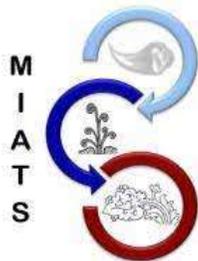


MAESTRÍA EN INGENIERÍA AMBIENTAL Y TECNOLOGÍAS SUSTENTABLES



Degradación de contaminantes en agua por plasma a presión atmosférica catalizada por Películas de pla-ceo2.

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN INGENIERÍA AMBIENTAL Y
TECNOLOGÍAS SUSTENTABLES**

PRESENTA

ING. QUEZADA URBINA JESÚS

ASESOR: DR. ÀLVARO ISLAS TORRES

CO-ASESORA: DRA. EDNA VÀZQUEZ VÈLEZ

Comité Tutorial:

Dr. Horacio Martínez Valencia - ICF-UNAM

Dr. Adrián del Pozo Mares - IIMM-UMSNH

Dr. Arturo Molina Ocampo - FCQeI- UAEM



Cuernavaca, Morelos

Junio 2024

AGRADECIMIENTO A CONACYT.

Este proyecto se realizó en los Laboratorios de Espectroscopia: FTIR y de masas / emisión óptica / Raman y plasmas atmosféricos en el Instituto de Ciencias Físicas UNAM, Cuernavaca, Morelos Bajo la supervisión de la Dra. Edna Vázquez Vélez, el Dr. Horacio Martínez Valencia y el Dr. Álvaro torres islas con el apoyo financiero del Programa de Becas Nacionales de Posgrado con numero de apoyo 814428 otorgado por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT).

COMITÉ REVISOR.

ASESOR

DR. ÀLVARO ISLAS TORRES

CO-ASESORA

DRA. EDNA VÀZQUEZ VÈLEZ

DR. HORACIO MARTÍNEZ VALENCIA - ICF-UNAM

DR. ADRIÁN DEL POZO MARES - IIMM-UMSNH

DR. ARTURO MOLINA OCAMPO - FCQEI- UAEM

DEDICATORIA

Dedico este trabajo a mi amada familia, cuyo apoyo incondicional y amor infinito han sido mi mayor inspiración y motivación a lo largo de este arduo viaje.

Matilde Urbina Salas
Jesús Quezada Sotelo
Martha Elena Quezada Urbina
Alberto Kaled Saucedá Quezada
André Balam Saucedá Quezada
José Alberto Saucedá Rangel
Daysi Joana García Urbina

AGRADECIMIENTOS

"En primer lugar, deseo expresar mi profundo agradecimiento al Instituto de Ciencias Físicas de la UNAM (ICF) por brindarme la oportunidad invaluable de llevar a cabo la parte experimental de este trabajo. Su generosa colaboración, facilitando el acceso a sus instalaciones y proporcionando el apoyo necesario para la realización de este proyecto, ha sido fundamental para su éxito.

Agradezco a la Universidad Autónoma del Estado de Morelos (UAEM) así como a la facultad de ciencias químicas e ingeniería donde tome mis materias y realice todos los trámites administrativos reconociendo el apoyo de la Dra. Mariana Aguilar Romero quien me apoyo durante el proceso con todos los trámites y dudas.

De igual manera agradezco al Dr. Horacio Martínez Valencia investigador del ICF. Su disposición para proporcionarme acceso al uso de sus laboratorios y herramientas como las fuentes de alto voltaje, los equipos generadores de plasma, los equipos de Espectroscopia Raman, UV-Vis y de Emisión Óptica, así como a las técnicas de medición de Angulo de contacto, Conductividad, pH y material en general de laboratorio.

Durante el proyecto se recibió apoyo de varios colaboradores como son:

El Dr. Arturo Galván Hernández perteneciente al ICF por su interés en mis estudios posteriores y por brindarme acceso al microscopio de fuerza atómica, así como para la realización del análisis correspondiente.

El Físico Lázaro Huerta Arcos perteneciente al instituto de investigación en materiales UNAM quien nos proporcionó acceso al equipo de Espectroscopia de Fotoelectrones de Rayos X, así como su ayuda para la deconvolucion e interpretación de los espectros correspondientes.

La Dra. Guadalupe Trinidad Zavala Padilla técnico académico de instituto de biotecnología de la UNAM quien nos realizó el análisis de Microscopia electrónica de transmisión.

El Dr. Osvaldo Flores Cedillo por brindarme acceso al equipo de Fuerza tensil, así como por dar una clase para el análisis de los resultados obtenidos.

La Dra. María Luisa Ramon García Perteneciente al instituto de energías renovables de la UNAM por su acceso y realización del análisis de Difracción de rayos X (DRX).

El Ing. Víctor Hugo Galván por su apoyo técnico en el diseño del equipo de electrohilado.

La Ing. Juana Angelina Romero Vergara por su apoyo en cómputo y software.

También agradezco a mi asesor el Dr. Álvaro Torres Islas por brindarme su apoyo económico y académico, así como por haberme abierto las puertas para colaborar con él en todo momento.

Por último, mi más especial y sincero agradecimiento a mi Co-asesora la Dra. Edna Vázquez Vélez por su invaluable orientación y apoyo ya que ha sido un pilar fundamental en mi investigación. Agradezco sinceramente su dedicación y compromiso con mi crecimiento académico y profesional, así como el apoyo económico brindado durante y posterior al proyecto de investigación.

INDICE

INDICE	6
INDICE DE TABLAS.....	8
INDICE DE FIGURAS.....	9
LISTA DE ABREVIATURAS	11
RESUMEN.....	12
ABSTRACT	13
INTRODUCCIÓN	14
CAPITULO 1.....	16
1.1 ANTECEDENTES	17
1.1.1 Síntesis, caracterización y aplicaciones de nanopartículas de óxido de cerio: un estudio exhaustivo	17
1.1.2 Nanopartículas de óxido de cerio para la eliminación del color de soluciones de índigo carmín y AM.	17
1.1.3 Degradación sinérgica del colorante naranja ácido 7 por plasma DBD y persulfato	18
1.1.4 Degradación fotocatalítica de AM con TiO ₂ recubierto en botellas de vidrio y polietileno.....	19
1.1.5 Una revisión sobre el tratamiento con plasma no térmico del agua contaminada con antibióticos.....	19
1.1.6 Efecto del tratamiento con plasma sobre las propiedades superficiales de las películas de PLA.	19
1.1.7 Desarrollo de materiales flotantes avanzados a base de PLA para el tratamiento de aguas residuales coloreadas	20
1.2 MARCO TEÓRICO.....	21
1.2.1 Contaminantes	21
1.2.1.1 Contaminación de aguas por la industria textil	21
1.2.1.2 Colorantes	22
1.2.1.3 Normatividad Mexicana en calidad del agua	22
1.2.2 Plasma a presión atmosférica.....	23
1.2.3 Iones hidroxilo e hidronio	24
1.2.4 Ley de Beer-Lambert	25
1.2.5 Degradación o remoción.	25
1.2.6 Métodos para degradar colorantes	25
1.2.7 Catalizadores.....	26
1.2.8 Nanomateriales.	27
1.2.9 Técnicas de Caracterización.....	28
1.2.9.1 Espectroscopia Raman	28
1.2.9.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	29
1.2.9.3 Difracción de rayos x (DRX).....	30
1.2.9.4 Espectroscopia Uv-visible (Uv-Vis)	30
1.2.9.5 Espectroscopia de emisión óptica.	31
1.2.9.6 Angulo de contacto.	32
1.2.9.7 Microscopia de fuerza atómica (AFM).....	33
1.2.9.8 Propiedades mecánicas	34
1.2.9.9 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X.....	35
1.2.9.10 Microscopia electrónica de barrido.....	36
1.2.10 Usos de agua tratada con plasma.	37
CAPITULO 2.....	39
2.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	40
2.2. JUSTIFICACIÓN.....	41
2.3. HIPÓTESIS	41

2.4.	OBJETIVO GENERAL	42
2.5.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	42
CAPITULO 3		43
3.1	DISEÑO EXPERIMENTAL.....	44
3.2	ESTRATEGIA EXPERIMENTAL	46
3.3	MATERIALES Y METODOS	47
3.3.1	SÍNTESIS POR PRECIPITACIÓN QUÍMICA PARA OBTENCIÓN NPS CeO_2	47
3.3.2	OBTENCIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE PLA-NPS CeO_2	49
3.3.3	DETERMINACIÓN DEL BAND GAP DE ENERGÍA DE LAS NPS CeO_2 Y DEL PLA	50
3.3.4	OBTENCIÓN DE LA CURVA DE CALIBRACIÓN DE AM.	51
3.3.5	DEGRADACIÓN DE AM IMPLEMENTANDO PLASMA.....	52
CAPITULO 4.....		54
4.1	RESULTADOS.....	55
4.1.1	CARACTERIZACIÓN DE NPS CeO_2	55
4.1.1.1	Microscopia Raman.	55
4.1.1.2	Espectroscopia Uv-Vis.....	56
4.1.1.3	Espectroscopia de Fotoelectrones de Rayos X (XPS).....	62
4.1.1.4	Microscopia electrónica de transmisión (TEM).....	63
4.1.2	CARACTERIZACIÓN DE ÁCIDO POLILÁCTICO (PLA).	65
4.1.2.1	Espectroscopia Uv-Vis.....	65
4.1.2.2	Microscopia Raman	66
4.1.3	CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS DE PLA- CeO_2	67
4.1.3.1	Raman	67
4.1.3.2	Angulo de contacto.	69
4.1.3.3	Microscopia de fuerza atómica.	71
4.1.3.4	Fuerza tensil.	73
4.1.3.5	Difracción de rayos X (DRX).	74
4.1.4	CARACTERIZACIÓN DEL PLASMA	75
4.1.5	DEGRADACIÓN DE AM.....	77
4.1.5.1	Porcentajes de degradación de AM.....	77
4.1.5.2	Conductividad y pH en la degradación de AM.	83
4.1.5.3	Ruta de degradación.....	84
4.2	CONCLUSIONES.....	87
CONTRIBUCIONES		88
REFERENCIAS		91

INDICE DE TABLAS

TABLA 1. CLASIFICACIÓN DE MÉTODOS DE DEGRADACIÓN	26
TABLA 2 DISEÑO EXPERIMENTAL PARA LA DEGRADACIÓN DE AZUL DE METILENO CON PLASMA.	45
TABLA 3 RECURSOS UTILIZADOS PARA EL PROCESO DE SÍNTESIS DE NPSCeO ₂	47
TABLA 4. CONCENTRACIÓN Y ABSORBANCIA DEL AZUL DE METILENO.	51
TABLA 5. RECURSOS UTILIZADOS PARA OBTENER LA CURVA DE CALIBRACIÓN DE AM FUENTE: ELABORACIÓN PROPIA.	51
TABLA 6 VALORES CALCULADOS PARA OBTENER EL TAMAÑO DE CRISTAL Y LA MICRODEFORMACIÓN PROMEDIO DE LAS NPSCeO ₂	59
TABLA 7 VALORES CALCULADOS DEL TAMAÑO DE CRISTAL Y LA MICRODEFORMACIÓN PROMEDIO DE LAS NPSCeO ₂ TRATADAS CON PLASMA.....	59
TABLA 8 PARÁMETROS DE ENERGÍAS DE ENLACE Y CONTRIBUCIÓN (%) DE LOS ESTADOS DE OXIDACIÓN DE Ce ⁴⁺ Y Ce ³⁺	63
TABLA 9 ENERGÍA LIBRE SUPERFICIAL, COMPONENTE POLAR Y COMPONENTE DISPERSIVA, DE AGUA Y DIYODOMETANO	69

INDICE DE FIGURAS

FIGURA 1 DESCARGA DE AGUAS RESIDUALES EN EL RIO ATOYAC [12].	21
FIGURA 2 ESTRUCTURA MOLECULAR DEL AZUL DE METILENO.	22
FIGURA 3 PLASMA ATMOSFÉRICO.	24
FIGURA 4 IONES HIDROXILO E HIDRONIO EN RELACIÓN CON EL PH	24
FIGURA 5 APLICACIONES DE LOS NANOMATERIALES EN DIFERENTES SECTORES INDUSTRIALES [36].	27
FIGURA 6 DISPERSIÓN RAMAN STOKES.	28
FIGURA 7 DIAGRAMA DE FUNCIONAMIENTO GENERAL DE UN TEM	29
FIGURA 8 ESQUEMA DEL FUNCIONAMIENTO DE UN DIFRACTÓMETRO DE RAYOS X.	30
FIGURA 9 DIAGRAMA DE FUNCIONAMIENTO DE UN ESPECTROFOTÓMETRO UV-Vis.	31
FIGURA 10 OBTENCIÓN DE ESPECTRO DE EMISIÓN ÓPTICA DE PLASMA.	32
FIGURA 11 SUPERFICIE HIDROFÓBICA E HIDROFÍLICA PARA MEDICIÓN DE ÁNGULO DE CONTACTO	32
FIGURA 12 DIAGRAMA DE FUNCIONAMIENTO DEL MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE FUERZA ATÓMICA.	34
FIGURA 13 DIAGRAMA DE FUNCIONAMIENTO GENERAL DE UN XPS.	36
FIGURA 14 DIAGRAMA DE FUNCIONAMIENTO DE UN SEM	37
FIGURA 15 PLANTAS DE FRIJOL: (A) REGADA CON AGUA SIN TRATAR, (B) REGADA CON AGUA TRATADA POR PLASMA. SE APRECIA QUE SE DESARROLLARON MÁS LAS PLANTAS REGADAS CON AGUA TRATADA. [61]	38
FIGURA 16 DISEÑO EXPERIMENTAL PARA CARACTERIZAR.	44
FIGURA 17 DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO DE DEGRADACIÓN DE AM.	46
FIGURA 18 RUTA DE SÍNTESIS DE NPS CeO ₂ POR EL MÉTODO DE PRECIPITACIÓN QUÍMICA.	48
FIGURA 19 PROCESO DE OBTENCIÓN DE PELÍCULAS CeO ₂ /PLA.	49
FIGURA 20 TRATAMIENTO CON PLASMA A Nps CeO ₂ Y PELÍCULAS DE CeO ₂ -PLA.	50
FIGURA 21 CURVA DE CALIBRACIÓN DE AZUL DE METILENO.	52
FIGURA 22 SISTEMA UTILIZADO PARA LOS EXPERIMENTOS DE DEGRADACIÓN DE AZUL DE METILENO.	52
FIGURA 23 ESPECTROS Y MICROGRAFÍAS RAMAN DE NpsCeO ₂ SIN Y CON TRATAMIENTO DE PLASMA.	55
FIGURA 24 ESPECTROS DE ABSORCIÓN UV-Vis DE Nps CeO ₂ SIN Y CON TRATAMIENTO DE PLASMA DE 3 MIN	56
FIGURA 25 VALORES DE BAND GAP OBTENIDOS DE LAS Nps CeO ₂ SIN Y CON 3 MINUTOS DE TRATAMIENTO CON PLASMA.	57
FIGURA 26 DIFRACTOGRAMA DE RAYOS X DE LAS Nps CeO ₂ SIN Y CON TRATAMIENTO DE PLASMA DE 5 MIN.	58
FIGURA 27 EFECTO DE LAS ESPECIES REACTIVAS DE OXÍGENO Y NITRÓGENO GENERADAS POR EL PLASMA SOBRE LA CELDA CÚBICA DE CeO ₂ .	60
FIGURA 28 A) DIFRACTOGRAMA CON ÁREA TOTAL CALCULADA B) DIFRACTOGRAMA CON ÁREA DE CADA PICO CALCULADA.	61
FIGURA 29 XPS DE LAS Nps CeO ₂ SIN (NEGRO) Y CON TRATAMIENTO DE PLASMA DE 5 MIN (ROJO).	62
FIGURA 30 DECONVOLUCIÓN DEL ANÁLISIS DE XPS PARA CALCULAR EL PORCENTAJE DE Ce ³⁺ B) CON TRATAMIENTO DE PLASMA A) SIN TRATAMIENTO DE PLASMA.	63
FIGURA 31 MICROGRAFÍAS DE NpsCeO ₂ CON Y SIN TRATAMIENTO CON PLASMA A DISTINTAS MAGNIFICACIONES.	64
FIGURA 32 MICROGRAFÍAS E HISTOGRAMAS DE LAS Nps CeO ₂ A) TRATADAS CON PLASMA 5 MIN A 1 CM B) NANOPARTÍCULAS SIN TRATAMIENTO.	65
FIGURA 33 A) ESPECTRO DE ABSORCIÓN DEL PLA B) BAND GAP CALCULADO DEL PLA.	66
FIGURA 34 ESPECTRO Y MICROGRAFÍA RAMAN DE FILAMENTO DE PLA NUEVO Y PLA RECICLADO.	66
FIGURA 35 ESPECTRO RAMAN DE LAS NpsCeO ₂ (ROJO) PLA (AZUL) PELÍCULAS DE PLA-CeO ₂ (NEGRO)	68
FIGURA 36 ESPECTROS Y MICROGRAFÍAS RAMAN DE LAS PELÍCULAS DE PLA-CeO ₂ SIN Y CON DIFERENTES TIEMPOS DE TRATAMIENTO CON PLASMA ATMOSFÉRICO.	69
FIGURA 37 ESPECTROS Y MICROGRAFÍAS RAMAN DE LAS PELÍCULAS DE PLA-CeO ₂ SIN Y CON DIFERENTES TIEMPOS DE TRATAMIENTO CON PLASMA ATMOSFÉRICO.	70
FIGURA 38 GRÁFICA DE LA ENERGÍA LIBRE SUPERFICIAL, LA COMPONENTE POLAR Y DISPERSIVA DE LAS PELÍCULAS DE PLA-CeO ₂ A DIFERENTES TIEMPOS DE TRATAMIENTO CON PLASMA.	71
FIGURA 39 MICROGRAFÍAS TIPO MFA A) TRATADAS CON PLASMA DURANTE 10 SEGUNDOS. B) SIN TRATAMIENTO CON PLASMA.	72
FIGURA 40 PROPIEDADES DE LA RESISTENCIA A LA TRACCIÓN DE LAS PELÍCULAS DE PLA-CeO ₂ SIN Y CON PLASMA.	73
FIGURA 41 DIFRACTOGRAMA DE LAS PELÍCULAS DE PLA-CeO ₂ SIN Y CON PLASMA, ASÍ COMO SU % C.	74
FIGURA 42 ESPECTRO DE EMISIÓN ÓPTICA DE PLASMA ATM UTILIZADO PARA PRETRATAMIENTOS.	75
FIGURA 43 ESPECTRO DE EMISIÓN ÓPTICA DE PLASMA UTILIZADO PARA DEGRADACIÓN.	76
FIGURA 44 PORCENTAJES DE DEGRADACIÓN DE LOS EXPERIMENTOS 1,2,3 Y 4.	77

FIGURA 45 PORCENTAJES DE DEGRADACIÓN DE LOS EXPERIMENTOS 5,6 Y 7.....	78
FIGURA 46 PORCENTAJES DE DEGRADACIÓN DE LOS EXPERIMENTOS 8,9 Y 10.....	79
FIGURA 47 PORCENTAJES DE DEGRADACIÓN DE LOS EXPERIMENTOS 11,12 Y 13.	80
FIGURA 48 PORCENTAJES DE DEGRADACIÓN DE LOS EXPERIMENTOS 14,15 Y 16.	81
FIGURA 49 PORCENTAJES DE DEGRADACIÓN DE LOS EXPERIMENTOS 17,18 Y 19.	81
FIGURA 50 PORCENTAJES DE DEGRADACIÓN DE LOS EXPERIMENTOS 20,21 Y 22.	82
FIGURA 51 PORCENTAJES DE DEGRADACIÓN DE LOS EXPERIMENTOS 23,24 Y 25.	83
FIGURA 52 COMPORTAMIENTO DEL pH Y LA CONDUCTIVIDAD EN ALGUNOS EXPERIMENTOS DE DEGRADACIÓN.	83
FIGURA 53 MECANISMO CATALÍTICO DE CeO ₂ EN LA DEGRADACIÓN CATALÍTICA PLASMÁTICA DE A.M.	84
FIGURA 54 ESPECTROS RAMAN DE SUPERFICIE MEJORADA A DIFERENTES TIEMPOS DE LA DEGRADACIÓN DE A.M.	85
FIGURA 55 RUTA DE DEGRADACIÓN DEL AZUL DE METILENO.....	86
FIGURA 56 LOTES DE GERMINADOS REGADOS CON DIFERENTES TIPOS DE AGUA.....	88
FIGURA 57 MEDIDAS PROMEDIO DE TOMADAS DE LOS GERMINADOS OBTENIDOS.....	89
FIGURA 58 ILUSTRACIÓN DEL SISTEMA DE DEGRADACIÓN A ESCALA.	90
FIGURA 59 ILUSTRACIÓN DEL SISTEMA DE DEGRADACIÓN A ESCALA UTILIZANDO UN TUBO RECUBIERTO DE CeO ₂ -PLA	90

LISTA DE ABREVIATURAS

% C	Porcentaje de cristalinidad.
%D	Porcentaje de degradación
AFM	Microscopia de fuerza atómica
AM	Azul de metileno
Band-gap	Banda prohibida
CeO ₂	Oxido de cerio
DRX	Difracción de rayos X
Nps	Nanopartículas
Nps CeO ₂	Nanopartículas de óxido de cerio
PLA	Ácido poliláctico
RONs	Especies reactivas de Nitrógeno y Oxígeno.
RPM	Revoluciones por minuto
SEM	Microscopia electrónica de barrido
SERS	Espectroscopia Raman de superficie aumentada
TEM	Microscopia electrónica de transmisión
UV-Vis	Espectroscopia Ultravioleta-visible
XPS	Espectrometría de fotoelectrones inducidos por rayos X

RESUMEN

La problemática de la contaminación del agua se ha extendido a nivel mundial. Existen múltiples industrias que encabezan este impacto negativo sobre la calidad del agua, dentro de las principales se encuentran las fábricas de textiles. El proceso de fabricación en estas instalaciones involucra el uso de colorantes, como el azul de metileno (AM), el cual más allá de ser un colorante utilizado en la industria textil, cuenta con aplicaciones a nivel médico y doméstico.

Este tipo de contaminante es recalcitrante, por lo cual los métodos convencionales de tratamiento de aguas residuales no lo eliminan, solo llegan a removerlo, por lo que es necesario el investigar nuevos métodos o mejorar los actuales para degradarlo y así reducir su impacto ambiental.

En este trabajo se buscó degradar el AM mediante plasma y catalizar la degradación usando nanopartículas de óxido de cerio (Nps CeO₂) soportadas en películas delgadas de PLA esto con el fin de obtener un método de degradación capaz de degradar concentraciones de 50 mg/L en menos de 6 h tiempo que conlleva degradar las mismas concentraciones a otros métodos como fotofentom.

Para esto fue necesario el sintetizar las Nps CeO₂ mediante precipitación química y caracterizarlas por las siguientes técnicas: Espectroscopia Uv visible (Uv-Vis), difracción de rayos X (DRX), microscopia electrónica de transmisión (TEM), Espectrometría de fotoelectrones inducidos por rayos X (XPS), y espectroscopia Raman. Mismas que proporcionaron información necesaria para saber si las Nps CeO₂ se obtuvieron con éxito y si serían útiles para su uso como fotocatalizador así mismo se realizaron pretratamientos a las Nps CeO₂ con plasma atmosférico para reducir su banda prohibida (band- gap) con el fin de mejorar sus propiedades catalíticas.

Se hicieron pruebas de degradación usando las Nps CeO₂ con éxito y se soportaron en películas de PLA reciclado de procesos de impresión 3D mediante el método de evaporación, esto con el fin de que las Nps CeO₂ no estuvieran dispersas en la solución de AM las películas de PLA-CeO₂ obtenidas se caracterizaron por técnicas como: espectroscopia Raman, Angulo de contacto, Microscopia de fuerza atómica (AFM), fuerza tensil y DRX. Con las cuales se obtuvieron características como: modos vibraciones de las moléculas, tensión superficial, hidrofilia, componentes polares y dispersivas, rugosidad, resistencia a la tracción, y cristalinidad. Además, realizó un pretratamiento con plasma a las películas para la inserción de radicales hidroxilos en la superficie de la película, mismos que contribuyen a una degradación más eficiente.

Para comprobar el proceso de degradación de AM se realizó una curva de calibración con la cual se cuantificaron las concentraciones obtenidas durante el proceso de degradación, mismos valores que se graficaron en todos los experimentos de forma porcentual para facilitar el análisis de los datos obtenidos, por último se obtuvo la ruta de degradación del AM mediante espectroscopia Raman de superficie aumentada (SERS) con la cual se identificaron los modos vibraciones de moléculas intermediarias del proceso de degradación.

Dentro de los resultados obtenidos se puede destacar se ha logrado degradar concentraciones de [50 mg/L] de AM hasta en un 90% en 20 minutos utilizando películas de PLA-CeO₂ pretratadas con plasma, considerando que es una contribución importante en el área de degradación de contaminantes recalcitrantes.

ABSTRACT

The problem of water pollution has spread worldwide. Multiple industries harm water quality; among the main ones are textile factories. The manufacturing process in these facilities involves using dyes, such as methylene blue (AM), which, beyond being a dye used in the textile industry, has medical and domestic applications.

This type of contaminant is recalcitrant, which is why conventional wastewater treatment methods do not eliminate it; they only remove it. It is necessary to investigate new methods or improve ones to degrade it and thus reduce its environmental impact.

In this work, we sought to degrade the AM using plasma and catalyze the degradation using cerium oxide nanoparticles (Nps CeO₂) supported on thin PLA films in order to obtain a degradation method capable of degrading concentrations of 50 mg/L in less than six h, the time it takes to degrade. The same concentrations are used as in other methods such as photo Fenton.

For this, it was necessary to synthesize the Nps CeO₂ Nps through chemical precipitation and characterize them by the following techniques: UV-visible spectroscopy (Uv-Vis), X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), ray-induced photoelectron spectrometry X (XPS), and Raman spectroscopy. These provided the necessary information to know if the Nps Nps CeO₂ was successfully obtained and if it would be helpful as a photocatalyst. Likewise, pretreatments were carried out on the Nps CeO₂ with atmospheric plasma to reduce its band gap and improve its catalytic properties.

Degradation tests were carried out using the Nps CeO₂ with success, and they were supported on recycled PLA films from 3D printing processes using the evaporation method so that the Nps CeO₂ were not dispersed in the AM solution. The PLA-CeO₂ films obtained were characterized by techniques such as Raman spectroscopy, contact angle, atomic force microscopy (AFM), tensile strength, and XRD. Which characteristics were obtained, such as vibration modes of the molecules, surface tension, hydrophilicity, polar and dispersive components, roughness, tensile strength, and crystallinity. In addition, I perform plasma pretreatment on the films to insert hydroxyl radicals into the surface of the film, which contributes to more efficient degradation.

A calibration curve was made to check the degradation process of AM. Awith which the concentrations obtained during the degradation process were quantified, the same values that were graphed in all experiments as a percentage to facilitate the analysis of the data obtained, and finally, the degradation route of the AM using enhanced surface Raman spectroscopy (SERS) with which the vibration modes of intermediate molecules of the degradation process were identified.

Among the results obtained, it can be highlighted that it has been possible to degrade concentrations of [50 mg/L] of AM up to 90% in 20 minutes using plasma-pretreated PLA-CeO₂ films, considering that it is a crucial contribution in the area of degradation of recalcitrant contaminants.

INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas, la contaminación del agua se ha convertido en un desafío global que amenaza la salud humana y los ecosistemas acuáticos. La presencia de contaminantes emergentes, como los compuestos orgánicos persistentes y los productos farmacéuticos, plantea una gran preocupación debido a su resistencia a los tratamientos convencionales de purificación de agua. En este contexto, la búsqueda de tecnologías eficientes y sostenibles para la degradación de contaminantes en agua se ha convertido en una prioridad.

La presente investigación aborda el tema de degradación de contaminantes dispersos y/o solubles en agua. Para analizar la problemática que representan los contaminantes como es el azul de metileno en el agua, es necesario saber más de este contaminante. El azul de metileno es un colorante con diferentes aplicaciones entre las que destacan: su uso para tratar infecciones fúngicas, el teñido de ropa, antiséptico y cicatrizante. Lamentablemente, al ser de uso industrial y doméstico se generan residuos que en la mayoría de los casos terminan contaminando el agua y el suelo.

Debido a la creciente contaminación generada por estos colorantes, ha surgido el interés de estudiar diferentes formas de tratar sus desechos. La escasez de agua potable y la contaminación de ecosistemas causada por colorantes se ha vuelto un problema a nivel mundial, por lo tanto, es necesario continuar investigando u optimizando métodos para degradarlos. La degradación consiste en transformar una estructura compleja como es la molécula de azul de metileno en estructuras más sencillas. Esto se puede lograr mediante diferentes procesos químicos o físicos, en esta investigación se busca degradar el azul de metileno mediante una serie de reacciones redox (óxido-reducción) en las cuales se reducen las moléculas de los colorantes hasta obtener estructuras sencillas que no representen un riesgo para el medio ambiente.

La tecnología de plasma a presión atmosférica ha surgido como una prometedora alternativa para la eliminación de contaminantes en agua. El plasma atmosférico libera especies químicas de corta duración, como iones H^+ , N^+ y O^+ , radicales $OH\cdot$ y $ONOO\cdot$, ozono y otras moléculas en estados metaestables de excitación, estas especies pueden descomponer y oxidar una amplia gama de compuestos orgánicos e inorgánicos, por lo que se optó por utilizarla para la degradación de azul de metileno.

Sin embargo, en el tratamiento de agua con plasma, la corta vida útil de las especies reactivas y la alta reactividad del plasma pueden disminuir su eficiencia en sistemas acuosos. Para mejorar la eficiencia, se ha propuesto el uso de catalizadores que aceleran el proceso de degradación. En este trabajo se decidió utilizar nanopartículas de óxido de cerio ($Nps\ CeO_2$) soportadas en películas delgadas de PLA (ácido poliláctico) como catalizador.

El PLA es un polímero biodegradable y biocompatible, ampliamente utilizado en aplicaciones médicas y ambientales. Un uso del PLA es la impresión 3d, donde se generan desechos debido a los soportes de impresión, los cuales pueden ser reciclados fácilmente para la obtención de películas de PLA. Por otra parte, el CeO₂ es un material cerámico que exhibe propiedades catalíticas destacadas, como la capacidad de activar especies reactivas, además existen varios reportes de la actividad foto catalítica de este tipo de Nps, la cual es útil para acelerar la reacción redox y así degradar de una forma óptima los contaminantes.

Esta investigación se llevará a cabo a nivel laboratorio, ya que se deben optimizar varios parámetros para lograr su escalabilidad, además para lograr implementarla en el tratamiento de aguas residuales a nivel municipal o industrial implicaría un costo que resulta inaccesible para esta investigación, pero se espera que los resultados de esta investigación proporcionen una mayor comprensión de los mecanismos de degradación de contaminantes en agua utilizando un proceso de plasma a presión atmosférica catalizada por películas de PLA-CeO₂. Además, se espera que esta tesis contribuya al desarrollo de tecnologías más eficientes y sostenibles para el tratamiento de agua contaminada, con implicaciones importantes en la protección del medio ambiente.

CAPITULO 1

1.1 ANTECEDENTES

La degradación de contaminantes en el agua es un área importante de investigación debido a la creciente presencia de contaminantes en las fuentes de agua, aunque la contaminación de agua no es un tema reciente, se siguen realizando esfuerzos e investigaciones para descubrir nuevos métodos u optimizar los existentes para degradar los contaminantes de una forma eficiente.

La tecnología de plasma a presión atmosférica es un método que ha sido estudiado, proporcionando resultados eficaces para la degradación de contaminantes en el agua, en los últimos años, los investigadores han explorado el uso de diferentes catalizadores para mejorar la eficiencia de este proceso. En este proyecto se investigaron trabajos que ayuden a limitar las variables de la metodología, los artículos que más aportan o se relacionan con esta investigación se describen a continuación:

1.1.1 Síntesis, caracterización y aplicaciones de nanopartículas de óxido de cerio: un estudio exhaustivo

Vidhi y colaboradores [1]. Obtuvieron y caracterizaron Nps CeO₂, las cuales fueron obtenidas por coprecipitación y sirvió como referencia para la síntesis de las Nps CeO₂ de esta tesis.

Por otra parte, se emplearon varias técnicas de caracterización para determinar las propiedades de las Nps CeO₂, las propiedades estructurales se analizaron mediante difracción de rayos X en polvo, dando como resultados planos cristalinos con los siguientes índices de Miller (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331) y (420) que confirma la estructura de fluorita cúbica del CeO₂, mediante la fórmula de Debye Scherrer se calculó el tamaño medio de los cristallitos (14,39 nm). Además, se obtuvo la densidad de dislocación ($2,44 \times 10^{-17} \text{ lin m}^{-4}$) y la microdeformación ($1,31 \times 10^{-1} \text{ lin}^{-2} \text{ m}^{-4}$). También se obtuvo el espectro Raman de las Nps CeO₂ mostrando una señal intensa a 464 cm⁻¹ y con picos menores a 594 cm⁻¹, 895 cm⁻¹, 1068 cm⁻¹ y 1169 cm⁻¹. Se utilizó microscopía electrónica de transmisión de alta resolución para determinar el tamaño de partícula promedio, siendo de 15.39 nm. Además, mediante espectroscopia UV-Vis se estudiaron las propiedades ópticas de las Nps CeO₂, se calculó el índice de refracción utilizando varios modelos teóricos.

También se estudió la actividad fotocatalítica de las Nps CeO₂ (dosis de 0,1 a 0,7 g/L) hacia la degradación del colorante azul de metileno (10 mg/L). La tasa de degradación mejoro con el aumento de la dosis hasta 0,6 g/L y luego disminuye para la dosis de catalizador de 0,7 g/L. La tasa de degradación a un valor más alto de la dosis de catalizador (0,7 g/L) disminuyó debido a la aglomeración del fotocatalizador. La degradación de azul de metileno en 4 h se observó bajo luz ultravioleta, obteniendo una eficiencia de degradación del 76 % para una dosis de catalizador de 0,6 g/L demostrando que el óxido de cerio funciona como un buen fotocatalizador.

1.1.2 Nanopartículas de óxido de cerio para la eliminación del color de soluciones de índigo carmín y AM.

Guzmán y colaboradores [2]. Sintetizaron nanopartículas Nps CeO₂ por un método sol-gel con el fin de aplicarlas para la degradación de colorantes índigo carmín y azul de metileno bajo luz visible.

Los patrones XRD de las nanopartículas de CeO₂ sintetizadas se pueden observar en la las nanopartículas exhibieron picos de difracción a 28,54°, 33,07°, 47,55°, 56,22°, 59,05°, 69,26°, 76,75° y 79,03° atribuidos a la fase de óxido de cerio. Las partículas tienen una estructura ordenada como lo indica los agudos picos de difracción. El parámetro de la red ($a_0 = 5.41 \text{ \AA}$) es similar a lo

reportado en los datos estándar (ICSD 072155), y su correspondiente distancia interplanar y tamaño cristalito son 0,31 nm y 13,50 nm, respectivamente. No se detectaron otras fases, lo que indica que las Nps CeO₂ son químicamente puras.

Los espectros FTIR de las Nps CeO₂. Mostraron dos bandas correspondientes a la vibración de estiramiento Ce-O (461).

La morfología se observó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). A partir de las micrografías se observó que las Nps CeO₂ exhiben una morfología semiesférica y una considerable aglomeración, fenómeno reportado previamente.

Los espectros EDS confirmaron la existencia de Ce y O. los porcentajes de cada elemento fueron $66,42 \pm 3,34\%$ y $33,58 \pm 3,34\%$ de O y Ce, respectivamente. El tamaño medio de nanopartícula fue de $33,3 \pm 7,3$ nm.

La eliminación de los colorantes índigo carmín y azul de metileno se realizó por fotocatalisis monitoreando las soluciones durante 180 min. Los resultados experimentales mostraron que Las Nps CeO₂ exhiben mejores resultados para el colorante índigo carmín ($\approx 90\%$, 24% y 7% a pH 2,5, 8,0 y 10,0 dentro de 180 min, respectivamente) en comparación con el tinte azul de metileno ($\approx 2\%$, 6% y 4% a pH 2.5, 8.0 y 10.0 dentro 180 min, respectivamente). El rendimiento de eliminación de color se vio afectado por la atracción electrostática entre las moléculas del tinte y la carga en la superficie de las Nps CeO₂.

Aun así, se considera que las Nps CeO₂ son adecuadas para la eliminación de efluentes de colorantes aniónicos a temperatura ambiente.

1.1.3 Degradación sinérgica del colorante naranja ácido 7 por plasma DBD y persulfato

Shang y colaboradores [3]. Examinaron el rendimiento de degradación sinérgica de Acid Orange 7 (AO7) por plasma de descarga de barrera dieléctrica (DBDP) y persulfato (PS). La eficacia de este método depende de la dosis de PS, el voltaje aplicado y la descarga de aire ionizado.

Se estudió la adición de PS en solución AO7 para mejorar la degradación de AO7 por plasma DBD. Los resultados mostraron que al añadir PS en la solución AO7 no degradó el colorante. Pero al realizar el tratamiento del plasma DBD con PS mejoró la decoloración y mineralización de AO7, lo que implica que PS puede activarse con plasma DBD y mejorar la producción de los radicales reactivos como: SO₄ y OH, estos son responsables de la degradación mejorada de AO7.

En comparación con el tratamiento con plasma DBD a una potencia de descarga de 2,3–2,5 W, la adición de PS en una solución de AO7 en dosis de 20:1, 60:1 y 100:1 (proporción molar de PS a AO7) mejoró en gran medida la eficiencia de decoloración de AO7 en un 30 %, 55 % y 60 %, respectivamente, y la constante cinética de degradación aumentó correspondientemente en 2,5 veces, 5,1 veces y 6,7 veces. Además, el efecto del voltaje aplicado en la decoloración de AO7 con/sin la adición de PS indica que la adición de una pequeña cantidad de PS en la solución de AO7 puede obtener una mayor eficiencia de decoloración de AO7 a un voltaje aplicado más bajo, lo que implica que el consumo de energía de DBDP para la degradación de AO7 puede reducirse. Estos experimentos demostraron que una sinergia de DBDP y PS es muy eficiente para la degradación de compuestos orgánicos en el agua.

1.1.4 Degradación fotocatalítica de AM con TiO₂ recubierto en botellas de vidrio y polietileno.

Espinoza y colaboradores [4]. Examinaron la degradación del colorante azul de metileno (AM) empleando dióxido de titanio (TiO₂) soportado en recipientes de vidrio y tereftalato de polietileno (PET) reciclados. Estos recipientes funcionaron como fotorreactores que fueron irradiados con luz solar, con y sin la adición de peróxido de hidrógeno (H₂O₂).

La degradación del AM (30 mg/L) se siguió mediante espectroscopía UV-Vis, y su mineralización mediante demanda química de oxígeno (DQO) y carbono orgánico total (COT). Los resultados muestran que sin adición de H₂O₂ y luego de 4 h se degradó un 98,0 % en las botellas de vidrio, mientras que, en las botellas de PET se requieren al menos 7 horas para degradar un 87,0 % del AM. Por el contrario, la adición de H₂O₂ (30 % v/v) favoreció el proceso de fotodegradación del colorante, alcanzando el 99,4 % y 99,1 % de degradación de AM en botellas de vidrio y PET, respectivamente, luego de 4 horas de exposición a la radiación solar.

Los fotorreactores propuestos pueden ser reutilizados y adaptados como soportes para el TiO₂, otorgando una segunda utilidad a materiales que normalmente son desechados después de su uso. Esto destaca que los residuos de PET y vidrio pueden contribuir al desarrollo de tecnologías de tratamiento de aguas.

1.1.5 Una revisión sobre el tratamiento con plasma no térmico del agua contaminada con antibióticos.

Magureanu y colaboradores [5]. Realizaron una revisión sobre el tratamiento con plasma no térmico del agua contaminada con antibióticos. Un problema de última generación es la producción y consumo excesivo de antibióticos en el mundo, ya que los tratamientos de aguas residuales son poco eficientes, lo que provoca una significativa contaminación del agua.

Las concentraciones de antibióticos en el medio ambiente suelen ser lo suficientemente altas como para ejercer una presión selectiva sobre bacterias de importancia clínica, lo que aumenta la prevalencia de la resistencia.

Los resultados publicados en la última década demuestran la capacidad del plasma no térmico para degradar contaminantes como antibióticos en el agua. Uno de los mayores desafíos en el tratamiento con plasma es mejorar la eficiencia del sistema de tratamiento al tiempo que se reducen los costos operativos. Debido a las características del mecanismo de degradación del plasma (es decir, la generación in situ de especies activas que reaccionan con las moléculas contaminantes para degradarlas), las mejoras principales en el diseño del reactor se centran en maximizar la producción de especies reactivas y facilitar su transferencia al líquido tratado.

1.1.6 Efecto del tratamiento con plasma sobre las propiedades superficiales de las películas de PLA.

Luque-Agudo y colaboradores [6]. Investigaron los efectos del tratamiento con plasma para modificar las propiedades superficiales de materiales poliméricos, adecuadas a la funcionalidad para la que fueron diseñados.

Se estudiaron los efectos del plasma de argón y oxígeno sobre películas de ácido poliláctico (PLA) depositadas sobre titanio para determinar qué procesos físicos y químicos ocurren en la superficie y su duración. En cuanto a los cambios físicos superficiales, apenas hubo diferencias entre ambos

plasmas: la rugosidad fue muy similar después de los tratamientos, siendo la rugosidad 10 veces mayor que el control. El ángulo de contacto con el agua mostró que la superficie se volvió más hidrofílica después de la aplicación del plasma, aunque la hidrofiliación fue más duradera en el caso del tratamiento con argón.

El plasma de argón favoreció el entrecruzamiento de las cadenas poliméricas, así como la fragmentación en fracciones de bajo peso molecular. Sin embargo, el plasma de oxígeno reacciona con los radicales libres generados en el tratamiento, dando lugar a nuevas especies ricas en oxígeno y de mayor peso molecular.

Aunque la naturaleza de las modificaciones químicas es diferente, se observan cambios físicos similares para ambos plasmas: aumento de la rugosidad superficial y disminución de la hidrofobicidad. Sin embargo, este último es más duradero en el caso del plasma de argón, debido a la menor movilidad de las cadenas por la reticulación generada.

1.1.7 Desarrollo de materiales flotantes avanzados a base de PLA para el tratamiento de aguas residuales coloreadas

Milovanovic y colaboradores [7]. Investigaron el uso de PLA para degradación de contaminantes en agua, este artículo fue de ayuda para decidir utilizar el PLA como soporte para las Nps CeO₂. En este artículo se estudió el desarrollo de un material eficiente y biodegradable que pueda usarse para el tratamiento de aguas residuales. Optimizaron la preparación de material poroso a partir de PLA mediante la variación de disolventes y métodos de secado.

Las propiedades y la funcionalidad del material se verificaron mediante SEM, desplazamiento de agua, degradación del colorante, FTIR, TGA/DSC y análisis del ángulo de contacto con el agua. Se obtuvieron porosidades del 43 % al 73 %. El material preparado mantuvo la flotabilidad durante más de 4 semanas y proporcionó una decoloración completa del tinte Acid Orange 7 después de 240 minutos de iluminación. La alta actividad fotocatalítica se conservó dentro de tres ciclos repetidos.

1.2 MARCO TEÓRICO

1.2.1 Contaminantes

De acuerdo con la RAE (Real Academia Española), el contaminar es alterar nocivamente la pureza o las condiciones normales de una cosa o un medio por agentes físicos o químicos [8].

Los contaminantes en el agua se pueden clasificar según su composición si son orgánicos o inorgánicos; entre los contaminantes inorgánicos podemos mencionar el Arsénico, el Cadmio, los Nitratos, el Plomo, entre otros. Los contaminantes orgánicos, por su parte, incluyen químicos volátiles como los hidrocarburos, plaguicidas (organoclorados y fosforados) etc. También pueden encontrarse en el agua compuestos radiactivos como el radón [9].

Los efectos que tienen los contaminantes en el agua son catastróficos porque alteran ecosistemas y causan la extinción de especies [10].

1.2.1.1 Contaminación de aguas por la industria textil

De acuerdo con los datos reportados por la ONU, la industria textil produce más del 8 % de los gases de efecto invernadero y el 20 % de las aguas residuales al año, convirtiéndola en uno de los sectores industriales más contaminantes a nivel mundial.

Se ha calculado la huella hídrica para fabricar unos pantalones de mezclilla desde la producción del algodón hasta la entrega del producto final a la tienda y aproximadamente se necesitan 7500 litros de agua. Además de la contaminación que conlleva su fabricación, se tienen cifras donde cerca del 85% de los textiles terminan en vertederos o se incineran, esto a pesar de que la mayoría se pueden reciclar o reutilizar y esto es en grandes cantidades de acuerdo con las cifras de la ONU. Cada segundo se tira al vertedero o se quema el equivalente a un camión de basura lleno de textiles.

En la industria textil se utilizan al año unos 93.000 millones de metros cúbicos de agua, lo suficiente para satisfacer las necesidades de consumo de cinco millones de personas [11]. Aun dejando de lado las cifras alarmantes del consumo de agua excesivo por la industria textil, la descarga de aguas residuales en ríos son un problema a nivel mundial.

Un ejemplo de descarga de aguas residuales de forma clandestina se da en México en el río Atoyac (figura 1) donde desde 1830 se ha utilizado el río para la industria textil [12].



Figura 1 Descarga de aguas residuales en el río Atoyac [12].

Más de 190 años después, aún surgen noticias donde se descargan aguas residuales de manera ilegal en el río.

En octubre del 2022 se calculó que cerca de 100 empresas y unidades habitacionales contaminan el río Atoyac [13]. Aunque algunas fueron clausuradas siguieron laborando con regularidad [14]. Esto se debe a que los pobladores de Tlaxcala, cercanos al río Atoyac, viven de la producción de mezclilla, una actividad que incluye el uso de diversos químicos. Sin embargo, han contaminado la zona acuífera hasta el punto de acabar con su biodiversidad.

Así como en México en el mundo existen muchos casos donde las descargas de aguas residuales por las industrias acaban con ecosistemas y se puede llegar el punto donde sea imposible realizar tratamientos de remediación ambiental, por lo que es necesario buscar soluciones a corto plazo y concientizar a la población del impacto ambiental que tiene la industria textil.

1.2.1.2 Colorantes

Un colorante es una sustancia que da color, es decir una sustancia que al añadirla a un material lo tiñe [15].

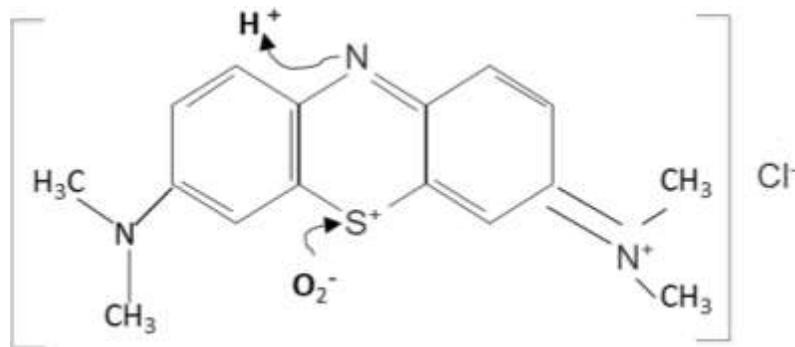


Figura 2 Estructura molecular del azul de metileno.

Los colorantes se pueden clasificar por su origen si son naturales o sintéticos, también pueden clasificarse de acuerdo con su composición química es decir si son orgánicos o inorgánicos [16]. Por ejemplo, el azul de metileno (AM) figura 2 es un colorante orgánico debido a su composición basada en carbono, hidrógeno y nitrógeno (ver figura 2), también es un colorante sintético, ya que se obtiene por métodos químicos.

1.2.1.3 Normatividad Mexicana en calidad del agua

Las Normas Oficiales Mexicanas (NOM) son regulaciones técnicas de observancia obligatoria expedidas por las dependencias competentes, que tienen como finalidad establecer las características que deben reunir los procesos o servicios cuando estos puedan constituir un riesgo para la seguridad de las personas o dañar la salud humana.

En el caso de la calidad del agua hay varias normas como son las mencionadas a continuación:

- NOM-001-SEMARNAT-2021, Que establece los límites permisibles de contaminantes en las

descargas de aguas residuales en cuerpos receptores propiedad de la nación [17].

□ NOM-127-SSA1-2021, Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de la calidad del agua [18].

□ NOM-179-SSA1-2020, Agua para uso y consumo humano. Control de la calidad del agua distribuida por los sistemas de abastecimiento de agua [19].

□ NOM-230-SSA1-2002, Salud ambiental. Agua para uso y consumo humano, requisitos sanitarios que se deben cumplir en los sistemas de abastecimiento públicos y privados durante el manejo del agua. Procedimientos sanitarios para el muestreo [20].

□ Norma Oficial NOM-014-ECOL-1993, regula los niveles de contaminación del agua proveniente de la industria, la cual dictamina que antes de descargar el agua residual a los ríos más cercanos, debe de pasar previamente por plantas tratadoras [21].

Existen diferentes instituciones encargadas de resguardar la calidad del agua, las principales se mencionan a continuación:

COFEPRIS: Establece e implementa políticas, programas y proyectos, para prevenir y atender los riesgos sanitarios, contribuyendo así a la salud de la población.

SEMARNAT: Conservación y aprovechamiento sustentable de los ecosistemas y su biodiversidad. La prevención y control de la contaminación. La gestión integral de los recursos hídricos

CONAGUA: Administra y custodia las aguas nacionales. Acredita y apoya la organización y participación de usuarios para mejorar la gestión del agua.

1.2.2 Plasma a presión atmosférica

El plasma es un estado de la materia que ocurre cuando a un gas se le suministra energía o temperatura y se ioniza, lo que significa que los átomos y las moléculas en el gas pierden electrones y se convierten en partículas cargadas llamadas iones. Esto crea un conjunto altamente energético de electrones libres y iones en el gas. El plasma no térmico es un gas parcialmente ionizado (figura 3). Una pequeña parte de las moléculas del gas se convierte en electrones y iones de alta energía; el resto del gas permanece neutral y frío. Mientras el plasma permanece frío, los electrones y iones muy energéticos chocan con las moléculas del gas y producen especies químicas de corta duración, como H^+ , N^+ y O^+ , radicales $\cdot OH$ y $\cdot ON$, ozono, ácidos nitrosos y nítricos, y otras moléculas en estados metaestables de excitación [22].



Figura 3 Plasma atmosférico.

El plasma a presión atmosférica o no térmico tiene múltiples aplicaciones para mejorar las propiedades de superficie, permite reducir los restos de contaminación a nivel molecular, sirve para adhesión durante operaciones de lacado, pegado, impresión o unión por hilo, además de poder dotar de diversos recubrimientos piezas de trabajo [23].

1.2.3 Iones hidroxilo e hidronio

El agua puede encontrarse en dos especies iónicas: el hidronio (H_3O^+), una molécula de agua que acepta un protón y que funcionaría como ácido, y el hidroxilo OH^- , que es la especie que queda al ceder la molécula de agua su protón, y que funciona como una base (figura 4) [24].

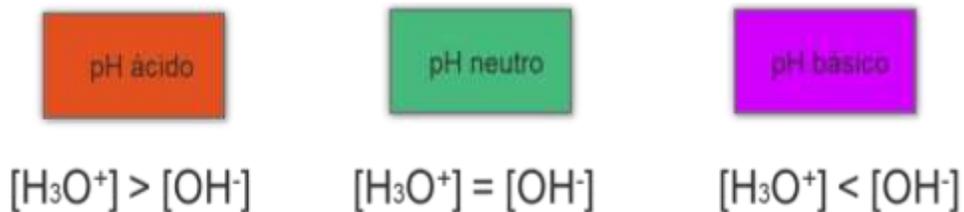


Figura 4 iones hidroxilo e hidronio en relación con el pH

Cuando en el laboratorio se realizan medidas de conductividad eléctrica al agua pura a 25 °C, presenta concentraciones de H_3O^+ y OH^- idénticas, e iguales a 10^{-7} M. A la reacción de autoionización del agua le corresponde una constante de equilibrio, denominada constante del producto iónico del agua [25].

1.2.4 Ley de Beer-Lambert

En óptica, la ley de Beer-Lambert, también conocida como ley de Beer o ley de Beer- Lambert-Bouguer es una relación empírica que relaciona la absorción de luz con las propiedades del material atravesado es decir esta ley establece una relación lineal entre la absorbancia A de una solución y su concentración C, de la siguiente forma:

$$A = -\epsilon cd$$

Donde:

A: absorbancia

d: longitud o distancia recorrida a través de la solución [cm] C: concentración [M]

ϵ : coeficiente de extinción [M-1 cm-1]

A medida que la luz atraviesa un medio que la absorbe, la cantidad de luz absorbida en cualquier volumen corresponde a la intensidad de luz que incide, luego se multiplica por el coeficiente de la absorción. Frecuentemente la intensidad de un haz de luz incidente declina significativamente a medida que pasa a través del medio absorbente [26].

1.2.5 Degradación o remoción.

A pesar de que la remoción y la degradación son utilizadas para tratamientos de agua, es importante saber diferenciarlas:

- La remoción consta de separar los contaminantes del agua [27]. Para comprender mejor la remoción podríamos compararla con un filtro que absorbe o retiene los contaminantes y después se retira para disponer de ellos de diferentes formas.
- La degradación se encarga de transformar los contaminantes en estructuras sencillas, en algunos casos hasta CO₂ más agua [28]. Dependiendo del nivel de degradación de un contaminante, este puede disminuir su impacto ambiental al grado de formar parte del ambiente sin alterarlo.

1.2.6 Métodos para degradar colorantes

Para degradar colorantes existen varios métodos, en tabla 1 se observan los métodos más utilizados y su clasificación además de una breve descripción de cada uno. Todos los métodos tienen ventajas y desventajas y estos se pueden combinar o modificar de acuerdo con las necesidades de degradación, la mayoría de las plantas tratadoras de aguas residuales utilizan métodos físicos, químicos y biológicos [29].

Tabla 1. Clasificación de métodos de degradación

Clasificación	Métodos	Descripción
Físicos	Intercambio iónico	<ul style="list-style-type: none"> • Es un método para remover colorantes catiónicos y aniónicos.
Químicos	Electroquímico	<ul style="list-style-type: none"> • Es un proceso relativamente nuevo que degrada colorantes sin generar subproductos tóxicos o lodos
	Oxidación	<ul style="list-style-type: none"> • Es uno de los métodos más usados. Involucra el rompimiento de los anillos aromáticos
	Fotoquímico	<ul style="list-style-type: none"> • Se puede utilizar para degradar moléculas orgánicas en CO₂ y agua, ya sea en lote o en un sistema continuo con cortos tiempos de exposición.
Biológicos	Biodegradación	<ul style="list-style-type: none"> • Proceso en el cual microorganismos degradan diversos colorantes. Se han utilizado consorcios mixtos en sistemas aeróbicos y anaeróbicos para remover colorantes.
	Enzimático	<ul style="list-style-type: none"> • Las enzimas generadas por los microorganismos ofrecen un método para la decoloración de aguas residuales.
	Bioabsorción	<ul style="list-style-type: none"> • La biomasa microbiana puede usarse para absorber y remover colorantes de las aguas residuales. El proceso de absorción puede ir acompañado de una biodegradación.

A pesar de que existen múltiples técnicas para la degradación de colorantes, aún es necesario el seguir investigando técnicas nuevas y optimizar las actuales. En los últimos años las técnicas que más destacan son las de oxidación avanzada como:

- Foto Fenton: es una técnica de degradación que en términos generales utiliza peróxido de hidrógeno, luz ultravioleta y algunos catalizadores para llevar a cabo la degradación de colorantes disueltos en agua llevándolos a CO₂ + H₂O + iones inorgánicos [30].

- Degradación por plasma: esta técnica utiliza las especies químicas generadas por un plasma en especial los •OH para generar reacciones óxido reducción que degradan los colorantes [31].

Estas y otras técnicas ya han sido implementadas a gran escala es decir ya hay plantas tratadoras de aguas residuales que implementan estas tecnologías para la degradación de contaminantes recalcitrantes [32].

1.2.7 Catalizadores

La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) define a los catalizadores como una sustancia que aumenta la velocidad de una reacción sin modificar el cambio de energía de Gibbs estándar general en la reacción. El catalizador es un reactivo y un producto de la reacción [33].

Existen diferentes tipos de catalizadores estos pueden ser homogéneos, heterogéneos o biológicos, los homogéneos están en la misma fase que los reactantes, los heterogéneos existen en una fase diferente a los reactantes y los biológicos son aquellos que aceleran las reacciones bioquímicas en los organismos.

1.2.8 Nanomateriales.

La nanotecnología es una ciencia que se ha vuelto más popular en los últimos años a pesar de que el concepto surgió en 1959 durante una conferencia del Dr. Richard Feynman [34]. La agencia europea de química define un nanomaterial como sustancias químicas o materiales cuyas partículas tienen un tamaño de entre 1 y 100 nanómetros (nm) en al menos una dimensión [35].

Los materiales estructurados en una escala inferior poseen efectos de confinamiento que generan nuevas propiedades. Por ejemplo, los materiales semiconductores, a escala nanométrica dan lugar a un fenómeno de confinamiento cuántico donde la energía de transición entre las bandas de conductividad y valencia es sensible al tamaño de los nanocristales. Por este motivo, nanocristales del mismo material semiconductor, pero con diferente tamaño, son capaces de emitir luz en una longitud de onda diferente [36]. Además, los nanomateriales tienen aplicaciones en diferentes sectores industriales (figura 5).

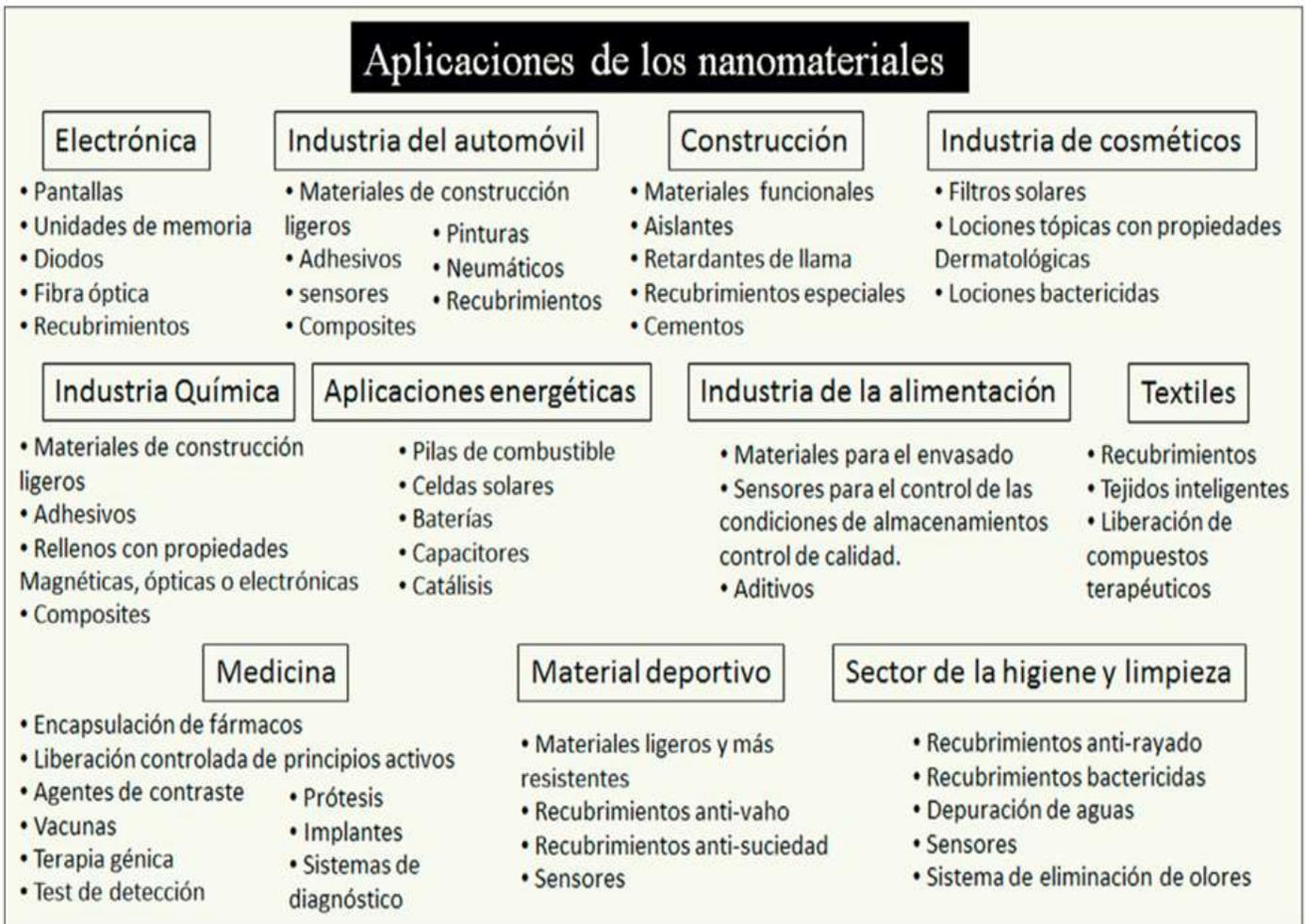


Figura 5 Aplicaciones de los nanomateriales en diferentes sectores industriales [36].

Para la obtención de nanomateriales existen múltiples métodos, pero todos estos se pueden clasificar en dos categorías que son:

- Top-Down: la obtención de nanomateriales a partir de material en bulto que es fragmentado, un ejemplo sería la molienda mecánica.
- Bottom-Up: la obtención de nanomateriales a partir de átomos generando agrupaciones, un ejemplo sería la precipitación química [37].

Los nanomateriales se han convertido en un área de estudio importante. Sin embargo, debido a su pequeño tamaño y sus propiedades especiales, también plantean desafíos en términos de seguridad, regulación y comprensión completa de sus efectos en la salud humana y el medio ambiente. Por lo tanto, el estudio y la aplicación responsable de los nanomateriales son temas de gran interés en la actualidad.

1.2.9 Técnicas de Caracterización

1.2.9.1 Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una técnica analítica que se utiliza para estudiar la interacción de la radiación electromagnética con la materia, con el propósito de obtener información sobre las vibraciones moleculares y la estructura molecular de las sustancias, es una técnica versátil con ventajas como la sencillez en la preparación de las muestras y la gran cantidad de información química que brinda. Esta técnica detecta y cuantifica moléculas orgánicas e inorgánicas a bajas concentraciones además de ser una técnica no destructiva.

Una molécula tiene diferentes tipos de enlaces e inclusive un mismo enlace puede presentar diferentes modos de vibración. Por consiguiente, cada modo vibracional emitirá un fotón diferente, lo que da como consecuencia un abanico de longitudes de onda, todas mayores a la longitud de onda del láser usado [38]. Este tipo de esparcimiento Raman se le conoce como Stokes esto se representa de mejor forma en la figura 6.

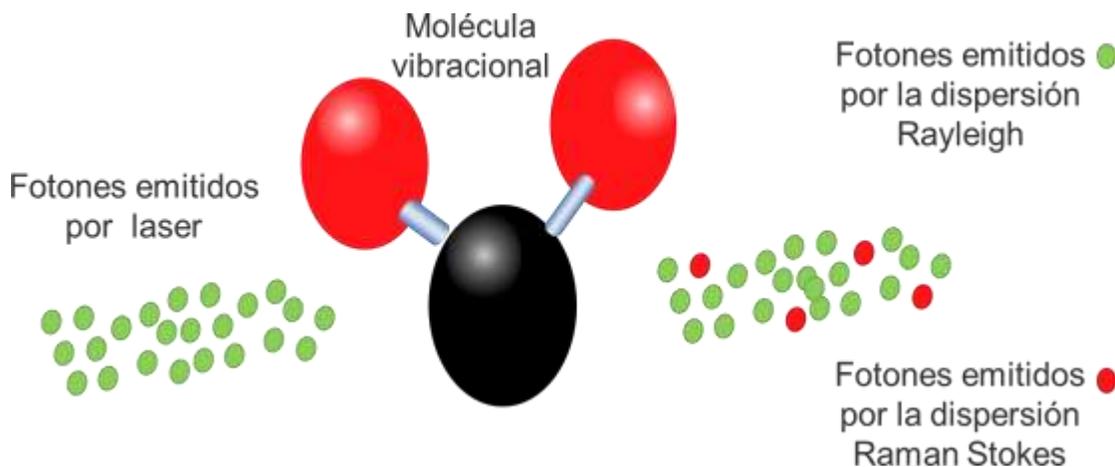


Figura 6 Dispersión Raman Stokes.

La espectroscopia Raman es una herramienta valiosa en la investigación y la industria, ya que proporciona información detallada sobre la estructura molecular y las propiedades químicas de una amplia variedad de materiales.

1.2.9.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

El microscopio electrónico de transmisión (TEM) es un instrumento que aprovecha los fenómenos físico-atómicos que se producen cuando un haz de electrones suficientemente acelerado colisiona con una muestra delgada convenientemente preparada.

Cuando los electrones colisionan con la muestra, en función de su grosor y del tipo de átomos que la forman, parte de ellos son dispersados selectivamente. Todos ellos son conducidos y modulados por lentes para formar una imagen final, en la figura 7 se observa un diagrama del funcionamiento general de un TEM [39].

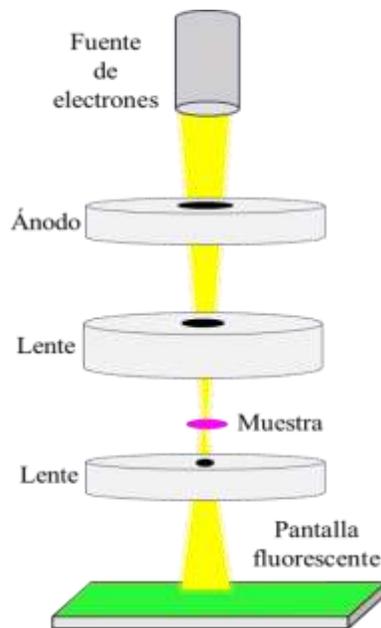


Figura 7 Diagrama de funcionamiento general de un TEM

La elaboración de especímenes para TEM es en sí mismo un campo de estudio. Cada tipo de muestra se comporta de diversas maneras y por tanto cada tipo de muestra puede requerir una preparación diferente. Además, dicho proceso de ensayo y error puede llevar varios días e incluso semanas.

En general cerca del 90 % de las muestras que se elaboran por primera vez, se encuentran mal preparadas y difícilmente los usuarios pueden obtener la información que necesitan. Siempre se recomienda realizar ese proceso de experimentación de montaje de la muestra sobre las rejillas de TEM con anticipación, verificando su confección por medio de otros microscopios electrónicos que se encuentren más al alcance del usuario y de ese modo garantizar el éxito en las sesiones en el TEM [40].

1.2.9.3 Difracción de rayos x (DRX)

La difracción de rayos x (DRX) es una herramienta utilizada para el estudio de minerales, compuestos y materiales, permite identificar materiales por su estructura cristalina [41].

El espacio de sus componentes se describe por medio de redes cristalinas, que manifiestan la repetición periódica de la celda del material. Una celda es una unidad en forma de paralelepípedo que, repetida idénticamente, llena todo el espacio del cristal. La descripción de la celda proporciona toda la información sobre la estructura cristalina del material [42], el funcionamiento general de la DRX se puede observar en la figura 8.

Mediante esta técnica se pueden saber características importantes de los materiales como son su fase cristalina, la microdeformación e incluso se puede llegar a calcular un tamaño aproximado de los cristales obtenidos [43].

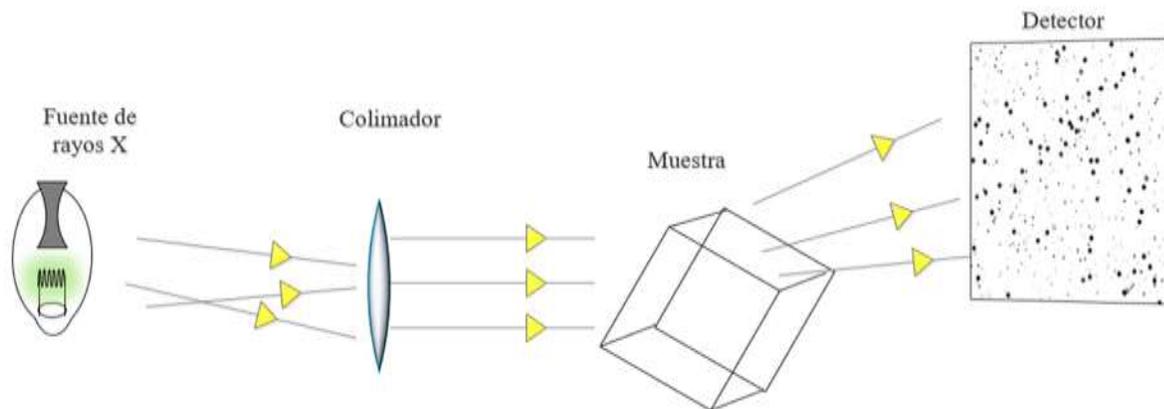


Figura 8 Esquema del funcionamiento de un difractómetro de rayos X.

1.2.9.4 Espectroscopia Uv-visible (Uv-Vis)

La espectroscopia UV-visible es una técnica analítica utilizada para estudiar la interacción de la radiación electromagnética en la región ultravioleta (UV) comprendida entre 160 y 780 nm, es rápida, no destructiva y de bajo costo [44].

En la figura 9 se observa un diagrama general del funcionamiento de un sistema de espectroscopia UV-Vis, el sistema inicia con una o varias lámparas que generan un haz de luz que pasa por un colimador encargado de homogeneizar la trayectoria del haz de luz y después este pasa por un selector de longitud de onda que separa longitudes específicas que atraviesan la muestra, la cual absorbe cierta cantidad de luz y deja pasar el resto a un detector que mide la cantidad de luz absorbida por la muestra. La diferencia entre la intensidad de la luz incidente y la luz transmitida proporciona un espectro de absorción, que es una gráfica de la absorbancia (logaritmo negativo de la transmitancia) en función de la longitud de onda.

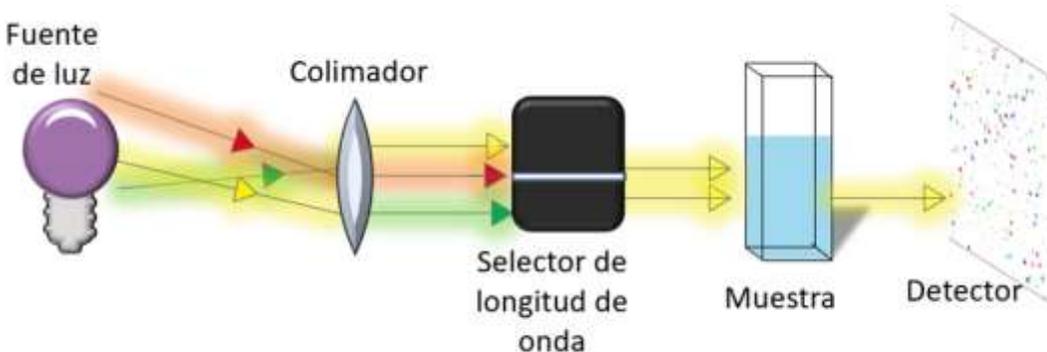


Figura 9 Diagrama de funcionamiento de un espectrofotómetro UV-Vis.

Muchas moléculas contienen cromóforos que absorberán longitudes de onda específicas de luz ultravioleta o visible. Utilizando la ley de Beer Lambert, la absorción de los espectros generados a partir de estas muestras en determinadas longitudes de onda se puede relacionar directamente con la concentración de la muestra. Normalmente, los espectros UV y UV-VIS [45]. En resumen, la espectroscopia UV-visible es una herramienta valiosa en la investigación y la industria para el análisis cualitativo y cuantitativo de una amplia variedad de sustancias y materiales.

1.2.9.5 Espectroscopia de emisión óptica.

El plasma puede caracterizarse mediante espectros de emisión óptica, una técnica ampliamente utilizada en la investigación y el análisis de materiales ionizados. Estos espectros proporcionan información sobre la composición y las propiedades del plasma. A través de la emisión de radiación electromagnética en la región óptica, el plasma revela su firma espectral única, compuesta por líneas de emisión intensas.

Estas líneas de emisión se originan de las transiciones electrónicas de los átomos y iones presentes en el plasma, y su posición, intensidad y forma de línea proporcionan pistas sobre las especies presentes, sus niveles de energía y concentraciones relativas [46].

En la figura 10 podemos observar un diagrama de cómo se obtiene un espectro de emisión óptico de plasma donde se coloca la fibra en dirección al plasma para obtener su espectro de emisión.

Además, el ancho y la forma de las líneas espectrales pueden dar información sobre las condiciones físicas del plasma, como la temperatura, la densidad electrónica y el desplazamiento Doppler. En resumen, los espectros de emisión óptica permiten caracterizar de manera precisa y detallada las propiedades y la naturaleza del plasma, ofreciendo una valiosa herramienta para el estudio y el control de los procesos de plasma en una amplia gama de aplicaciones científicas e industriales [47].

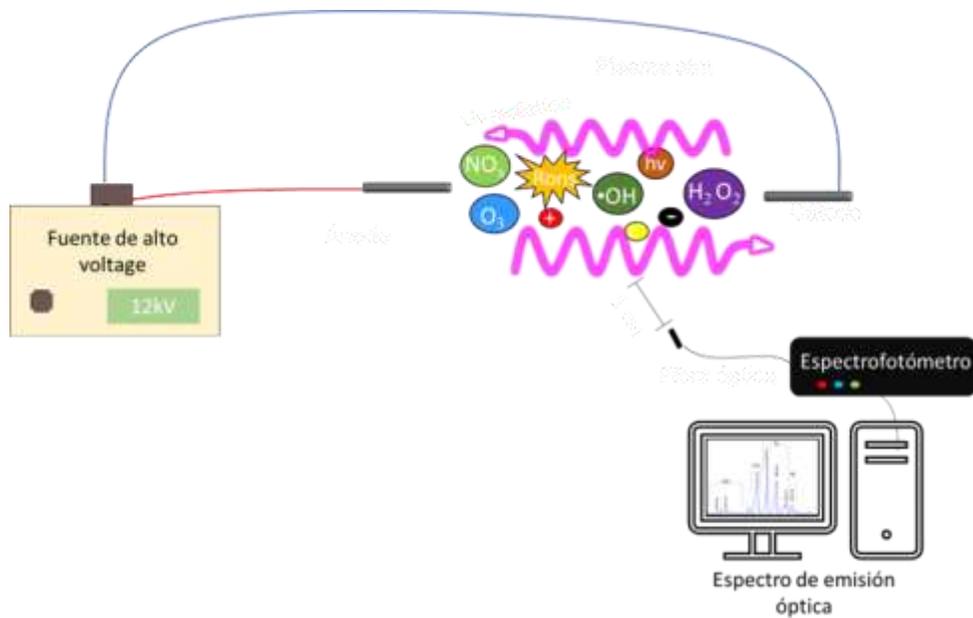


Figura 10 Obtención de espectro de emisión óptica de plasma.

1.2.9.6 Angulo de contacto.

El ángulo de contacto es un concepto fundamental en la física y la química de las interfaces, especialmente en el estudio de la mojabilidad y la tensión superficial. El ángulo de contacto se refiere a la configuración que adopta un líquido al entrar en contacto con una superficie sólida.

En la figura 11 podemos observar la diferencia entre una superficie hidrofóbica y una hidrofílica como se observa la superficie hidrofóbica tiende a repeler el líquido mientras que la superficie hidrofílica tiende a atraerlo; para cuantificar esta propiedad se mide el ángulo entre la superficie y el contorno de la gota [48].

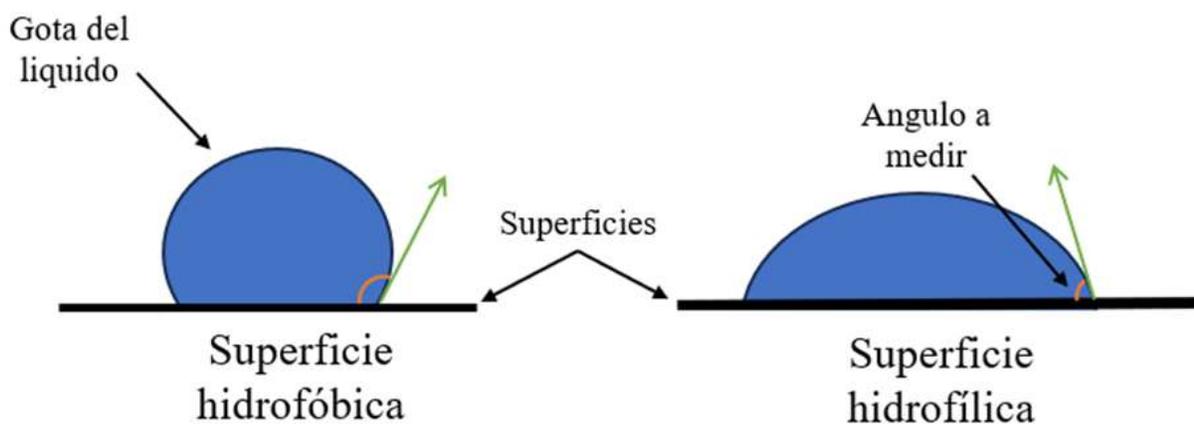


Figura 11 Superficie hidrofóbica e hidrofílica para medición de Angulo de contacto

Mediante los ángulos obtenidos se pueden obtener datos interesantes como la energía libre superficial y las componentes polares y dispersivas.

La energía libre superficial se expresa en unidades de energía por área. Se mide en una unidad llamada "dinas"; 1 dina/cm equivale a 1 mJ/m. Para relacionarla con el Angulo de contacto podemos asumir que con ángulos grandes la energía superficial disminuye y con ángulos menores la energía superficial aumenta

Por otra parte, la componente polar aumenta cuando los ángulos son pequeños, es decir cuando la superficie es hidrofílica y la componente dispersiva tiende a aumentar en superficies hidrófobas. [49]

Para calcular la energía libre superficial hay distintos métodos como el de Owens- Wend. Este método permite obtener información sobre las componentes polares y dispersivas de la energía superficial mediante la fórmula de la eq1 [50].

$$\gamma_{LV}(1 + \cos\theta) = 2 \left[(\gamma_{SV}^D \gamma_{LV}^D)^{1/2} + (\gamma_{SV}^P \gamma_{LV}^P)^{1/2} \right] \quad \text{eq1}$$

γ_{LV} = Tensión superficial del líquido

γ_{SV}^D = Componente dispersiva sólido vapor

γ_{LV}^P = Componente polar líquido vapor

γ_{LV}^D = Componente dispersiva líquido vapor

γ_{SV}^P = Componente polar sólido vapor

θ = Angulo de contacto

El ángulo de contacto también tiene aplicaciones en campos como la nanotecnología, la química de superficies, la adhesión y la fabricación de materiales con propiedades específicas de mojabilidad.

1.2.9.7 Microscopia de fuerza atómica (AFM)

El Microscopio de Fuerza Atómica se utiliza para la obtención de imágenes superficiales de alta resolución; así como para obtener información de las propiedades mecánicas de un material. Esta herramienta funciona mediante un cantiléver que realiza un barrido en la superficie de la muestra y arreglos ópticos para generar imágenes de la rugosidad del material en la figura 12 se muestra un diagrama de su funcionamiento.

Esta técnica posee diferentes modos de operación algunos de ellos son: estáticos, dinámicos, tapping y contacto, entre otros. De igual forma, posee diversas geometrías de la punta del cantilever.

El Microscopio de Fuerza Atómica se emplea en el estudio de distintos materiales para analizar las propiedades microscópicas del mismo y comprender cómo éstas impactan las propiedades macroscópicas del material [51].

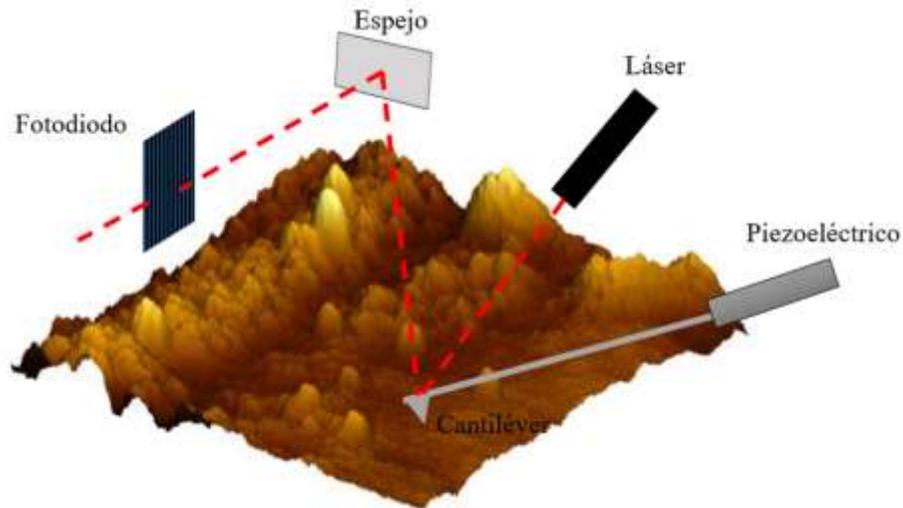


Figura 12 Diagrama de funcionamiento del microscopio electrónico de fuerza atómica.

1.2.9.8 Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas se refieren a las características y comportamientos de los materiales cuando se someten a fuerzas o cargas externas. Estas propiedades describen cómo un material resiste, deforma o se comporta bajo diferentes condiciones de carga y pueden ser evaluadas a través de pruebas y ensayos específicos. Las propiedades mecánicas son esenciales para comprender cómo los materiales se comportan en diversas aplicaciones [52].

El módulo de Young también conocido como módulo de elasticidad longitudinal, describe la rigidez o la resistencia de un material a deformarse elásticamente cuando se le aplica una fuerza de tensión o compresión a lo largo de su eje longitudinal [53]. En otras palabras, el módulo de Young mide cómo un material cambia su longitud en respuesta a una fuerza aplicada, manteniendo su comportamiento elástico, es decir, volviendo a su forma original una vez que se elimina la fuerza, el módulo de Young lo podemos determinar con la eq2:

$$y = \frac{Fl}{A\Delta L} \quad \text{eq2}$$

y = modulo de young

F = fuerza

l = longitud original

ΔL = elongacion

A = area

La resistencia al quiebre se refiere a la capacidad de un material para resistir la fractura o rotura cuando se somete a fuerzas externas o cargas que exceden su límite de resistencia. En otras palabras, la resistencia al quiebre es la capacidad de un material para soportar la aplicación de una carga hasta el punto en que se produce una ruptura o fractura en el material, la resistencia al quiebre puede dividirse en dos tipos principales:

- Resistencia a la tracción: Esta es la resistencia del material a ser estirado o alargado por fuerzas de tracción aplicadas en direcciones opuestas. En el ensayo de tracción, se aplica una fuerza gradualmente a un material hasta que se rompe. La resistencia a la tracción se expresa generalmente en unidades de presión (por ejemplo, MPa o psi) y es importante en aplicaciones donde los materiales están sujetos a fuerzas de tracción, como cables, alambres y estructuras que soportan cargas tensiles.
- Resistencia a la compresión: Se refiere a la capacidad de un material para soportar cargas de compresión, es decir, fuerzas que tienden a reducir su volumen o comprimirlo. Esta propiedad es crucial en aplicaciones donde los materiales deben soportar cargas de compresión, como columnas y pilares en estructuras.

Es importante mencionar que la resistencia al quiebre es solo una de las muchas propiedades mecánicas que pueden ser relevantes para un material en diferentes aplicaciones. Otros factores, como la tenacidad (capacidad de absorber energía antes de la fractura), la dureza (resistencia a la penetración), la ductilidad (capacidad de deformación plástica antes de la fractura) y la fragilidad (propensión a romperse sin deformación plástica significativa) también desempeñan un papel importante en la respuesta de un material a las cargas aplicadas y su comportamiento en diferentes condiciones.

La elección de un material para una aplicación específica dependerá de cómo sus propiedades mecánicas se ajustan a los requisitos del diseño y las condiciones de uso previstas [52].

1.2.9.9 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X

La espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (o XPS por sus siglas en inglés, X-ray Photoelectron Spectroscopy). Es una técnica analítica utilizada para estudiar la composición química superficial de un material. Funciona irradiando una muestra con rayos X y midiendo la energía de los electrones emitidos en la figura 13 se observa un diagrama del funcionamiento. Los electrones emitidos se conocen como fotoelectrones, y la energía de estos fotoelectrones está relacionada con los niveles de energía de los electrones en los átomos de la muestra.

Al analizar la energía y la intensidad de los fotoelectrones, se puede determinar la composición elemental de la muestra y obtener información sobre el estado de oxidación de los elementos presentes. Esta técnica es útil para analizar superficies sólidas y delgadas capas de materiales, proporcionando detalles sobre la química superficial y la interacción de los átomos con la superficie [54].

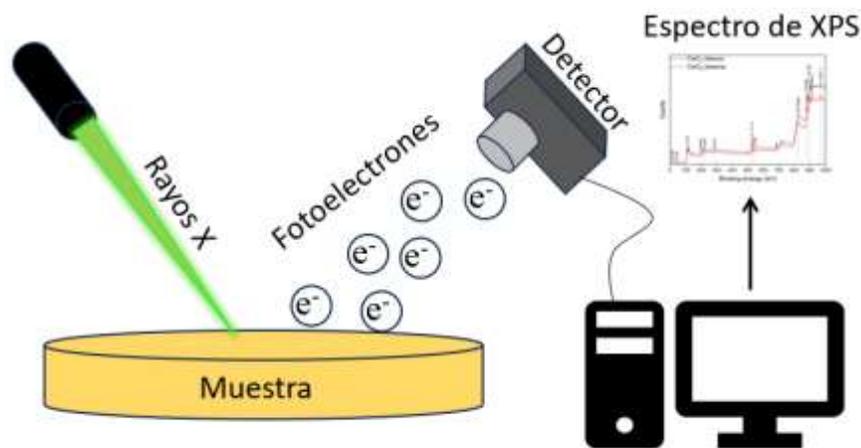


Figura 13 Diagrama de funcionamiento general de un XPS

1.2.9.10 Microscopia electrónica de barrido.

La técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés: Scanning Electron Microscopy) es una técnica avanzada de imagen que se utiliza para observar la superficie de muestras en alta resolución y aumentos extremadamente altos. A diferencia de la microscopía óptica convencional, que utiliza luz visible para formar imágenes, el SEM utiliza electrones para obtener imágenes de alta resolución en tres dimensiones de muestras en una escala micro o nanométrica en la figura 14 se puede observar un diagrama con las partes más esenciales de un microscopio electrónico de barrido [55] .

La técnica de SEM consiste en:

Generación de electrones: Se genera un haz de electrones de alta energía utilizando un cañón de electrones. Este cañón acelera los electrones a velocidades cercanas a la velocidad de la luz y los enfoca en un punto extremadamente pequeño.

- **Muestra:** La muestra que se va a observar en el SEM debe ser preparada adecuadamente. Por lo general, se debe recubrir con una fina capa de metal, como oro o platino, para hacerla conductora y evitar la acumulación de carga eléctrica durante la observación.
- **Exploración de la muestra:** El haz de electrones se escanea sobre la superficie de la muestra línea por línea. Cuando los electrones del haz golpean la superficie de la muestra, algunos de ellos interactúan con la muestra de diversas maneras.
- **Interacciones electrón-muestra:** Cuando los electrones golpean la muestra, se producen varias interacciones, como dispersión de electrones secundarios, emisión de electrones retrodispersados, emisión de rayos X característicos, entre otros. Estas interacciones generan señales que se recopilan y se utilizan para crear una imagen detallada de la muestra.

- Formación de imagen: Las señales recopiladas se procesan para formar una imagen en un monitor. Dependiendo del tipo de señal recopilada, se pueden obtener diferentes tipos de información sobre la topografía, composición y propiedades físicas de la muestra.
- Resultados: El resultado final es una imagen tridimensional de alta resolución que revela detalles estructurales de la superficie de la muestra a nivel micro o nanométrico.

El SEM se utiliza en una amplia variedad de campos científicos y tecnológicos, como la biología, la nanotecnología, la metalurgia, la geología, la investigación de materiales y más. Su capacidad para proporcionar imágenes detalladas y en tres dimensiones ha permitido avances en la comprensión de la estructura y las propiedades de diversas muestras en escalas muy pequeñas [56].

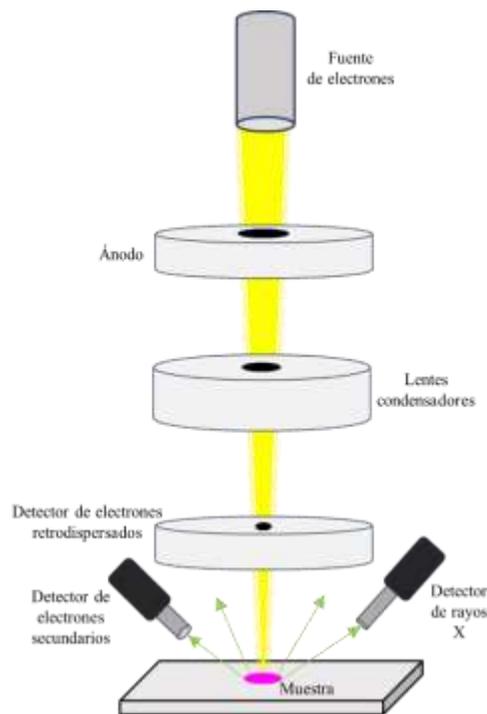


Figura 14 Diagrama de funcionamiento de un SEM

1.2.10 Usos de agua tratada con plasma.

El agua tratada con plasma, también conocida como "agua activada por plasma" o "agua tratada con descarga de plasma", es un campo de investigación relativamente nuevo y está siendo explorada por sus posibles aplicaciones en diversas áreas. El tratamiento de agua con plasma implica exponer el agua a descargas eléctricas de alta energía, lo que puede generar especies químicas reactivas y otras modificaciones en el agua. Algunos posibles usos y aplicaciones del agua tratada con plasma incluyen:

- Seguridad alimentaria: El agua tratada con plasma puede utilizarse para lavar frutas, verduras y otros productos agrícolas, ayudando a eliminar patógenos y pesticidas de manera más efectiva que los métodos tradicionales, existen varios estudios que respaldan esto por ejemplo con agua activada con plasma se a inhibido el crecimiento de hongos y bacterias en fresas [57],

y esta misma actividad ha sido reportada en kiwis [58] y repollo [59] mostrando un gran potencial al uso de agua activada por plasma en el área de preservación de alimentos.

- Agricultura: Se ha estudiado el uso de agua tratada con plasma en agricultura, principalmente de dos formas, como agua para lavar las semillas y como agua de riego, el agua activa ha servido para disminuir el uso de pesticidas y aumentar el porcentaje de germinación esto debido a que posee especies reactivas de oxígeno y nitrógeno llamadas RONS (por sus siglas en inglés Reactive oxygen and nitrogen species) estas sirven para eliminar hongos y bacterias [60]. Por otra parte, las semillas lavadas con agua tratada absorben mayor humedad, esto ayuda a que germinen de forma más rápida, además el agua activa contiene nitratos y nitritos que sirven como fertilizante ayudando a que las plantas se desarrollen de mejor manera en comparación con agua normal esto se puede observar en la figura 15 donde se tienen dos plantas de frijol una regada con agua tratada con plasma y otra sin tratamiento [61].
- Agua ácida: El agua tratada con plasma suele tener un pH ácido por lo cual podría ser utilizada en distintos procesos de las industrias como el procesamiento de metales [62], el corte de vidrio, producción de productos químicos o en la industria textil donde el agua ácida se utiliza en procesos de teñido y acabado de textiles para mejorar la adherencia de los colorantes [63].



Figura 15 Plantas de Frijol: (A) regada con agua sin tratar, B) regada con agua tratada por plasma. Se aprecia que se desarrollaron más las plantas regadas con agua tratada. [61]

Es importante destacar que la aplicación del agua tratada con plasma todavía está en desarrollo y en fase de investigación en muchos de estos campos. Se requiere más estudio y pruebas para comprender completamente su eficacia, seguridad y aplicaciones potenciales en diversas industrias y contextos.

CAPITULO 2

2.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La contaminación del agua es un desafío ambiental de gran magnitud que afecta la calidad de vida de millones de personas en todo el mundo. La presencia de contaminantes en el agua, como compuestos orgánicos y tóxicos, representa una amenaza para la salud humana y el ecosistema acuático [64].

Los colorantes se han utilizado desde 40.000 años A.C. pero en ese entonces tenían origen natural y debido a sus bajas concentraciones estos no podrían considerarse contaminantes, con el tiempo los colorantes se volvieron más accesibles, hasta la actualidad donde todos utilizamos, lo que los ha convertido en una gran fuente de contaminación. La industria que más contaminación genera por colorantes es la industria textil, misma que es responsable del 20% del desperdicio total de agua a nivel mundial [65].

A pesar del esfuerzo que hacen los países por generar normatividades que regulen la concentración de colorantes que se pueden descargar de una forma segura en el agua, existe un uso que no está regulado por parte de la población, además de descargas clandestinas que ocasionan que los colorantes terminen en los ecosistemas acuáticos contaminándolos a tal punto de exterminarlos. Si la contaminación del agua continua surgirá y se incrementaran múltiples problemas como es la escasez de agua potable, la cual cobrara miles de vidas humanas anualmente y desaparecerán ecosistemas acuáticos extinguiendo múltiples especies marinas, por lo tanto, se ha vuelto una necesidad el investigar nuevos métodos para remover o degradar colorantes y otros contaminantes del agua y contrarrestar la contaminación que se ha generado por su uso desmedido a lo largo del tiempo.

En los últimos años, se ha investigado ampliamente el uso de plasma a presión atmosférica como una técnica prometedora para la degradación de contaminantes en agua. El plasma a presión atmosférica genera especies activas de oxígeno y nitrógeno, como radicales y especies reactivas que pueden descomponer y mineralizar los contaminantes presentes en el agua. Sin embargo, el proceso de degradación en el plasma a menudo requiere largos tiempos de tratamiento y puede generar subproductos tóxicos. Esta investigación busca contribuir en el desarrollo de un método de degradación de azul de metileno por plasma a presión atmosférica catalizado con Nps CeO_2 soportadas en películas delgadas de PLA.

Por lo tanto, el objetivo principal de esta tesis es investigar y comprender el papel de las películas de PLA- CeO_2 como catalizadores en el proceso de degradación de contaminantes en agua por plasma a presión atmosférica. Al abordar estas interrogantes, se espera contribuir al conocimiento científico y brindar información relevante para el desarrollo de tecnologías eficientes y sostenibles.

2.2. JUSTIFICACIÓN

El investigar la degradación de azul de metileno a través de plasma a presión atmosférica es con el fin de generar conocimientos que sirvan de base para la eliminación de contaminantes de aguas residuales. La presencia de contaminantes en el agua potable representa una amenaza para la salud humana y el medio ambiente, y su eliminación es fundamental para garantizar la disponibilidad de agua segura y de calidad. En este contexto, la aplicación de tecnologías avanzadas de tratamiento de agua se ha convertido en una necesidad imperante.

Los procesos de oxidación avanzados como es el caso del plasma a presión atmosférica han surgido como técnicas prometedoras para la degradación de contaminantes recalcitrantes en agua, además es una tecnología limpia que no genera residuos químicos y es capaz de degradar concentraciones altas en cortos periodos de tiempo comparado con la fotocatalisis, donde las concentraciones suelen ser bajas y tiempos prolongados.

A pesar de los avances en la investigación sobre procesos que degraden o remuevan contaminantes en agua por plasma, todavía hay importantes lagunas de conocimiento que deben abordarse. Es necesario comprender en mayor medida los mecanismos de interacción entre el plasma, las películas catalíticas y los contaminantes presentes en el agua, así como optimizar las condiciones de tratamiento para maximizar la eficiencia de degradación y minimizar la formación de subproductos tóxicos.

En resumen, la investigación sobre la degradación de contaminantes en agua por plasma a presión atmosférica catalizada por películas de PLA-CeO₂ tiene una justificación sólida debido a la urgente necesidad de soluciones efectivas y sostenibles para el tratamiento de agua contaminada.

2.3. HIPÓTESIS

Se espera que el método propuesto para la síntesis de Nps CeO₂ sea óptimo repetible y adecuado para obtener partículas de un tamaño inferior a 100 nm, las cuales aceleren el proceso de degradación debido a las propiedades catalíticas reportadas en la literatura, además al tratar las Nps CeO₂ con plasma se cree que estas reducirán su band gap mejorando sus propiedades catalíticas.

Se plantea que al tratar agua contaminada con azul de metileno utilizando plasma a presión atmosférica, se producirá un proceso de degradación del contaminante mediante la generación de radicales hidroxilos a través de un proceso oxidativo. Se considera necesario inmovilizar las Nps CeO₂ en películas delgadas de PLA (ácido poliláctico) para evitar su dispersión en el agua y permitir su remoción o contención de manera efectiva.

En términos de porcentaje de degradación del azul de metileno, se plantea que, bajo condiciones óptimas, el proceso propuesto será capaz de degradar más del 80% de una solución de azul de metileno a una concentración de 50 mg/L en un tiempo de 50 minutos. Este enfoque demostrará ser eficiente y prometedor para su aplicación en el tratamiento de aguas residuales.

2.4. OBJETIVO GENERAL

Generar un proceso de tratamiento para la degradación de azul de metileno soluble en agua, usando plasma a presión atmosférica, catalizado con Nps CeO₂ soportadas en películas de PLA y evaluar su efectividad.

2.5. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Formular el proceso de degradación de azul de metileno catalizado con las Nps CeO₂ dispersas en la solución, y soportadas en las películas de PLA.
- Construir la curva de calibración de azul de metileno para determinar las concentraciones en los experimentos de degradación.
- Sintetizar Nps CeO₂ y realizar su análisis fisicoquímico mediante espectroscopia Raman, XPS y DRX, y su análisis morfológico por TEM.
- Soportar las Nps CeO₂ en películas de PLA y analizar sus propiedades fisicoquímicas mediante técnicas de caracterización.
- Comparar los porcentajes de degradación de azul de metileno con diferentes cantidades de catalizador a distintos tiempos del tratamiento con plasma.

CAPITULO 3

3.1 DISEÑO EXPERIMENTAL

Para el diseño experimental, se empleó una tabla (tabla 2) y un diagrama (figura 16), la tabla enlista los experimentos y las variables a considerar siendo estas variables de entrada y la variable de salida serían los resultados porcentajes de degradación obtenidos. Por otra parte, se realizó un diagrama con las técnicas de caracterización utilizadas durante los experimentos que serían las variables de entrada y los datos que se espera obtener de estas es decir las variables de salida.

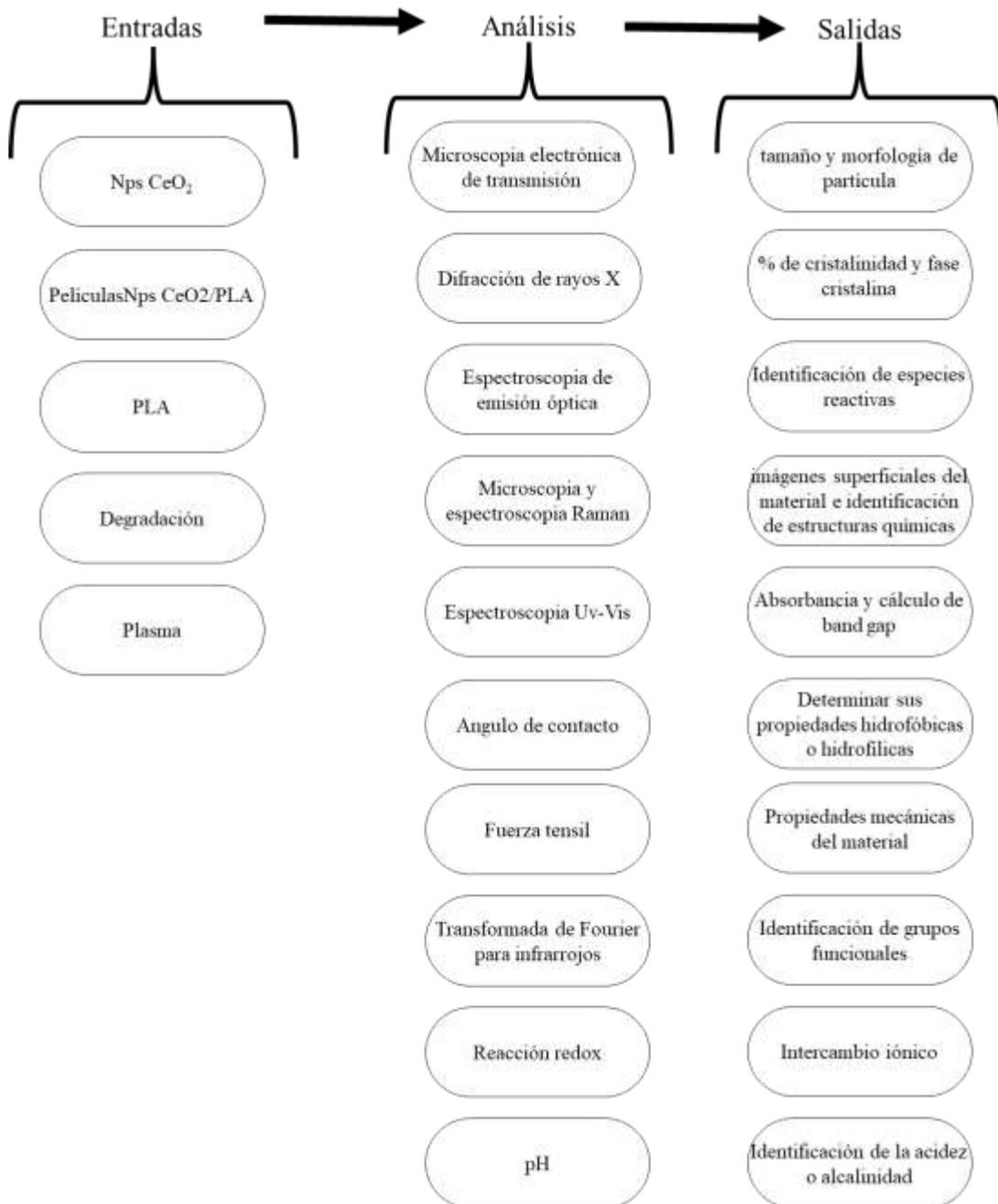


Figura 16 Diseño experimental para caracterizar.

Tabla 2 Diseño experimental para la degradación de azul de metileno con plasma.

Nº experimento	Catalizador utilizado	Pretratamiento con plasma del catalizador	Concentración del catalizador	Cantidad de H2O2 agregada	pH inicial	Tiempo de degradación	Distancia entre los electrodos	Flujo de agua con colorante
1	-	-	-	120 µL	3	60 min	-	-50 mL/min
2	-	-	-	120 µL	5	60 min	-	-50 mL/min -
3	-	-	-	120 µL	7	60 min	-	-50 mL/min -
4	-	-	-	120 µL	9	60 min	-	--50 mL/min
5	Nps CeO ₂	-	15mg	60µL	7	90 min	-	-50 mL/min -
6	Nps CeO ₂	-	25mg	60µL	7	90 min	-	-50 mL/min -
7	Nps CeO ₂	-	50mg	60µL	7	90 min	-	-50 mL/min -
8	Nps CeO ₂	con barrera dielectrica 5 min 1 cm	15mg	60µL	7	90 min	-	-50 mL/min -
9	Nps CeO ₂	con barrera dielectrica 5 min 1 cm	25mg	60µL	7	90 min	-	-50 mL/min -
10	Nps CeO ₂	con barrera dielectrica 5 min 1 cm	50mg	60µL	7	90 min	-	-50 mL/min -
11	-	-	-	-	7	90 min	-	50 mL/min
12	-	-	-	60µL	7	90 min	-	50 mL/min
13	-	-	-	60µL	7	90 min	-	50 mL/min
14	-	-	-	-	7	90 min	0.5 cm	50 mL/min
15	-	-	-	-	7	90 min	1 cm	50 mL/min
16	-	-	-	-	7	90 min	1.5 cm	50 mL/min
17	-	-	-	-	7	90 min	1 cm	25 mL/min
18	-	-	-	-	7	90 min	1 cm	50 mL/min
19	-	-	-	-	7	90 min	1 cm	75 mL/min
20	PLA/CeO ₂	-	85%/15%	-	7	90 min	1 cm	50 mL/min
21	PLA/CeO ₂	-	80%/20%	-	7	90 min	1 cm	50 mL/min
22	PLA/CeO ₂	-	65%/35%	-	7	90 min	1 cm	50 mL/min
23	PLA/CeO ₂	4 cm/10 seg	85%/15%	-	7	90 min	1 cm	50 mL/min
24	PLA/CeO ₂	4 cm/15 seg	85%/15%	-	7	90 min	1 cm	50 mL/min
25	PLA/CeO ₂	4 cm/5 seg	85%/15%	-	7	90 min	1 cm	50 mL/min

3.2 ESTRATEGIA EXPERIMENTAL

Para una comprensión adecuada de la estrategia experimental se debe observar el diagrama de flujo de la figura 17, en él se muestran las preguntas y los pasos a seguir considerados de acuerdo con lo revisado en la literatura para lograr el cumplimiento de los objetivos de esta investigación al igual que las posibles soluciones a las distintas problemáticas que se puedan llegar a presentar.

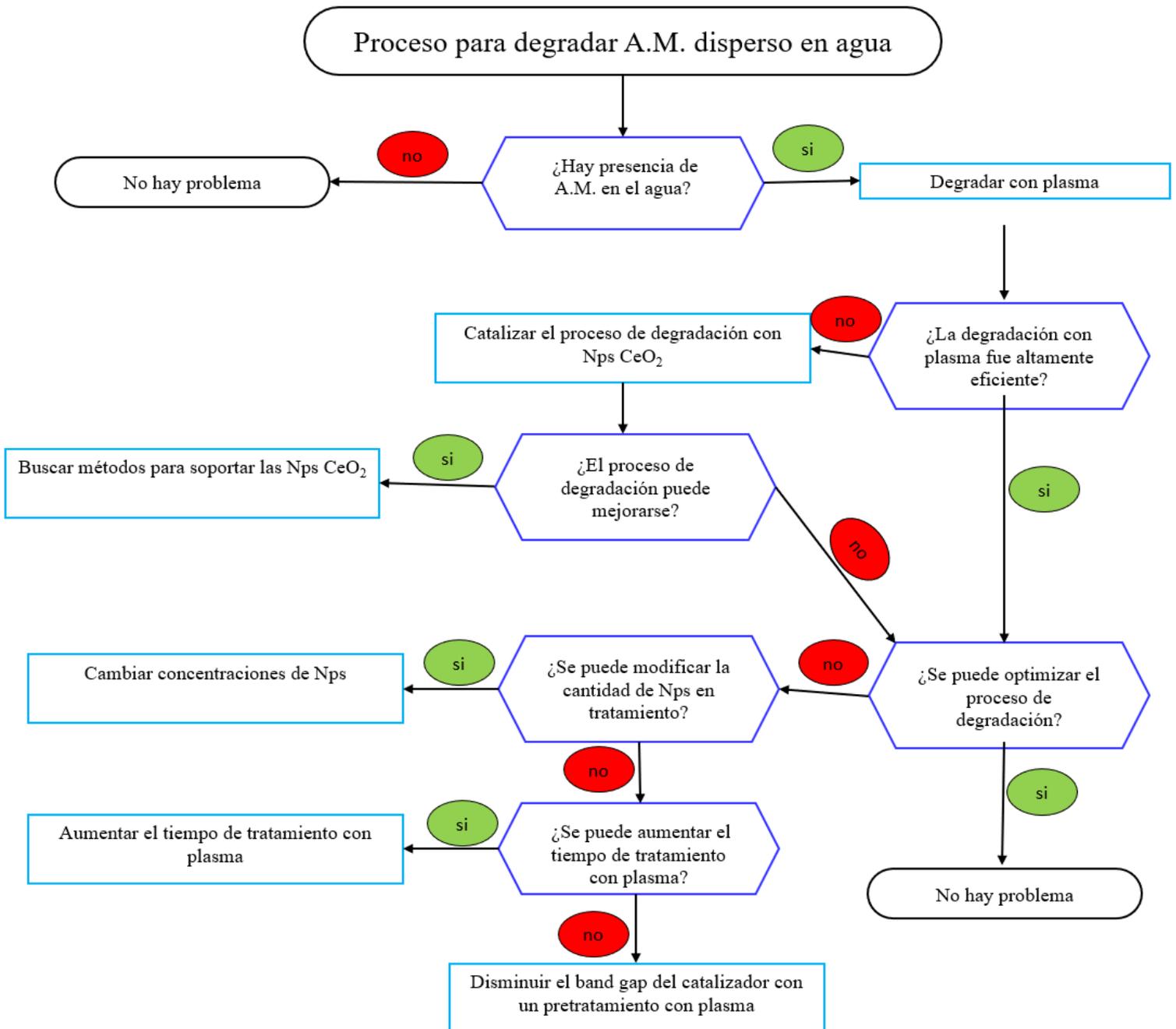


Figura 17 Diagrama de flujo del proceso de degradación de AM.

3.3 MATERIALES Y METODOS

3.3.1 Síntesis por precipitación química para obtención Nps CeO₂

Las nanopartículas de óxido de cerio se sintetizaron utilizando el método de precipitación química, los recursos utilizados para la síntesis se enlistaron en la tabla 3 divididos en reactivos, instrumentación y equipos.

Tabla 3 Recursos utilizados para el proceso de síntesis de NpsCeO₂

Reactivos	Instrumentación	Equipos
Agua desionizada - H ₂ O	Vaso de precipitado de 100 ml	Sonicador Marca: cscientific Modelo: cs-ub32
Ácido tánico - C ₇ H ₅ O ₄	Probeta de 50 ml	Centrifuga Marca: crm globe Modelo: centrificient i
Cloruro de cerio - CeCl ₃	Micropipeta	Mufla Marca: lindberg Modelo:51848
Etanol - C ₂ H ₆ O	Tubos eppendorf para centrifuga	Potenciómetro Marca: ketotek Modelo: phmetro
Solución de hidróxido de sodio - NaOH	Crisol	Horno de secado horizontal Marca: ecoshel Modelo: 9053a
		Balanza analítica Marca: precisa Modelo: xb220a

La ruta de síntesis se ilustra en la figura 18 y se describe a continuación:

- Para comenzar la síntesis se miden 25 mL de agua desionizada en una probeta y se pesan los reactivos: 0.5 gr de ácido tánico y 1.9gr de CeCl_3 .
- En un vaso de precipitado de 100 mL se agrega el agua junto con el ácido tánico, se coloca en baño ultrasónico por 5 minutos para disolverlo y posteriormente se agrega el cloruro de cerio, y se sónica la solución durante 5 minutos para homogeneizarla.
- La solución obtenida se lleva a un pH de 8 agregando cerca de 10 mL gota a gota una solución al 5% de hidróxido de sodio.
- A la solución obtenida se le agrega agua desionizada y se centrifuga a 4000 rpm por 15 minutos, se separa el sobrenadante del precipitado y se repite el procedimiento 2 veces con agua para eliminar la sal formada y 2 con etanol para eliminar el ácido orgánico.
- Los precipitados obtenidos se dejan secar por 12 horas a 80 °C, después se coloca el polvo seco en un crisol y se calcina a 450 °C durante 4 horas.
- Se sacan las nanopartículas de la mufla, se dejan enfriar y se pesan.

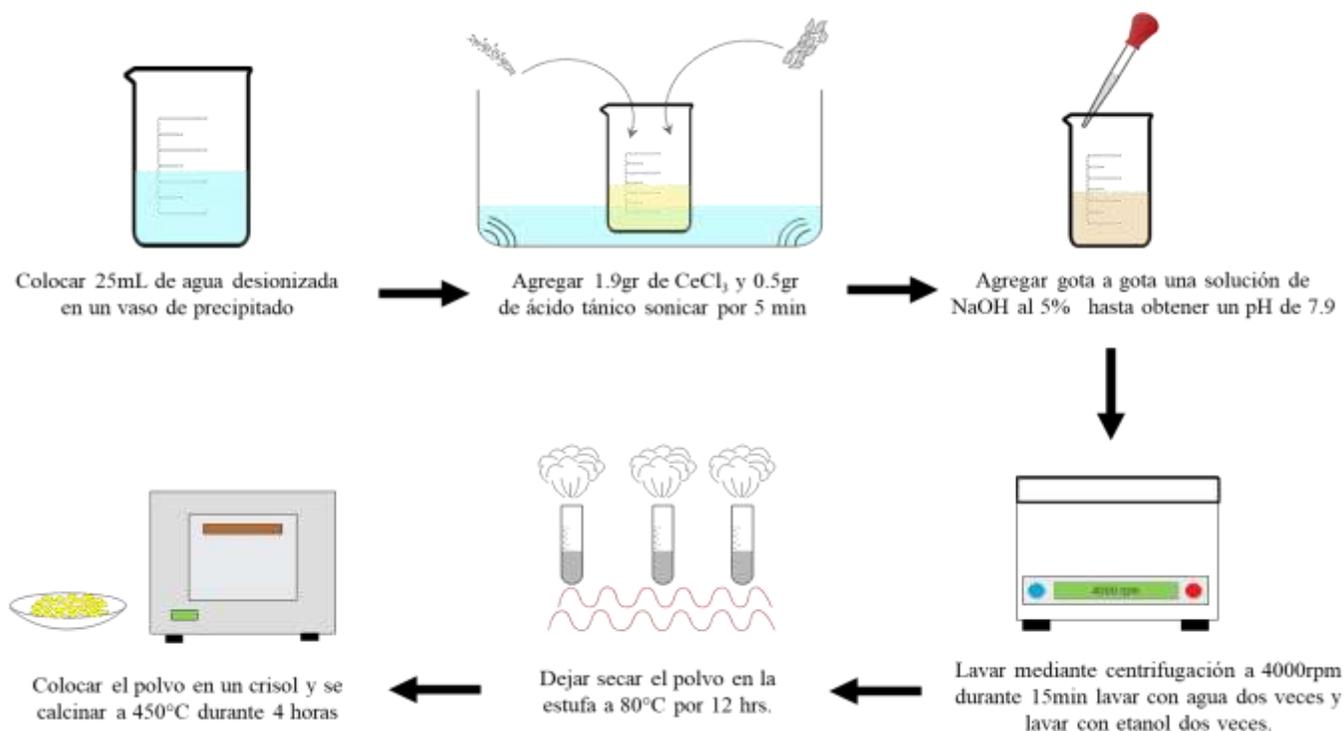


Figura 18 Ruta de síntesis de Nps CeO_2 por el método de precipitación química.

3.3.2 Obtención de películas delgadas de PLA-Nps CeO₂

Debido a que las Nps CeO₂ se dispersan en el agua y es difícil el removerlas o contenerlas, es necesario el soportarlas. En el caso de este proyecto se decidió utilizar PLA reciclado de procesos de impresión 3D como material de soporte. Las películas PLA/ Nps CeO₂ se obtuvieron por el método de deposición que se puede observar en la figura 19 y es descrito a continuación:

- Se pesa el PLA (el peso varía según el diseño experimental) en una balanza analítica y se coloca en un vaso de precipitado con 18 mL de cloroformo, se agita hasta tener una solución homogénea (la agitación se realizó con un agitador de paleta a 650 rpm) este proceso dura aproximadamente 30 minutos.
- Las Nps CeO₂ se pesan en una balanza analítica en este caso el peso varío de acuerdo con el diseño experimental (puede haber un pretratamiento con plasma para las nanopartículas en algunos casos), ya pesadas las Nps CeO₂ se dispersan en 10 mL de cloroformo utilizando agitación ultrasónica por 10 min para una mejor dispersión.
- Ya teniendo las dos soluciones homogéneas se mezclan con un agitador de paleta durante 60 minutos para homogeneizar la solución.
- La solución se coloca en una caja Petri de vidrio y se deja secar por 24 horas antes de utilizarla.

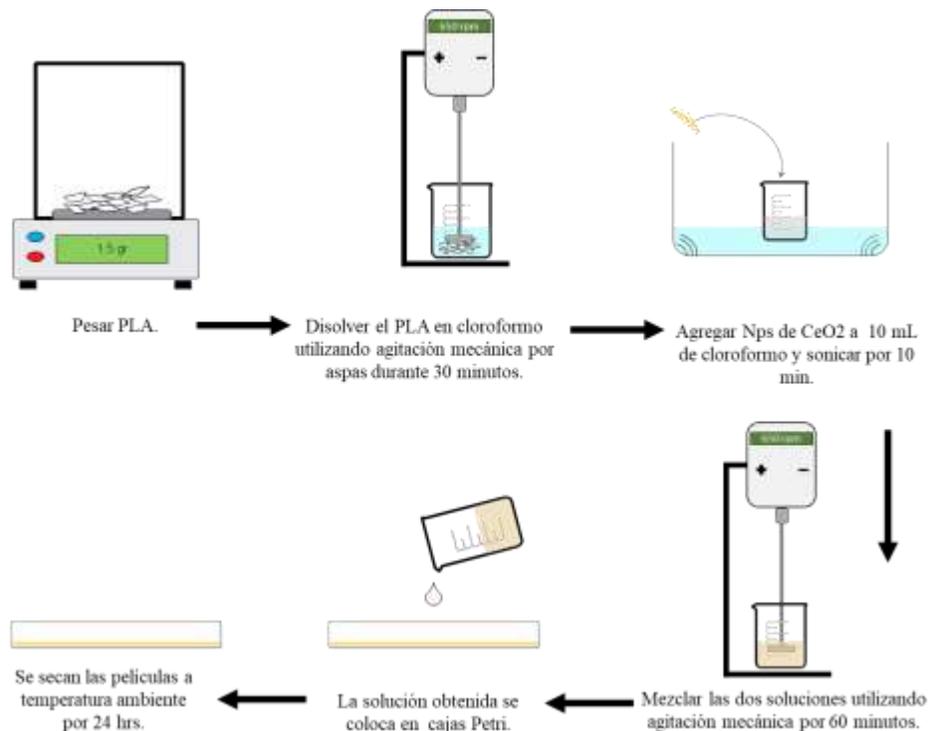


Figura 19 Proceso de obtención de películas CeO₂/PLA.

3.3.3 Determinación del band gap de energía de las Nps CeO₂ y del PLA

El cálculo del band gap (banda de energía prohibida) de las Nps CeO₂ y del PLA se realizó por el método de Tauc plot el cual sirve para determinar el band gap óptico mediante sus espectros de absorción Uv-Vis. Para este método después obtener sus espectros de absorción mediante espectroscopia UV-Vis se utilizaron las ecuaciones 3 y 4.

$$(\alpha h\nu)^n = kh\nu - kE_g \quad \text{eq3}$$

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240 \text{ eV nm}}{\text{nm}} \quad \text{eq4}$$

$$\alpha = 2.302 * A \text{ (cm}^{-1}\text{)}$$

α = coeficiente de absorcion

h = constante de Planck's = 6.625^{-34} j s

ν = frecuencia del foton

n = trancion electronica directa permitida = 2

K = constante de energia independiente

C = constante de la velocidad de la luz en el vacio = $3 \times 10^8 \text{ m/s}$

E = energia incidente del foton eV

E_g = band gap eV

A = valores de absorbancia u.a.

λ = longitud de onda nm

$Y = (\alpha h\nu)^n$

$X = E$

Los valores de “ $(\alpha h\nu)^2$ ” y “E” obtenidos se graficaron en el software Origin 9.0, se obtuvo la pendiente de los gráficos obtenidos, el valor donde la pendiente coincide con $(\alpha h\nu)^2 = 0$ es el valor del band gap. El cálculo del band gap se realizó debido a los tratamientos realizados a las nanopartículas como el mostrado en la figura 20 donde las Nps CeO₂ se trataron a 1 cm de distancia del plasma con distintos tiempos.

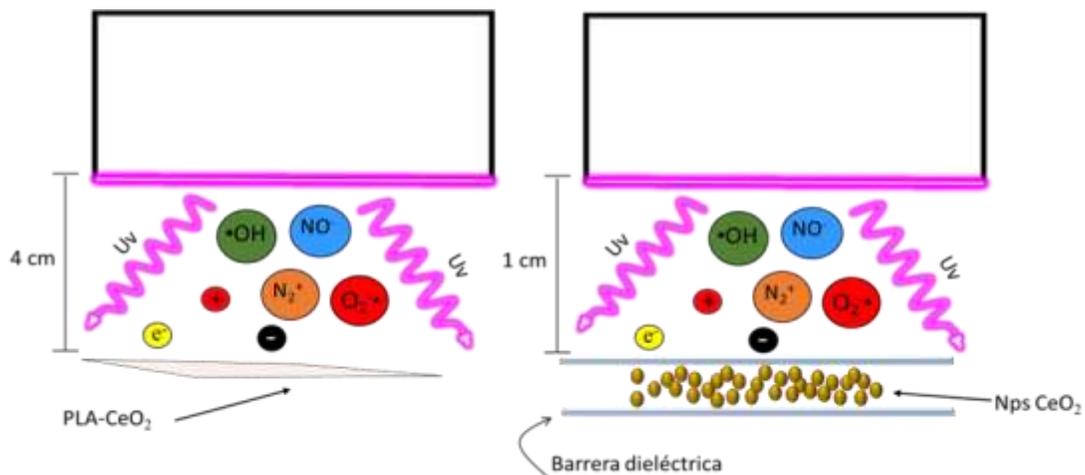


Figura 20 Tratamiento con plasma a Nps CeO₂ y películas de CeO₂-PLA

3.3.4 Obtención de la curva de calibración de AM.

Para realizar la curva de calibración se hizo una solución de AM a una concentración de [10 mg/L] y se diluyó disminuyendo la concentración a [5 mg/L], [2.5 mg/L], [1 mg/L], [0.5 mg/L] y [0.25 mg/L] mismas que se observan con su respectiva absorbancia en la tabla 2. Se obtuvieron sus espectros de absorción UV-Vis y se graficaron las absorbancias obtenidas contra las concentraciones, esta gráfica se muestra en la figura 21 además se utilizó la ecuación de la recta " $y = mx + b$ " para calcular:

Pendiente: 0.081758242 Intersección del eje: -0.017692308

Coefficiente de correlación: 0.999158686

Tabla 4. Concentración y absorbancia del azul de metileno.

Longitud de onda nm	Concentración mg/L	Absorbancia u.a.
609	[0 mg/L]	0
609	[0.25 mg/L]	0.01
609	[0.5 mg/L]	0.02
609	[1 mg/L]	0.06
609	[2.5 mg/L]	0.17
609	[5 mg/L]	0.38
609	[10 mg/L]	0.81

La curva de calibración se realizó con el fin de obtener las concentraciones de las soluciones de AM que se van a degradar más adelante, el cálculo de las concentraciones se logra con la siguiente fórmula:

$$\text{Concentración} = \frac{m-b}{\text{absorción}} \quad \text{eq4}$$

Tabla 5. Recursos utilizados para obtener la curva de calibración de AM fuente: elaboración propia.

Reactivos	Instrumentación	Equipos	Softwares
Agua destilada	Matraz volumétrico de 25 ml	Balanza analítica Marca: precisa Modelo: xb220a	Excel
Azul de metileno	Celda de cuarzo de 1 cm	Espectrómetro Uv-vis Marca: Ocean optics Modelo: qp450	Ocean view
	Micropipeta		Origin 9
	Espátula de acero inoxidable		

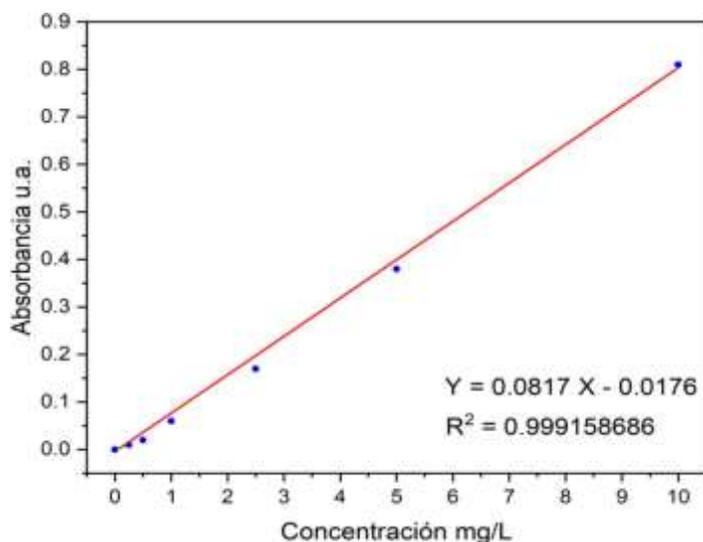


Figura 21 Curva de calibración de azul de metileno.

3.3.5 Degradación de AM implementando plasma.

El proceso de degradación de AM se realizó utilizando un arreglo como el mostrado en la figura 22 el cual consta de un ánodo y un cátodo para generar el plasma. La solución de azul de metileno se recircula utilizando una bomba peristáltica poniendo la solución en contacto con en el cátodo aumentando la interacción con el plasma atm.

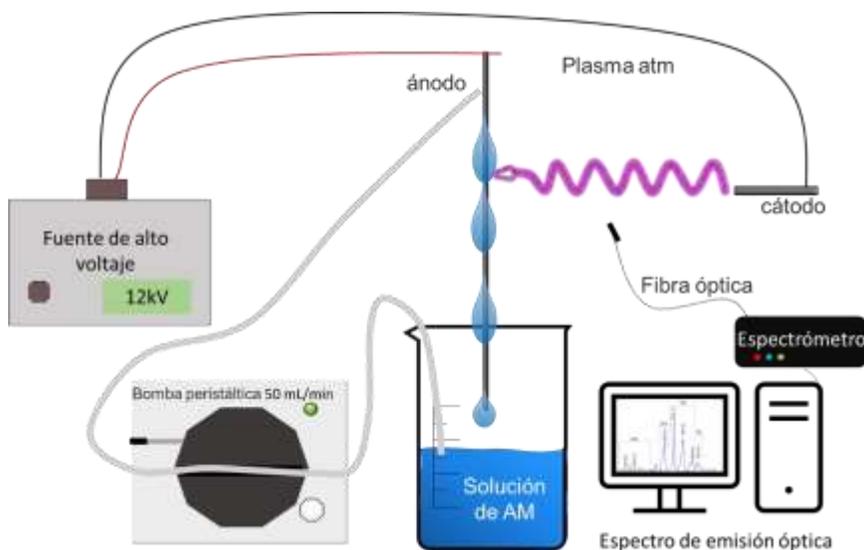


Figura 22 Sistema utilizado para los experimentos de degradación de azul de metileno.

Se escogió este sistema para el proceso de degradación ya que al ser un sistema con flujo se considera que la degradación será más rápida que con sistemas estáticos, debido a que al estar en contacto directo la solución de azul de metileno con el plasma, permite que las especies reactivas generadas por el plasma interactúen de una forma más directa con la solución acelerando la degradación del

colorante.

Para el método de degradación utilizado existen múltiples variables a considerar, como es el flujo de la solución de azul de metileno, la distancia entre ánodo y cátodo, etc. Las variables consideradas se muestran en la tabla 2 aunque la degradación de colorantes por plasma se puede realizar con otros sistemas y demás variables que no se consideran en este trabajo.

CAPITULO 4

4.1 RESULTADOS

4.1.1 Caracterización de Nps CeO₂.

Se ocuparon diferentes técnicas de caracterización fisicoquímica para asegurar la presencia de material nanométrico y determinar propiedades importantes de las nanopartículas de óxido de cerio, así como la recaudación de datos que puedan influir en su uso como catalizador para la degradación de AM.

4.1.1.1 Microscopia Raman.

Se utilizó un microscopio confocal Olympus (20X) acoplado a un espectrofotómetro Raman de la marca Bruker modelo Senterra II, para obtener imágenes de la muestra analizada, y obtener el espectro de las Nps CeO₂ que se observa en la figura 23, destacando una banda en 462 cm⁻¹ atribuida al estiramiento simétrico de la unidad vibratoria Ce-O8 de la estructura cúbica del tipo fluorita, AB₂ con grupo espacial *Fm3m*, que concuerda con lo reportado en la literatura [66], por lo cual se puede inferir la correcta composición química de CeO₂. En el espectro de las nanopartículas tratadas con plasma se observa un ligero desplazamiento de la banda a 461 cm⁻¹, debido a un desorden en la subred del átomo de O, de la red cristalina, ocasionada por las vacancias de oxígeno en la celda cúbica, las cuales también generan un aumento del modo óptico en la pequeña banda observada a 595 cm⁻¹, que concuerda con lo reportado en la literatura [67].

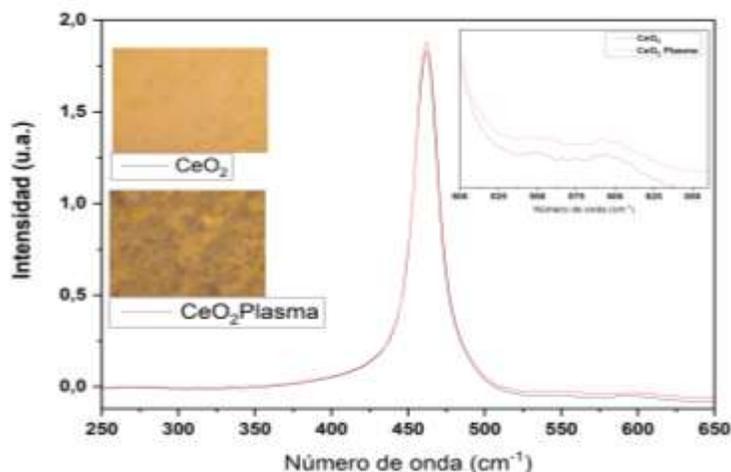


Figura 23 Espectros y micrografías Raman de NpsCeO₂ sin y con

4.1.1.2 Espectroscopia Uv-Vis.

Se utilizó un Espectrófotometro Uv-vis de la marca: Ocean optics modelo: qp450 para obtener los espectros de absorción de la Nps CeO₂. Para esta técnica se pesaron 6 mg de Nps CeO₂ y se dispersaron en 10 mL de etanol, se tomaron 3 mL de las nanopartículas suspendidas y se colocaron en una celda de cuarzo para obtener el espectro de absorción mostrado en la figura 24 el cual muestra una banda de absorción en 307 nm, lo que concuerda con lo reportado en la literatura para CeO₂. Es una banda característica de las Nps CeO₂ [68]. La otra banda es de Nps CeO₂ tratadas con plasma durante 3 minutos como se observa en la figura 20. Se puede observar que conforme se aumentó el tiempo de tratamiento con plasma la banda se desplaza, lo que nos indica un cambio del band-gap debido a las vacancias de oxígeno [69]. Estos resultados concuerdan con el análisis Raman, donde se observa un aumento en las vacancias de oxígeno.

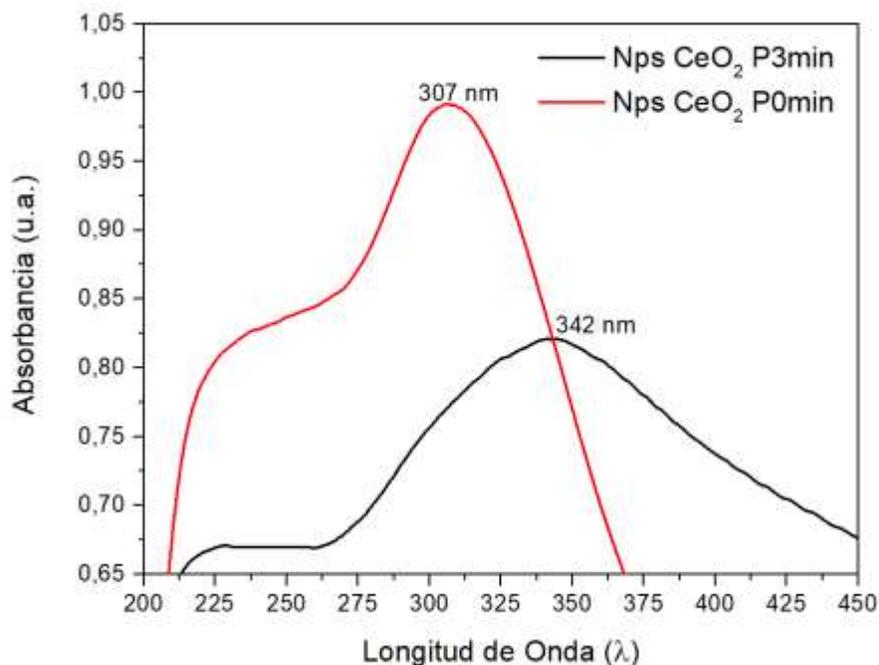


Figura 24 Espectros de absorción Uv-Vis de Nps CeO₂ sin y con tratamiento de plasma de 3 min

Mediante los espectros obtenidos se calculó el band gap por el método de tauc plot de las Nps CeO₂, estos valores se muestran en la figura 25, de acuerdo con los resultados observados se puede concluir que al aumentar el tiempo de tratamiento con plasma el band gap disminuye esto debido a las vacancias de oxígeno generadas por el tratamiento con plasma las cuales causan un cambio de valencia de Ce⁴⁺ a Ce³⁺ que con lleva a un desorden estructural en la red cristalina [70].

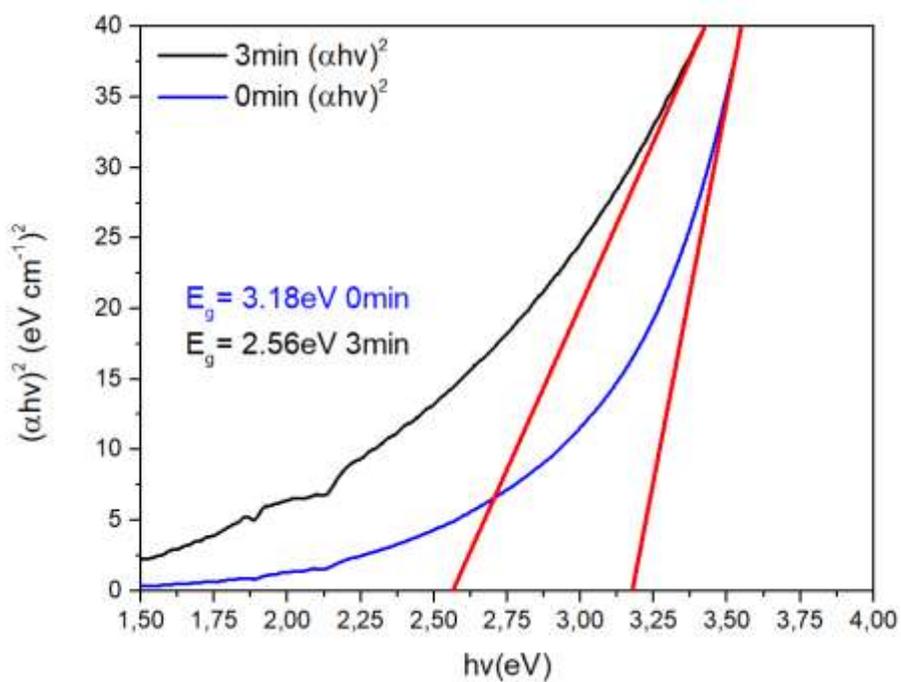


Figura 25 Valores de Band gap obtenidos de las Nps CeO_2 sin y con 3 minutos de tratamiento con plasma.

Difracción de rayos X.

Se usó un difractómetro de rayos X de la marca: Bruker modelo: d2phaser para obtener los difractogramas mostrados en la figura 26, los cuales son de Nps CeO₂ en el difractograma azul las Nps CeO₂ fueron tratadas con plasma por 3 minutos, y el difractograma rojo es de las Nps CeO₂ sin tratar [71]. El difractograma confirmó por la posición de los picos que corresponden a los planos de difracción de la fase cristalina de la estructura cúbica centrada en las caras del CeO₂, para las nanopartículas sin y con tratamiento de plasma,

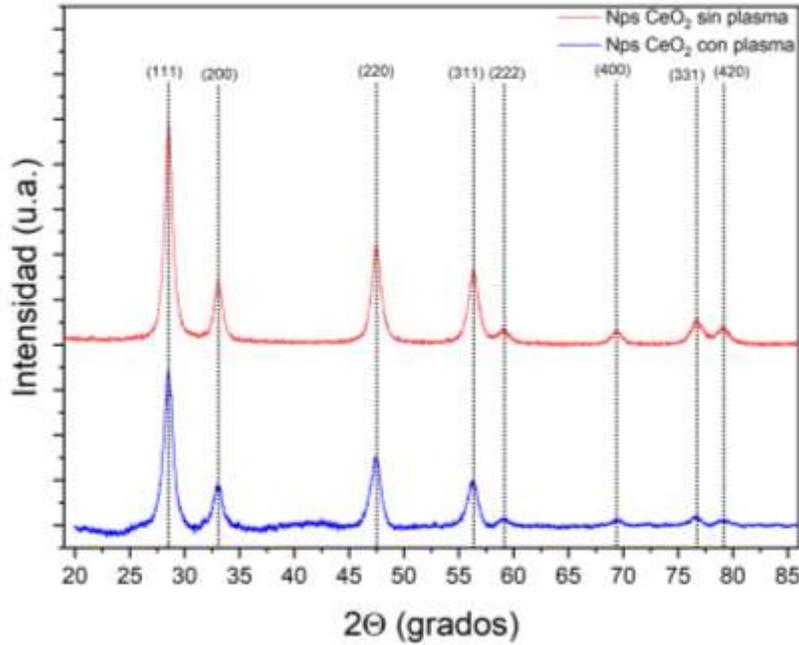


Figura 26 Difractograma de rayos X de las Nps CeO₂ sin y con tratamiento de plasma de 5 min.

Mediante el difractograma obtenido se determinó que la fase cristalina de las Nps CeO₂, que es cúbica centrada en las caras, la posición de los diferentes planos de difracción se expresa en la Tabla 6. Además, se calculó el tamaño promedio del cristal con la ecuación 5 y la microdeformación promedio mediante la ecuación 6 los resultados y datos obtenidos se muestran en la tabla 6 y 7. El tamaño de un dominio de difracción coherente es el tamaño de partícula, aunque no necesariamente, por los defectos del crecimiento del cristal.

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad \text{eq5}$$

$$\varepsilon = \frac{\beta}{4 \tan(\theta)} \quad \text{eq6}$$

Tabla 6 Valores calculados para obtener el tamaño de cristal y la microdeformación promedio de las NpsCeO₂.

Planos de difracción	Θ =Posición del pico en radianes	Θ =Posición del pico en grados	β =FWHM RADIANES	β =FWHM grados	D=Tamaño de cristal	Microdeformación
1,1,1	28.55307	0.498345083	0.89445	0.015611097	9.999231236	0.878770282
2,0,0	33.07603	0.577285627	0.94479	0.016489696	9.923174722	0.795450956
2,2,0	47.48898	0.828839059	1.08752	0.018980805	10.69032219	0.618055529
3,1,1	56.34598	0.983422871	1.1378	0.019858356	12.45915006	0.531098034
2,2,2	59.03587	1.030370308	1.60314	0.027980071	9.524552237	0.707867992
4,0,0	69.41378	1.211499007	1.26763	0.022124317	17.62547236	0.457554981
3,3,1	76.77611	1.339995906	1.59699	0.027872734	21.50435083	0.50394077
4,2,0	79.04425	1.379582417	1.63839	0.0285953	25.22989811	0.496490755
Longitud de onda de las fuentes de rayos x		Constante de Scherrer para partículas esféricas		Tamaño promedio		Microdeformación promedio
$\lambda=1.5406$ nm		K=0.94		D=14.6		$\epsilon=0.600666339$

Tabla 7 Valores calculados del tamaño de cristal y la microdeformación promedio de las NpsCeO₂ tratadas con plasma.

Planos de difracción	Θ =Posición del pico en grados	Θ =Posición del pico en radianes	β =FWHM grados	β =FWHM radianes	D=Tamaño de cristal	Microdeformación
1,1,1	28,9432	0,50515413	1,03595	0,01808073	8,665749039	1,003482032
2,0,0	33,45603	0,58391787	1,05357	0,01838826	8,937419292	0,876375847
2,2,0	47,88524	0,83575510	1,1229	0,01959830	10,43245247	0,632221892
3,1,1	56,73196	0,99015949	1,18079	0,02060867	12,12853903	0,546732019
2,2,2	59,38121	1,03639762	1,43737	0,02508683	10,73099765	0,630234568
4,0,0	69,75885	1,21752161	1,09014	0,01902653	20,82951373	0,390968884
3,3,1	77,11845	1,34597086	1,30103	0,02270725	27,08535871	0,408038262
4,2,0	79,39574	1,38571707	1,29593	0,02261824	32,94166165	0,390268327
Longitud de onda de las fuentes de rayos x		Constante de Scherrer para partículas esféricas		Tamaño promedio		Microdeformación promedio
$\lambda=1.5406$ nm		K=0.94		D=16.4		$\epsilon=0,609790229$

Aunque a simple vista no se observa ninguna diferencia en los difractogramas entre las NpsCeO₂ sin tratamiento y las tratadas con plasma, el tamaño del cristalito promedio es de 14.6 nm para las Nps sin tratamiento y de 16.5 nm para las Nps tratadas con plasma; este aumento es debido al número de defectos intrínsecos generados por la pérdida de átomos de oxígeno ante el tratamiento con plasma, formando vacancias en la red cristalina. A nivel atómico se considera que se generan vacancias en la celda cúbica debido a los electrones y especies químicas reactivas de oxígeno y nitrógeno generadas en el plasma. Las vacancias generan un desplazamiento en la posición del pico del difractograma para las Nps tratadas con plasma, como puede observarse al comparar la tabla 6 y 7. Además, se observa una ligera ampliación en la anchura del pico debido a la tensión de la red cristalina por lo que se determinó la microdeformación interna, que aumenta en los principales planos de difracción para las Nps tratadas con plasma.

En la figura 27 se realizó un diagrama donde se observa la estructura cristalina cúbica del CeO₂, donde el Ce⁴⁺ está coordinado con ocho aniones de oxígeno formando un cubo y a su vez el oxígeno se coordina con cuatro Ce⁴⁺ formando un tetraedro.

La formación de las vacancias de oxígeno posiblemente se generan por los electrones y iones negativos de O₂⁻ (radical superóxido) y NO[•] (radical óxido nítrico), originados en el plasma de aire, los cuales inducen la reducción del Ce⁴⁺ a Ce³⁺, para mantener la neutralidad eléctrica de la red cristalina. Esta propiedad del CeO₂ se debe precisamente a la estructura cristalina, relativamente abierta, que garantiza la alta movilidad de iones oxígeno, que da como resultado una buena conductividad eléctrica y iónica. Estos resultados concuerdan con el análisis de Espectroscopia Raman y UV-Visible, cuyas vacancias de oxígeno provocan una disminución de la banda de gap en las Nps tratadas con plasma DBD de aire.

Con el difractograma obtenido también se calculó el porcentaje de cristalinidad de las Nps CeO₂, mediante el software Origin. Para ello, primero se determinó el área de cada pico y el área total del espectro, se sumaron las áreas de todos los picos y se dividieron entre el área total del espectro, después se multiplican por 100 (eq7) y da como resultado un porcentaje de cristalinidad del 67%. En la figura 28 se pueden observar los espectros con las áreas calculadas.

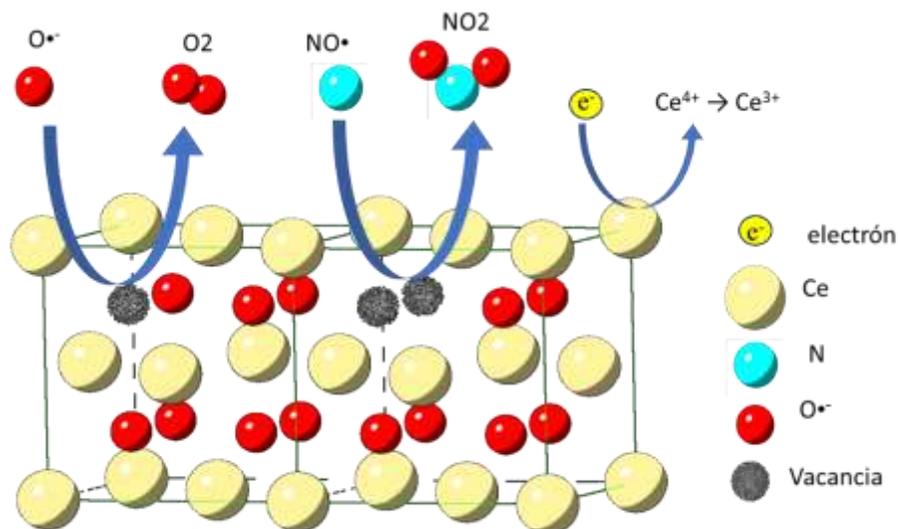


Figura 27 Efecto de las especies reactivas de oxígeno y nitrógeno generadas por el plasma sobre la celda cúbica de CeO₂

$$\% \text{ cristalinidad} = \frac{\text{área de los picos}}{\text{área total}}$$

eq7

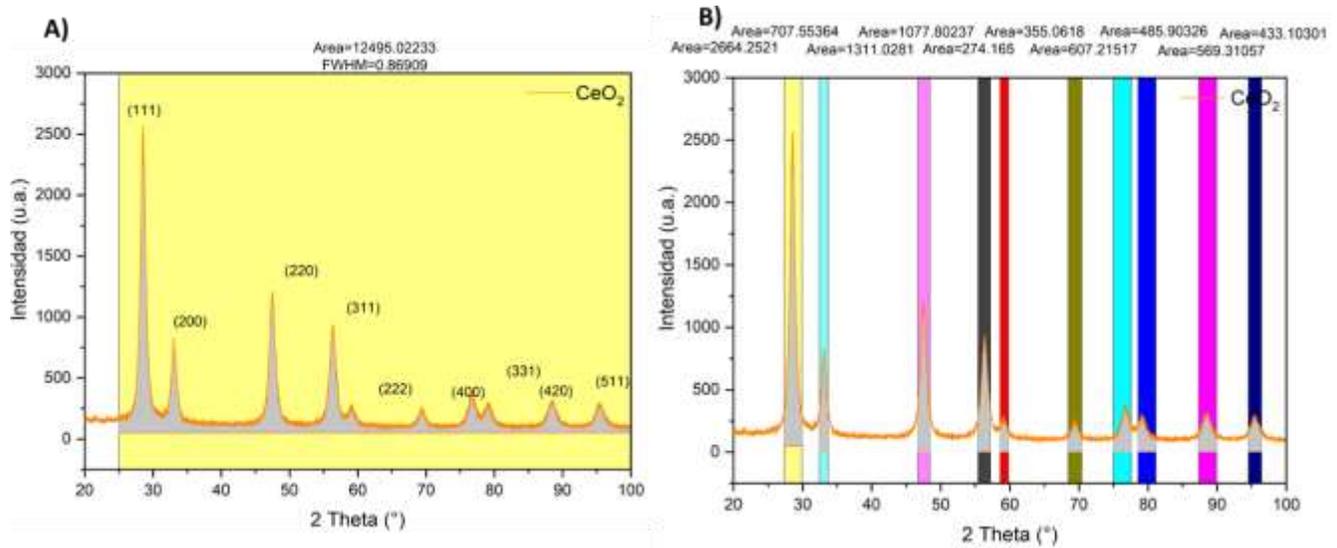


Figura 28 A) Difractograma con área total calculada B) Difractograma con área de cada pico calculada.

4.1.1.3 Espectroscopia de Fotoelectrones de Rayos X (XPS).

La Espectroscopia de Fotoelectrones de Rayos X (XPS) puede ser utilizada para determinar la presencia de estados de oxidación específicos de un elemento en una muestra, incluyendo la presencia de iones Ce^{3+} y Ce^{4+} en CeO_2 . En este caso se hizo para confirmar que el plasma generaba un cambio en el estado de oxidación del cerio pasando de Ce^{4+} a Ce^{3+} para ello se obtuvo el espectro general de las Nps CeO_2 sin y con tratamiento de plasma mostrados en la figura 29, donde se identificaron los picos característicos desde Ce 5p, s, Ce 4d, p, s, O 1s, y Ce 3d. La configuración electrónica del átomo de Cerio es $Xe\ 4f^{16}5s^25d^1$, donde la diferencia de energía entre los electrones internos en $4f$ y los electrones de valencia en $6s$ y $5d$, permite dos estados de oxidación estables, siendo el primero y más frecuente el Ce^{4+} ($Xe\ 4f^0$) y el segundo el Ce^{3+} ($Xe\ 4f^1$).

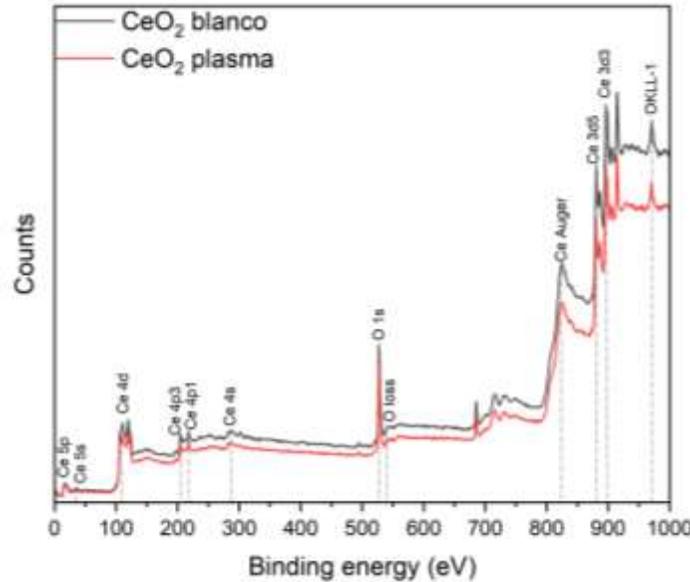


Figura 29 XPS de las Nps CeO_2 sin (negro) y con tratamiento de plasma de 5 min (rojo).

La Figura 30 muestra la deconvolución ajustada de los espectros XPS Ce 3d a nivel central para CeO_2 y CeO_2 -plasma, que se ajustaron a los estados de óxidos de cerio Ce_2O_3 y CeO_2 . Los picos medios de energía de enlace (BE) más altos para los orbitales Ce^{4+} $3d_{5/2}$ y Ce^{4+} $3d_{3/2}$ se observaron a 881,8 eV (V) y 900,3 eV (U), respectivamente. Los estados BE inferiores corresponden a V'' y U'' a 887,9 eV, y se asignaron 906,6 eV a Ce^{3+} $3d_{5/2}$ y Ce^{3+} $3d_{3/2}$ desde el estado de agitación. Los picos BE adicionales a 897,6 (V''') y 916 eV (U''') corresponden al estado de sacudida. Los picos principales de los orbitales Ce^{3+} $3d_{5/2}$ (V0) y Ce^{3+} $3d_{3/2}$ (U0) aparecen en 879,9 eV y 898,8 eV correspondientes a Ce_2O_3 en la región de la superficie. Los picos de sacudida BE V' y U' para Ce^{3+} $3d_{5/2}$ y Ce^{3+} $3d_{3/2}$ aparecen a 884,4 eV y 903,1 eV, respectivamente. Se determinaron relaciones molares $\text{Ce}^{3+}/(\text{Ce}^{3+}+\text{Ce}^{4+})$ para NPs de CeO_2 y CeO_2 -Plasma siendo 10 % y 18,5 %, respectivamente. La contribución de cada pico se muestra en la Tabla 8. Tenga en cuenta que este estudio considera la contribución de los picos del multiplete Ce^{4+} . Por lo tanto, el análisis XPS confirma el aumento de la relación $\text{Ce}^{3+}/(\text{Ce}^{3+}+\text{Ce}^{4+})$ después del tratamiento con plasma de las NP de CeO_2 , lo que sugiere una mayor concentración de vacantes de oxígeno en las NP de CeO_2 -Plasma, lo que puede contribuir a una mejor degradación catalítica de los compuestos orgánicos

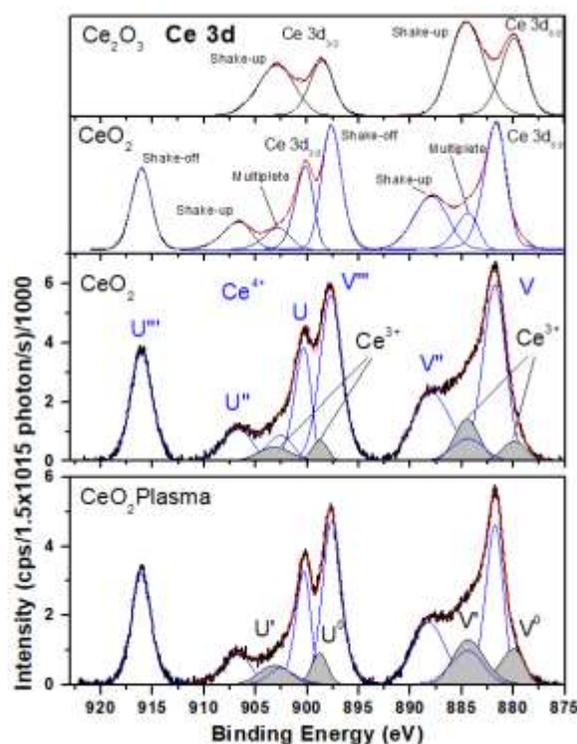


Figura 30 Deconvolución del análisis de XPS para calcular el porcentaje de Ce³⁺ B) con tratamiento de plasma A) sin tratamiento de plasma.

Tabla 8 Parámetros de energías de enlace y contribución (%) de los estados de oxidación de Ce⁴⁺ y Ce³⁺.

Muestra	Ce ⁴⁺								Ce ³⁺				Estado de oxidación
	Pico principal		Shake-up		Multiplete		Shake-off		Pico principal		Shake-up		SO splitting
	V	U	V''	U''	3d _{5/2}	3d _{3/2}	V'''	U'''	V ⁰	U ⁰	V'	U'	Orbital
	3d _{5/2}	3d _{3/2}	BE (eV)										
CeO ₂	881.8	900.3	887.9	906.6	884.5	902.5	897.6	916.0	879.9	898.8	884.4	903.1	BE (eV)
	21.5	9.5	13.5	4.8	5.1	3.4	19.8	12.4	2.4	1.6	3.7	2.4	(%)
CeO ₂	881.7	900.3	888.2	906.6	884.4	902.5	897.6	916.0	879.9	898.8	884.4	903.1	BE (eV)
Plasma	16.0	9.7	11.3	4.8	6.0	2.3	18.3	13.0	4.7	2.7	7.7	3.4	(%)
CeO ₂	881.7	900.3	888.2	906.6	884.4	902.5	897.6	916.0					BE (eV)
Ce ₂ O ₃									879.9	898.5	884.5	902.9	

4.1.1.4 Microscopia electrónica de transmisión (TEM).

Se realizó el análisis de morfología y tamaño de las Nps CeO₂ con y sin tratamiento con plasma para esto se utilizó un microscopio de transmisión electrónica (transmission electron microscope (TEM)) marca Zeiss de Oberkochen, Alemania, utilizando un voltaje acelerado de 80 kV.

Para preparar las muestras las Nps CeO₂ se dispersaron en etanol en una relación 1:10 en 5 mL de etanol, se tomaron 5 µL que se colocaron en una rejilla de cobre recubierta de carbono.

Se obtuvieron las micrografías mostradas en la figura 31, las cuales fueron tratadas con el software image J mismo con el que se midieron las partículas para realizar su histograma en el software Origin

el cual se muestra en la figura 32, además se realizó el ajuste gaussiano para obtener el tamaño promedio de partícula el cual fue de 6.4 y 7.9 nm aunque el tratamiento con plasma no influye en el tamaño de partícula si ayuda a dispersarlas y obtener mediciones más precisas la diferencia del tamaño se debe principalmente a la diferencia del conjunto de datos que es menor en las dispersadas con plasma, y además que al estar más dispersas la medición puede ser más precisa de acuerdo con las medidas tomadas, y aunque en el histograma se observan partículas inferiores a 5 nm y mayores a 20nm.

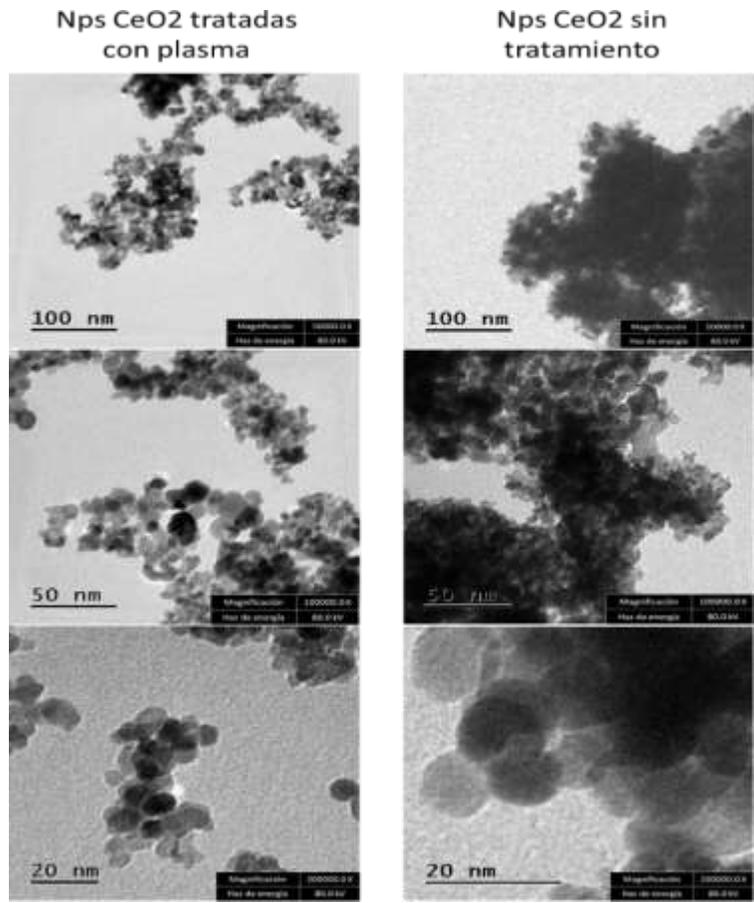


Figura 31 Micrografías de NpsCeO₂ con y sin tratamiento con plasma a distintas magnificaciones.

A pesar de que el tamaño de partícula es similar en las dos muestras y la preparación de la muestra fue la misma, se puede diferenciar que las NpsCeO₂ tratadas con plasma se dispersaron mejor, mientras que las que no tienen tratamiento se ven más aglomerados, también se puede observar que la mayoría de las partículas tienen tamaños esféricos, aunque hay presencia de aglomerados y nucleación de partículas, pero en menor cantidad. En este caso, podría sugerirse que el tamaño de partícula determinado por DRX es más preciso.

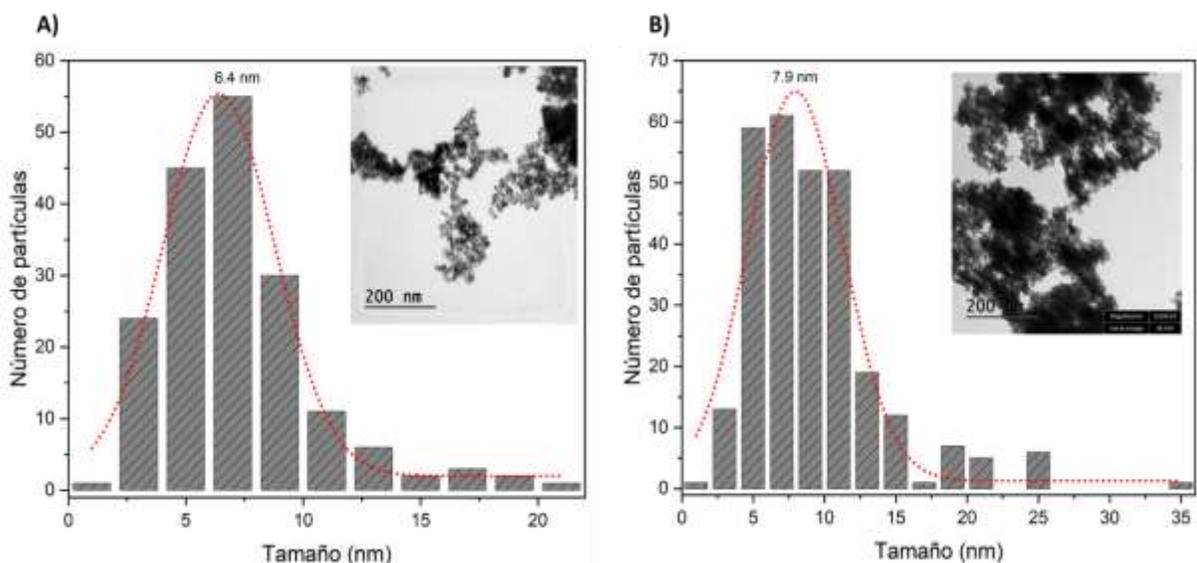


Figura 32 Micrografías e histogramas de las Nps CeO₂ A) tratadas con plasma 5 min a 1 cm B) Nanopartículas sin tratamiento.

4.1.2 Caracterización de ácido poliláctico (PLA).

El PLA se caracterizó mediante Uv-Vis y microscopia Raman con el fin de recopilar datos relevantes que podrían tener impacto en su potencial aplicación como soporte de las NpsCeO₂ en el proceso de degradación de contaminantes.

4.1.2.1 Espectroscopia Uv-Vis

Se empleó un espectrofotómetro UV-Vis de la marca Ocean Optics, modelo QP450, para adquirir los espectros de absorción del PLA. Para esto se disolvió el PLA en cloroformo se borró la banda de fondo del cloroformo y se colocó la solución en una celda de cuarzo para obtener el espectro de absorción representado en la figura 33 A). Este espectro exhibe una banda de absorción a 248 nm que de acuerdo con lo reportado por Díaz Costanzo y colaboradores es una banda de absorción característica del PLA.

Mediante el espectro obtenido se calculó el band gap del PLA por el método de tauc plot la gráfica obtenida se muestra en la figura 29 B) dando un valor de 4.7 eV cercano a lo reportado por H.M. y colaboradores [72].

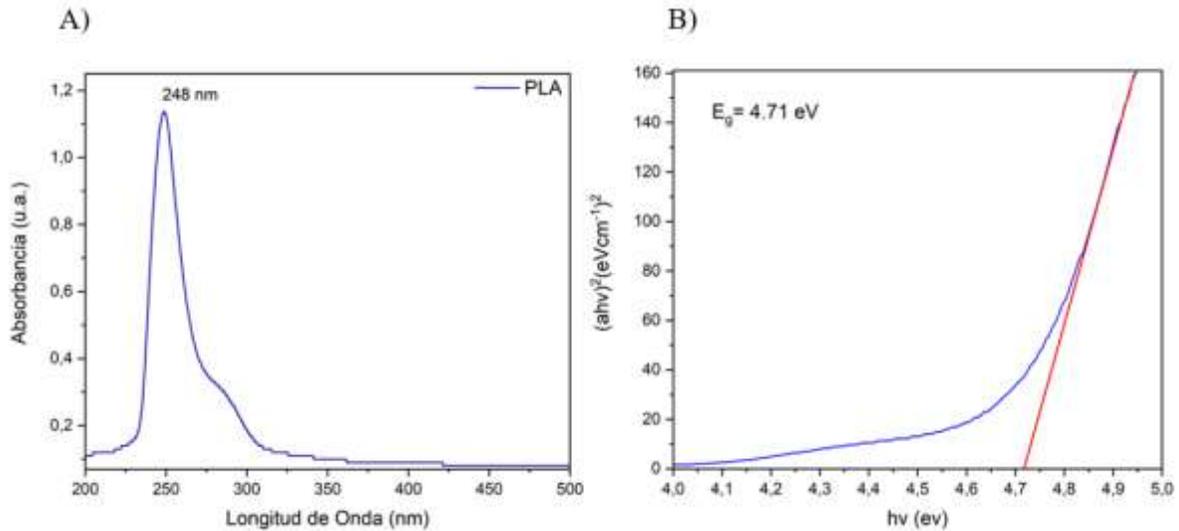


Figura 33 A) Espectro de absorción del PLA B) Band gap calculado del PLA.

4.1.2.2 Microscopia Raman

Se utilizó un microscopio confocal Olympus (20X) acoplado a un espectrofotómetro Raman de la marca: Bruker modelo: Senterra II, para obtener el espectro Raman de PLA reciclado (utilizado como soporte en impresión 3D) y PLA nuevo de la marca plasticueva color blanco, esta comparación se hizo para analizar si había alguna característica que pudiese perjudicar su uso como soporte para las nanopartículas, los espectros obtenidos se muestran en la figura 34.

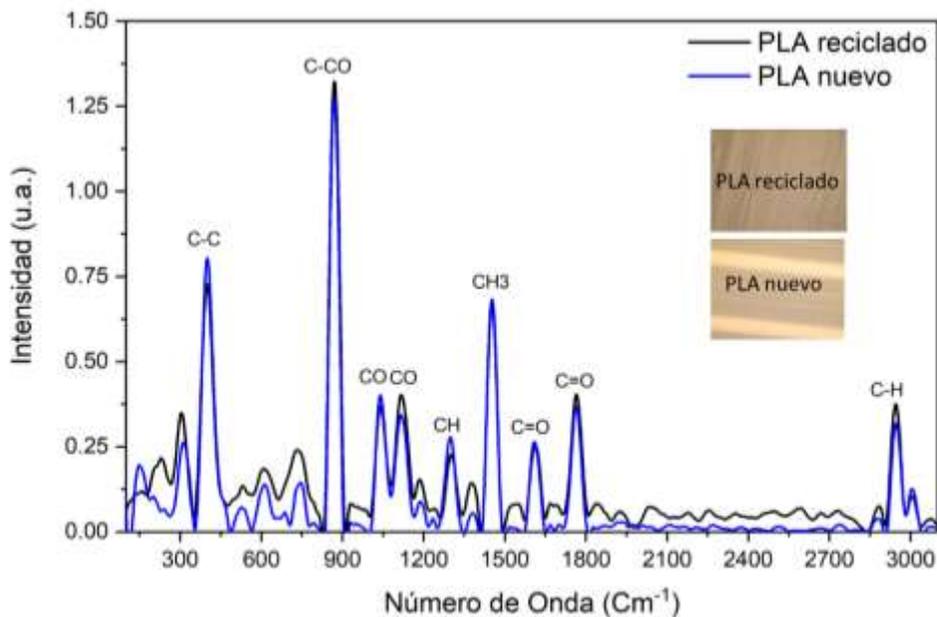


Figura 34 Espectro y micrografía Raman de filamento de PLA nuevo y PLA reciclado.

Con el espectro obtenido se identificaron los enlaces de los grupos funcionales característicos del monómero del PLA y se observó que no hay algún cambio significativo entre el PLA nuevo y el reciclado que pueda afectar el desempeño del PLA para ser utilizado como soporte de las Nps CeO₂ [45]. Respecto a las micrografías, se observa que el PLA nuevo contiene una morfología ordenada resaltando por la luz, la brillantez del aditivo de color, que cuando después de haber sido térmicamente tratado pierde su brillo, pero mantiene su morfología lineal del ordenamiento cristalino de las cadenas poliméricas.

4.1.3 Caracterización de las películas de PLA-CeO₂.

Las películas PLA-CeO₂ analizaron mediante distintas técnicas de caracterización como: microscopía Raman, ángulo de contacto, microscopía de fuerza atómica, fuerza tensil, y difracción de rayos X. esto con el fin de obtener información pertinente que pueda incidir en su uso para la degradación de contaminantes en agua.

4.1.3.1 Raman.

Se utilizó un espectrofotómetro confocal Raman de la marca: Bruker modelo: Senterra II con una cámara infinity 1, para la obtención de los espectros Raman mostrados en las figuras 35 y 36, en la figura 35 se muestran tres espectros, el negro es de las películas el rojo es de las Nps CeO₂ y el azul del PLA. En el espectro de las películas de PLA-CeO₂ se observa la compatibilidad entre las Nps y el PLA, en la disminución las señales alrededor de 1450 y 17500 cm⁻¹ correspondiente al CH₃ y C=O del Ac. Carboxílico terminal que interaccionan con el CeO₂, estas interacciones intermoleculares provocan un desplazamiento en la señal del C=O del éster alrededor de 1650 cm⁻¹.

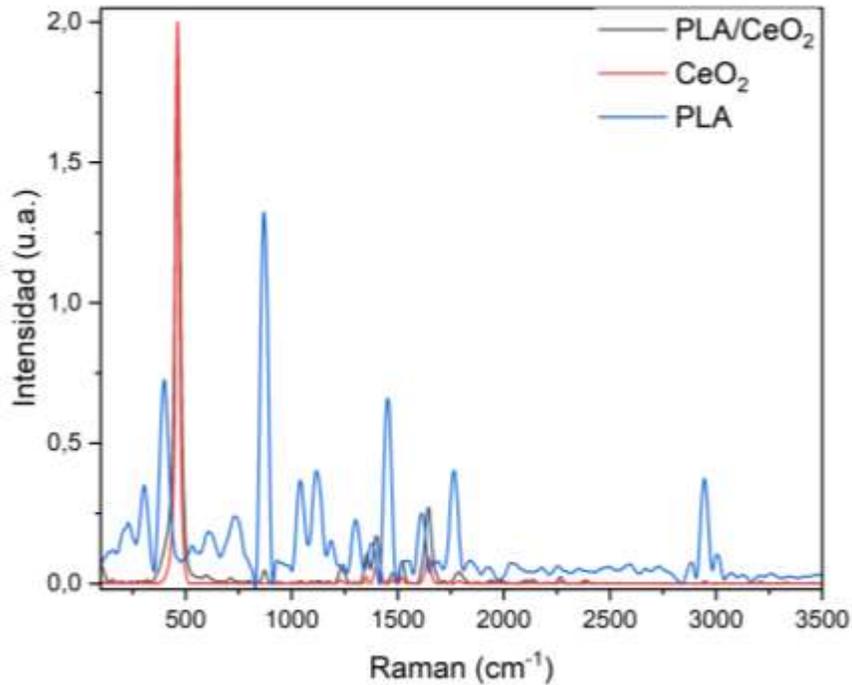


Figura 35 Espectro Raman de las NpsCeO₂ (rojo) PLA (azul) películas de PLA-CeO₂ (negro)

En la figura 36 se observan los espectros y micrografías ópticas a 20X de las Películas de PLA-CeO₂ sin y con diferentes tiempos de tratamiento con plasma. El aumento en la intensidad de las señales con tratamiento de plasma se debe a la polarizabilidad de la molécula misma a la que la dispersión Raman es sensible, y por eso aumenta la intensidad de las señales, principalmente para la tratada 15 s, donde también se observan productos de degradación después de 1800 cm⁻¹. En todas las micrografías obtenidas se observan películas porosas debido a la técnica usada para su preparación por evaporación del solvente. En el blanco se observa una porosidad uniforme, pero a los 5 s de tratamiento con plasma se observa la revelación en la superficie de las Nps por la propiedad de luminiscencia del CeO₂, que a los 10 s de tratamiento también se observa acompañado de una pequeña dilatación, pero a los 15 s de tratamiento se observa una mayor dilatación del poro.

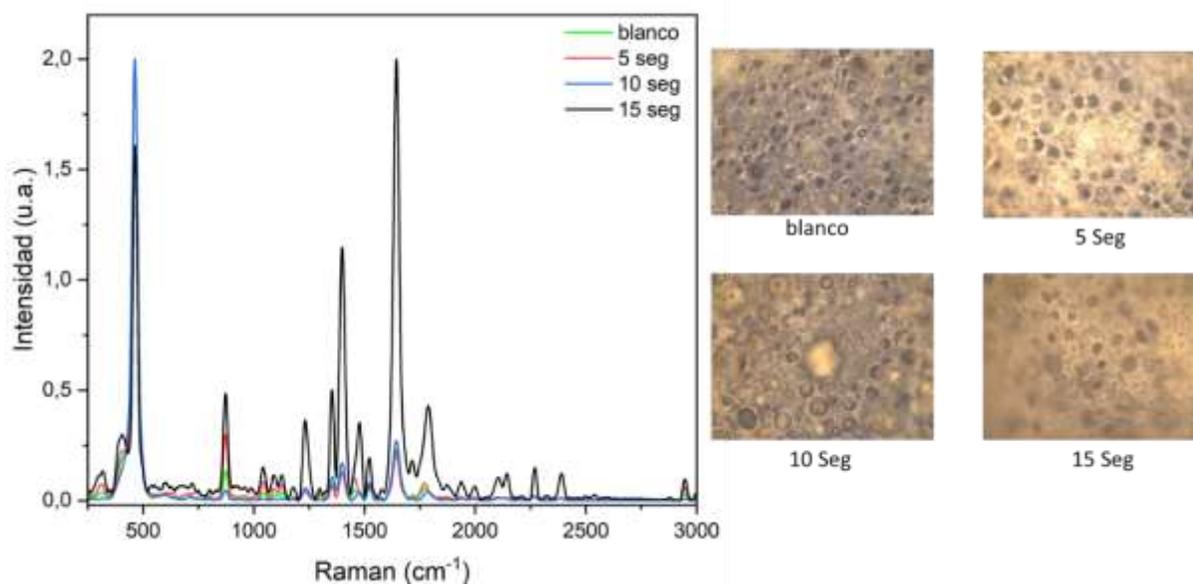


Figura 36 Espectros y micrográficas Raman de las películas de PLA-CeO₂ sin y con diferentes tiempos de tratamiento con plasma atmosférico.

4.1.3.2 Angulo de contacto.

Se realizaron tratamientos de 5,10 y 15 segundos con plasma a las películas de PLA-CeO₂ y se midió el ángulo de contacto de la superficie con agua y con diiodometano, mediante un microscopio digital modelo Px-537, las imágenes obtenidas se muestran en la figura 37.

Mediante los ángulos obtenidos, la ecuación 1 y los datos de la tabla 9, se calculó la energía libre superficial, la componente polar y la componente dispersiva, los datos obtenidos se muestran en la gráfica de la figura 38.

Tabla 9 Energía libre superficial, componente polar y componente dispersiva, de agua y diiodometano

	AGUA mJ/m-2	DIYODOMETANO mJ/m-2
COMPONENTE POLAR	51	0
COMPONENTE DISPERSIVA	21,9	50,8
ENERGÍA LIBRE SUPERFICIAL	72,8	50,8

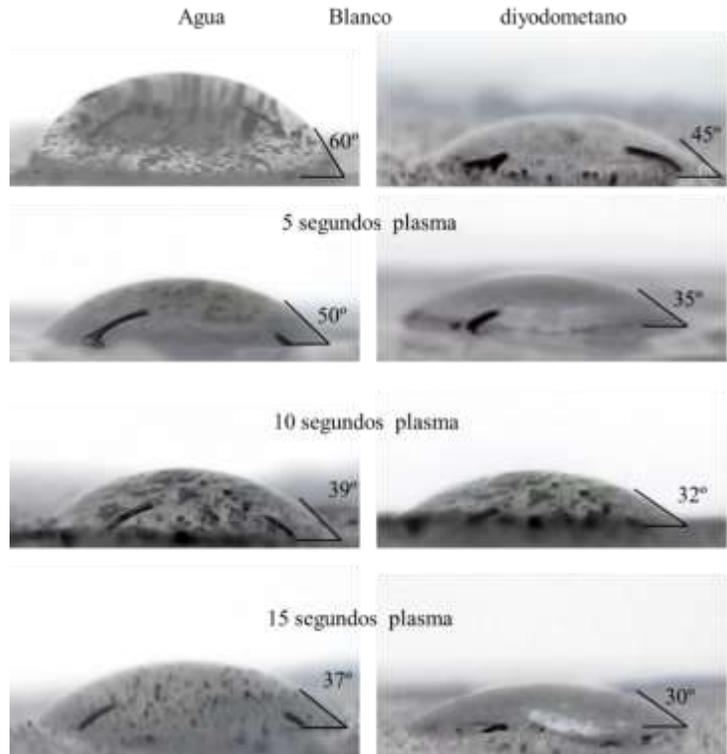


Figura 37 Espectros y micrografías Raman de las películas de PLA-CeO₂ sin y con diferentes tiempos de tratamiento con plasma atmosférico.

Con las imágenes y los datos obtenidos se observa que conforme se aumenta el tiempo de tratamiento con plasma las películas de PLA-CeO₂ se vuelven más hidrofílicas y a la vez la energía libre superficial y sus componentes polares y dispersivas aumentan. Estos resultados indican que la energía libre de superficie aumento con el tratamiento con plasma debido a la inserción de grupos polares en la superficie que contribuyen al aumento de la componente polar en la energía total libre de superficie, como puede observarse en la figura 38, y donde la componente dispersiva no presenta una contribución significativa con el tiempo de tratamiento con plasma. El aumento de la humectabilidad y energía libre de superficie es favorable para las pruebas de degradación del azul de metileno, porque la molécula se adhiere mejor a la superficie de las nanopartículas donde ocurre la fotocatalisis.

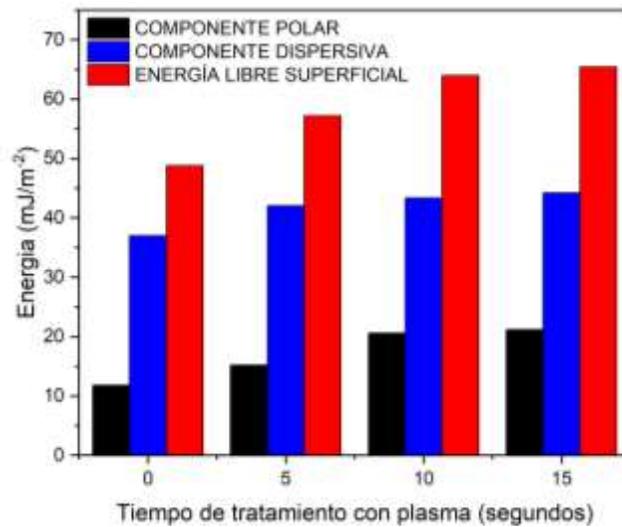


Figura 38 Gráfica de la energía libre superficial, la componente polar y dispersiva de las películas de PLA-CeO₂ a diferentes tiempos de tratamiento con plasma.

4.1.3.3 Microscopia de fuerza atómica.

La morfología y rugosidad de la superficie de las películas delgadas de PLA-CeO₂ fue estudiada con microscopia de fuerza atómica (MFA) (con una definición de 2 μm x 2 μm), para el análisis se utilizó un equipo XEI-BIO park systems para comparar la rugosidad de las películas de PLA-CeO₂ sin y con tratamiento de plasma. En la figura 39 se observa que con el tratamiento de plasma (A) aumenta la diferencia de altura en 1.4 μm en comparación con la película no tratada de 0.98 μm. Además de aumentar la rugosidad de la película de PLA, se observa también que con el tratamiento de plasma la película se hace más homogénea revelando zonas altas debido a la presencia de Nps CeO₂, en comparación con la no tratada donde se observa una superficie des homogénea con protuberancias y depresiones. Estos resultados concuerdan con el análisis de microRaman, donde la detección de CeO₂ mejoraba con el tratamiento de plasma.

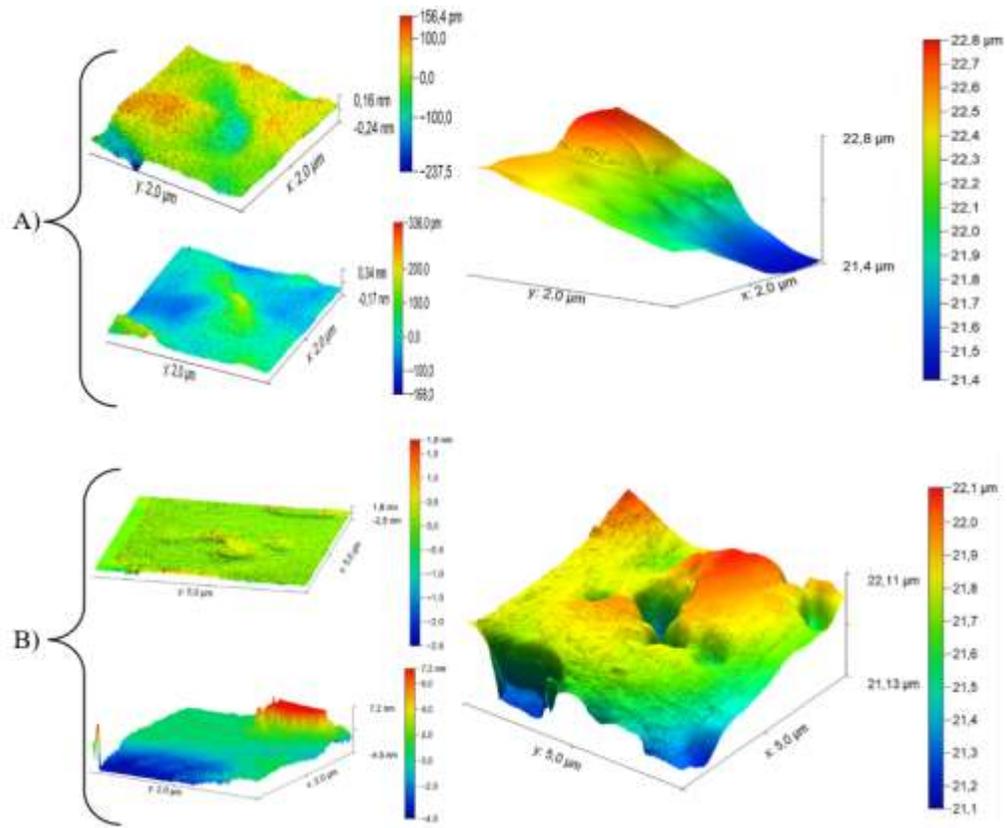


Figura 39 Micrografías tipo MFA A) Tratadas con plasma durante 10 segundos. B) sin tratamiento con plasma.

4.1.3.4 Fuerza tensil.

Se realizó un análisis de fuerza tensil con el objetivo de saber si el tratamiento con plasma beneficia o afecta algunas propiedades mecánicas de las películas de PLA-CeO₂. El análisis se realizó de acuerdo con la norma ASTM-D882-12, que constituye el método de evaluación predilecto para ensayos de tracción en películas plásticas delgadas. Para este propósito, se realizaron dos repeticiones de cada muestra tanto sin tratamiento como tratadas con plasma durante 10 segundos.

En una primera etapa, se cortaron las películas siguiendo las especificaciones geométricas establecidas por la normativa, se midieron y fijaron.

Las dimensiones de las muestras fueron de: 10 mm de ancho x 0.04 mm de espesor, medidas con un micrómetro digital. Una vez que la muestra se fracturó, los datos obtenidos fueron:

- Porcentaje de deformación (ϵ) mediante la diferencia de longitud (inicial y en el punto de fractura) en relación con la longitud inicial.
- Esfuerzo (σ) determinado por la fuerza aplicada dividida por la unidad de área.

Estos datos se analizaron para obtener las propiedades de resistencia a la tracción, mostrando las curvas de esfuerzo-deformación mostradas en la figura 40 donde se observa que la película tratada con plasma tiene un esfuerzo máximo mayor que la que no tiene tratamiento esto se debe a que las Nps CeO₂ se revelan con el tratamiento de plasma y aumentando su esfuerzo máximo y módulo de Young. Estos resultados concuerdan con los análisis de MFA, donde las películas tratadas con plasma presentan una mejor homogeneidad, a diferencia de las no tratadas que presentan zonas susceptibles a fractura con fuertes depresiones. Además, el tratamiento con plasma mejora la elasticidad de la película conforme a los resultados de DRX que se muestran a continuación.

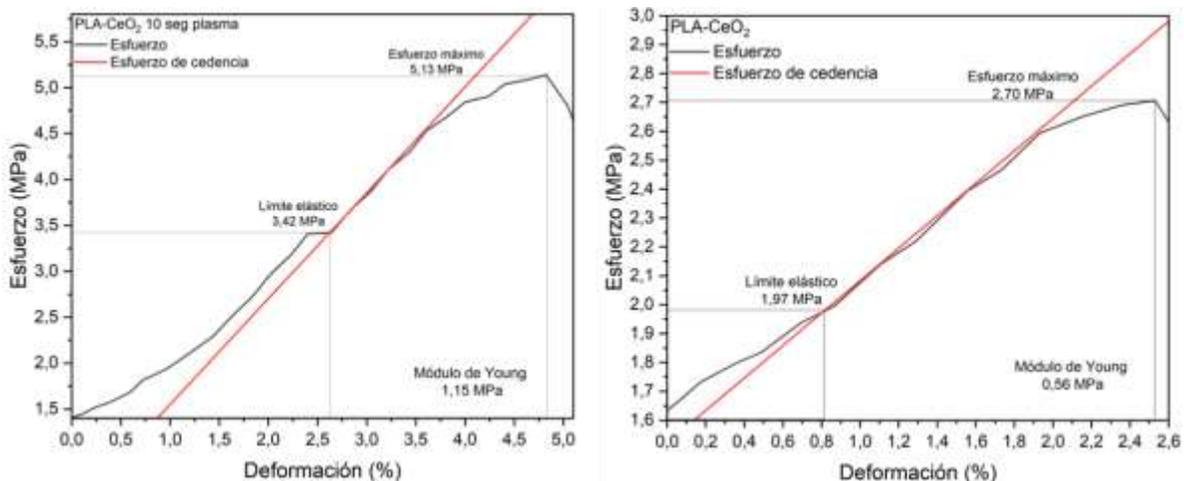


Figura 40 Propiedades de la resistencia a la tracción de las películas de PLA-CeO₂ sin y con plasma.

4.1.3.5 Difracción de rayos X (DRX).

Las películas de PLA-CeO₂ se analizaron mediante difracción de rayos X esto con el fin de determinar el % de cristalinidad (% C) y la diferencia entre la no tratada y tratada con plasma (10 s). El % C se determinó con la ecuación 7, en la figura 41 se observa que el porcentaje de cristalinidad de las películas tratadas con plasma disminuye de un 51 % a un 45%, debido a que en un inicio la buena compatibilidad de las Nps CeO₂ como se observó en espectroscopia Raman, generan un ordenamiento de las cadenas poliméricas del PLA, pero al entrar en contacto con el plasma, el bombardeo de cargas polariza la estructura superficial de las películas, más la inserción de grupos polares, permiten un desordenamiento de las cadenas poliméricas, que eliminan las interacciones de puente de hidrógeno o Van der Waals, ya se ha reportado que, en algunos casos, el plasma puede generar una mayor amorficidad en la estructura de algunos polímeros al romper enlaces y generar estructuras más desordenadas.

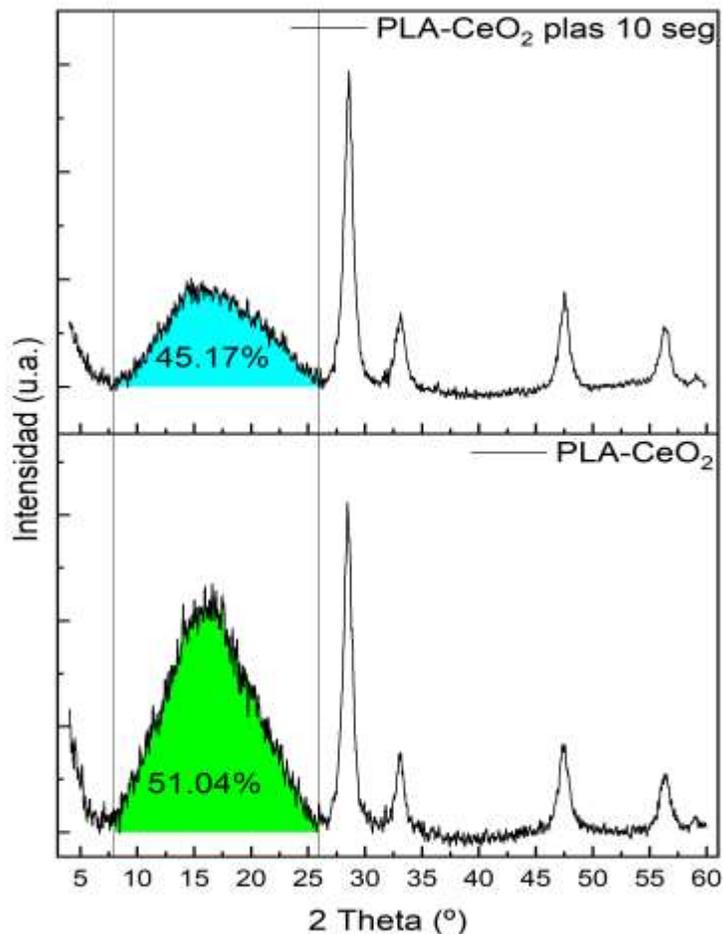


Figura 41 Difractograma de las películas de PLA-CeO₂ sin y con plasma, así como su % C.

4.1.4 Caracterización del plasma

Se utilizó un espectro de emisión óptica para caracterizar el plasma generado a presión atmosférica utilizando el aire del ambiente, y determinar las especies generadas. En la figura 42, podemos observar la caracterización del plasma utilizado para los pretratamientos de los catalizadores el cual se tomó a un 1 cm de distancia entre los electrodos, y se ve la presencia de especies como $\bullet\text{OH}$, NO , N_2 , N_2^+ y O^\cdot .

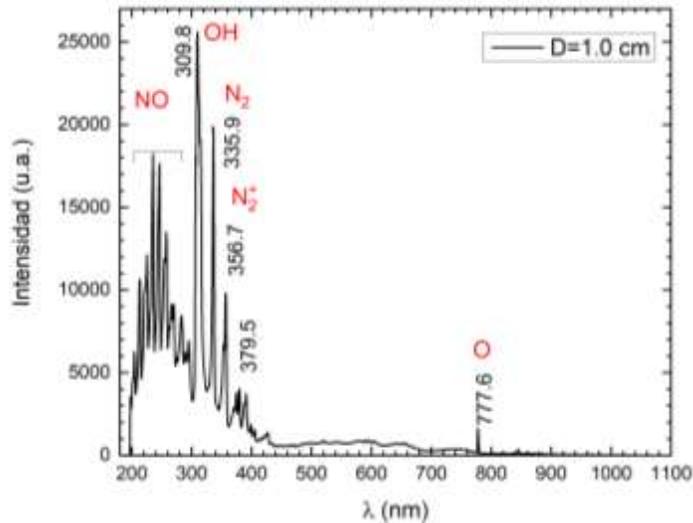
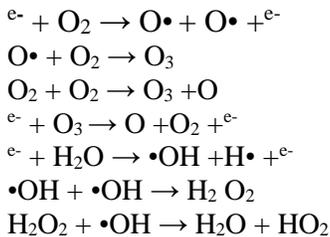


Figura 42 Espectro de emisión óptica de plasma atm utilizado para pretratamientos.

La figura 43 se presenta el espectro de emisión óptica del plasma utilizado para el proceso de degradación, en este caso se realizaron tres espectros: uno con 0.5 cm entre electrodos con flujo, y otro sin flujo; además otro con 1 cm con flujo. Las especies observadas son $\bullet\text{OH}$, NO^\cdot , N_2 , N_2^+ y O^\cdot con diferentes intensidades, en este caso la especie que más nos interesa es el radical hidroxilo, ya que es la que contribuye con mayor impacto en el proceso de degradación.

Al generar el plasma con el oxígeno del aire e interactuar con el agua suceden las reacciones siguientes que explican la generación de especies como electrones libres, especies excitadas, radicales hidroxilos, ozono, peróxido de hidrógeno, etc. Primeramente, ocurre la disociación de la molécula de oxígeno por interacción con un electrón para generar oxígeno atómico que se observa a 777.6 nm, y ozono que fácilmente se solubiliza en agua. Además la interacción del electrón con el agua disocia la molécula para generar radical hidroxilo observado a 309.8 nm, que se estabiliza en la formación de peróxido de hidrógeno (fuente de radical hidroxilo en el agua).



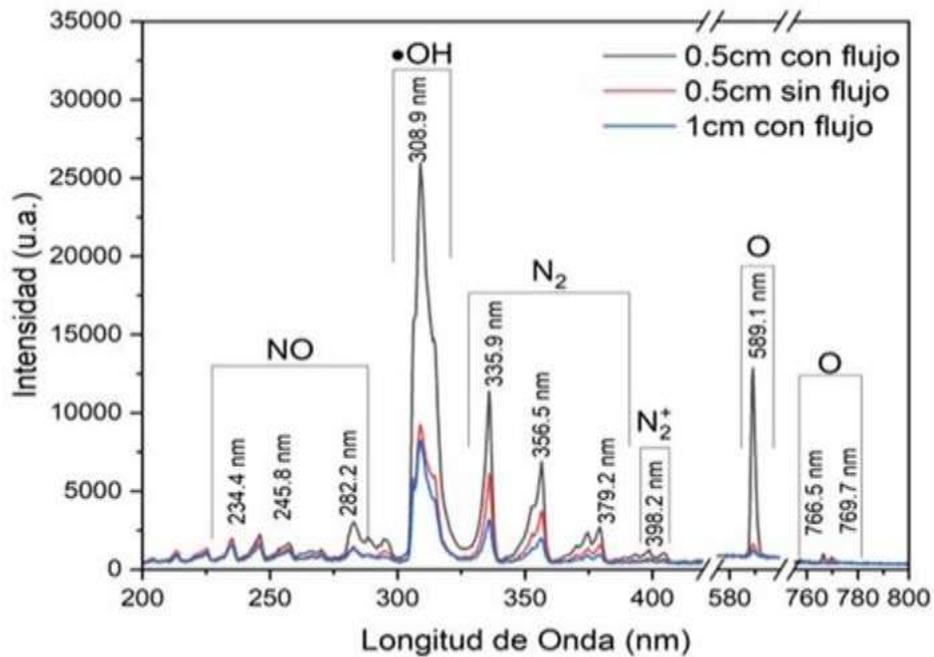
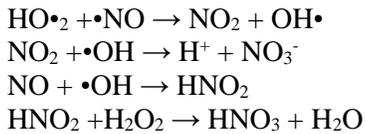


Figura 43 Espectro de emisión óptica de plasma utilizado para degradación.

Además del contenido de Oxígeno (21%), el aire contiene mayoritariamente nitrógeno (78 %) que cuando es usado para formar el plasma, al interaccionar con moléculas de agua forma especies como nitratos y nitritos a través de las reacciones siguientes, que al interaccionar con agua producen ácido nítrico y nitroso, quedando un pH ácido en el agua tratada con plasma de aire.



4.1.5 Degradación de AM

Para cuantificar la degradación de azul de metileno se midieron distintos parámetros como porcentajes de degradación (% D), conductividad y pH, además de estos parámetros se utilizó Espectroscopía Raman mejorada en superficie para la identificación de modos vibracionales de distintas moléculas mediante las cuales se determinó la ruta de degradación del azul de metileno.

4.1.5.1 Porcentajes de degradación de AM

Para determinar la eficiencia de degradación de AM se calcularon las concentraciones de los experimentos de la tabla 2 y se determinó el porcentaje de degradación para cada experimento con la ecuación 8 la cual se muestra a continuación.

$$\% D = \frac{C_0 - C_F}{C_0} (100) \quad \text{eq8}$$

% D = porcentaje de degradación.

C_0 = concentración inicial.

C_F = concentración final.

De los experimentos del 1 al 4, la variación fue el pH donde se pudo comprobar que el tratamiento con plasma funciona con efectividades similares a distintos pH (figura 44), aunque el pH de las plantas textiles que son las que utilizan más colorantes suelen tener aguas residuales con pH variable debido a los surfactantes o sales utilizados en el proceso, para los experimentos posteriores se optó por utilizar pH 7, porque si bien la efectividad a pH 7 comienza lenta por la no contribución del ion protónico o hidroxilo, con el tiempo alcanza una efectividad similar a la de PH 3 o 9 además un pH neutro marca un punto intermedio entre la variación de pH que pueden tener las aguas contaminadas con colorantes.

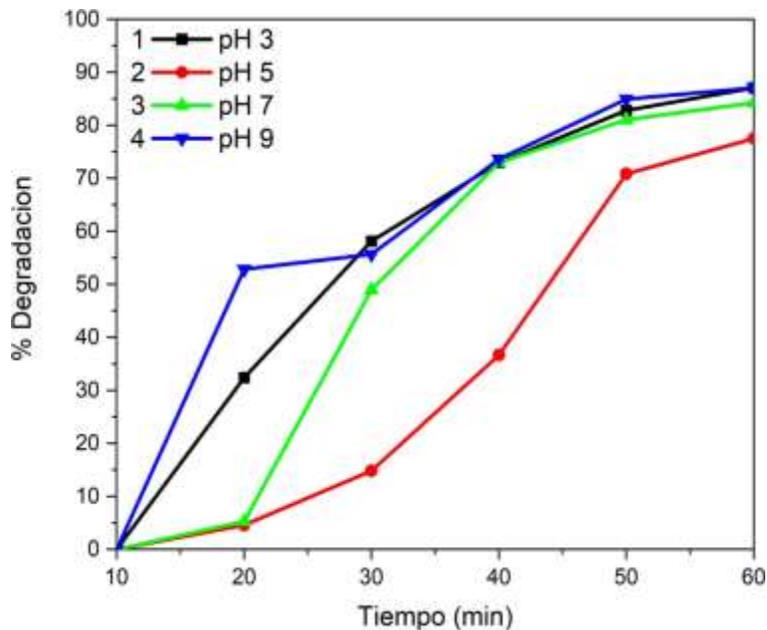


Figura 44 Porcentajes de degradación de los experimentos 1,2,3 y 4.

Para los experimentos 5, 6 y 7 graficados en la figura 45 se utilizaron distintas cantidades de Nps CeO_2 viendo los mejores resultados con 25 mg, teniendo un inicio rápido de la degradación y llegando a valores por encima del 90% a los 30 minutos de tratamiento. La utilización de una menor cantidad de catalizador como 15 mg también presenta una buena eficiencia. Sin embargo, cuando se utiliza una mayor cantidad de Nps, éstas se aglomeran en la solución por saturación disminuyendo el área superficial activa que impide que el catalizador absorba la molécula de colorante. Ya que la fotocatalisis se lleva a cabo en la superficie de la nanopartícula; por interacción del fotón de plasma que activa la reacción óxido-reducción en la superficie del catalizador para generar el radical hidroxilo.

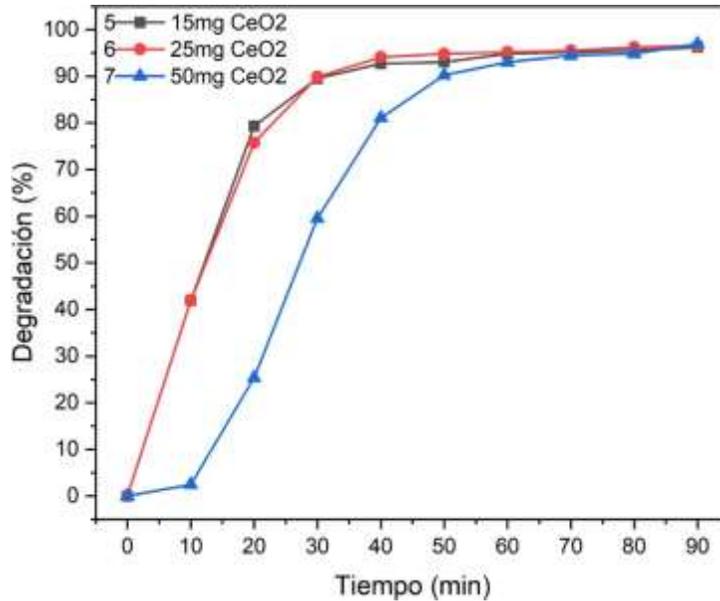


Figura 45 Porcentajes de degradación de los experimentos 5,6 y 7.

Para los experimentos 8, 9 y 10 graficados en la figura 46 se utilizaron las mismas cantidades de Nps CeO_2 , pero tratándolas con plasma de barrera dieléctrica, realizado a 1 cm durante 5 minutos. En este caso los mejores resultados fueron los de 50 mg, rebasando el 90% de degradación a los 30 minutos. Con base a los resultados de TEM, se observa que las nanopartículas tratadas con plasma tienden a tener una mejor dispersión en la solución por lo que su área superficial es mejor a mayor cantidad de nanopartículas, para llevar a cabo la reacción redox en la superficie del fotocatalizador. Sin embargo, respecto a la eficiencia de las Nps catalizadas con plasma comparada con las no tratadas, no se observa una gran diferencia significativa, mismo si el fotocatalizador presenta una disminución de la banda de Gap de 3.2 eV a 2.09 eV con 5 min de tratamiento de plasma. Estos resultados contribuyen a deducir que las especies reactivas generadas en el plasma contribuyen de una manera más eficiente en la degradación que el radical hidroxilo generado por la fotocatalisis que, si bien en un principio coadyuva a acelerar la reacción, después de 30 minutos las especies abundantes en la solución provenientes del plasma se encargan de la degradación total.

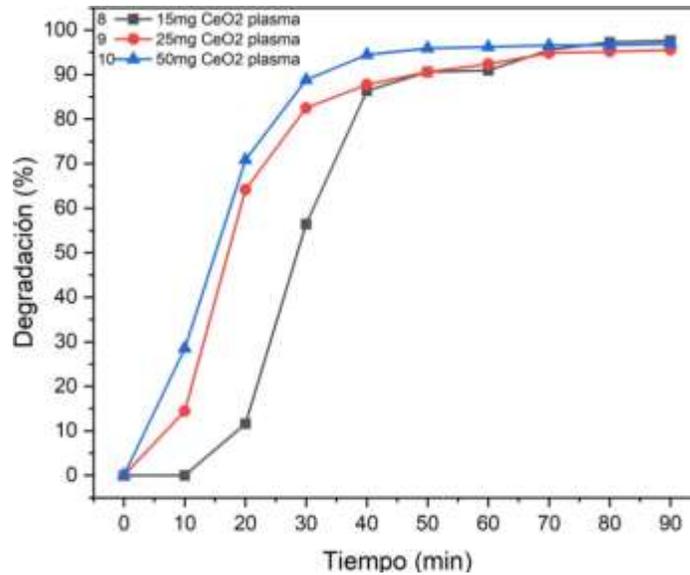


Figura 46 Porcentajes de degradación de los experimentos 8,9 y 10.

En los experimentos 11, 12 y 13 (figura 47) se analizó la degradación de AM utilizando plasma, plasma/peróxido y solo peróxido, obteniendo un resultado mejor cuando se utilizó solo plasma, aunque las degradaciones son más lentas en la ausencia de un catalizador. Estos resultados comprueban lo mencionado anteriormente, donde el fotocatalizador contribuye en un principio a la degradación de AM, pero todas las especies reactivas del plasma contribuyen a una mayor sinergia para la degradación del colorante; no siendo los radicales hidroxilos los únicos que contribuyen al proceso de degradación como anteriormente se había planteado.

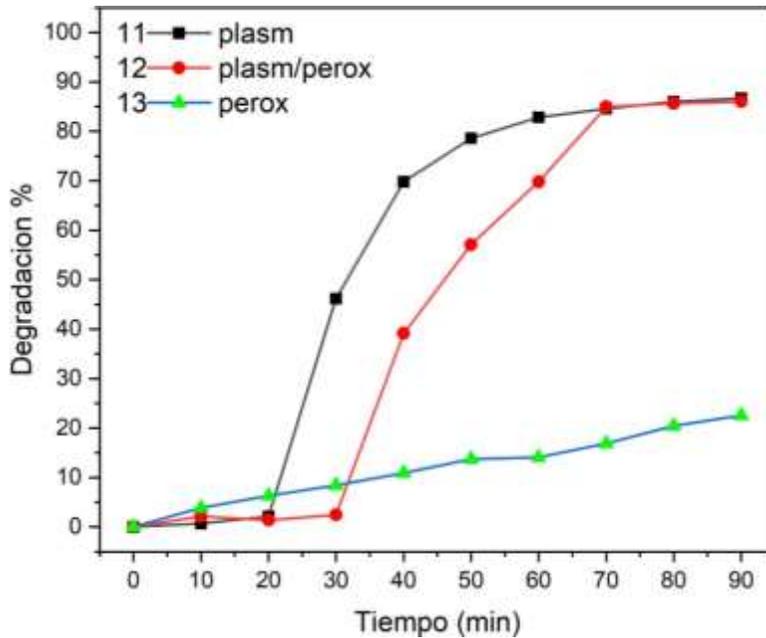


Figura 47 Porcentajes de degradación de los experimentos 11,12 y 13.

En los experimentos 14, 15 y 16 (figura 48) se llevó a cabo el análisis de la distancia entre electrodos donde se genera el plasma, tomando tres distancias distintas a 0.5, 1 y 1.5 cm, aunque el cambio no es tan notorio se decidió utilizar la distancia de 1 cm ya que fue la que presento mejores resultados; la distancia entre electrodos es un factor importante porque es directamente proporcional a la densidad del plasma, como pudo observarse en el espectro de misión óptica (figura 26 y 27), la distancia de 0.5 cm y 1 cm, presentaban una mayor intensidad de las especies reactivas.

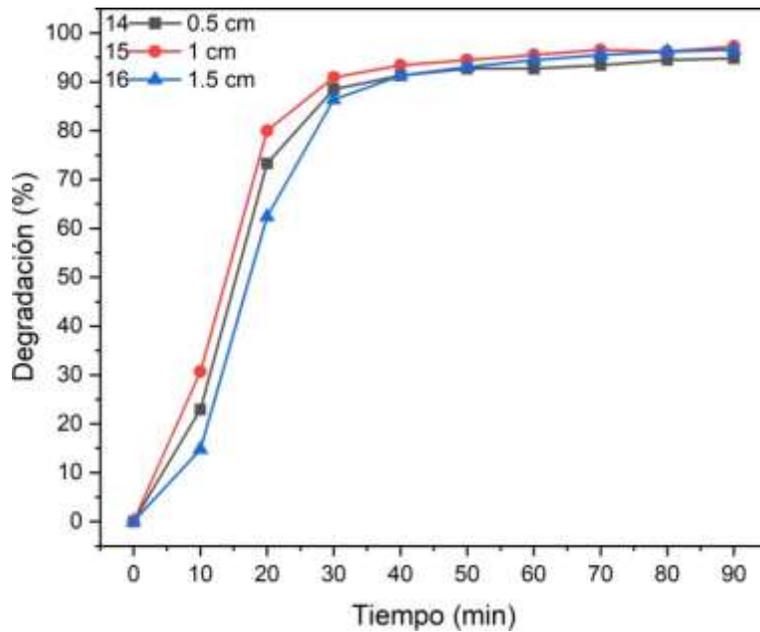


Figura 48 Porcentajes de degradación de los experimentos 14,15 y 16.

Otro parámetro importante en el sistema propuesto para degradación con plasma es el flujo de la solución, ya que, dependiendo de este, dependerá el tiempo de contacto con el plasma, afectando la eficiencia de degradación. En los experimentos 17,18 y 19 se utilizaron tres flujos distintos de 25, 50 y 75 mL/min, de acuerdo con los resultados mostrados en la figura 49, se decidió utilizar un flujo de 50 mL/min para todos los experimentos.

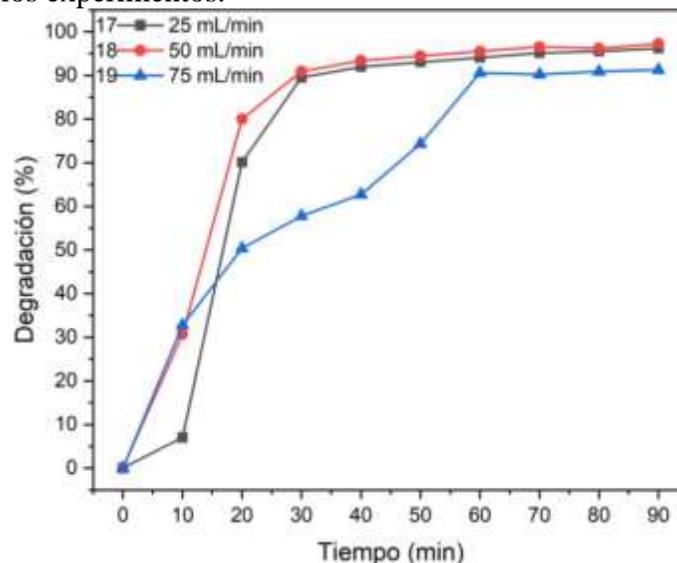


Figura 49 Porcentajes de degradación de los experimentos 17,18 y 19.

Para los experimentos 20, 21 y 22 se volvieron a implementar los catalizadores, pero esta vez soportándolos en películas de PLA-CeO₂, variando la cantidad de Nps CeO₂, de aquí se consideró que el mejor resultado fue el del exp 20 ya que logro un mayor porcentaje de degradación los resultados

obtenidos se muestran en la figura 50.

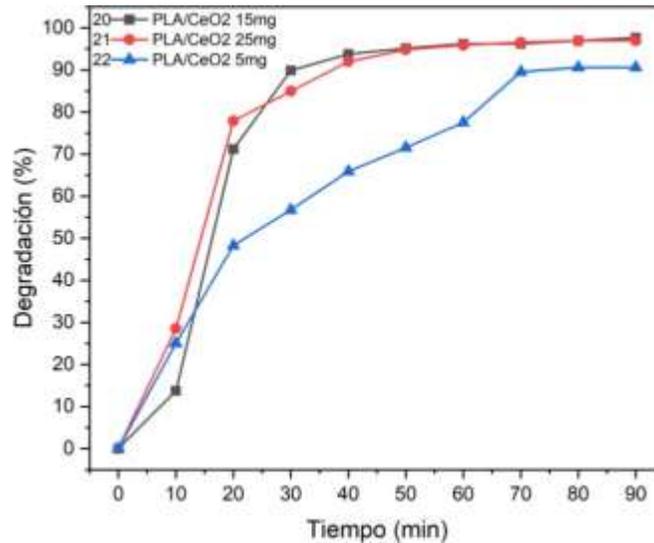


Figura 50 Porcentajes de degradación de los experimentos 20,21 y 22.

Para los experimentos 23, 24 y 25 se utilizó como catalizador las $NpsCeO_2$ soportadas en películas de PLA, a las cuales se les realizó un tratamiento con plasma a una distancia de 4 cm durante tiempos de 5, 10 y 15 segundos. Los resultados del proceso de degradación mejoraron y se muestran en la figura 51, llegando a degradar el 90% de la solución en 20 minutos con el experimento 25, siendo este el mejor resultado de toda la parte experimental, este resultado se debe a distintos factores en la mayoría atribuidos al tratamiento con plasma realizado a las $NpsCeO_2$ para disminuir su Band Gap y a las películas de PLA- CeO_2 para aumentar su hidrofilia y energía libre de superficie.

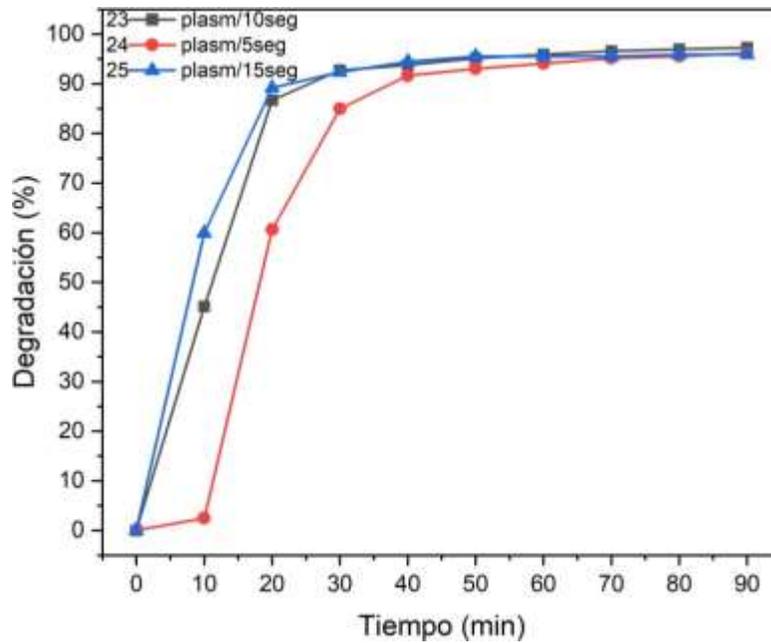


Figura 51 Porcentajes de degradación de los experimentos 23,24 y 25.

4.1.5.2 Conductividad y pH en la degradación de AM.

En el apartado 4.1.4, se mencionaron las especies reactivas en el plasma que contribuyen al proceso de oxidación del colorante AM, siendo los electrones un indicio de que se está llevando a cabo el proceso. Además, la producción de iones de nitratos y nitritos estabilizados en el medio otorgan un carácter ácido a la solución tratada. Por esta razón, durante todos los experimentos se midió el pH y la conductividad en periodos de 10 min, en la figura 52 podemos observar el comportamiento de estos dos parámetros. En todos los casos se observa que conforme avanza el tiempo de degradación el pH disminuye y la conductividad aumenta lo que sirve como indicador de que las reacciones óxido-reducción se están llevando y por ende el proceso de degradación de AM se está realizando con éxito.

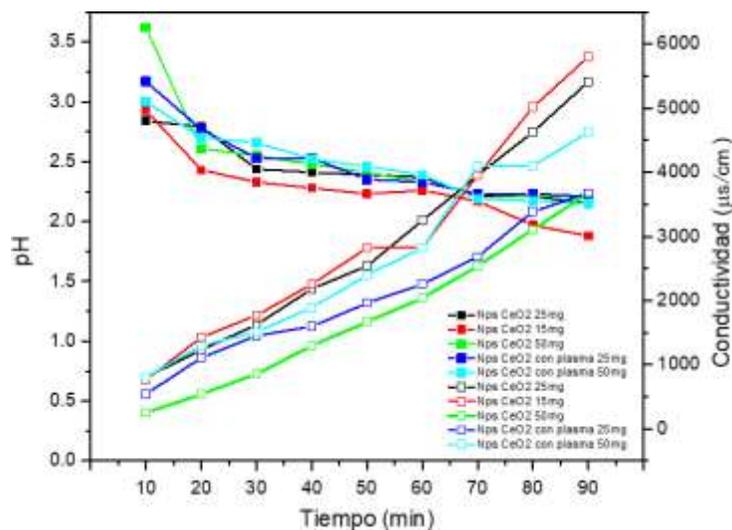


Figura 52 Comportamiento del pH y la conductividad en algunos experimentos de degradación.

4.1.5.3 Ruta de degradación

El aumento del porcentaje de degradación utilizando el fotocatalizador CeO_2 implica que participó en la generación y descomposición de H_2O_2 como se indica en la Fig. 53. CeO_2 y CeO_2 Plasma contienen Ce^{3+} y vacantes de oxígeno en su red, que actúan como sitios catalíticos activos. La figura 55 muestra que el mecanismo principal de la acción catalítica del CeO_2 y del CeO_2 Plasma fue el mismo. El proceso de excitación del catalizador por la intensidad de la radiación UV se considera menor que la energía proporcionada por el impacto de las especies activas generadas por el plasma, en su mayoría iones positivos y radicales. Supongamos que este impacto tiene una energía superior a la banda prohibida del catalizador. En ese caso, puede inducir la formación del par electrón (e^-)-hueco (h^+), lo que se ve facilitado por la presencia de defectos en la estructura cristalina del catalizador. CeO_2 plasma tiene una banda prohibida más baja, lo que facilita la formación del par de electrones (e^-)-hueco (h^+) y contribuye a una mayor generación de radicales $\bullet\text{OH}$ para la degradación de AM.

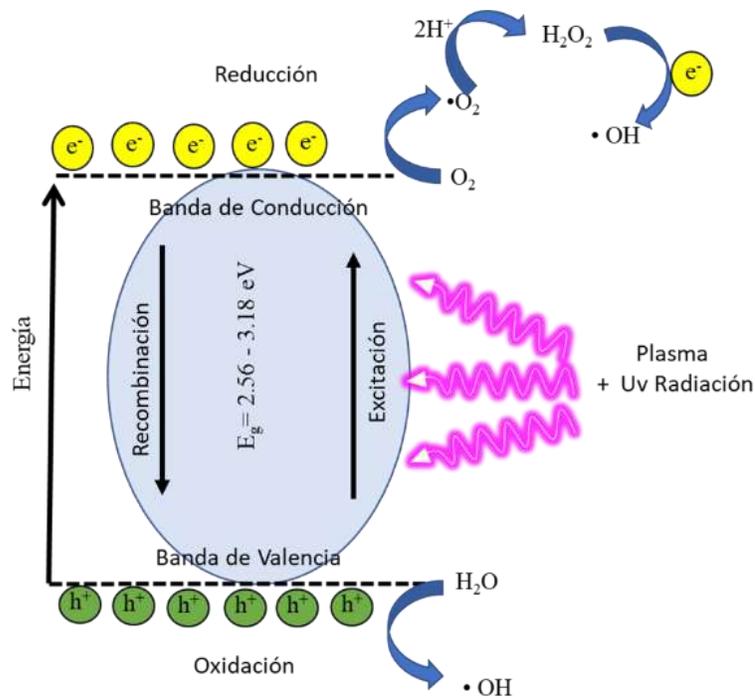


Figura 53 Mecanismo catalítico de CeO_2 en la degradación catalítica plasmática de AM.

La espectroscopia Raman de superficie aumentada (SERS) fue realizada para determinar los grupos funcionales de los productos intermedios generados en el proceso de degradación de AM. Determinar la estructura de los productos intermedios y finales del proceso de degradación de contaminantes es esencial, ya que, en muchos de ellos, los productos generados son también tóxicos. Para ello, se tomaron alícuotas cada 10 min durante el proceso de degradación y se colocaron sobre obleas de silicio depositando previamente nanopartículas de plata, las cuales aumentan el plasmón de la superficie y a la vez se acomplejan al intermediario orgánico, ambos fenómenos contribuyen al aumento de la detección de la molécula intermediaria.

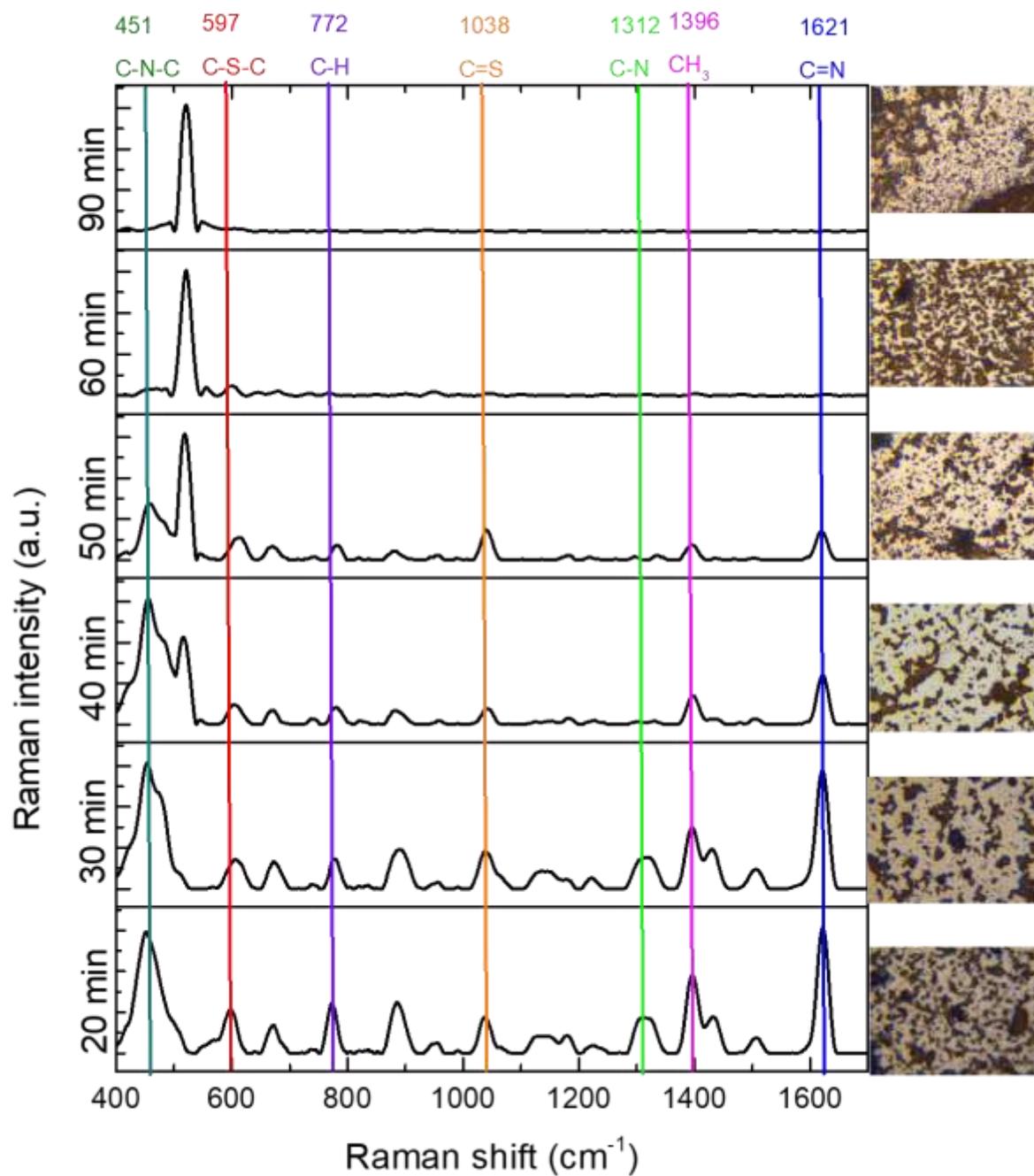


Figura 54 Espectros Raman de superficie mejorada a diferentes tiempos de la degradación de A.M.

Los espectros obtenidos (SERS) se muestran en la figura 54, y con estos se pudo determinar la ruta de degradación del AM mostrada en la figura 55, de igual manera se observa como las señales van disminuyendo conforme avanza el tiempo hasta observar solamente la señal característica de las nanopartículas de plata a los 90 minutos. Principalmente hasta los 50 min de tratamiento se observa alrededor de 1600 cm^{-1} la banda característica de la vibración simétrica C=C correspondiente a los anillos aromáticos del AM, que a los 60 min de tratamiento no aparece y tampoco el dieno de la ruta de la derecha, por lo que, lo más probable es que la ruta de degradación se oriente hacia la izquierda, en la formación de Diácidos Carboxílicos que se observan ligeramente en la región de 1800 a 2200 cm^{-1} , hasta llegar a dióxido de carbono más agua y otras sales como sulfatos y nitritos. Además, la señal en 1761 cm^{-1} correspondiente a la señal de deformación de C-H disminuye a los 30 min de tratamiento, señal de que se está rompiendo el anillo aromático, al igual que la señal de vibración simétrica C-N en 1500 cm^{-1} , desaparece a los 40 min de tratamiento, señal de la ruptura del enlace C-N.

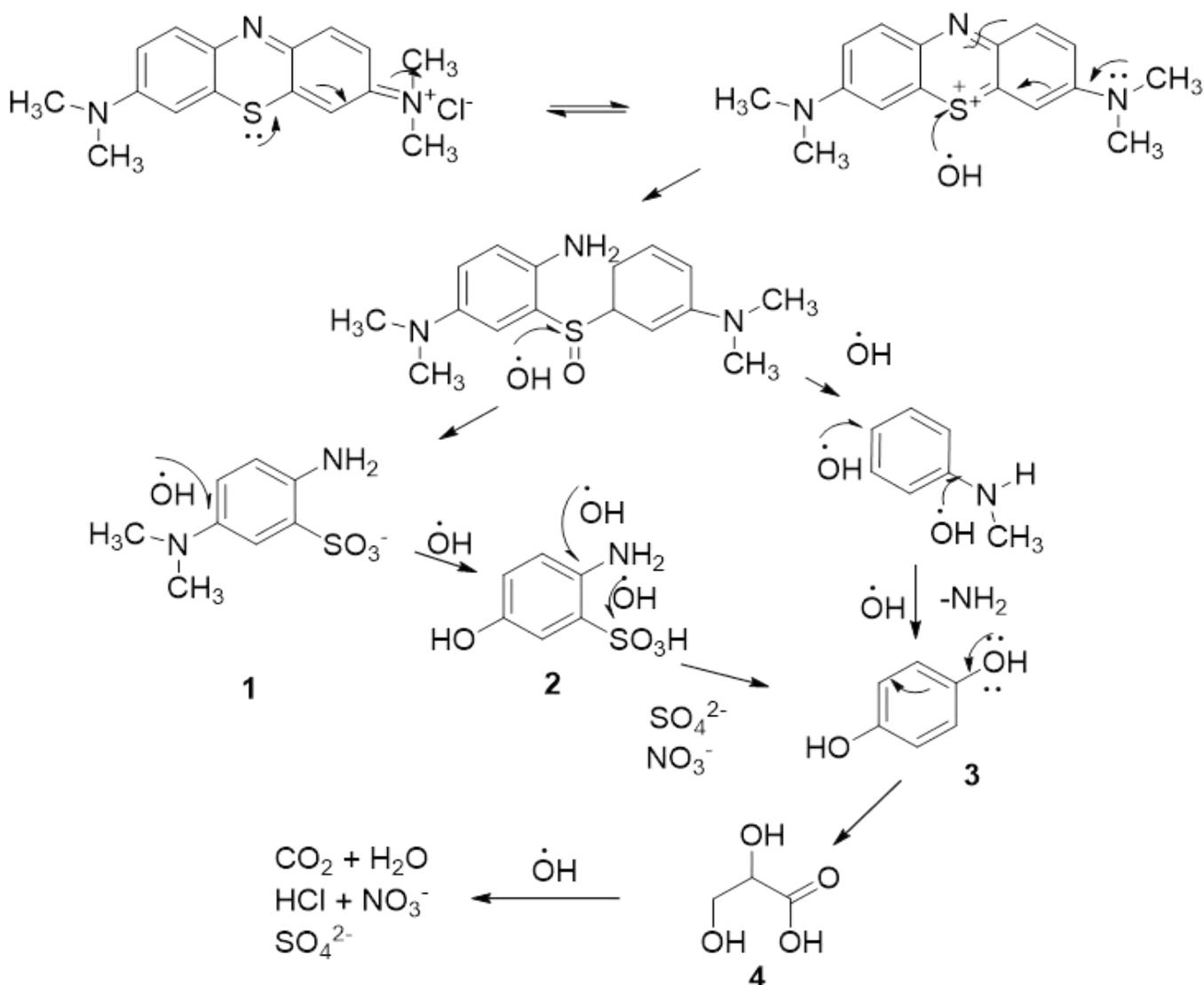


Figura 55 Ruta de degradación del azul de metileno.

4.2 CONCLUSIONES

Se implementó un tratamiento para la degradación de azul de metileno utilizando como catalizador Nps CeO₂ soportadas en películas de PLA. Las Nps CeO₂ se analizaron fisicoquímicamente revelando partículas esféricas con un tamaño promedio de 7.15 nm, a través de la evaluación de características como % de cristalinidad y tipo de celda se confirmó que el método de síntesis por precipitación química es óptimo para la obtención de partículas de calidad con propiedades adecuadas para su uso como fotocatalizador en la degradación de contaminantes. Las cuales también fueron tratadas con plasma para disminuir su Band Gap a través de la generación de vacancias de oxígeno en la red cristalina o aumento del contenido de Ce³⁺.

Posteriormente, se obtuvieron las películas delgadas de PLA incorporando las Nps CeO₂. Se llevó cabo un análisis comparativo de PLA nuevo vs. reciclado mediante espectroscopia Raman y se optó por utilizar el PLA reciclado, dado que no presentó cambios que afectaran de forma significativa el proceso de degradación. Este enfoque, al utilizar PLA de materiales reciclados y mejorar la eficiencia de degradación, refuerza el compromiso del proyecto con prácticas amigables con el medio ambiente.

Las películas obtenidas se caracterizaron con éxito y se determinaron propiedades de hidrófila, esfuerzo, deformación y rugosidad. Los procesos de pretratamiento con plasma a presión atmosférica tanto de las Nps CeO₂ como de las películas de PLA-CeO₂ resultaron ventajosos para los procesos de degradación, debido a la disminución del band gap de las Nps CeO₂ y a la inserción de radicales hidroxilos en las películas.

Para el proceso de degradación se construyó con éxito la curva de calibración de azul de metileno, con la cual se determinaron las concentraciones de las alícuotas tomadas durante los experimentos. Al mismo tiempo, se determinó su porcentaje de degradación para analizar de forma factible los resultados obtenidos, también se tomaron datos que garantizaran la degradación del colorante como: pH, conductividad, temperatura y se realizó un análisis de SERS, para la identificación de modos vibracionales de los productos intermediarios y finales, con los cuales se construyó la ruta de degradación del azul de metileno.

El sistema empleado para la degradación permite manipular diversos parámetros, como la distancia entre electrodos, el voltaje, el flujo, entre otros. La presencia de múltiples parámetros confiere al sistema una notable adaptabilidad, lo que resulta fundamental para lograr la degradación óptima de diferentes contaminantes a nivel de laboratorio.

El mejor resultado obtenido por el método propuesto en esta investigación se logró con el experimento 25, que logró degradar concentraciones de [50 mg/L] de AM hasta en un 90% en 20 minutos, mientras que otros métodos, por ejemplo, fotofentom degrada concentraciones menores en tiempo de más de 6 h. por lo cual los resultados durante este proyecto son considerados como una contribución importante en la investigación de la degradación de contaminantes en agua.

CONTRIBUCIONES

Se realizaron dos contribuciones fuera de los objetivos planteados en la tesis, la primera fue proponer el uso de agua tratada para riego agrícola y la segunda realizar prototipos a partir de animaciones digitales sobre un posible escalamiento del proceso de degradación, estas se describen a continuación:

Uso de agua tratada para riego.

Uno de los usos principales de las aguas residuales tratadas es el riego agrícola, una ventaja del agua tratada obtenida a partir de este proyecto es que se trata de agua activa la cual, de acuerdo con lo reportado en la literatura, es antimicrobiana y al poseer nitratos y nitritos estos sirven como fertilizante para las plantas

Se realizaron 4 lotes de germinación con 10 semillas de germinado de lenteja cada uno, el primer lote fue regado con agua contaminada con solución azul de metileno a una concentración de 50 mg/L, el segundo lote fue regado con agua tratada, el tercer lote fue una mezcla 50% agua tratada 50% agua destilada y por último, el lote número cuatro fue regado solo con agua destilada. Los lotes y los germinados obtenidos se muestran en la figura 56.



Figura 56 Lotes de germinados regados con diferentes tipos de agua.

Después de 5 días bajo condiciones adecuadas de crecimiento, se retiraron los germinados obtenidos y se procedió a medir la longitud de su raíz, tallo y diámetro de la plántula, los datos obtenidos se graficaron y se pueden observar en la figura 57.

De las medidas Obtenidas observamos que en tallo el mejor resultado fue el agua 100% tratada, mientras que en tamaño de raíz la de mayor longitud fue el agua destilada y el diámetro o grosor fue el mismo para todos los casos. Finalmente, una observación relevante dentro de esta aplicación de agua tratada, es que los germinados regados con agua con colorante azul de metileno tienden a absorberlo, por lo cual el riego con estas aguas contaminadas resultaría dañino para la salud humana.

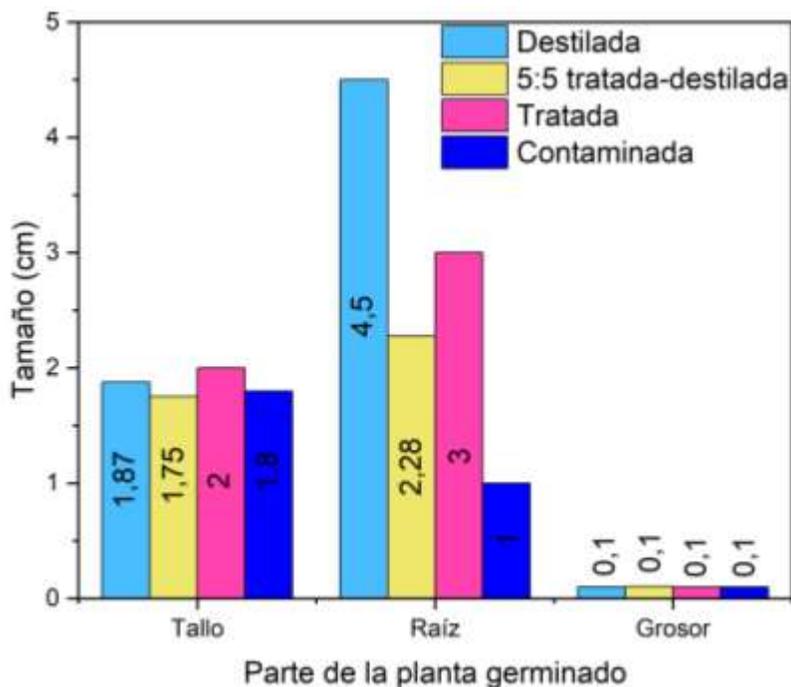


Figura 57 Medidas promedio de tomadas de los germinados obtenidos.

Escalabilidad del proyecto

Pensando en la escalabilidad a futuro del proyecto “Degradación de contaminantes en agua por plasma a presión atmosférica catalizada por películas de PLA-CeO₂”, se realizaron un par de diseños y se animaron digitalmente mediante el software Blender.

El primer diseño realizado se observa en la figura 58, en este, se tiene un flujo de agua simulando el caudal de una industria textil, el agua contaminada pasa por las películas de CeO₂-PLA y entra en contacto directo con el plasma.

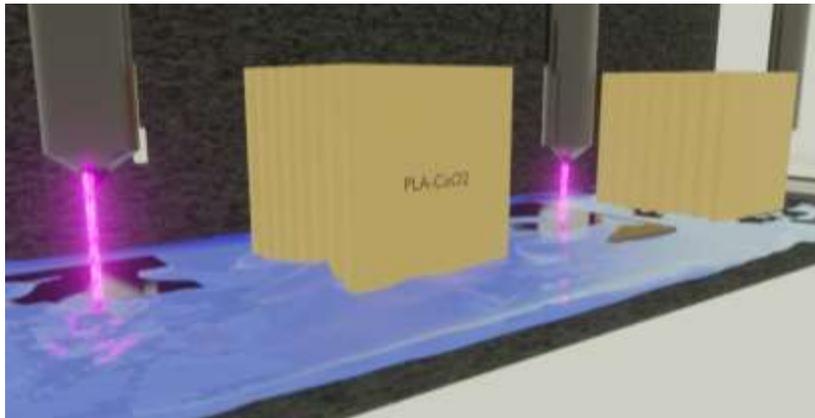


Figura 58 Ilustración del sistema de degradación a escala.

El segundo modelo escalable propuesto es un tubo recubierto de CeO_2 -PLA y el agua contaminada está tanto en contacto con el plasma como con el recubrimiento de CeO_2 -PLA. El modelo propuesto se puede observar en la figura 59.

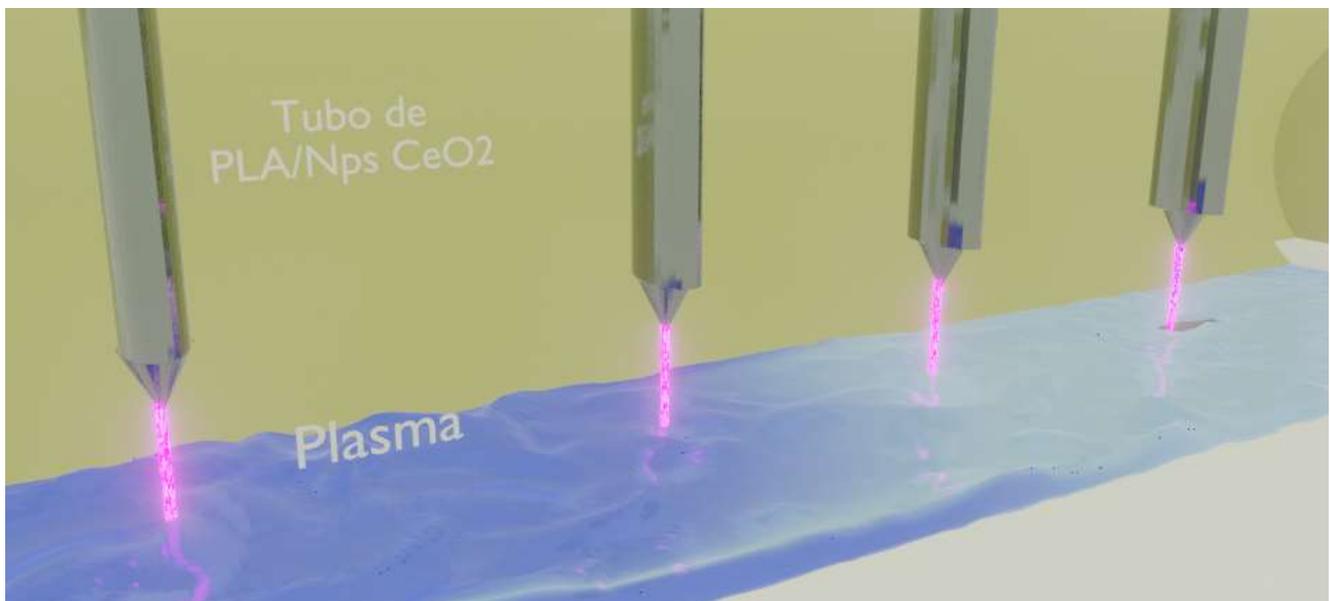


Figura 59 Ilustración del sistema de degradación a escala utilizando un tubo recubierto de CeO_2 -PLA

REFERENCIAS

- [1] P. Vidhi , I. Paras , . B. Anjali y thakkar, «synthesis, characterization and applications of cubic fluorite cerium oxide nanoparticles: a comprehensive study,» results in surfaces and interfaces, mayo 2023.
- [2] Á. Guzmán aponte, m. A. Llano ramírez, y. Cadavid mora, . J. F. Santa marín y r. Buitrago sierra, «cerium oxide nanoparticles for color removal of indigo carmine and methylene blue solutions,» materials science, agosto 2020.
- [3] . S. Kefeng, . W. Xiaojing, I. Jie , w. Hao , I. Na , j. Nan y w. Yan , «synergetic degradation of acid orange 7 (ao7) dye by dbd plasma and persulfate,» chemical engineering journal, marzo 2017.
- [4] P. Espinoza montero, I. Paspuel pupiales y I. Fernández, «degradación fotocatalítica de azul de metileno utilizando tio2 impregnado en paredes de botellas de vidrio y de polietileno,» infoanalítica, enero 2022.
- [5] M. Magureanu, f. Bilea , c. Bradu y d. Hong, «a review on non-thermal plasma treatment of water contaminated with antibiotics,» journal of hazardous materials, septiembre 2021.
- [6] V. Luque-agudo, m. Hierro-oliva, a. Gallardo-m y I. González-martín, «effect of plasma treatment on the surface properties of polylactic acid films,» polymer testing, abril 2021.
- [7] S. Milovanovic, d. Marković, m. Pantić, s. M. Pavlović, j. Knapczyk-korczyk, u. Stachewicz y z. Novak, «development of advanced floating poly(lactic acid)-based materials for colored wastewater treatment,» the journal of supercritical fluids, julio 2021.
- [8] Real academia española, «<https://www.rae.es/>,» agosto 2023. [en línea]. Available: <https://dle.rae.es/contaminar>.
- [9] E. Salamanca, «tratamiento de aguas para el consumo humano,» módulo arquitectura cuc, diciembre 2016.
- [10] E. Chu y j. Karr, «environmental impact: concept, consequences, measurement,» life sciences, 2017.
- [11] O. D. L. N. Unidas, «noticias onu,» abril 2019. [en línea]. Available: <https://news.un.org/es/story/2019/04/1454161>. [último acceso: agosto 2023].
- [12] M. Olguín y d. Rojas, «la producción de mezclilla contamina el río atoyac,» unam global, mayo 2017.
- [13] P. Alonso , «en texmelucan, unas 100 empresas contaminan el atoyac,» el sol de puebla, octubre 2022.
- [14] P. Alonso, «empresas siguen contaminando el río atoyac, pese a estudios y clausuras,» el sol de puebla, noviembre 2022.
- [15] L. C. Corrales ramírez y I. Caycedo lozano, «principios físicoquímicos de los colorantes utilizados en microbiología,» nova, febrero 2020.
- [16] S. Benkhaya , S. M. Rabet y . A. El harfi, «a review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes,» inorganic chemistry communications, mayo 2020.
- [17] Secretaria de gobernación, «norma oficial mexicana nom-001-semarnat-2021, que establece los límites permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en cuerpos receptores propiedad de la nación.,» 2022.
- [18] Secretaria de gobernación, «norma oficial mexicana nom-127-ssa1-2021, agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de la calidad del agua.,» 2022.
- [19] Secretaria de gobernación, «norma oficial mexicana nom-179-ssa1-2020, agua para uso y consumo humano. Control de la calidad del agua distribuida por los sistemas de abastecimiento de agua.,» 2020.
- [20] Secretaria de gobernación, «norma oficial mexicana nom-230-ssa1-2002, salud ambiental. Agua para uso y consumo humano, requisitos sanitarios que se deben cumplir en los sistemas de abastecimiento públicos y privados durante el manejo del agua. Procedimientos sanitarios para el muest.,» 2005.
- [21] Secretaria de gobernación, «norma oficial mexicana nom-cca-014-ecol/1993, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a cuerpos receptores provenientes de la industria textil.,» 1993.
- [22] Relyon plasma , «www.relyon-plasma.com,» 2016. [en línea]. Available: <https://www.relyon-plasma.com/?Lang=en>. [último acceso: agosto 2023].
- [23] Diener electronic, plasma - surface - technology, «plasma de presión atmosférica tecnología del plasma: diversidad de posibilidades,» 2020. [en línea]. Available: <https://www.plasma.com/es/plasma-de-presion-atmosferica/>. [último acceso: agosto 2023].
- [24] G. V. Bueno, «disociación del agua y ph,» abril 2019. [en línea]. Available: http://uapas2.bunam.unam.mx/ciencias/agua_ph/. [último acceso: agosto 2023].

- [25] A. Boronat, J. Herrero villen, m. Asunción, m. Ezquerro, s. Beñat, p. Noguera murray y t. G. Luis, «aspectos fundamentales sobre ácidos y bases,» 2015.
- [26] Scimago institutions rankings, «optimización de un procedimiento para la determinación de oro mediante espectrofotometría uv/vis,» scielo brazil scientific electronic library online, febrero 2018.
- [27] Real academia española, «rae remoción,» 2021. [en línea]. Available: <https://dle.rae.es/remoci%c3%b3n>. [último acceso: agosto 2023].
- [28] A. G.-r. C. C.-o. C. E.-l. Cortazar-martínez, «biotecnología aplicada a la degradación de colorantes de la industria textil,» scielo analytics, 2012.
- [29] S. A. Razzak, m. O. Faruque, z. Alsheikh, l. Alsheikhmohamad, d. Alkuroud, . A. Alfayez, s. M. Zakir hossain y m. M. Hossain, «a comprehensive review on conventional and biological-driven heavy metals removal from industrial wastewater,» environmental advances, abril 2022.
- [30] L. Castro-peña y j. E. Durán-herrera, «degradación y decoloración de agua,» tecnología en marcha, noviembre 2013.
- [31] J. . B. Durán vargas y j. Vergara sánchez, «degradación de colorante textil negro ácido 52 (na52) en medio acuoso mediante un plasma no térmico,» jóvenes en la ciencia, 2015.
- [32] C. Willis, con el apoyo del oiea, china inaugura la mayor instalación del mundo para el tratamiento de aguas residuales mediante haces de electrones, 2020.
- [33] Iupac, «compendium of chemical terminology,» 2019.
- [34] B. C. P. Toumey, nanotech and the humanities: an anthropologist observes the science of atoms and molecules, cambridge scholars publishing, 2019.
- [35] European chemicals agency, nanomateriales, 2014.
- [36] V. Sebastián, «nanocristales, nuevos materiales con propiedades y aplicaciones únicas,» enseñanza de las ciencias de la tierra, 2018.
- [37] M. Gómez garzón, «nanomateriales, nanopartículas y síntesis verde,» repertorio de medicina y cirugía, 2018.
- [38] J. Medina-valtierra, o. Sato-berru y c. Frausto-reyes, «la espectroscopia raman molecular y su aplicación ambiental,» conciencia tecnológica, 2003.
- [39] Universidad politecnica de valencia, microscopia electrónica de transmisión, 2020.
- [40] H. G. Silva pereyra y o. A. Patrón soberano, microscopios electrónicos de transmisión, 2017.
- [41] M. E. Aparicio ceja y g. G. Carbajal arizaga, «utilidad de la difracción de rayos x en las nanociencias,» mundo nano. Revista interdisciplinaria en nanociencias y nanotecnología, 2021.
- [42] Servicio geológico mexicano, difracción de rayos x, 2017.
- [43] P. Rojas, c. Martínez, f. Viancos, c. Aguilar, d. Guzmán y e. Zelaya, «fabricación de vidrios metálicos base cobre: evolución de las fases durante el procesode aleación mecánica,» matéria (rio de janeiro), 2015.
- [44] H. H. Perkampus, uv-vis spectroscopy and its applications, 1992.
- [45] C. Duymovich, r. Acheme, s. Sesini y d. Mazziotta, «espectrofotómetros y fotocolorímetros,» bioquímica clínica latinoamericana, 2005.
- [46] N. M. Y. , s. S. , R. S. U. Y k. Y. , «optical characterization of non-thermal plasma jet energy carriers for effective catalytic processing of industrial wastewaters,» scientific reports, febrero 2021.
- [47] R. Zaplotnik, g. Primc y a. Vesel, «optical emission spectroscopy as a diagnostic tool for characterization of atmospheric plasma jets,» applied sciences , 2021.
- [48] L. A. Ortiz, r. Escudero y f. Rao wu, «el ángulo de contacto y su relación con las propiedades superficiales en un sistema orgánico-líquido-gas,» revista de química teórica y aplicada, 2021.
- [49] S. . N. Dos santos y d. Goncalves, «cambios en la mojabilidad en superficies de maderas tratadas térmicamente: angulo de contacto y energía libre superficial,» maderas. Ciencia y tecnología, 2016.
- [50] J. Lario, v. Fombuena, f. Segovia y v. Amigó, «influencia de la morfología nanotubular en la mojabilidad y ángulo de contacto de las aleaciones títal4v eli,» 2018.
- [51] A. García y k. Kikut cruz, «microscopía de fuerza atómica como herramienta en la investigación de asfaltos,» 2020.
- [52] M. Beltran rico y a. Marcilla gomis, tecnología de polímeros. Procesado y propiedades, 2012.
- [53] J. Rayas, r. Rodríguez-vera y a. Martínez, «medición del módulo de young en el hule látex usando espi,» revista mexicana

de física, 2003.

- [54] S. Jihoon , . G. Akshay y b. S. V. , «almost complete removal of ceria particles down to 10 nm size from silicon dioxide surfaces,» *ecs journal of solid state science and technology*, 2018.
- [55] J. Reyes gasga, «breve reseña histórica de la microscopía electrónica en México y el mundo,» *mundo nano. Revista interdisciplinaria en nanociencias y nanotecnología*, 2020.
- [56] A. Mohammed y a. Abdullah, «scanning electron microscopy (sem): a review,» 2018.
- [57] R. Ma, . G. Wang , y. Tian, k. Wang, j. Zhang y j. Fan, «non-thermal plasma-activated water inactivation of food-borne pathogen on fresh produce,» *journal of hazardous materials*, 2015.
- [58] Y. Zhao, r. Chen, d. Liu, w. Wang, j. Niu, y. Xia, z. Qi, z. Zhao y y. Song, «effect of nonthermal plasma-activated water on quality and antioxidant activity of fresh-cut kiwifruit,» *iee transactions on plasma science*, 2019.
- [59] E. Ji choi, . H. Woong park , s. Bong kim, s. Ryu , j. Lim, e. Jeung hong, y. Seong byeon y h. Hyun chun , «sequential application of plasma-activated water and mild heating improves microbiological quality of ready-to-use shredded salted kimchi cabbage (*brassica pekinensis* l.),» *food control*, 2019.
- [60] J. C. Vázquez, análisis de propiedades fisicoquímicas del agua, 2023.
- [61] G. Neira velázquez y a. R. Y. Ruíz martínez, agua tratada por plasma para aplicaciones agrícolas, 2020.
- [62] C. Treviño, c. Santillan, c. Lopez y c. Abdala, recuperación y reciclamiento de agua residual del sistema de decapado difusión diálisis, 2005.
- [63] P. E. Zaruma arias, j. B. Proal nájera, i. Chaires hernández y h. I. Salas ayala, «los colorantes textiles industriales y tratamientos óptimos de sus efluentes de agua residual: una breve revisión,» *revista de la facultad de ciencias químicas*, 2018.
- [64] D. P. Anja , «primary water quality challenges, contaminants and the world's dirtiest places,» 2018.
- [65] Salazar vallejo, m. Hernán, hidalgo olmedo y . G. Byron, «uso de colorantes alimentarios (artificiales y naturales) y su impacto en la salud: revisión de la literatura.,» 2022.
- [66] J. G, a. Irudayaraj alphonse y d. Raj, «a comprehensive investigation on the properties of nanostructured cerium oxide,» *optical and quantum electronics*, 2019.
- [67] R. Schmitt, a. Nenning, o. Kray, r. Korobko, a. I. Frenkel, i. Lubomirsky, s. Haile y j. Rupp, «a review of defect structure and chemistry in ceria and its solid solutions,» *chemical society reviews*, 2019.
- [68] I. Nurhasanah, w. Safitri, z. Arifin y a. Subagio, «antioxidant activity and dose enhancement factor of ceo2 nanoparticles synthesized by precipitation method,» *conference series materials science and engineering*, 2018.
- [69] S. K. Sahoo, m. Mohapatra, a. K. Singh y s. Anand†, «hydrothermal synthesis of single crystalline nano ceo2 and its structural, optical, and electronic characterization,» *materials and manufacturing processes* , 2010.
- [70] A. Kumawat, s. Chattopadhyay y u. Valiyaneerilakkal, «significance of microstrain in impacting band gap and photoluminescence behavior of ce-doped zno thin films deposited via sol-gel process,» *physica scripta*, 2023.
- [71] G. Jayakumar, a. Irudayaraj y a. Dhayal, «particle size effect on the properties of cerium oxide (ceo2) nanoparticles synthesized by hydrothermal method,» *mechanics, materials science & engineering.,* 2017.
- [72] H. Cele , v. Ojjo , h. Chen , s. Kumar, . K. Land , t. Joubert , . M. De villiers y s. Ray , «effect of nanoclay on optical properties of pla/clay composite films,» *polymer testing*, 2014.
- [73] N. Gleichmann, sem frente a tem, 2020.
- [74] N. Gleichmann, «sem vs tem,» 2022.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS



Facultad de Ciencias
Químicas e Ingeniería

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS e INGENIERÍA

PROGRAMAS EDUCATIVOS DE CALIDAD RECONOCIDOS POR CIEES, CACEI Y CONAHCYT

SGI Certificada en la norma ISO 9001:2015 e ISO 21001:2018

FORMATO T-2

NOMBRAMIENTO DE COMISIÓN REVISORA
Y DICTAMEN DE REVISIÓN

Cuernavaca, Mor., a 31 de mayo de 2024.

DRA. EDNA VÁZQUEZ VÉLEZ
DR. HORACIO MARTÍNEZ VALENCIA
DR. ADRIÁN DEL POZO MARES
DR. ARTURO MOLINA OCAMPO
DR. ÁLVARO TORRES ISLAS
P R E S E N T E

Por este conducto, me permito informarle que ha sido asignado como integrante de la comisión revisora de la tesis que presenta JESÚS QUEZADA URBINA, titulada: Degradación de contaminantes en agua por plasma a presión atmosférica catalizada por Películas de pla-ceo₂, realizada bajo la dirección del Dr. Álvaro Torres Islas, del Programa Educativo de Maestría en Ingeniería Ambiental y Tecnologías Sustentables. Agradezco su valiosa participación en esta Comisión y quedo a sus órdenes para cualquier aclaración o duda al respecto.

A T E N T A M E N T E
Por una humanidad culta

MTRA. ANGÉLICA GALINDO FLORES
DIRECTORA INTERINA

D I C T A M E N

MTRA. ANGÉLICA GALINDO FLORES
DIRECTORA INTERINA DE LA FACULTAD
DE CIENCIAS QUÍMICAS E INGENIERÍA
P R E S E N T E

En respuesta a su amable solicitud para formar parte de la Comisión Revisora de la tesis mencionada y una vez realizada la revisión correspondiente, me permito informarle que mi VOTO es:

DICTAMEN

NOMBRE	VOTO	FIRMA
DRA. EDNA VÁZQUEZ VÉLEZ	APROBADO	
DR. HORACIO MARTÍNEZ VALENCIA	APROBADO	
DR. ADRIÁN DEL POZO MARES	APROBADO	
DR. ARTURO MOLINA OCAMPO	APROBADO	
DR. ÁLVARO TORRES ISLAS	APROBADO	

Se anexan firmas electrónicas





UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

Se expide el presente documento firmado electrónicamente de conformidad con el ACUERDO GENERAL PARA LA CONTINUIDAD DEL FUNCIONAMIENTO DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS DURANTE LA EMERGENCIA SANITARIA PROVOCADA POR EL VIRUS SARS-COV2 (COVID-19) emitido el 27 de abril del 2020.

El presente documento cuenta con la firma electrónica UAEM del funcionario universitario competente, amparada por un certificado vigente a la fecha de su elaboración y es válido de conformidad con los LINEAMIENTOS EN MATERIA DE FIRMA ELECTRÓNICA PARA LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE ESTADO DE MORELOS emitidos el 13 de noviembre del 2019 mediante circular No. 32.

Sello electrónico

ANGELICA GALINDO FLORES | Fecha:2024-06-03 10:37:45 | FIRMANTE

D6PMRfGuQIVdDpkD1N4FqaA14Vp5a0TZTcuqFIAN2gRc28tLjHDw+X63RM//CDLfW4s3vgP5R7bBPEyPc5+90I8w5qsQpd3tVKOTTanpSO+gbmdBuLwFpQn6MCqCXKD7U2xXAbYq/trTKVmLJ9u8rEe9HV3PdM38dJbuzp1qyvKFu+b+oWac77DyyBizWWXJrXcW276pDZ56kF9U2fX6SDC14tLie9ISU8Lp8Hf6PcCkdem3ySIYkOrEX5CXrC2C3P04rWe7RngpaAsKlxRmZba9Ot8asd+LO3BBXfpydjePG6fx5J+Rjz0G7w+MdjA4qG3O6Bo0pOsVTtp8ky8NiA==

Puede verificar la autenticidad del documento en la siguiente dirección electrónica o escaneando el código QR ingresando la siguiente clave:



[i8NL6kEoB](#)

<https://efirma.uaem.mx/noRepudio/aEVE7xoZtxcBjrpnlInYMh0d6tmVncz3>



UAEM
RECTORÍA
2023-2029



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

Se expide el presente documento firmado electrónicamente de conformidad con el ACUERDO GENERAL PARA LA CONTINUIDAD DEL FUNCIONAMIENTO DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS DURANTE LA EMERGENCIA SANITARIA PROVOCADA POR EL VIRUS SARS-COV2 (COVID-19) emitido el 27 de abril del 2020.

El presente documento cuenta con la firma electrónica UAEM del funcionario universitario competente, amparada por un certificado vigente a la fecha de su elaboración y es válido de conformidad con los LINEAMIENTOS EN MATERIA DE FIRMA ELECTRÓNICA PARA LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE ESTADO DE MORELOS emitidos el 13 de noviembre del 2019 mediante circular No. 32.

Sello electrónico

EDNA VÁZQUEZ VELEZ | Fecha:2024-06-04 10:25:57 | FIRMANTE

TikV9d+0r82txxYeiq8VqTiYhhwv7xYSIIIGaD00maUeWQb6dAGQgHSPmHPBGKsuxZBSydlQB8Bs0iTPDV/1Y17HQ07T+sGHnRz2hQZ3dL262agax3w2uco2o7rcrowjESenF6rW BaQjkjKp1LI+uLP199zY1Xc+aHFYeackAbB178azUrmGVqumIqatxY8Ew2mPxx2jOVThdr+xb2amolX99rkuB72f/QkPqyO6wLujVg8cKEnvbp2FL0u7R27Zenrr9Aifj9Ow7+A2xQ2n MYxwqDY09mM1Z10QtMbmBC98WCaPzVNYf8XX8o1iL1VcdEoRz8b6T3NYER2sNveUFg==

ALVARO TORRES ISLAS | Fecha:2024-06-04 10:41:37 | FIRMANTE

kSPu1TUohw9u8tGTf7VDTdoKMimvXXwMoZGsm0IIWOanl5DVXZ9AabrYMIByzCTgiczRroh48ZC54vBNgtwBvjnhDMgfdZv9G2L9szSq9X+VhjZ8wfRQ/uaHc0I7Dtn7IQiqHMeW 7SOqE96NXiw7vea+i/PBIPqjzR+f014t2pk+Oy8XOjGiFCAXj6oSg/szvWjGEx9xRS6ng9shc+Rukj7nnMTVe3rMFV208gdapQw6RaAVvxlS174WkX7J1rXkn+hvo/HTJp7nldcRm7k vz8HHTNgGZxpq5GudeGBsX5g8n4K0P2IL7JlvzQ0EhAZSfNfSYsYvy7LyoHwK1Jw==

ADRIAN DEL POZO MARES | Fecha:2024-06-04 10:43:38 | FIRMANTE

DXs+8dTCHtHF06vMFW5GdV3npRNU2SDu+Lh9BLaLldzm2zU+3exBz0ir2KPXvVJaNYe6/JU9rqXf8OtghUDu1CZPby9HIkm2HL8y0KtlGnqPmy1lfoRgf3iDsP/nWG/iNw+vQeem/ B0NcP0BjLaFIGE4lyg0UhtXslo4yXtgkUrA+nIzswAVmAUluauEmBMkoEVpEPpO3LXjfGUeVrIMHkzr89BzIIve4luf59CJicqydp1V7rc5PqmaGBiugqSELYRH1FtbmMV7Cu6EpmA Dv9ZmOPKty40kznPBKxHoFhQkHk5zOaylePtHd5lmzZoQH7TScK6AsBea9YTtm87Wg==

HORACIO MARTINEZ VALENCIA | Fecha:2024-06-04 10:50:38 | FIRMANTE

CnMZaRWNFNsjWpMUCXVh7n4sO92ePvtHaMYG/xwAb22BZvmp+1OOAhaOKk44Umu4RhaGkh/dPfp/XQRX/JCZ8bxu5byZs4jr+J7MwMzmUAZNSiL60c4cKZ4peRx4fnDDz wusQtZQ5sFx9L0xm7cRC9pm6ANQN6E2tDXLmeEXBBGhHHsMiGAO+SblOmjfflqeUJtq2oKqnN1aG7gAXxdGOrd/2IXQINI2nzHAHIOhmXPsfZCjQHyeWlDmn+4mRpGqjXVS ktpuH9WUBJ8hS/69NDpop4Qykoe9k70LJAqNx8Q1ze7q4f8ATvU4W7wDu7dGYE9P+BfSV5XlsvP7Ksg==

ARTURO MOLINA OCAMPO | Fecha:2024-06-04 14:30:21 | FIRMANTE

RRoQUOJYvK+Kkh+iJRE27pE3zRY9Ua1uC2i4TRBvuwo/RxuEmCqEzqleBbgvUFMgZmHWyDZQSkyc15aVrDgsRGunJjo+LyQFhqMgTzx2H8hh5b6skBZqEW1Q7f+UgtJHVQU KKUX58ZovSjGYPL+ugjpmEjhK9XMtJaWOYMEM2coXHJ9Yf4VEGb3XVa2lvH9CCWq3d8l3C7x0hjZsoeirEmCkWs8G8AqWai13q0cOAa0W5ft2z2k12p6k92TxsxXNCAo6yu9D OOhNCFivf9uK6FpC2B3LCHunnOyDYTYMrtZhq+rUBwUTIKubb3ss//ZW1PTX6SMSNlyOzopwxcYbw==

Puede verificar la autenticidad del documento en la siguiente dirección electrónica o escaneando el código QR ingresando la siguiente clave:



[yuB5dVDHb](#)

<https://efirma.uaem.mx/noRepudio/xcvvXU0BkbnZ04DRb4hAXzWRP4p2YNI2>



UAEM
RECTORÍA
2023-2029