

VALORIZACIÓN DE RESIDUOS
NANOESTRUCTURADOS (NANO-
RESIDUOS) PROVENIENTES DEL
PROCESO HFCVD-CSVT: USO COMO
MATERIALES ADSORBENTES,
FOTOCATALÍTICOS Y PARA LA
OXIDACIÓN CATALÍTICA DE HOLLÍN

**Sarai Cruz-Leal¹, Carlos Felipe Mendoza²,
Ricardo Cuenca-Álvarez³, Valentín López-Gayou⁴,
Oscar Goiz Amaro⁵, Jorge Flores Moreno⁶**

¹UPIBI-IPN

²CIEMAD-IPN

³CIITEC-IPN

⁴CIBA-IPN

⁵CIEMAD-IPN

⁶UAM-Azcapotzalco

xaraicruz@gmail.com, cfelipe98@gmail.mx, ricardo_cuencaalvarez@yahoo.com.mx,
valgayou@gmail.com, ogoiza@gmail.com, jflores@azc.uam.mx

<https://doi.org/10.3926/oms.401.4.1>

Cruz-Leal, S., Mendoza, C. F., Cuenca-Álvarez, R., López-Gayou, V., Goiz Amaro, O., & Flores Moreno, J. (2020). Valorización de residuos nanoestructurados (nano-residuos) provenientes del proceso HFCVD-CSVT: uso como materiales adsorbentes, fotocatalíticos y para la oxidación catalítica del hollín. En E. San Martín Martínez, M. A. Ramírez Salinas (Eds.). *Avances de investigación en Nanociencias, Micro y Nanotecnologías*. Barcelona, España: OmniaScience. 97-115.

Resumen

Los residuos nanoestructurados o nano-residuos son desechos de tamaño nanométrico generados durante la producción y distribución de nanomateriales o al finalizar el ciclo de vida de los nanoprodutos. En este trabajo, se recolectaron los nano-residuos generados y acumulados en un reactor HFCVD-CSVT, el cual se utiliza normalmente para sintetizar nanoestructuras semiconductoras de diversas morfologías (nanoalambres, nanolápices, nanoláminas, etc.). Estos residuos se caracterizaron mediante las técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos X (DRX), infrarrojo y Raman. Para los residuos mencionados 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.

Palabras clave: Nano-residuos; Nanoprodutos; Nanotecnología; Reducir, Reusar; Reciclar.

1. Introducción

Los óxidos metálicos como ZnO, TiO₂, Cu₂O, MnO₂, Fe₂O₃, WO₃ y CeO₂ son compuestos formados por oxígeno y un metal [1, 2]. Dichos materiales pueden ser nanoestructurados y semiconductores, como el óxido de tungsteno (WO₃) [3-6]. Los nanomateriales (NM's) de WO₃ se han sintetizado por técnicas físicas [7-9] y químicas [10, 11], obteniendo morfologías diversas como nanoalambres [12, 13], nanorodillos [14], microtubos [15] y nanotubos [16]. Algunos ejemplos de métodos de síntesis de nanoestructuras de óxido de tungsteno y de la utilidad que se les ha dado son las siguientes:

a) Por el método solvotermal se han sintetizado nanoestructuras de WO₃*0.33H₂O con morfologías de microesferas, nanorodillos y nanocinturones, que se han usado en la fotodegradación de Rodamina B [17, 18]. Por la misma técnica de síntesis se han obtenido dendritas formadas con nanohojas de WO₃ y nanoflores formadas con nanohojuelas porosas de WO₃, las cuales se han usado para el detectar gases NO₂ [19] y NO [20] respectivamente.

b) Por un proceso hidrotermal se han sintetizado nanoerizos ensamblando nanorodillos de WO₃ para sensar etanol gaseoso [21]. También se han obtenido estructuras en forma de girasol constituidas por nanoalambres y nanorodillos de WO₃ y WO₃*0.33H₂O, los cuales se han utilizado para la fotodegradación de Rodamina B [22].

c) Mediante un proceso asistido por ácido en un recipiente se prepararon nanohojas ultradelgadas de WO_{3-x}/C con la finalidad de usarse como ánodos en baterías de iones de litio [23].

De lo anterior, se sugiere que los nanomateriales en cuestión poseen propiedades eléctricas, térmicas, mecánicas y ópticas, interesantes a escalas nanométricas. Dichas propiedades hacen que las nanoestructuras sean susceptibles de utilizarse en infinidad de aplicaciones como láseres, sensores de gases, celdas solares, ventanas inteligentes y productos comerciales basados en nanotecnología llamados comúnmente nanoproductos [24].

Por otro lado, durante la síntesis de nuevos materiales es inevitable el consumo de materias primas y la generación de subproductos “indeseables” cuyo destino final es el confinamiento controlado. El aprovechamiento adecuado de dichos residuos mediante su utilización o disposición final es todo un reto para

hacer más eficientes los procesos productivos en la industria de los materiales. Estas acciones de valorización de los residuos tienen la bondad de contribuir a un mejor manejo de los recursos renovables y no renovables; además de que los beneficios económicos muchas veces se garantizan.

En este trabajo se analizan las propiedades fisicoquímicas de los residuos nanoestructurados de WO_x para ser aprovechados como materiales adsorbentes de gases, fotocatalizadores y catalizadores para la oxidación de hollín.

2. Metodología

En general, cuando se fabrican nanomateriales irremediamente se generan materiales nanoestructurados indeseables o nano-residuos (NR). En ocasiones, dichos NR son susceptibles de recuperar y clasificar, de manera que se puedan aprovechar cuando poseen características óptimas para cierta aplicación. La Figura 1 muestra una ruta simplificada para el aprovechamiento de los NR.

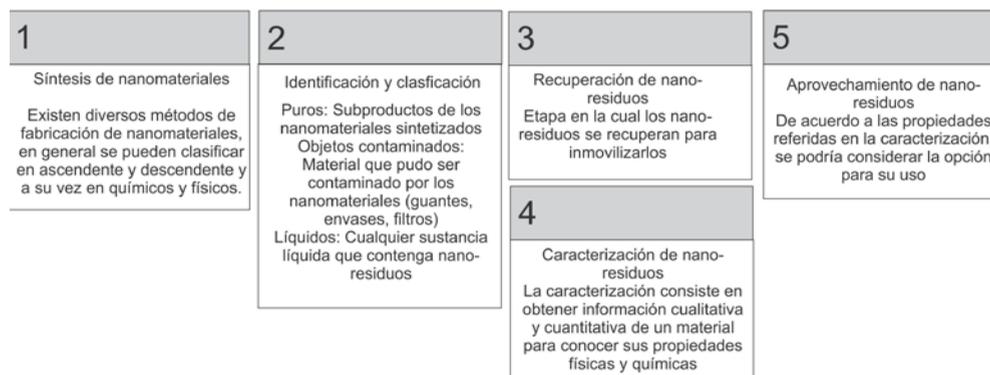


Figura 1. Etapas para el aprovechamiento de nanomateriales indeseables (nano-residuos) [25].

2.1 Recuperación de los nano-residuos

En este trabajo, se realizaron experimentos mediante el proceso HFCVD-CSVT con la finalidad de sintetizar nanomateriales de WO_3 , los cuales se pretenden usar para la detección de gases. La síntesis se logra debido a la sublimación de un filamento de tungsteno inmerso en una atmósfera en vacío y al cual se le suministra corriente. Bajo esas condiciones experimentales, además de obtener el material deseado, se genera una cantidad considerable de material indeseable (nano-residuos). La mayoría del material desprendido del filamento de tungsteno

no se deposita sobre el sitio de interés que es un sustrato de Si, sino que se pega a las paredes del reactor. Ese material adherido sobre el reactor es un producto indeseable que se recupera desprendiéndolo de las paredes durante la limpieza del reactor.

Por lo común, los residuos en cuestión se recolectan y se confinan como materiales peligrosos. Ahora, en este trabajo se ha optado por recuperar, caracterizar y aprovechar los residuos nanoestructurados provenientes del proceso HFCVD-CSVT como se describe en las dos secciones siguientes.

2.2 Técnica HFCVD y recuperación de nano-residuos

La técnica HFCVD (por sus siglas en inglés Hot Filament Chemical Vapor Deposition) es una variante del método conocido como deposición química de vapor (CVD) y consiste en calentar un filamento (en este caso W) mediante la aplicación de una corriente determinada (3 A y 6.2 volts). Ese hecho provoca que el material sublime y que las partículas desprendidas del filamento se depositen en los sustratos de silicio (Si) colocados intencionalmente y en el contenedor (estos últimos son los NR). Para evitar que el filamento se quiebre rápidamente el sistema debe trabajar en vacío (10^{-4} Torr).

El principal objetivo de este experimento es el crecimiento de películas delgadas de WO_3 sobre los sustratos de Si. Para tal efecto se utilizó un reactor CVD como el que se muestra en la Figura 2 y el cual consta de: un soporte de aluminio (para sostener los sustratos de Si), un filamento de tungsteno (50 watts, 12 volts y 0.16 mm de diámetro) y un tubo de cuarzo (de 34 cm de largo y 6 cm de diámetro). La distancia entre el filamento y el sustrato fue de 18 mm. La instalación eléctrica, conexiones de gas y de vacío se muestran de modo ilustrativo en la Figura 2.

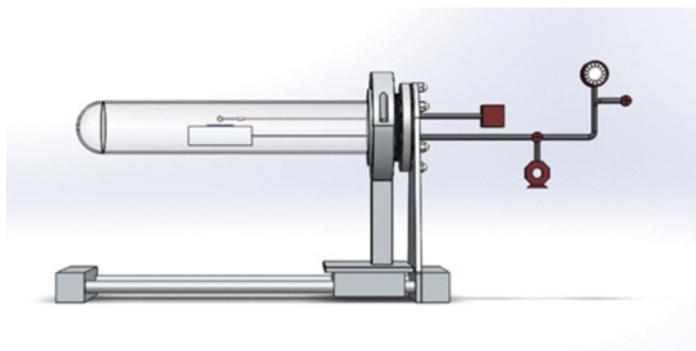


Figura 2. Esquema del reactor CVD.

2.3 Caracterización de nano-residuos por técnicas SEM, DRX, Infrarrojo y Raman

Los NR recolectados de las paredes del reactor anteriormente se confinaban como materiales peligrosos. En este trabajo se ha optado por recuperarlos con la finalidad de realizar una caracterización parcial y explorar la posibilidad de aprovechamiento. Específicamente, a los NR recuperados se les realiza microscopía electrónica de barrido (SEM) usando un microscopio SEM TESCAN modelo VEGA TS 3156SB con capacidad de hasta 150,000 aumentos, suficiente para resolver objetos de 30 nm. La difracción de rayos X (DRX) se realizó con un equipo marca PANalytical modelo X'Pert Pro MRD. Los análisis de Infrarrojo (IR) se hicieron con un equipo marca BRUKER modelo Vertex 70. Los análisis Raman se realizaron con un equipo marca Thermo Scientific modelo DRX Smart Raman con línea laser de 780 nm.

2.4 Aprovechamiento de nano-residuos como materiales adsorbentes de gases, materiales para la foto-degradación de compuestos aromáticos y materiales para la oxidación catalítica de hollín

Para explorar si los NR 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; para ello se utilizó un equipo Automático marca Quantachrome modelo Autosorb-1C.

Identificadas las propiedades texturales de los NR, se decidió aplicar dichos NR en la degradación fotocatalítica de la molécula orgánica 2,4-Dinitroanilina (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 y se le irradió energía con una lámpara UV high pressure Hg pen-lamp. La evolución de la 2,4-DNA se evaluó con un espectrómetro UV-Vis marca Perkin Elmer modelo Lambda 12 con integración Labsphere RSA-PE-20¹.

1. 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 (esto forma el fotoreactor). A la solución se le suministró aire a una velocidad de flujo de 1 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 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 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 fotoreactor se mantuvo constante a 25 °C.

Por último, se decidió explorar la oxidación catalítica del hollín como una tercera forma de aprovechamiento de este tipo de NR. El objetivo principal de la combustión catalítica de hollín es abatir su temperatura de combustión², para ello se formó una mezcla sólida³ con 33 mg de NR, 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 gradual⁴ de 25 a 625 °C a 10 °C min⁻¹.

3. Resultados preliminares

En esta sección se presentan los resultados correspondientes a las fases de recuperación de NR de las paredes del reactor HFCVD-CSVT, la fase de caracterización y, por último, se muestran las propuestas para el aprovechamiento de dichos NR.

3.1 Recuperación de los nano-residuos

De la técnica de síntesis HFCVD se generó y acumuló una cantidad considerable de NR, mismos que fueron recuperados directamente de las paredes del

2. Los gases de escape de los motores de combustión de diesel 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.

3. El filtro de partículas de un motor a diesel 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 sólida preparada para realizar este experimento, simula ser el sistema conformado por el filtro y los gases descritos previamente.

4. En realidad el sistema y procedimiento experimental para la evaluación catalítica de los NR en el proceso de oxidación de hollín es más complejo y consta de lo siguiente: los NR y el hollín se mezclaron por molienda manual en un mortero de ágata durante 10 minutos hasta lograr “contacto íntimo” (el contacto pobre se realiza sin molienda y con una espátula). Se mezclaron 33 mg de NR con 10 mg de hollín modelo comercial denominado Printex U de Evonik Industries (área BET de 95 m² g⁻¹, 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.

reactor para su caracterización, identificación y clasificación. El material recolectado 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 pequeñas corrientes de aire. En la Figura 3 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 3 a y b). Esa mancha sobre el reactor es un producto indeseable o NR que se recupera rascando las paredes durante la limpieza del reactor (Figura 3c).

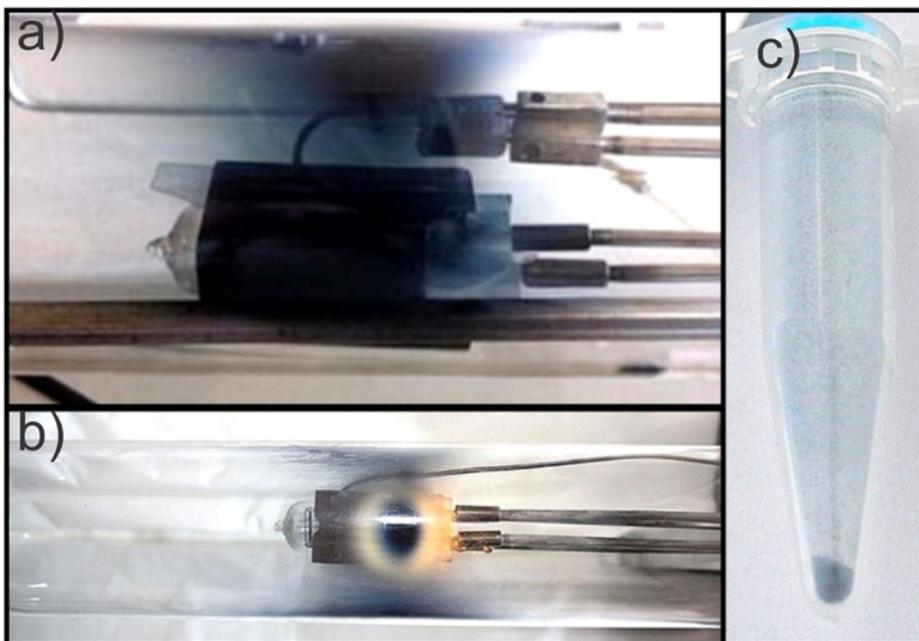


Figura 3. Síntesis por la técnica HFCVD a) tubo de reactor CVD (vista de perfil); b) tubo de reactor CVD (vista superior), y c) NR recolectados de las paredes del reactor [25].

3.2 Resultados de la caracterización de los nano-residuos

Como se describió con anterioridad, en esta sección se muestran los resultados de la caracterización de los NR mediante SEM, DRX, Infrarrojo y Raman.

3.2.1 Morfología de los nano-residuos generados de la técnica HFCVD

Durante la síntesis por HFCVD se obtuvieron NR que cristalizan en forma de coliflor. Este tipo de estructura es muy común en películas delgadas depositadas

por filamento de tungsteno. Cada uno de los racimos de la flor está formado por esferas pequeñas de aproximadamente 100 nm. El material mostrado en la Figura 4 corresponde al polvo 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 recolectó con el objetivo de caracterizarlo para explorar la posibilidad de aprovecharlo en alguna aplicación. El polvo observado a través del SEM resultó estar compuesto por cristales de entre 100 y 600 nm de diámetro, según se observa en las micrografías de la Figura 4.

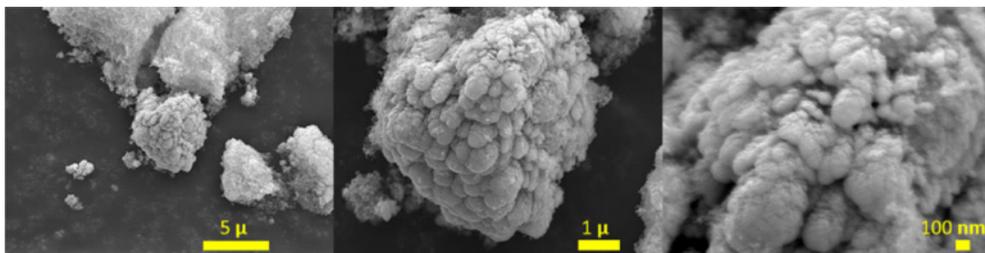


Figura 4. Imágenes de SEM de NR obtenidos por HFCVD.

3.2.2 Difracción de rayos X de los nano-residuos producidos por la técnica HFCVD

El patrón de difracción de rayos X se obtuvo con el equipo X'Pert Pro MRD de PANalytical. Para este material, solamente se hizo difracción de rayos X del polvo recolectado en las paredes internas del reactor. El patrón DXR de la Figura 5 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.

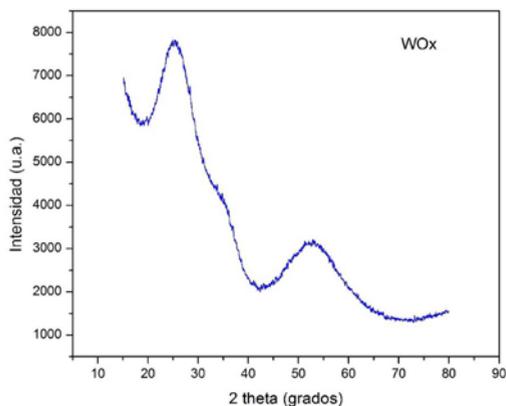


Figura 5. Patrón de difracción de los NR recolectados en el interior del reactor CVD.

3.2.3 Espectros de absorción de nano-residuos obtenidos del reactor HFCVD

En la Figura 6 se muestran los espectros de infrarrojo de los NR recolectados de diferentes zonas del reactor. El espectro en color negro corresponde a la zona central del reactor, el rojo a la entrada del reactor y el azul a la parte posterior del reactor. En estos espectros se observan picos en las siguientes posiciones: 485, 570, 670, 770, 1004, 1411, 1539, 1695, 2102, y 2700 cm^{-1} . Las bandas atribuidas al WO_3 se encuentran en el intervalo de 650 a 879 cm^{-1} y se atribuyen a una vibración de estiramiento del enlace W-O-W. La banda en 1005 cm^{-1} se atribuye a una vibración en plegado normal del enlace W-O. La banda en 1411 cm^{-1} corresponde a una vibración de estiramiento del enlace W-O. En el caso de la banda en 1643 cm^{-1} es atribuida a vibraciones de estiramiento del enlace W-OH debido a la vibración de flexión de las moléculas de agua absorbidas.

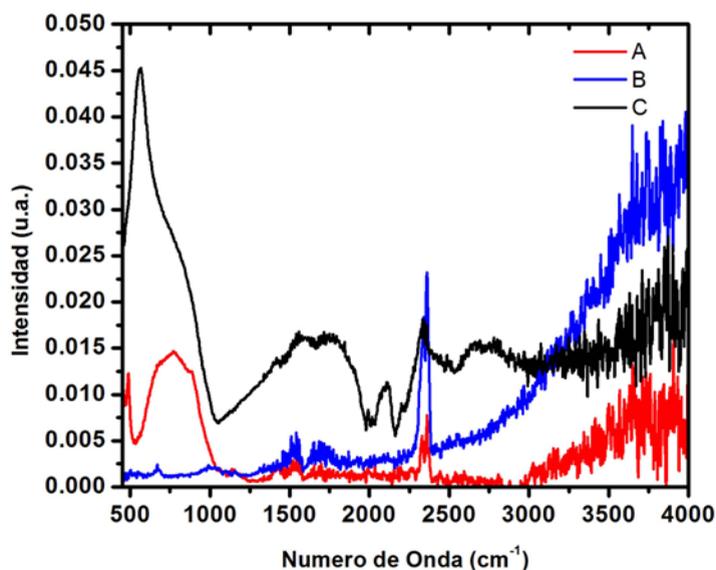


Figura 6. Espectros de absorción de NR obtenidos de diferentes secciones del reactor HFCVD.

3.2.4 Espectro Raman de nano-residuos obtenidos del proceso HFCVD

En la Figura 7 se muestra el espectro Raman de la zona central del reactor. En este espectro se observan seis picos atribuidos al WO_3 , y estos están en 270, 330, 690, 714, 790 y 810 cm^{-1} . Específicamente, las bandas en 270 y 330 cm^{-1} pertenecen a vibraciones de plegamiento del enlace W-O. Las bandas en 714 y 810 cm^{-1} se atribuyen a vibraciones de estiramiento del enlace W-O y por

último las bandas en 690 y 790 cm^{-1} pertenecen a vibraciones de estiramiento de los enlaces O-W-O.

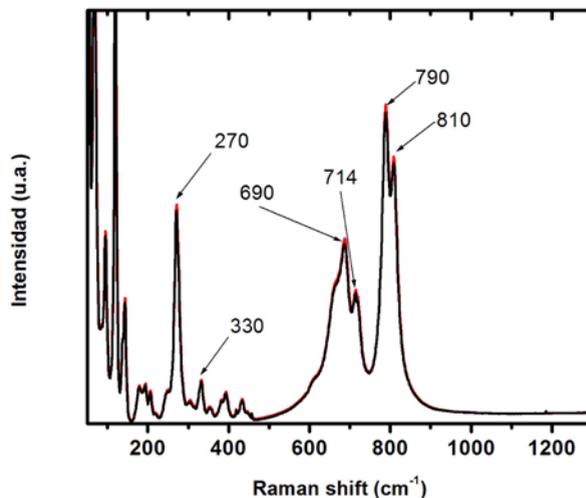


Figura 7. Espectro Raman de NR obtenidos del proceso HFCVD.

3.3 Aprovechamiento de nano-residuos

En esta sección se demuestra que los NR generados en diversos procesos de síntesis de nanoestructuras se pueden aprovechar tal y como se propuso en la sección 2.4. Para lo anterior, se exploraron alternativas de aprovechamiento como materiales adsorbentes de gases, materiales fotodegradadores de materia orgánica contenida en aguas residuales y como materiales para la oxidación catalítica del hollín generado en motores que funcionan con la combustión de diesel. A continuación, se describen dichos procesos de aprovechamiento de los NR.

3.3.1 Aprovechamiento de nano-residuos como materiales adsorbentes de gases

Para explorar si los NR 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. Dicho análisis arrojó las curvas de la Figura 8. La forma de las isotermas corresponde al tipo II en la clasificación de la IUPAC [26] y posee un ciclo de histéresis tipo H3, el cual es característico de condensación capilar en poros en forma de placas. Además, los NR 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 puedan usarse también como materiales catalizadores.

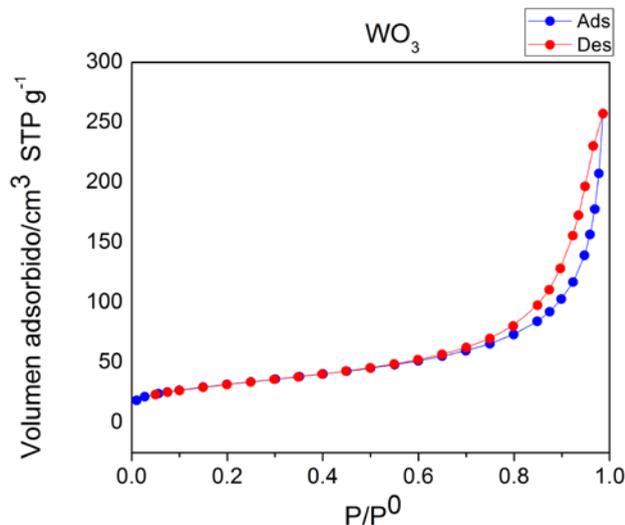


Figura 8. Isotermas de adsorción de N_2 para NR provenientes de la síntesis de nanoesferas de WO_3 mediante HFCVD.

3.3.2 Aprovechamiento de nano-residuos como materiales fotodegradadores de materia orgánica

Identificadas las propiedades texturales de los NR y valiéndose de los principios fisicoquímicos de la sección 3.2, se decidió aplicar dichos NR en la degradación fotocatalítica de la molécula orgánica 2,4-Dinitroanilina (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 y se le irradió energía. La Figura 9a muestra los espectros de absorción UV-vis en 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 9b se han graficado los puntos máximos de absorción de la Figura 9a 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 pudieran ser una alternativa para limpiar aguas residuales contaminadas con moléculas orgánicas del tipo de la 2,4-DNA; sin embargo, falta someter a los NR 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 ha explorado el problema sobre cómo separar los NR (agregados) del agua ya libre de moléculas de 2,4-DNA.

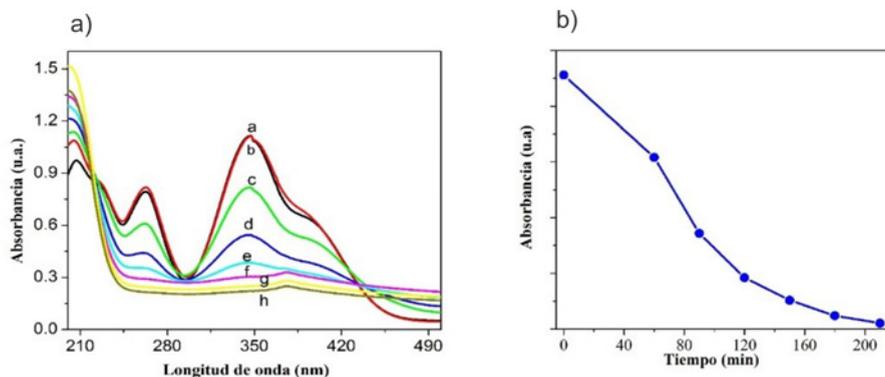


Figura 9. a) Espectros de absorción UV-vis que muestran los cambios de la 2,4-DNA, producto de la degradación en presencia de los NR's durante el proceso de irradiación, y b) Tiempo de fotodegradación de la molécula 2,4-DNA con los NR.

3.3.3 Aprovechamiento de nano-residuos como materiales para la oxidación catalítica de hollín

El resultado de la actividad catalítica en la reacción de conversión de hollín a CO_2 se muestra en la Figura 10. En dicha figura se aprecian las curvas de formación de CO_2 y 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 CO_2 es mayor que para la formación del CO (lo evidencian las áreas que están por debajo de cada curva), esto es bueno pues se debe recordar que el CO es mortal a tiempos largos de exposición, aun a concentraciones bajas. En este trabajo se descarta el estudio de la eliminación de los óxidos de nitrógeno involucrados en el proceso de oxidación de hollín.

En resumen, los NR 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 diesel), pero $80\text{ }^\circ\text{C}$ por debajo de la temperatura normal de oxidación de hollín en ausencia de catalizador (típicamente $630\text{ }^\circ\text{C}$) [27]. En este trabajo queda pendiente funcionalizar los NR con algún metal con la finalidad de aumentar su actividad catalítica y disminuir así la temperatura de

oxidación [28, 29]. Sin embargo, el resultado mostrado aquí es interesante ya que es similar a lo reportado en trabajos previos por otros autores [29-31].

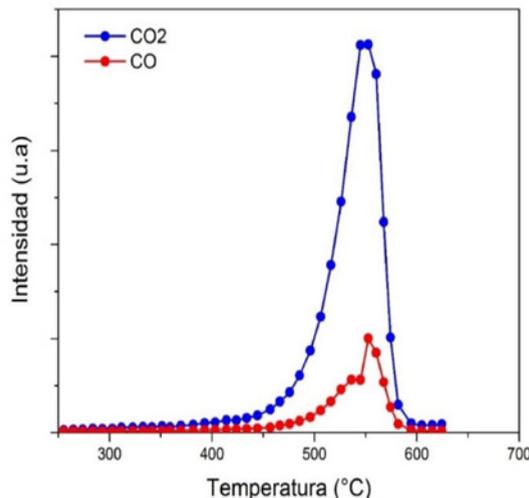


Figura 10. Formación de CO_2 y CO como productos del proceso de la oxidación de hollín con NR generados por HFCVD.

4. Conclusiones

Se recolectaron los residuos nanoestructurados (nano-residuos) generados y acumulados en un reactor HFCVD-CSVT, el cual se utiliza normalmente para sintetizar nanoestructuras semiconductoras de diversas morfologías (nanoalambres, nanolápices, nanoláminas, etc.). Dichos residuos se aprovecharon como materiales adsorbentes de gases, como materiales fotodegradadores de materia orgánica y como materiales para la oxidación catalítica de hollín. Se encontró por microscopía electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos X (DRX), infrarrojo y Raman, que los nano-residuos (NR) tal y como son recolectados, poseen forma de nanoesferas de WO_{3-x} (óxido de tungsteno pseudo-estequiométrico) aglutinadas a manera de “racimos”, dando origen a poros ubicados entre las esferas (mesoporos) y entre los racimos (macroporos). El área superficial de los poros fue de $38 \text{ m}^2\text{gr}^{-1}$ y un volumen total de poro de $0.12 \text{ cm}^3\text{gr}^{-1}$, por lo que dichos residuos son susceptibles de usarse como materiales adsorbentes. En cuanto a la aplicación de los NR como materiales fotodegradadores, se eligió a la molécula 2,4-Dinitroanilina (2,4-DNA) para trabajar con ella y se observó que en aproximadamente 220 min se degradó por completo. También se exploró la

capacidad de los NR para oxidar el hollín. De lo anterior, se concluye que este tipo de NR pudieran ser aprovechados antes de ser confinados.

En este trabajo se demostró que los NR se pueden valorizar mediante su aprovechamiento en ciertas aplicaciones. Se demostró la utilidad que se les puede dar como materiales catalizadores, aunque faltó profundizar en el estudio de su funcionalización y conservación de su actividad catalítica. Se propone continuar en investigaciones futuras analizando la capacidad de aprovechamiento como adsorbente de gases, tales como N_2 y CO_2 .

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Secretaría de Investigación y Posgrado del Instituto Politécnico Nacional por el apoyo otorgado mediante el proyecto multidisciplinario 1772 “Valorización de residuos nanoestructurados (nano-residuos) provenientes del proceso CSVT”.

Referencias

1. Ray, C., & Pal, T. (2017). Review: Recent advances of metal-metal oxide nanocomposites and their tailored nanostructures in numerous catalytic applications. *J. Mater. Chem. A*, 5, 9465-9487, 2017. <https://doi.org/10.1039/C7TA02116J>
2. Gao, L., Gan, W., Qiu, Z., Zhan, X., Qiang, T., & Li, J. (2017). Preparation of heterostructured WO_3/TiO_2 catalysts from wood fibers and its versatile photodegradation abilities”, *Nature: Scientific Reports*, 7, Article number: 1102, 1-13. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-01244-y>
3. Gu, G., Zheng, B., Han, W.Q., Roth, S., & Liu, J. (2002). Tungsten Oxide Nanowires on Tungsten Substrates. *Nano Lett.*, 2, 849-851. <https://doi.org/10.1021/nl025618g>
4. Wang, Z. L. (2004). Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications. *J. Phys.: Condens. Matter.*, 16, R829-R858. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/16/25/R01>
5. Cai, M., Fan, P., Long, J., Han, J., Lin, Y., Zhang, L. et al. (2017). Large-Scale Tunable 3D Self-Supporting WO_3 Micro-Nano Architectures as Direct Photoanodes for Efficient Photoelectrochemical Water Splitting. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 9, 17856–17864. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b02386>
6. Park, E., Dollinger, A., Huether, L., Blankenhorn, M., Koehler, K., Seo, H. et al. (2017). The nano-fractal structured tungsten oxides films with high thermal stability prepared by the deposition of size-selected W clusters. *Appl. Phys. A*, 23, 418. <https://doi.org/10.1007/s00339-017-1037-8>

- Palgrave, R. G., & Parkin, I. P. (2006). Chemical vapour deposition of titanium chalcogenides and pnictides and tungsten oxide thin films. *New J. Chem.*, 30, 505-514. <https://doi.org/10.1039/b513177d>
- Vaddiraju, S., Chandrasekaran, H., & Sunkara, M. K. (2003). Vapor Phase Synthesis of Tungsten Nanowires. *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 10792-10793. <https://doi.org/10.1021/ja035868e>
- Baek, Y., & Yong, K. (2007). Controlled Growth and Characterization of Tungsten Oxide Nanowires Using Thermal Evaporation of WO₃ Powder. *J. Phys. Chem. C*, 111, 1213-1218. <https://doi.org/10.1021/jp0659857>
- Polleux, J., Antonietti, M., & Niederberger, M. (2006). Ligand and solvent effects in the nonaqueous synthesis of highly ordered anisotropic tungsten oxide nanostructures. *J. Mater. Chem.*, 16, 3969-3975. <https://doi.org/10.1039/b607008f>
- Huguenin, F., Gonzalez, E. R., & Oliveira, O. N. (2005). Electrochemical and Electrochromic Properties of Layer-by-Layer Films from WO₃ and Chitosan. *J. Phys. Chem. B*, 109 (26), 12837-12844. <https://doi.org/10.1021/jp0504165>
- Ponzoni, A., Comini, E., Sberveglieri, G., Zhou, J., Deng, S. Z., Xu, N. S., Ding, Y., & Wang Z. L. (2006). Ultrasensitive and highly selective gas sensors using three-dimensional tungsten oxide nanowire networks. *Appl. Phys. Lett.*, 88, 203101-1-203101-3. <https://doi.org/10.1063/1.2203932>
- Chávez, F., Felipe, C., Lima, E., Haro-Poniatowski, E., Ángeles-Chávez, C., Goiz, O., Peña-Sierra, R., & Camacho-López, M. A. (2008). HFCVD and CSVT techniques working together to produce nanostructured tungsten oxide. *Mater. Lett.*, 62, 4191-4194. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2008.06.038>
- Li, Y. H., Zhao, Y. M., Ma, R. Z., Zhu, Y. Q., Fisher, N. Jin, Y. Z., & Zhang, X. P. (2006). Novel Route to WO_x Nanorods and WS₂ Nanotubes from WS₂ Inorganic Fullerenes. *J. Phys. Chem. B*, 110 (37), 18191-18195. <https://doi.org/10.1021/jp062427j>
- Parthangal, P. M., Cavicchi, R. E., Montgomery, C. B., Turner, S., & Zachariah, M. R. (2005). Restructuring Tungsten Thin Films into Nanowires and Hollow Square Cross Section Microducts. *J. Mater. Res.*, 20, 2889. <https://doi.org/10.1557/JMR.2005.0373>
- Park, J. H., Park, O. O., & Kim, S. (2006). Photoelectrochemical water splitting at titanium dioxide nanotubes coated with tungsten trioxide. *Appl. Phys. Lett.*, 89, 163106-1-63106-3. <https://doi.org/10.1063/1.2357878>
- Wanga, H., Yang, H., Chu, D., Ge, G., Sun, J., Hu, W. et al. (2017). Synthesis of 3D hierarchical WO₃-0.33H₂O microsphere architectures with enhanced visible-light-driven photocatalytic activity. *Materials Letters*, 193, 5-8. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.01.048>

18. Li, Y., Tang, Z., Zhang, J., & Zhang, Z. (2017). Enhanced photocatalytic performance of tungsten oxide through tuning exposed facets and introducing oxygen vacancies. *Journal of Alloys and Compounds*, 708, 358-366. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.03.046>
19. Xiao, B., Wang, D., Wang, F., Zhao, Q., Zhai, C., & Zhang, M. (2017). Preparation of hierarchical WO₃ dendrites and their applications in NO₂ sensing. *Ceramics International*, 43, 8183-8189. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.03.144>
20. Cai, Z., Li, H., Ding, J., & Guo, X. (2017). Hierarchical flowerlike WO₃ nanostructures assembled by porous nanoflakes for enhanced NO gas sensing. *Sensors and Actuators B*, 246, 225-234. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.02.075>
21. Cao, S., Chen, H. (2017). Nanorods assembled hierarchical urchin-like WO₃ nanostructures: Hydrothermal synthesis, characterization, and their gas sensing properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 702, 644-648. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.01.232>
22. Li, Y., Tang, Z., Zhang, J., & Zhang, Z. (2017). Fabrication of vertical orthorhombic/hexagonal tungsten oxide phase junction with high photocatalytic performance. *Applied Catalysis B: Environmental*, 207, 207-217. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.02.026>
23. Bao, K., Mao, W., Liu, G., Ye, L., Xie, Y., Ji, S., Wang, D., Chen, C., Li, Y. (2017). Preparation and electrochemical characterization of ultrathin WO_{3-x}/C nanosheets as anode materials in lithium ion batteries. *Nano Research*, 10(6), 1903-1911. <https://doi.org/10.1007/s12274-016-1373-6>
24. Felipe, C., Meraz, L. (2012). Hacia la nanociencia verde: nanomateriales, nanoproductos y nanorresiduos. *Materiales Avanzados*, 19, 31-33.
25. Cruz-Leal, S. (2016). *Identificación y aprovechamiento de nano-residuos generados durante la síntesis de nanomateriales*. Tesis de Maestría, Instituto Politécnico Nacional (CIEMAD), México.
26. Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodríguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. W. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.*, 87(9-10), 1051-1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
27. Christensen, J., Grunwaldt, J., & Jensen, A. (2016). Importance of the oxygen bond strength for catalytic activity in soot oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 188, 235-244. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.01.068>
28. Oi-Uchisawa, J., Obuchi, A., Enomoto, R., Xi, J., Nanda, T., Liu, S., & Kushiya, S. (2001). Oxidation of carbon black over various Pt/MO_x/SiC catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 32, 257-268. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(01\)00150-3](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(01)00150-3)
29. Theofanidis, S., Batchu, R., Galvita, V., Poelman, H., & Marin, G. B. (2016). Carbon gasification from Fe-Ni catalysts after methane dry reforming. *Applied Catalysis B: Environmental*, 185, 42-55. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.12.006>

30. Oi-Uchisawa, J., Obuchi, A., Enomoto, R., Liu, S., Nanba, T., & Kushiya, S. (2000). Catalytic performance of Pt supported on various metal oxides in the oxidation of carbon black. *Applied Catalysis B: Environmental*, 26, 17-24. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(99\)00142-3](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(99)00142-3)
31. Ma, A., Gu, L., Zhu, Y., Meng, M., Gui, J., Yu, Y., & Zhang, B. (2017). Controlled synthesis of hierarchically crossed metal oxide nanosheet arrays for diesel soot elimination. *Chem. Commun.*, 53, 8517-8520. <https://doi.org/10.1039/C7CC04065B>