sub>2</sub> modified carbon paste sensor for electrochemical nicotine detection using anionic surfactant," *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 79, pp. 589-592, Dec 2016.
- [51] N. Christodoulides, R. De La Garza, G. W. Simmons, M. P. McRae, J. Wong, T. F. Newton, R. Smith, J. J. Mahoney III, J. Hohenstein, S. Gómez, P. N. Floriano, H. Talavera, D. J. Sloan, D. E. Moody, D. M. Andrenyak, T. R. Kosten, A. Haque and J. T. McDevitt, "Application of programmable bio-nano-chip system for the quantitative detection of drugs of abuse in oral fluids," *Drug and Alcohol Dependence*, vol. 153, pp. 306-313, May 2015.

- [52] N. Dong, H. Yongjun, K. Yang and L. Jianzhi, "Development of aptamer-modified SERS nanosensor and oligonucleotide chip to quantitatively detect melamine in milk with high sensitivity," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 228, pp. 85-93, Jun. 2016.
- [53] S. Gao, H. Peng, X. Wang, F. Usted, F. Teng and H. Wang, "Preparation of photoluminescent enzymatic nanosensors for glucose sensing," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 222, pp. 638-634, Jan 2016.
- [54] V. K. Tomer and S. Duhan, "Nano titania loaded mesoporous silica: Preparation and application as high performance humidity sensor," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 220, pp. 192-200, Dec. 2015.
- [55] V. Uskoković, "Nanostructured platforms for the sustained and local delivery of antibiotics in the treatment of osteomyelitis," *Crit. Rev. Ther Drug Carrier Syst*, vol. 32, pp. 1-59, Apr 2015.
- [56] C. Sim, H. Kim, H. Luna, H. Lee, J. Chang and K. Hyuncheol, "Photoacoustic-based nanomedicine for cancer diagnosis and therapy," *Journal of Controlled Release*, vol. 203, pp. 118-125, Apr. 2015.
- [57] E. Kroon, J. M. Metselaar, G. Storm and G. Pluijm, "Liposomal nanomedicines in the treatment of prostate cancer," *Cancer Treatment Reviews*, vol. 40, no. 4, pp. 578-584, May 2014.
- [58] P. Resnier, T. Montier, V. Mathieu, J. Benoit and C. Passirani, "A review of the current status of siRNA nanomedicines in the treatment of cancer," *Biomaterials*, vol. 34, no. 27, pp. 6429-6443, May. 2013.
- [59] L. Canesi, R. Fabbri, G. Gallo, D. Vallotto, A. Marcomini and G. Pojana, "Biomarkers in *Mytilus galloprovincialis* exposed to suspensions of selected nanoparticles (Nano carbon black, C<sub>60</sub> fullerene, Nano-TiO<sub>2</sub>, Nano-SiO<sub>2</sub>)," *Aquatic Toxicology*, vol. 100, no. 2, pp. 168-177, Apr. 2010.
- [60] M. Daneshpour, L. S. Moradi, P. Izadi and K. Omidfar, "Femtomolar level detection of RASSF1A tumor suppressor gene methylation by electrochemical nano-genosensor based on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TMC/Au nanocomposite and PT-modified electrode," *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 77, pp. 1095-1103, Nov. 2016.
- [61] M. J. Dehaghani and M. Ahmadian, "Porous vitalium-base nano-composite for bone replacement: Fabrication, mechanical, and in vitro biological properties," *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, vol. 57, pp. 297-309, Feb. 2016.
- [62] V. Oskoei, M. H. Dehghani, S. Nazmara, B. Heibati, M. Asif, I. Tayagi, S. Agarwal and V. K. Gupta, "Removal of humic acid from aqueous solution using UV/ZnO nano-photocatalysis and adsorption," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 213, pp. 374-380, Jan. 2016.
- [63] N. M. Mahmoodi, M. Arami, N. Y. Limaee, K. Gharanjig and F. D. Ardejani, "Decolorization and mineralization of textile dyes at solution bulk by heterogeneous nanophotocatalysis using immobilized nanoparticles of titanium dioxide," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 290, no. 1-3, pp. 125-131, Nov. 2005.
- [64] M. Visa, C. Bogatu and A. Duta, "Tungsten oxide – fly ash oxide composites in adsorption and photocatalysis," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 289, pp. 244-256, Jan. 2015.
- [65] A. Pandey, S. Kalal, C. Ameta, S. Kumar and P. B. Punjabi, "Synthesis, characterization and application of naïve and nano-sized titanium dioxide as a photocatalysis for degradation of methylene blue," *Journal of Saudi Chemical Society*, vol. 19, no. 5, pp. 528-536, Sept. 2015.
- [66] D. Tiwari, C. Lalhriatpuia, Lalhmunisama, L. Seung-Mok and S. Kong, "Efficient application of nano-TiO<sub>2</sub> thin films in the photocatalytic removal of Alizarin Yellow from aqueous solutions," *Applied Surface Science*, vol. 353, pp. 275-283, Oct. 2015.
- [67] M. N. Kumar, A. Gialleli, A. Bekatorou, A. A. Koutinas and M. Kanellaki, "Application of nano/micro-tubular cellulose of Indian origin for alcoholic fermentation and cold pasteurization of contaminated water," *LWT - Food Science and Technology*, vol. 69, pp. 273-279, Jun. 2016.

- [68] J. Singh and B. Lee, "Influence of nano-TiO<sub>2</sub> particles on the bioaccumulation of Cd in soybean plants (Glycine max): A possible mechanism for the removal of Cd from the contaminated soil," *Journal of Environmental Management*, vol. 170, pp. 88-96, Apr. 2016.
- [69] S. R. Mallampati, Y. Mitoma, T. Okuda, C. Simion and B. K. Lee, "Solvent-free synthesis and application of nano-Fe/Ca/CaO/[PO<sub>4</sub>] composite for dual separation and immobilization of stable and radioactive cesium in contaminated soils," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 297, pp. 74-82, Apr. 2015.
- [70] A. M. Mahmoud, F. A. Ibrahim, S. A. Shaban and N. A. Youssef, "Adsorption of heavy metal ion from aqueous solution by nickel oxide nano catalyst prepared by different methods," *Egyptian Journal of Petroleum*, vol. 24, n<sup>o</sup> 1, pp. 27-35, Mar. 2015.
- [71] M. Amin and K. A. El-hassan, "Effect of using different types of nano materials on mechanical properties of high strength concrete," *Construction and Building Materials*, vol. 80, p. 116124, Apr. 2015.
- [72] K. Krishnamoorthy, K. Jeyasubramanian, M. Premanathanc, G. Subbiah, H. S. Shind and S. J. Kim , "Graphene oxide nanopaint," *Carbon*, vol. 72, pp. 328-337, Feb. 2014.
- [73] Nanopinturas. Accessed Feb. 2016. [Online]. Available: <http://www.nanopinturas.com/es/productos-nanopinturas.php>
- [74] Nano paint, (2013). Accessed Feb. 2016. [Online]. Available: <http://www.nanopaint-tech.com/>
- [75] X. Wang, J. Zhang , W. Zhu and L. Shi, "Preparation and properties of nano TiO<sub>2</sub> modified interior wall paint," *J. Shanghai University*, vol. 11, no. 4, pp. 432-436, Aug.2007.
- [76] H. E. Yong, K. Krishnamoorthy, K. T. Hyun and S. J. Kim, "Preparation of ZnO nanopaint for marine antifouling applications," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 29, pp. 39-42, Sept. 2015.
- [77] Antigrafitti, (2015). Accessed Feb. 2016. [Online]. Available: <http://antigrafitti.cl/sitio/tecnologia-ventajas/>
- [78] MTD, (2016). Accessed Feb. 2016. [Online]. Available: <http://www.moderntiredealer.com/news/711077/toyo-s-nanoenergy-tire-is-oe-on-prius>
- [79] N. Veronovski , M. S. Smole , T. Krez and J. Gersak , "Self-cleaning and handle properties of TiO<sub>2</sub> – Modified textiles," *Fibers and polymers*, vol. 10, no. 4, pp. 551-556, Aug. 2009.
- [80] M. M. Hassan and M. Sunderland, "Antimicrobial and insect-resist wool fabrics by coating with microencapsulated antimicrobial and insect-resist agents," *Progress in organic coatings*, vol. 85, pp. 221-229, Aug. 2015.
- [81] Z. Fanglong, X. Qun , F. Qianqian , L. Rangtong and L. Kejing , "Influence of nano-silica on flame resistance behavior of intumescent flame retardant cellulosic textiles: Remarkable synergistic effect?," *Surface and Coatings Technology*, May. 2016.
- [82] Altairnano, (2016). Accessed Feb. 2016. [Online]. Available: <http://www.altairnano.com/products/battery-module/>
- [83] Intel. Accessed Feb. 2016. [Online]. Available: [http://www.intel.la/content/www/xl/es/silicon-innovations/standards-22nm-3d-tri-gate-transistors-presentation.html?wapkw=tri-gate&\\_ga=1.158487674.1731915559.1459272227](http://www.intel.la/content/www/xl/es/silicon-innovations/standards-22nm-3d-tri-gate-transistors-presentation.html?wapkw=tri-gate&_ga=1.158487674.1731915559.1459272227)
- [84] Samsung, (2005). Accessed Feb. 2016. [Online]. Available: <http://www.samsung.com.mx/samsung/micrositio/silvernano/>
- [85] Nano4life, (2016). Accessed Feb. 2016. [Online]. Available: <http://www.nano4life.co/#!well-come-sp/trwq1>
- [86] Nanostate. Accessed Feb. 2016. [Online]. Available: <http://nanostate-usa.com/>

- [87] Nocamels, (2015). Accessed Feb. 2016. [Online]. Available: <http://nocamels.com/2015/04/flexible-screens-dna-nanotechnology/>
- [88] Gbneuhhaus. Accessed Feb. 2016. [Online]. Available: <http://www.emmi-dent.es/tienda/toothpaste/emmi-dent-refill-nano-bubbles-toothpaste-75ml.html>
- [89] Neimanmarcus (2016). Accessed Feb. 2016. [Online]. Available: [http://www.neimanmarcus.com/search.jsp?from=brSearch&responsive=true&request\\_type=search&search\\_type=keyword&q=NANO&l=NANO&fl=](http://www.neimanmarcus.com/search.jsp?from=brSearch&responsive=true&request_type=search&search_type=keyword&q=NANO&l=NANO&fl=)
- [90] Alibaba, (2013). Accessed Feb. 2016. [Online]. Available: <https://www.alibaba.com/showroom/nano-gold.html>
- [91] Emmident, (2012). Accessed Feb. 2016. [Online]. Available: <http://www.emmi-dent.es/tienda/toothpaste/emmi-dent-refill-nano-bubbles-toothpaste-75ml.html>
- [92] Eximtrade. Accessed Feb. 2016. [Online]. Available: [http://eximtrade.com.ar/home/producto.php?codprodu\\_id=355](http://eximtrade.com.ar/home/producto.php?codprodu_id=355)
- [93] Pinarello, (2016). Accessed Feb. 2016. [Online]. Available: [http://www.pinarello.com/it/bici2014/road/dogma-65-1-think2/860-giro-ditalia#at\\_pco=smlre-1.0&at\\_si=56f9e2b10ea7f7d6&at\\_ab=per-2&at\\_pos=1&at\\_tot=4](http://www.pinarello.com/it/bici2014/road/dogma-65-1-think2/860-giro-ditalia#at_pco=smlre-1.0&at_si=56f9e2b10ea7f7d6&at_ab=per-2&at_pos=1&at_tot=4)
- [94] SiO<sub>2</sub> Nanotech. Accessed Feb. 2016. [Online]. Available: <http://sio2nanotech.com/anti-fog-athletic-goggles/>
- [95] A. Nemets, (2004, Aug). Association Asian Research, Accessed Feb. 2016. [Online]. Available: <http://www.asianresearch.org/articles/2260.html>
- [96] TSCA. (2015). Accessed Feb. 2016. World Economic Forum. [Online]. Available: <https://www.weforum.org/agenda/2015/06/what-does-nanotechnology-mean-for-geopolitics/>
- [97] B. Arnold and C. Stone, "Nanotechnology Update: U.S. Leads in Government Spending Amidst Increased Spending Across Asia," *Lux research*, 2015.
- [98] EPA, (2014, Jan.). Technical fact sheet nanomaterial. Accessed Feb. 2016. [Online]. Available: [https://www.epa.gov/sites/production/files/2014-03/documents/ffrrofactsheet\\_emergingcontaminant\\_nanomaterials\\_jan2014\\_final.pdf](https://www.epa.gov/sites/production/files/2014-03/documents/ffrrofactsheet_emergingcontaminant_nanomaterials_jan2014_final.pdf)
- [99] California Nanosafety Consortium of Higher Education. (2012, Apr). Nanotoolkit University of California. Accessed Feb. 2016. [Online]. Available: <http://www.ehs.ucr.edu/laboratory/nanotoolkit.pdf>
- [100] National Institute for Occupational Safety and Health. (2009, Mar.). Approaches to safe nanotechnology: Managing the health and safety concerns associated with engineered nanomaterials. U.S. NIOSH. Accessed Feb. 2016. [Online]. Available: <http://www.cdc.gov/niosh/docs/2009-125/pdfs/2009-125.pdf>
- [101] Department of health and human services. (2013, Nov). Nanomaterial production and downstream handling processes. NIOSH. Accessed Feb. 2016. [Online]. Available: <http://www.cdc.gov/niosh/docs/2009-125/pdfs/2009-125.pdf>
- [102] Department of Health and Human Service, (2011, Apr). Occupational exposure to Titanium Dioxide. NIOSH. Accessed Feb. 2016. [Online]. Available: <http://www.cdc.gov/niosh/docs/2011-160/pdfs/2011-160.pdf>
- [103] *ISO Nanotechnologies*, ISO/TC 229, 2005.
- [104] *Standard Guide for Investigation/Study/Assay Tab-Delimited Format for Nanotechnologies (ISA-TAB-Nano): Standard File Format for the Submission and Exchange of Data on Nanomaterials and Characterization*, ASTM, E2909-13, 2013.
- [105] *Nanotechnologies – Vocabulary*, ISO/TS 80004-1:2010, 2010.

- [106] *Nanotecnologías. Terminología y definiciones para nano-objetos. Nanopartícula, nanofibra y nanopláca. UNE-CEN, ISO/TS 27687:2010, 2010.*
- [107] *IEEE International Standards and Conformity Assessment for all electrical, electronic and related technologies, IEEE Standard, TC 113, 2013.*
- [108] *Guide to safe handling and disposal of manufactured, BSI PD 6699-2, 2007.*
- [109] *Standard Test Method for Analysis of Hemolytic Properties of Nanoparticles, ASTM E2524-08, 2013.*
- [110] *Nanotechnologies -- Occupational risk management applied to engineered nanomaterials, ISO/TS 12901-1:2012, 2012.*
- [111] Diario Oficial de la Comisión Europea. 2008/345/CE, "(2008, Feb 7). *Recomendaciones de la comisión sobre un código de conducta para la investigación responsable en el campo de nanociencias y las nanotecnologías.* Accessed Feb. 2016. [Online]. Available: <http://www.funcis.org/otri/normativa/doue-l116-49.pdf>
- [112] *Nanotechnologies -- Occupational risk management applied to engineered nanomaterials, ISO/TS 12901-1:2012, 2012.*
- [113] *Standard Guide for Workforce Education in Nanotechnology Health and Safety, ASTM E2996-15, 2015.*
- [114] *Standard Guide for Measurement of Particle Size Distribution of Nanomaterials in Suspension by Photon Correlation Spectroscopy (PCS), ASTM E2490-09, 2015.*
- [115] *Nanotechnologies -- Guidance on physico-chemical characterization of engineered nanoscale materials for toxicologic assessment. ISO/TR 13014:2012, 2012.*
- [116] *Nanotecnologías-Guía para el etiquetado de nano-objetos manufacturados y de productos que contengan nano-objetos manufacturados, NMX-R-13830-SCFI-2014, 2015.*
- [117] *Reglamento N° 1169/2011," 2014.*
- [118] *Déclaration des substances à l'état nanoparticulaire français, Décret No. 2012-232, 2016.*
- [119] Belgisch Staatsblad. 2014/24329, (2014, Sept. 24). Federale Overheidsdienst Volksgezondheid, Veiligheid van de Voedselketen en leefmilieu. Accessed Feb. 2016. [Online]. Available: <http://nanotech.lawbc.com/wp-content/uploads/sites/539/2014/10/00145980.pdf>
- [120] FDA's, (2014). Guide for Industry: Safety of Nanomaterials in Cosmetics Products. Accessed Feb. 2016. [Online]. Available: <http://www.fda.gov/downloads/Food/GuidanceRegulation/RetailFoodProtection/FoodCode/UCM374510.pdf>
- [121] EPA, (2016) Research of Nanomaterials. Accessed Feb. 2016. [Online]. Available: <https://www.epa.gov/chemical-research/research-nanomaterials>
- [122] National Institute of Health (2015). Nanomaterial Registry. Accessed Feb. 2016. [Online]. Available: <https://www.nanomaterialregistry.org/Default.aspx>
- [123] FDA's, (2015) Guidance for Industry Use of Nanomaterials in Food for Animals. Accessed Feb. 2016. [Online]. Available: <http://www.fda.gov/downloads/AnimalVeterinary/GuidanceComplianceEnforcement/GuidanceforIndustry/UCM401508.pdf>.
- [124] FDA's (2014) Guidance for Industry Use of Nanomaterials in cosmetics Products. Accessed Feb. 2016. [Online]. Available: <http://www.fda.gov/downloads/Cosmetics/GuidanceRegulation/GuidanceDocuments/UCM300932.pdf>

- [125] B. Kahane, A. Deleamarle, L. Villard, and P. Laredo, "Knowledge Dynamics and agglomeration phenomena, the case of nanotechnology," present at second European conference on science, technology and innovation indicators for policy, Toulouse, France, 2009.
- [126] M. E. Karim and A. B. Munir, (Apr. 2015). Nanotechnology in Asia: a preliminary assessment of the existing legal framework. Accessed Feb. 2016. [Online]. Available <http://dx.doi.org/10.2139/ssrn.2589995>
- [127] R. Justo-Hanani and T. Dayan, "European risk governance of nanotechnology: Explaining the emerging regulatory policy," *Research Policy*, vol. 44, no. 8, pp. 1527-1536, Jun. 2015.
- [128] CONACYT, (2018). Programa Especial de Ciencia, Tecnología e Innovación 2014-2018, D.F. México. Accessed Feb. 2016. [Online]. Available: [http://www.conacyt.mx/siicyt/images/PECiTI-2014\\_2018.pdf](http://www.conacyt.mx/siicyt/images/PECiTI-2014_2018.pdf)
- [129] INEGI, (2014). Encuesta sobre Investigación y Desarrollo Tecnológico y Módulo sobre Actividades de Biotecnología y Nanotecnología (ESIDET-MBN). D.F. México. Accessed Feb. 2016. [Online]. Available:[http://www.inegi.org.mx/prod\\_serv/contenidos/espanol/bvinegi/productos/metodologias/ESIDET-MBN/ESIDETBN2012.pdf](http://www.inegi.org.mx/prod_serv/contenidos/espanol/bvinegi/productos/metodologias/ESIDET-MBN/ESIDETBN2012.pdf)
- [130] E. Z. Lau, G. Foladori, R. Appelbaum and E. R. Arteaga, "Empresas nanotecnológicas: Hacia un primer inventario," *Estudios sociales*, vol. 22, no.42, pp. 11-25, Mar.2013.
- [131] G. Delgado-Ramos, "Reunión sobre "Certificación y comercialización de nanoproductos en México" en el marco del Encuentro Internacional Interdisciplinario en Nanociencias y Nanotecnología-2010," *Mundo nano*, vol. 4, no. 1, pp. 7-9, Ene. 2011.
- [132] Red temática de nanociencias y nanotecnologías. (2012). Memorias de la Iniciativa para el desarrollo de nanotecnología en México. Monterrey. México. Accessed Feb. 2016. [Online]. Available <http://www.nanored.org.mx/documentos/memoria-mty-2012.pdf>
- [133] Presidencia de la republica (2013) Plan Nacional de Desarrollo. D.F. México.
- [134] J. Mraz, "Nanowaste: The next big threat?," *Machine Design*, vol. 77, no. 22, pp. 46-53, 2005.
- [135] S. Iwashita, K. Koga and M. Shiratani, "A device for trapping nano-particles formed in processing plasmas for reduction of nano-waste," *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, no. 9-11, pp. 5701-5704, Sept. 2007.
- [136] Nanowerk, (2016). Accessed Feb. 2016. [Online]. Available: <http://www.nanowerk.com/spotlight/spotid=38848.php>
- [137] World Economic (2016). Accessed Feb. 2016. [Online]. Available: <https://www.weforum.org/agenda/2016/02/what-is-nanowaste-and-how-will-it-affect-us/>.
- [138] Z. Yuan, Y. Chen, T. Li and C. Yu, "Reaction of silver nanoparticles in the disinfection process," *Chemosphere*, vol. 93, pp. 619-625, Oct. 2013.
- [139] M.-A. Marcoux, M. Matias, F. Olivier y G. Keck, "Review and prospect of emerging contaminants in waste- Key issues and challenges linked to their presence in waste treatment schemes: General aspect and focus on nanoparticles," *Waste Management*, pp. 2147-2156, Jul. 2013.
- [140] A. Caballero-Guzman, T. Sun, B. Nowack "Flows of engineered nanomaterials through the recycling process in Switzerland," *Waste Management*, pp. vol. 36, pp. 33-43, Feb. 2015.
- [141] A. Leonard, *La historia de las cosas*, Fondo de cultura económica. Buenos Aires, 2010.
- [142] F. Part, G. Zecha, T. Causon, E. Sinner and M. Huber-Humer, "Current limitations and challenges in nanowaste detection, characterization and monitoring," *Waste Management*, vol. 43, pp. 407-420, Jun. 2015.

- [143] G. Delgado-Ramos, *Guerra por lo invisible: Negocio, implicaciones y riesgo de la nanotecnología*, Universidad Nacional Autónoma de México, México, 2008.
- [144] OECD, "Nanomaterial in Waste Stream: Current Knowledge on risk and impacts", OECD Publishing, Paris, 2016.
- [145] Z. Zhuang, X. Xu, Y. Wang, Y. Wang, F. Huang and Z. Lin, "Treatment of nanowaste via fast crystal growth: With recycling of nano-SnO<sub>2</sub> from electroplating sludge as a study case," *Journal of Hazardous Materials*, Vols. 211-212, pp. 414-419, Sept. 2012.
- [146] A. Sánchez, S. Recillas, X. Font, E. Casal, E. Gonzáles and V. Puentes, "Ecotoxicity of, remediation with, engineered inorganic nanoparticles in the environmental," *Trends in analytical chemistry*, vol. 30, no. 3, pp. 507-516, Mar. 2011.
- [147] A. Romero, "La incineradora de residuos ¿Está justificado el rechazo social?". *Real Academia de Ciencias exact. Fís. Nat.* (Esp), vol. 104, no.1, pp. 175-187, 2010.
- [148] T. Walser, L. K. Limbach, R. Brogioli, E. Erissman, E. Flamigni, B. Hatendorf, M. Juchili, F. Krumeich, C. Ludwing, K. Prikopsky, M. Rossier, D. Saner, A. Sigg, S. Hellweg, D. Günter and W. Strak, "Persistence of the engineered nanoparticles in a municipal solid-waste incineration plant," *Nat. Nano*, vol. 7, pp. 520-524, May. 2012.
- [149] N. C. Mueller and B. Nowack, "Exposure Modeling of engineered nanoparticles in the environment," *Enviro. Sci. Technol*, vol. 42, pp. 4447-4453, Mar. 2008.
- [150] T. Walse and F. Gottschalk, "Stochastic fate analysis of engineered nanoparticles in incineration plants," *J. of Cleaner Production*, vol. 80, pp. 241-251, Jun. 2014.
- [151] A. A. Keller, "Global life cycle release of engineered nanomaterial", *Journal of nanoparticle research*, vol. 15, no. 6, May. 2013.
- [152] T. Y. Sun, F. Gottschalk, K. Hungerbühler and B. Nowack, "Comprehensive probabilistic modelling of environmental emissions of engineered nanomaterials," *Environmental Pollution*, vol. 185, pp. 69-76, Feb. 2014.
- [153] Y. Wang, P. Westerhoff, K. D. Hristovski, "Fate and biological effect of Silver, Titanium dioxide and C<sub>60</sub> (fullerene) nanomaterial during simulated wastewater treatment processes," *Journal of hazardous materials*, vols. 201-202, pp. 16-22, Jan. 2012.
- [154] A. Kiser, P. Westerhoff, T. Benn, Y. Wang, J. Pérez-Rivera and K. Hristovski "Titanium nanomaterial removal and release from wastewater treatment plants," *Environmental Material Research*, vol. 43, no. 17, pp. 6757-6763, Jun. 2009.
- [155] C. Som, P. Wick, H. Krug, B. Nowack "Environmental and health effects of nanomaterials in nanotextiles and façade coating," *Environmental International*, vol. 37, no. 6, pp. 1131-1142, Aug 2011.
- [156] J. Labille, J. Feng, C. Botta, D. Borschneck, M. Sammut, M. Cabie, M. Auffan, J. Rose y J. Bottero, "Aging of TiO<sub>2</sub> nanocomposites used in sunscreen. Dispersion and fate of the degradation products in aqueous environmental," *Environmental pollution*, vol. 158, pp. 3482-3489, Feb. 2010.
- [157] A. Galyean, H. Weinberg, R. D. Holbrook, M. Leopold, "Chapter 5 – Characterization of Engineered Nanoparticles in Natural Waters", *Analysis and Risk of Nanomaterials in Environmental and Food Samples*, Ed. Elsevier, 2012, pp.
- [158] Ch. M. Park, K. H. Chu, J. Heo, N. Her, M. Jang, A. Son, Y. Yoon. "Environmental behavior of engineered nanomaterials in porous media: a review," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 309, pp. 133-150, May 2010.
- [159] Congreso General de los Estados Unidos Mexicanos. Ley General Para la Gestión Integral de los Residuos, México, 2014.

- [160] R Crutchley., "CVD and ALD precursor design and application," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 257, nº 23-24, p. 3153, Dec. 2013.
- [161] Ch. P. Liu, M. W. Chang and Ch. L. Chuang, "Effect of rapid thermal oxidation on structure and photoelectronic properties of silicon oxide in monocrystalline silicon solar," *Current Applied Physics*, vol. 14, no. 5, pp. 653-658, Mar.2014.
- [162] F. Chávez, C. Felipe, E. Lima, E. Haro-Poniatowski, C. Ángeles-Chávez, O. Goiz, R. Peña- Sierra and M. Camacho-López, "HFCVD and CSVT techniques working together to produce nano structured tungsten oxide," *Material Letter*, vol. 62, pp. 4191-4194, Feb. 2008.
- [163] V. Nikolova, I. Nikolov, V. Najdenov and T. Vitanov, "Tungsten carbide-based electrochemical sensor for hydrogen determination in gas mixtures," *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 30, no.6, pp. 705-710, May. 2000.
- [164] R. Simoes and V. F. Neto, "Nanodiamond coated glass as a productive layer in solar cell," *Materials today*, vol. 2, nº 1, pp. 230-235, Jan.2015.
- [165] M. Amaral , E. Salgueiredo, F. J. Oliveira, A. J. S. Fernandes, M. Costa and R. F. Silva , "NCD by HFCVD on Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> - bioglass composite for biomechanical application," *Surfaced and coatings technology*, vol. 200, no. 22-23, pp. 6009-6013, Jan 2006.
- [166] O. Goiz, "Síntesis y caracterización de nanoalambres de óxido de tungsteno," tesis de maestría, Cinvestav-IPN, México, D.F, 2008.
- [167] O.Goiz , F. Chávez, C. Felipe, N. Morales. and R. Peña-Sierra, "Synthesis of molybdenum oxide microsheets via closed-spaced vaport transport," *Material Science and Engineering B*, pp. 174-176, Mar. 2010.
- [168] O. Goiz, F. Chávez, P. Zaca-Moran , J. G. Ortega-Mendoza, G. Pérez.Sánchez, N. Morales, C. Felipe y R. Peña-Sierra, "Tungsten nanostructured thin films obtained via HFCVD," *Nanostructured thin films IV*, vol. 8104, no. 810415, pp. 810415-1-6, Sept. 2011.
- [169] F. Chávez, C. Felipe , E. Lima, V. Lara, C. Ángeles-Chávez and M. Hernandez, "Preparation of self-organized porous tungsten oxide using HFCVD technique," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 120, pp. 36-41, Oct. 2009.
- [170] J. Christensen, J. Grunwaldt and A. Jensen, "Importance of the oxygen bond strength for catalytic activity in soot oxidation," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 188, pp. 235-244, Jan. 2016.
- [171] J. Oi-Uchisawa, A. Obuchi, R. Enomoto, J. Xi, T. Nanda, S. Liu and S. Kushiyama, "Oxidation of carbon black over various Pt/MOx/SiC catalysts," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 32, pp. 257-268, Jan. 2001.
- [172] S. Theofanidis, R. Batchu, V. Galvita, H. Poelman and G. B. Marin, "Carbon gasification from Fe-Ni catalysts after methane dry reforming," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 185, pp. 42-55, Dec. 2016.
- [173] J. Oi-Uchisawa, A. Obuchi, R. Enomoto, S. Liu, T. Nanba and S. Kushiyama, "Catalytic performance of Pt supported on various metal oxides in the oxidation of carbon black," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 26, pp. 17-24, Oct. 2000.