



Universidad Autónoma del Estado de México
Facultad de Ciencias



*“Estudio físico sobre la interacción de plasmas atmosféricos
con colorantes textiles: caso negro ácido 194”.*

TESIS

Para obtener el título de:

Física

PRESENTA

María José Rodríguez Albarrán

Asesores:

Dr. Aarón Gómez Díaz

Dr. Pedro Guillermo Reyes Romero

2018



8.5 Voto Aprobatorio
Procedimiento de Evaluación Profesional
Facultad de Ciencias
Subdirección Académica
Departamento de Evaluación Profesional

Versión: 1
Fecha: 19/10/2016

VOTO APROBATORIO

Toda vez que el trabajo de evaluación profesional, ha cumplido con los requisitos normativos y metodológicos, para continuar con los trámites correspondientes que sustentan la evaluación profesional, de acuerdo con los siguientes datos:

Nombre del pasante	María José Rodríguez Albarrán				
Licenciatura	FÍSICA	Nº de cuenta	1223702	Generación	2012-2017
Opción	tesis	Escuela de Procedencia	Facultad de Ciencias		
Nombre del Trabajo para Evaluación Profesional	Estudio físico sobre la interacción de plasmas atmosféricos con colorantes textiles: caso negro ácido 194				

NOMBRE		FIRMA DE VOTO APROBATORIO	FECHA
ASESOR	Dr. Aarón Gómez Díaz		15/Junio/2018
COASESOR ASESOR EXTERNO (Sólo si aplica)	Dr. Pedro Guillermo Reyes Romero		Junio 15, 2018

NOMBRE		FIRMA Y FECHA DE RECEPCIÓN DE NOMBRAMIENTO	FIRMA Y FECHA DE ENTREGA DE OBSERVACIONES	FIRMA Y FECHA DEL VOTO APROBATORIO
REVISOR	Dr. Lorena Romero Salazar	 15/Jun./2018	 19/Jun/2018	 19/Jun/2018
REVISOR	Dr. Juan Carlos Arteaga Arcos	 08/Junio/2018	 12/Junio/2018	 15/Junio/2018

Derivado de lo anterior, se le **AUTORIZA LA REPRODUCCIÓN DEL TRABAJO DE EVALUACIÓN PROFESIONAL** de acuerdo con las especificaciones del **anexo 8.7** "Requisitos para la presentación del examen de evaluación profesional".

ÁREA DE EVALUACIÓN PROFESIONAL	NOMBRE	FIRMA	FECHA

Agradecimientos.

Agradezco a la Facultad de Ciencias de la Universidad Autónoma del Estado de México y al Laboratorio de Física Avanzada por el apoyo brindado durante la carrera y estancia en esta institución y al proyecto UAEM 4307/2017/CI.

Agradezco a mis asesores Dr. Pedro Guillermo Reyes Romero por guiarme y ayudarme en la realización de mi tesis, además por todo el apoyo brindado durante la carrera y la paciencia que me tuvo en todos los años de laboratorio, por las risas y por los momentos difíciles. Al Dr. Aarón Gómez Díaz, por su asesoría y sacarme de todas las dudas al momento de realizar la tesis, por todas las bromas y por siempre estar presente en los momentos bonitos e importantes y en especial en los complicados, también por toda la comida. A los dos, los quiero, admiro y aprecio mucho.

A la laboratorista Nayeli Rodríguez, por prestarme material para las prácticas de laboratorio y para realizar las pruebas experimentales de este trabajo, también por ser mi amiga y apoyarme en todo este tiempo.

A mis amigos, compañeros de laboratorio y quienes me acompañaron durante la carrera, Pepe, César, Genaro, Ari, Marcos, Erik, Dr. César, Lety y Mario, gracias por los momentos divertidos y por las buenas charlas de física y en especial a Teo.

A mi familia, con un agradecimiento especial a mi mamá por apoyarme en todo momento en todas las decisiones tomadas y por nunca dejarme sola, eres lo que más quiero en la vida. A mi hermano, algún día haré tu pistola de plasma. A mi abuela porque a pesar de las discusiones sé que no me deja sola. Los quiero inmensamente. Al tío Periquín, a la tía Mago y tía Dulce por todo el apoyo.

Índice

Índice de figuras	1
Resumen	2
Introducción	2
Objetivo General	6
Objetivos Específicos	6
Capítulo 1 MARCO TEÓRICO	7
1.1. Plasmas	7
1.1.1. Definición	7
1.1.2. Clasificación	7
1.1.3. Procesos por Impacto Electrónico	8
1.1.4. Aplicaciones	12
1.2. Diagnóstico de la descarga	13
1.2.1. Espectroscopía Óptica de Emisión	13
1.2.2. Corriente y Voltaje	15
1.3. Diagnóstico de la solución	17
1.3.1. Temperatura Macroscópica	17
1.3.2. Absorción	18
1.3.3. pH	19
1.3.4. Conductividad Eléctrica	20
1.4. Huella Hídrica	20
1.4.1. Huella hídrica en México	21
1.5. Colorante Negro Ácido 194	22
Capítulo 2 METODOLOGÍA	23
2.1. Construcción del sistema experimental	23
2.2. Preparación de la solución	24

2.3. Desarrollo del experimento	24
2.4. Características generales de los instrumentos de medición	25
2.4.1. Mediciones de corriente y voltaje	25
2.4.2. Espectrómetro y fibra óptica	26
2.4.3. Sensor de temperatura LM35 y Tarjeta Arduino	28
2.4.4. Espectrofotómetro	29
2.4.5. Potenciómetro	30
Capítulo 3 RESULTADOS	31
3.1. Espectros de emisión	31
3.2. Parámetros de corriente y voltaje	33
3.3. Temperatura de la solución	35
3.4. Volumen	36
3.5. pH y Conductividad Eléctrica	37
3.6. Espectros de Absorción	39
Capítulo 4 CONCLUSIONES	41
Referencias	43

Índice de figuras

Figura 1. Proceso de ionización	10
Figura 2. Niveles de Energía en la absorción y emisión para átomos de Hidrógeno	11
Figura 3. Espectro electromagnético	15
Figura 4. Clasificación de descargas eléctricas por presiones y corriente-voltaje	16
Figura 5. Curva de calibración	19
Figura 6. Estructura química del colorante NA194	22
Figura 7. Sistema experimental	23
Figura 8. Conexión de los multímetros y cámara de reacción a la fuente de alto voltaje.....	26
Figura 9. Funcionamiento de un espectrómetro	27
Figura 10. Tarjeta Arduino Leonardo	28
Figura 11. Sensor de Temperatura.....	28
Figura 12. Parte interna de un espectrofotómetro	29
Figura 13. OES de la muestra con colorante NA194.....	31
Figura 14. Comportamiento de la corriente	33
Figura 15. Voltaje medido durante los diferentes tiempos de interacción.	34
Figura 16. Temperatura durante la interacción.....	35
Figura 17. Volumen final de la muestra a diferentes tiempos.	36
Figura 18. Comportamiento del pH de la solución	37
Figura 19. Conductividad eléctrica de la muestra.	38
Figura 20. Comportamiento del % de Absorción con respecto al tiempo.....	39

Resumen

La búsqueda de alternativas para el cuidado de los recursos naturales como es el agua se ha generado en diferentes áreas de la ciencia, debido al alto grado de contaminación registrada en las últimas décadas. El agua residual de la industria textil contribuye de manera significativa en la polución de los sistemas acuíferos, llevando con esto grandes problemas ambientales, ocasionados por los colorantes usados en dicha industria, los principales colorantes utilizados en la industria son de tipo azo, los cuales se caracterizan por tener dobles enlaces de Nitrógeno (-N=N-), llamados cromóforos. Se emplean diferentes tipos de tratamiento para eliminar residuos orgánicos contaminantes y coloración del agua utilizada para el teñido, ejemplos de ellos son: floculación, filtración, adsorción, procesos avanzados de oxidación, lodos activados, entre los más importantes. Este trabajo contempla el estudio de la degradación de colorantes textiles mediante la interacción con un plasma (descarga eléctrica) a presión atmosférica, generado en la interfaz líquido-aire. Los métodos de caracterización usados fueron espectroscopía óptica de emisión, medición de corriente y voltaje para la descarga eléctrica, con respecto a los parámetros medidos para caracterizar la solución se obtuvieron temperatura macroscópica, pH, conductividad eléctrica y absorción. A partir del análisis de los datos obtenidos, se establece que el proceso de degradación por plasmas es altamente eficiente, teniendo un porcentaje de degradación superior al 96.25%.

Introducción

Estudiar métodos para la degradación de colorantes textiles es un tema de gran importancia, ya que en las últimas décadas se ha generado grandes cantidades de contaminantes en el agua; poner en práctica estos métodos, en este caso, plasmas atmosféricos es novedoso y eficiente, ya que estudios previos muestran que para colorantes tipo azo tratados mediante estos sistemas no se generan residuos orgánicos.

Del total de agua destinada a la industria, la textil utiliza el 25% de ella para la producción del consumo humano, generando este proceso una gran cantidad de agua residual con una alta concentración de color; esto coloca a la industria textil como una de las principales en contaminación de agua (tabla I). La norma oficial mexicana NOM-001-SEMARNAT-1996, especifica los límites máximos permisibles de contaminantes en la

descarga de agua residual en aguas y bienes nacionales [1], permite que las muestras tengan un pH alcalino de 5 a 10 unidades, de 1100 a 4500 unidades de color visible, y 6000-7000 mg/L de sólidos totales.

Tabla I. Concentración de color y cantidad de agua generada por algunas industrias [2].

Industria	Cantidad de agua generada (m³/Ton)	Concentración de color (Unidades Hazen)
<i>Azucarera</i>	0.4 m ³ / Ton caña triturada	150-200
<i>Cervecería</i>	0.25 m ³ /Ton cerveza producida	200-300
<i>Destilería</i>	12 m ³ / Ton de alcohol producido	200-300
<i>Curtido</i>	28 m ³ / Ton de piel	400-500
<i>Pulpa y papel</i>	175 m ³ /Ton de papel	100-600
<i>Textil</i>	120 m ³ / Ton de fibra	1100-1300

Degradar y decolorar agua con colorante textil para la preservación de los ecosistemas es de suma importancia, ya que estos se ven afectados por la coloración que causan en el agua al ser desechada a los mantos acuíferos, por consecuencia, impide la acción fotosintética de los organismos en cuerpos hídricos, además de ser mutagénicos y carcinógenos [3,4]. En la industria textil el tipo de colorante azoico es el más utilizado, en un 70-80%, caracterizado por su grupo funcional azo, es un doble enlace de nitrógenos ($-N=N-$), unido a átomos de carbono, teniendo como principal propiedad la resistencia a diferentes factores como: la luz, el calor, el agua, entre otros solventes. Dentro de este grupo se encuentran, básicos, ácidos, reactivos, directos y dispersos. Los colorantes ácidos o aniónicos son utilizados principalmente para teñir proteína, poliamida, fibras poliacrilonitrilo y lana, además que son disueltos fácilmente en agua [5]. El colorante negro ácido 194 (NA194) tiene como principal característica la adherencia fuertemente a las fibras, mediante una interacción tinte-sustrato, que utiliza interacciones hidrofóbicas entre el colorante y la fibra textil, también existen las interacciones tipo ion-ion entre los grupos aniónicos del colorante y los grupos amino protonados de la fibra [6,7].

Existen diferentes métodos para el tratamiento de agua residual, dentro de los métodos físicos se encuentran: adsorción, carbón activado, filtración por membrana, intercambio

iónico; los pertenecientes a procesos químicos: oxidación mediante fenton, métodos fotoquímicos, remoción electroquímica y métodos biológicos correspondientes a degradación por bacterias como: *Preteus mirabilis*, *proteus vulgaris*, *pseudomonas*, *bacillus subtilis*, *streptomyces sp*, *shewanella decdorationis* y hongos de la especie *funalia trogii*, *aspergillus niger*, *phanerochaete*, *chrysosporium*, *pleurotus ostreatus* y *trametesversicolor* [8]. Algunos de estos métodos tienen ciertas desventajas como: ser específicos para cierto tipo de colorante, a concentraciones bajas dejan residuos y se tiene que emplear otro método para la remoción de estos, además de tener elevados costos. Se pueden utilizar los plasmas atmosféricos (descargas eléctricas) como un método para la degradación y decoloración de agua con colorante textil, éste es eficaz y no genera residuos para colorantes ácidos [14]. Además, tiene diferentes aplicaciones como: la electrólisis, esterilización del agua, degradación orgánica de contaminantes, análisis químicos, síntesis de materiales, inactivación de microorganismos, entre otros [9]. Las descargas eléctricas se pueden generar con diferentes fuentes de alimentación como: corriente directa, pulsos a bajas frecuencias, corriente alterna a bajas frecuencias, radiofrecuencias y microondas. Para el tratamiento de residuos se puede aplicar con diferentes tipos de descargas como: descarga electrohidráulica, descarga tipo corona, descarga de barrera dieléctrica (DBD), descarga de microondas, de radiofrecuencias, entre otras [9,10].

En el laboratorio de Física Avanzada de la Facultad de Ciencias de la Universidad Autónoma del Estado de México, se construyó un dispositivo para generar un plasma atmosférico tipo corona, el cual se caracteriza por tener valores de voltaje y corriente en un intervalo de 600 y 1000 V y 10^{-6} y 10^{-2} A, respectivamente, además de generarse a presión atmosférica, para poder interactuar con una solución de agua destilada con colorante textil, esta interacción crea hidroxilos, los cuales ayudan a romper los cromóforos, dobles enlaces de nitrógeno (-N=N-), que son la parte de la molécula encargada de dar el color. Así también se utiliza un catalizador para aumentar la velocidad de reacción de la sustancia. Para el diagnóstico del plasma y de la solución tratada, se midieron parámetros físicos y químicos: temperatura macroscópica, corriente, voltaje,

espectros ópticos de emisión (OES), volumen, conductividad eléctrica, pH y espectros de absorción. La interacción del plasma se hizo a diferentes tiempos, siendo los tiempos de interacción 5, 10, 15, 20, 30 y 45 minutos.

.

Objetivo General

Degradar y decolorar soluciones de agua con el colorante textil NA194, mediante la interacción con un plasma a presión atmosférica, caracterizando los resultados del tratamiento con parámetros físicos y químicos.

Objetivos Específicos

- Diseñar y construir el sistema experimental para el proceso de interacción.
- Generar un plasma a presión atmosférica en la interfaz liquido-aire.
- Medir parámetros físicos y químicos: voltaje, corriente, temperatura macroscópica, conductividad eléctrica, espectros ópticos de emisión, volumen, pH y espectros de absorción.
- Determinar el porcentaje de degradación.

Capítulo 1 MARCO TEÓRICO

Diferentes áreas de la Física nos ayudan a describir el comportamiento de la interacción entre átomos y moléculas, como los procesos que se llevan a cabo al aplicar energía en ciertos sistemas. Para tener un panorama general de cómo se lleva a cabo la interacción entre un plasma y la solución con colorante textil es necesario definir los tópicos más importantes, como lo son: plasmas, clasificación de los plasmas, espectroscopía óptica de emisión, corriente, voltaje, temperatura, espectros de absorción, pH y conductividad eléctrica.

1.1. Plasmas

1.1.1. Definición

En las últimas décadas se han desarrollado sistemas experimentales para entender y explicar los fenómenos naturales que ocurren en nuestro planeta, aplicando conceptos fundamentales como es el de materia, que se define como todo aquello que ocupa un lugar en el espacio, de ahí se explican los estados de la materia: sólido, líquido, gas y plasma por mencionar los más abundantes, cada uno de ellos ha sido tratado con diferentes teorías con el propósito de explicar su comportamiento y encontrar posibles aplicaciones. El estado llamado plasma, se encuentra en la mayor parte del universo [11] y se puede observar de forma natural en el viento solar, corona solar, nebulosas e ionosfera de la tierra, teniendo diferentes aplicaciones tanto científicas como prácticas, destacan, la astronomía, las industrias automotriz, electrónica, médica, textil, y de materiales. Como objeto de estudio ayuda a entender el comportamiento de las partículas cuando es suministrada energía para ionizar un medio gaseoso. Por definición, el plasma, es un gas con un determinado grado de ionización, con igual número de cargas libres positivas y negativas, siendo de esta manera un sistema neutro [12].

1.1.2. Clasificación

Los plasmas se pueden clasificar principalmente en térmicos o no térmicos, los primeros se caracterizan por estar en un equilibrio termodinámico a diferencia de los segundos que no lo están, además de esta clasificación también es posible catalogarlos como fríos y calientes, los plasmas calientes tienen la particularidad de estar ionizados casi en su

totalidad y sus partículas se mantienen en equilibrio térmico, teniendo temperaturas electrónicas mayores a 10 eV, un ejemplo son los plasmas de fusión, y pueden producirse a presiones desde 10^{17} Pa como en los núcleos estelares, hasta 1 Pa como en los reactores experimentales de fusión [11]. La principal característica de los plasmas fríos es que la temperatura de los electrones no excede los 10 eV y el grado de ionización es menor del 10% aunado a que las temperaturas de los electrones, iones y partículas pesadas son diferentes, característica que le infiere grandes ventajas de aplicación. También se clasifican en espontáneas o autosostenidas y en no espontáneas o no autosostenidas; en las primeras, una vez ionizado el medio no necesitan más energía externa para mantener su estado, las segundas son aquellos plasmas que requieren de continuos cambios en la potencia, dado que su grado de ionización y estabilidad no se pueden mantener por largos periodos de tiempo. En ambos tipos de descarga ocurren fenómenos de termoionización, esto es, los átomos y moléculas se ionizan con una fuente de calor, y la fotoionización, cuando los átomos y moléculas se ionizan mediante radiación [9].

1.1.3. Procesos por Impacto Electrónico

Durante la descarga eléctrica en gases, pueden ocurrir diferentes procesos entre las especies involucradas, siendo principalmente o los que tienen una mayor contribución aquellos debidos a impacto electrónico, en la tabla II se ejemplifican algunos de estos [10]. La importancia de entender cómo se llevan a cabo este tipo de procesos radica en que a partir ellos se generan las especies que interactúan con la molécula del colorante, rompiendo los enlaces y por consiguiente logrando la degradación del colorante.

Tabla II. Procesos atómicos y moleculares durante una descarga eléctrica [10]

Reacción	Proceso
$e + A \rightarrow A^+ + 2e$	Ionización
$e + A \rightarrow A^* \rightarrow e + A + h\nu$	Excitación
$e + AB \rightarrow e + A + B$	Disociación
$e + A^+ + B \rightarrow A + B$	Recombinación

Donde:

e , es el electrón

A y B , son átomos o moléculas

Proceso de Ionización.

El proceso de ionización tiene lugar entre las colisiones de los electrones con las moléculas del medio, cuando se mueven a través de éste, se expresa como se muestra en la tabla II. La ionización depende de la energía con la que los electrones chocan con la molécula. La energía que adquiere el electrón está expresada de la siguiente manera:

$$\Delta E_{\text{electrón}} = e \cdot E \cdot \lambda_e \quad (1)$$

Donde,

e , es la carga del electrón.

E , es el campo eléctrico.

λ_e , es el camino libre que recorre el electrón.

El valor del camino libre medio es inversamente proporcional tanto a la densidad de los elementos con los que puede colisionar, como al “área de colisión” del electrón y de las partículas con las que choca. La energía que gana el electrón también se puede expresar en función de la temperatura o de la presión. Partiendo de la ecuación de estado de gases ideales:

$$p = n \cdot kT \quad (2)$$

Donde,

p , es la presión del gas.

n , es la densidad del gas.

k , es la constante de Boltzmann.

T , es la temperatura del gas.

Y expresando el camino libre medio en función de la densidad $\lambda_e \approx \frac{1}{N}$, se puede relacionar la energía ganada por el electrón con la presión del gas:

$$\Delta E_{\text{electrón}} \approx \frac{E}{p} \quad (3)$$

De lo que se deduce que la energía es inversamente proporcional a la presión del gas.

Se produce por la transferencia de la energía de la partícula cargada incidente a los electrones atómicos de la molécula contra la que colisiona.



Si la energía no es suficiente para que se desprenda un electrón, se puede provocar la excitación del átomo.



Un átomo excitado puede ser fuente de ionización secundaria, al desprender energía cuando vuelve a su estado neutral

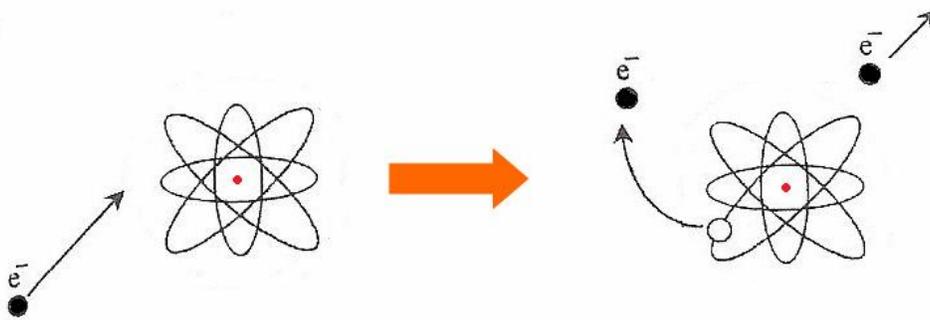


Figura 1. Proceso de ionización [10]

Proceso de excitación

Los cambios entre los estados de energía (transiciones atómicas internas) ocurren por la absorción o emisión de un fotón (fig. 2) que por definición es una onda electromagnética con una energía $\Delta E = \hbar\omega$, siendo ω la frecuencia angular relacionada con el cambio de energía ΔE .

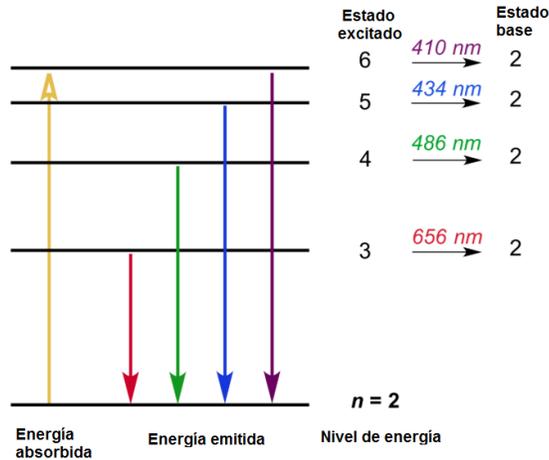


Figura 2. Niveles de Energía en la absorción y emisión para átomos de Hidrógeno

De acuerdo con lo anterior en la colisión de una partícula incidente con un electrón, la energía transferida es insuficiente para producir ionización, el electrón no puede ser expulsado del átomo, pero si puede subir a una órbita de mayor energía. El electrón excitado retornará en un tiempo muy corto al nivel de partida, devolviéndose la energía en forma de radiación electromagnética [13].

Proceso de disociación

Es un proceso secundario que se lleva a cabo al hacer interaccionar una molécula con un electrón, dependiendo de la energía de enlace de la molécula pueden ocurrir diferentes tipos de disociación a partir de una molécula AB : $A + B$, $A + B^*$ o $A + B^+$. El primer proceso separa la molécula dejando sus componentes en estado base, siendo de los tres procesos el que requiere de menor energía; para el segundo caso, la energía requerida para llevar a cabo la disociación aumenta ya que antes de llevarse a cabo, la molécula AB tiene que llevarse a un estado excitado AB^* . Por último, la tercera reacción es la que más utiliza energía, debido a que primero se tiene que ionizar la molécula para posteriormente disociarse [14].

Proceso de recombinación

La recombinación de iones mediante el impacto de un electrón es un mecanismo en el cual un electrón es capturado por un ion después de la colisión. Principalmente existen dos tipos de recombinación, radiativa y dielectrónica. La recombinación radiativa es un

proceso no resonante y es de modo directo, mientras que la dielectrónica es de modo resonante e indirecto, en ambos procesos el exceso de energía y momento de la recombinación son liberados en forma de radiación electromagnética [15].

1.1.4. Aplicaciones

Se les puede dar diferente uso a las descargas eléctricas como: cañones de iones que producen haces de iones positivos o negativos, por ejemplo: las antorchas o sopletes de plasma, esto se realiza a través de fuentes de radiaciones corpusculares; tubos de neón, tubos fluorescentes, láseres de gas, espectroscopías de emisión por plasma con acoplamiento inductivo, estos son ejemplos de fuentes de radiaciones fotónicas. Para estudios de astrofísica se utilizan reactores nucleares como el toroide o Tokamak. En el área de materiales se aplica a la microelectrónica y en métodos de deposición de películas delgadas [9]. Otras de las aplicaciones en el contexto de la modificación de superficies como limpieza con plasma, activación de superficies, grabado con plasma y recubrimiento; la limpieza con plasma permite eliminar contaminantes orgánicos, los cuales no podrían degradarse con algún otro proceso. La modificación de superficies consiste en bombardear una superficie con iones de plasma, esto hace que aumente la energía de la superficie y por lo tanto también aumenta el potencial de adhesión. El uso que le dan al grabado de plasma es para eliminar material de una superficie para darle una textura más rugosa, y el recubrimiento con plasma es utilizado para depositar capas finas de diferentes sustancias sobre superficies para reforzarlas o protegerlas.

En la medicina también se emplean los plasmas tratando superficies de materiales para aumentar la biocompatibilidad de biomateriales utilizados para implantes en contacto con la sangre, como válvulas y catéteres, además de prótesis para implantes ortopédicos. El plasma de Oxígeno tiene aplicación en los lentes de contacto, éste hace que aumente la hidroficidad para evitar que se resequen los ojos. Otra aplicación con este mismo plasma es la esterilización de materiales médicos e implantes, que al interaccionar con las moléculas orgánicas del material quirúrgico estas se pueden eliminar. En la industria textil también se utilizan para la limpieza y esterilización de las telas. Entre las más importantes

se encuentra la nitruración iónica que es una técnica que permite aumentar la dureza de la superficie de aceros y sus aleaciones [16,17].

Existen aplicaciones para el tratamiento de aguas residuales mediante descargas luminiscentes, esto aplicado a la eliminación de Cr VI, degradación de contaminantes orgánicos e inactivación de algas. La descarga luminiscente al estar en contacto con el agua, disocia la molécula de agua y genera especies como radicales hidroxilos ($\bullet\text{OH}$) y radicales de Hidrógeno ($\bullet\text{H}$), éstos se esparcen en el líquido e interaccionan con los compuestos de la solución. Los OH son capaces de oxidar moléculas orgánicas en dióxido de carbono, el cual no es perjudicial. Por lo que la aplicación de este método (descargas eléctricas) es eficiente para la eliminación de compuestos orgánicos en solución acuosa [18].

1.2. *Diagnóstico de la descarga*

Las mediciones realizadas para entender los procesos y la naturaleza de la descarga, se estudian mediante la teoría de espectroscopía óptica de emisión, siendo posible entender las reacciones que se llevan a cabo en la descarga eléctrica; otro punto importante a tomar en cuenta es determinar la estabilidad de la descarga y clasificarla de acuerdo a los valores de corriente y voltaje.

1.2.1. *Espectroscopía Óptica de Emisión*

De acuerdo con el modelo atómico de Bohr, los átomos están en estados estacionarios y cada uno de estos estados corresponde a un conjunto de electrones que orbitan alrededor del núcleo, además tiene energías bien definidas $E_0, E_1, E_2, E_3\dots$ en donde E_0 se le considera estado base y a los otros estados excitados. Un electrón puede pasar de un estado estacionario a otro por la absorción o emisión de un fotón de frecuencia ν de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} \quad (7)$$

donde:

h es la constante de Planck

ΔE es la diferencia de energías entre los estados $E_f - E_i$.

En 1855 Johann Balmer planteó la ecuación que describe el espectro de emisión del Hidrógeno:

$$\lambda = \frac{91.18}{\left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2}\right)} [nm] \quad (8)$$

dónde:

m y n , son números cuánticos y toman valores:

$$m = 1, 2, 3, \dots$$

$$n = m + 1, m + 2, \dots$$

La serie de Balmer es el conjunto de líneas que resultan de la emisión del átomo de Hidrógeno cuando un electrón transita de un nivel $n_2 \geq 3$ a $n = 2$. Las longitudes de onda de las líneas de la serie de Balmer se encuentran en el espectro visible y ultravioleta.

Los espectros ópticos de emisión y absorción se deben a transiciones entre estados de energía permitidos. El espectro emitido por una molécula se puede dividir en tres intervalos espectrales correspondientes a los tres tipos principales de transición entre los estados cuánticos moleculares: vibracional, rotacional y electrónica. La radiación emitida en transiciones rotacionales se encuentra en el infrarrojo lejano, en el infrarrojo cercano se observan espectros vibrorrotacionales. En la región ultravioleta-visible se observan espectros electrónicos correspondientes a la radiación emitida en transiciones electrónicas [19].

Al tener cierto gas en un volumen determinado y aplicar una diferencia de potencial mediante dos electrodos, los átomos del gas reciben suficiente energía logrando que el electrón pase del estado fundamental a un nivel de energía superior, a este proceso se le conoce como excitación; cuando el electrón vuelve a su estado base es decir cuando el átomo se desexcita, al estar con diferentes energías, esta es liberada en forma de luz [20]. Esta es analizada y se sabe que el color de la banda depende de la relación entre la cantidad de energía radiada y la longitud de onda de la luz emitida.

La técnica espectroscópica OES, por sus siglas en inglés (Optical Emission Spectroscopy), analiza el flujo de fotones emitidos por átomos o moléculas, en función de la longitud de onda en la transición de un estado excitado a uno de menor energía; observando la emisión de las longitudes de onda se puede conocer la composición elemental de un plasma [21,22]. También se pueden determinar parámetros como temperatura vibracional, rotacional y electrónicas y densidad electrónica.

El espectro de radiación electromagnética es la clasificación del conjunto de las ondas electromagnéticas y constituye un espectro continuo que se extiende desde las ondas radioeléctricas hasta la radiación gamma. La parte del espectro electromagnético que se estudia en este tipo de técnica es la visible (380-780 nm) y parte de la ultravioleta (190-379 nm), Fig. 3, debido a la energía alcanzada y la longitud de onda que emite cada elemento [37].

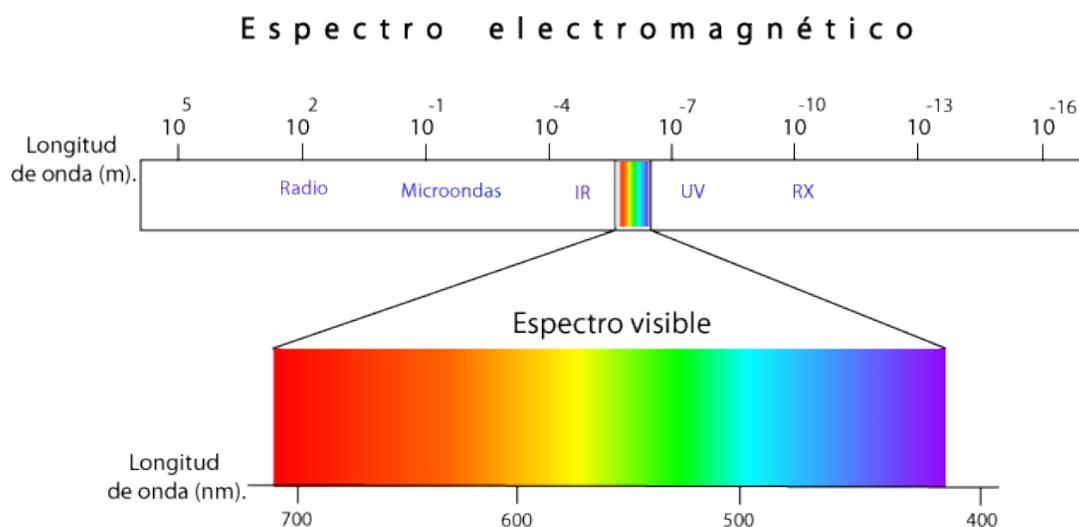


Figura 3. Espectro electromagnético [38]

1.2.2. Corriente y Voltaje

Se pueden generar descargas eléctricas a distintos valores de corriente-voltaje y presión, de ahí se pueden obtener diferentes tipos de descargas dependiendo del intervalo en que se encuentren los parámetros anteriormente mencionados como se muestra en la figura 4. El arco eléctrico y descarga luminiscente se generan a presiones bajas. Ésta última se

divide en normal y anormal (fig. 4.), en la descarga luminiscente normal existe una distribución de campo eléctrico mayor en el cátodo y se genera la multiplicación electrónica necesaria para poder mantener la descarga (punto D-G). En la zona F a G la corriente se mantiene constante y la intensidad varia por el área transversal. Se denomina descarga luminiscente anormal cuando se va agotando la capacidad de incrementar la intensidad aumentando el área (punto G-H'); en el punto H' la corriente es muy intensa de tal manera que el cátodo produce una potente emisión termoiónica y pasa por una transición inestable denominada luminiscencia-arco que es en el punto I. El tipo de descarga Townsend se puede manifestar a presiones bajas y a presión atmosférica, pero a presiones bajas no genera luminiscencia.

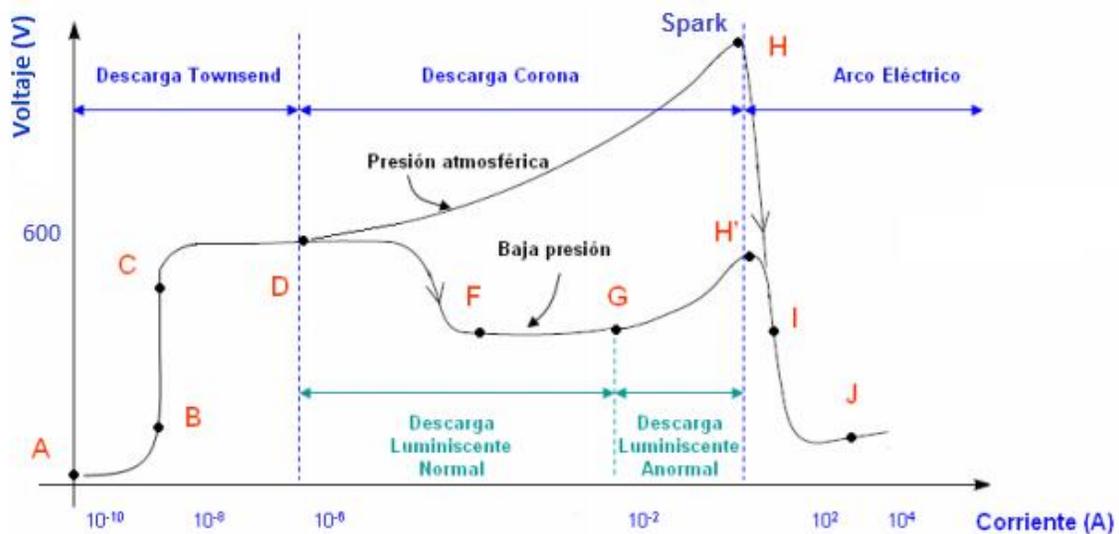


Figura 4. Clasificación de descargas eléctricas por presiones y corriente-voltaje [12].

La descarga tipo Corona se produce a bajas corrientes; en el punto H, se genera la descarga de chispa también conocida como Spark, se crea un canal ionizado que une ambos electrodos. Cuando la descarga Spark es muy intensa se produce una alta emisión termoiónica pasando al arco eléctrico, del punto I al J se le denomina arco eléctrico no térmico, pasando del punto J se denomina arco térmico porque el plasma se acerca al equilibrio termodinámico. [12] Para generar una descarga tipo corona, se suministra cierta energía que está asociada a corriente y voltaje, los parámetros oscilan entre 10^{-6} y 10^{-2} Amperes y 600 a 1000 Volts, respectivamente. El flujo de electrones viaja entre dos

electrodos (ánodo y cátodo), el campo eléctrico cerca de uno o ambos electrodos debe ser más fuerte que en el resto del gas. Las características de los electrodos pueden ser puntas afiladas, bordes o alambres con diámetro pequeño. Las fuentes con las que se puede generar son fuentes pulsadas, fuentes de corriente continua, entre otras [23].

1.3. Diagnóstico de la solución

Aplicar los conocimientos de algunas de las variables física en la resolución de problemas que contribuyan al desarrollo del conocimiento científico y a la sociedad, involucra un acoplamiento entre la teoría y el experimento; el diagnóstico de las variables involucradas en el proceso de estudio requiere de conocimientos adquiridos a lo largo del tiempo, particularmente para este trabajo, se definen conceptos como pH que es la concentración de iones de Hidrógeno y mide la acidez de una sustancia. La temperatura macroscópica que es el promedio de la energía cinética de las partículas de un sistema. Conductividad eléctrica, determina el flujo de cargas a través de una solución y absorción que es la cantidad de luz que pasa por una solución.

1.3.1. Temperatura Macroscópica

La temperatura es una propiedad macroscópica de la materia, esta depende del continuo movimiento de las partículas en un sistema en cualquier estado de agregación. A esta dependencia se le conoce como movimiento térmico y energía térmica. A medida que la temperatura disminuye, el movimiento térmico se hace más lento y cuando llega al cero absoluto (-273°C) este movimiento ya no existe, esto hablando clásicamente ya que en la mecánica cuántica, nunca deja de haber movimiento en las partículas y en el cero absoluto de la temperatura debe conservarse cierto movimiento oscilatorio de los átomos en el interior de la molécula.

Por definición, la temperatura es una medida directa de la energía cinética molecular promedio. También se considera como la propiedad que determina si un objeto está en equilibrio térmico con los otros. La unidad de medida en el Sistema Internacional (SI) es el Kelvin (K), pero existen otras escalas como Celsius y Fahrenheit [24].

1.3.2. Absorción

El ojo humano puede observar solo una parte del espectro electromagnético, que es la visible, correspondiente desde 400 a 700 nm, dado esto se puede observar un color en un objeto porque absorbe determinadas partes del espectro de luz blanca que recibe y el resto se difracta. El color, depende de la estructura molecular de cada sustancia u objeto; la parte de la molécula encargada de dar color son los cromóforos y son regiones moleculares que absorben la energía de la luz visible. También existen otros grupos de átomos de la molécula que tienen influencia en la absorción, llamados auxóchromos, además por ser grupos polares, aumentan la solubilidad del colorante en el agua. [23] Cada sustancia absorbe luz a cierta longitud de onda, esto quiere decir que las sustancias tienen su espectro de absorción y nos permite medir la concentración de cierto material en una solución.

Para saber cuál es la cantidad de luz que absorbe una sustancia a determinada longitud de onda, se utilizan dispositivos como el espectrofotómetro (sección 2.4.4). La ecuación de Lambert y Beer, establece la relación que existe entre la cantidad de luz absorbida por una sustancia y la concentración de esa sustancia en la solución:

$$A = L\varepsilon C \quad (9)$$

Donde:

A = absorbancia de la solución

L = paso óptico (espesor de la cubeta que se utiliza para colocar la muestra dentro del espectrofotómetro)

ε = absorptividad (constante de proporcionalidad)

C = concentración de la solución

A partir de ésta ecuación se obtiene una curva de calibración del espectrofotómetro para una sustancia en específico. Teniendo distintas soluciones con diferentes concentraciones conocidas, se mide la absorbancia de cada una de ellas, graficando la absorbancia con

respecto a la concentración (fig. 5a) y realizando un ajuste lineal. Una vez que se tienen estos datos, para saber la concentración de la solución se mide la absorbancia y se interpola en la curva de calibración (fig. 5b).

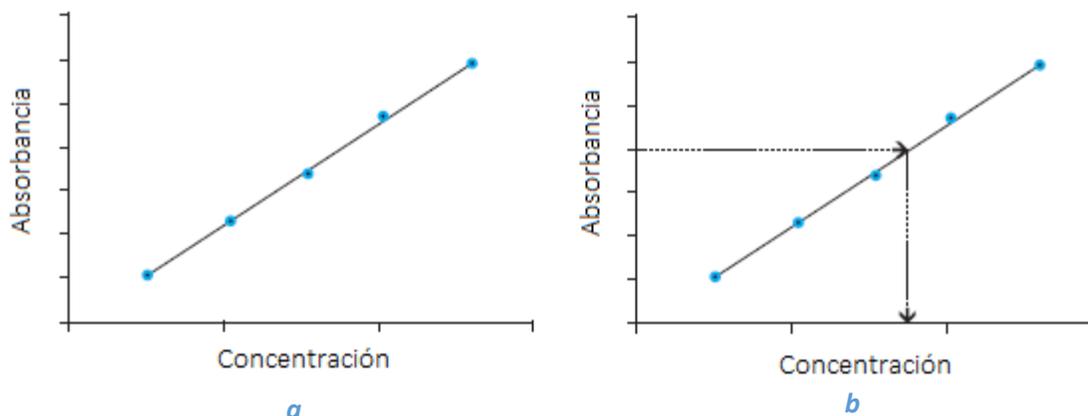


Figura 5. Curva de calibración [25].

1.3.3. pH

El pH de una solución representa el potencial de Hidrógeno, esto referido a que tan ácida o básica es una solución y es definido como el logaritmo negativo de la concentración del ion Hidrógeno, expresado:

$$pH = -\log[H^+] \quad (10)$$

Los valores de pH se reducen cuando la concentración de iones de hidrogeno incrementan, además los valores de pH varían en un intervalo de 0 a 14. La expresión solo es la parte numérica y ya que no se puede tomar las unidades del logaritmo, el pH es una medida adimensional [26].

Las soluciones ácidas y básicas a 25°C se identifican:

Soluciones ácidas: $pH < 7$

Soluciones básicas: $pH > 7$

Soluciones neutras: $pH = 7$

Es importante destacar que el agua en su estado ideal, esto es sin contaminantes, tiene un pH neutro, esto sirve como parámetro para cuantificar el grado de acidez de una solución.

En el caso del presente trabajo se tomó como base una solución ácida, con un valor de 3 a 2.5.

1.3.4. Conductividad Eléctrica

En términos generales, se define como conductividad eléctrica a la capacidad de transmitir corriente eléctrica de un material. Para los sólidos la forma en que un material conduce es a través del movimiento de los electrones, a diferencia de un líquido o soluciones, lo hacen a través de iones. Cuando se aplica una diferencia de potencial a través de dos electrodos (cátodo y ánodo) existen iones a través del líquido, cuantificando el número de iones positivos por unidad de volumen n_+ los cuales se mueven a una velocidad promedio v_+ y el número de iones con carga negativa por unidad de volumen n_- moviéndose a una velocidad promedio v_- se puede determinar la densidad de corriente J de un líquido, expresado:

$$J = n_+q_+v_+ - n_-q_-v_- \quad (11)$$

La conductividad eléctrica en un líquido depende de la concentración de iones por unidad de volumen, por tal motivo la velocidad de los iones varía con la intensidad del campo eléctrico, con la masa del ion y otros factores, la conductividad eléctrica tiene valores muy diferentes para cada líquido [27].

La unidad de medida de la conductividad eléctrica son Siemens/cm (S/cm).

1.4. Huella Hídrica

La industria textil es de las que más consume agua, en porcentaje, utiliza el 25% destinada a todas las industrias comerciales. La huella hídrica es un factor importante en el área de la industria, para cuantificar el consumo total de agua dulce invertido sobre un producto y se define como el volumen total de agua dulce utilizado para producir los bienes y servicios consumidos. Existen 3 diferentes tipos de uso de agua, verde, azul y gris, las cuales se definen como volumen de agua de lluvia evaporada, volumen de agua superficial y subterránea evaporada y volumen de agua contaminada respectivamente.

A diferencia de la huella de carbón y evaluación de ciclo de vida, tiene características como dimensión espacial y temporal, son valores actuales y locales y van referidos a la cadena productiva, dirigido a reducir la propia huella de agua y es un indicador de la Energy Information Administration (EIA) y en la elaboración de estrategias para el uso sustentable del agua [28].

La huella hídrica se calcula como el consumo doméstico de los recursos hídricos, menos las exportaciones de agua virtual más las importaciones de agua virtual, en donde agua virtual se define como la cantidad de líquido que se utiliza para elaborar un producto o prestar un servicio. La tabla III muestra el total de agua virtual utilizada para la producción de diferentes especies.

Tabla III. Agua virtual utilizada para diferentes productos [29].

Producto	Agua virtual (litros)
<i>1 vaso de cerveza (250 ml)</i>	75
<i>1 taza de café (125 ml)</i>	140
<i>1 rebanada de pan (30 g)</i>	40
<i>1 papa (100 g)</i>	25
<i>1 playera de algodón (250 g)</i>	2,000
<i>1 copa de vino (125 ml)</i>	120
<i>1 par de zapatos (piel bovina)</i>	8,000
<i>1 vaso de leche (200 ml)</i>	200
<i>1 hoja de papel (80 g/m²)</i>	10
<i>1 manzana (100 g)</i>	70
<i>100 g de chocolate</i>	2,400
<i>1 kg de cuero</i>	16,600

1.4.1. Huella hídrica en México

Debido al crecimiento demográfico que hay en el país, México pasó de ser de los países con más disponibilidad de agua a ser de los más bajos, esto conlleva a una dependencia a otros países. Aproximadamente recibe 1,449,471 millones de m³ de agua al año, el cual el 72.5% se evapotranspira y regresa a la atmosfera, el 21.2% llega a los lagos, ríos o arroyos y el 6.4% se infiltra en el subsuelo. México se considera importador neto de agua virtual, es decir, el volumen de agua virtual de sus importaciones es superior al de sus exportaciones [30].

Tabla IV. Origen y productos que componen la principal huella hídrica externa de México [30]

Origen	Producto
Estados Unidos	Algodón, soya, trigo, maíz, sorgo, producción animal
Canadá	Colza, trigo
China	Algodón, productos industriales
Brasil	Soya, sisal, algodón, café, producción animal, producción animal

Tabla V. Huella hídrica del consumo en México [30]

HH agrícola			HH pastoreo	HH mantto animales	HH industrial		HH consumo doméstico		Huella hídrica total		
Verde	Azul	Gris	Verde	Azul	Azul	Gris	Azul	Gris	Verde	Azul	Gris
83,105	13,885	11,382	25,916	995	215	2,649	1,359	9,022	109,021	16,453	23,053

1.5. Colorante Negro Ácido 194

El colorante NA194 se encuentra dentro de los colorantes orgánicos tipo Azo, presentando un doble enlace de Nitrógeno, Fig. 6. Este colorante se adhiere a las fibras fácilmente mediante una interacción tinte-sustrato, que son interacciones hidrofóbicas entre el colorante y la fibra textil; también puede ser mediante la interacción tipo ion-ion entre los grupos aniónicos del colorante y los grupos amino protonados de la fibra. Se aplica en el teñido de fibras sintéticas, cuero, lana, poliamidas y sedas [4, 7]. Presenta un pico de absorción centrado en una longitud de onda de 574 nm.

Tabla VI. Características generales NA194.

Nombre comercial	Acid Black 194
Número color index	22910
Fórmula molecular	C ₄₀ H ₂₄ N ₆ O ₁₄ S ₂ Cr ₂ Na
Masa molecular	758.7 g/mol

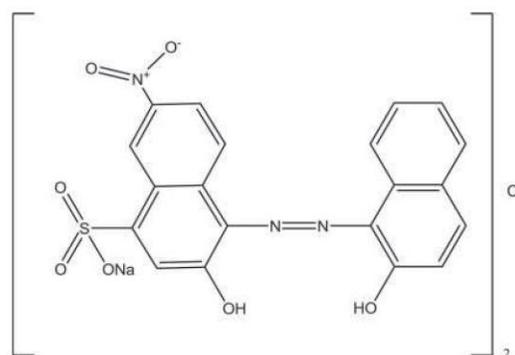


Figura 6. Estructura química del colorante NA194 [7]

Capítulo 2 METODOLOGÍA

2.1. Construcción del sistema experimental

Se construyó un sistema experimental en donde se llevó a cabo la interacción del plasma con la solución de colorante textil, que consiste en una caja de acrílico adecuándose para medir diferentes parámetros físicos durante la interacción del plasma con la solución de agua con colorante.

La caja con medidas 17.3 cm de largo, 16.7 cm de ancho y 13.5 cm de altura, en su mayoría hecha de acrílico (figura 7), tiene una plataforma “móvil” (4) la cual se manipula con una manija o maneral (10), ésta pasa a través de postes de acero (11) y se apoya sobre 4 resortes para que pueda subir y bajar la plataforma (14); dicha caja tiene una ventana por la que atraviesa una fibra óptica y con apoyo de una paleta de acrílico se puede manipular y poder obtener mejores mediciones (15).

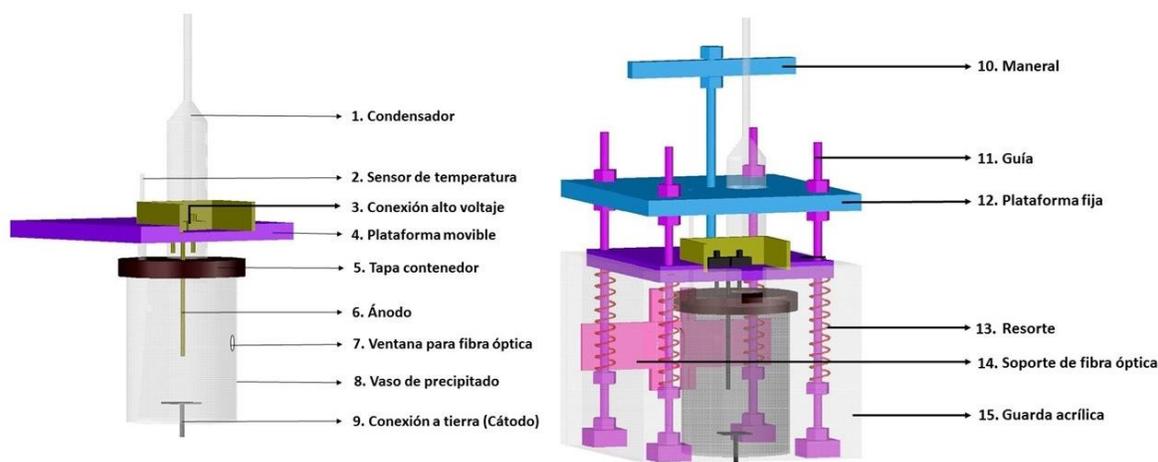


Figura 7. Sistema experimental

Como contenedor de la solución con colorante se utilizó un vaso de precipitado de 300 ml (8), cuenta con una perforación centrada en la parte inferior (9) y se encuentra situado un electrodo de tungsteno de 2 mm de diámetro y 2.5 cm de largo. Para permitir el paso de la fibra óptica en el vaso se realizó un orificio a la altura de la ventana de la caja de acrílico (7). Para evitar pérdida de volumen por evaporación se construyó una tapa de acrílico y

neopreno para sellar el vaso (5), tiene tres perforaciones, una en el centro, paralelo al orificio inferior del vaso y por el que pasa el ánodo de 11.4 cm de largo y 2 mm de diámetro (6), en esta tapa también se introduce el sensor de temperatura (2) además por la interacción del plasma puede existir una evaporación para esto se le añadió un condensador (1). El vaso está colocado sobre una base de acrílico protegido con la caja de acrílico antes ya mencionada.

2.2. Preparación de la solución

En un matraz aforado de 250 ml, se agregó 190 ml de agua destilada con pH 7; adicionalmente en un vaso de precipitado de 100 ml fue disuelto en 50 ml de agua destilada una concentración de 1 mM de colorante negro ácido 194, esta solución se mezcló con los 190 ml de agua destilada previamente medida; actuando como catalizador se adicionó 5 ml de sulfato ferroso (FeSO_4); finalmente se aforó a un volumen de 250 ml.

El FeSO_4 sirve como catalizador, esto para aumentar la velocidad de reacción en la sustancia, el funcionamiento es disminuyendo la energía de activación de la reacción, que es la energía mínima que necesita un sistema antes de iniciar un determinado proceso.

2.3. Desarrollo del experimento

La solución con colorante fue colocada en el vaso de precipitado de 300 ml, es importante que antes de tapar la solución, se tomen mediciones de pH y conductividad eléctrica, las cuales pueden ser medidas con un potenciómetro (HACH HQ40d). El vaso se posicionó en la caja de acrílico para poder conectar los electrodos, éstos a su vez conectados a una fuente de alto voltaje, Keysight N8937A, el ánodo, posicionado en la parte superior como se muestra en la figura 7 es conectado al alto voltaje y el cátodo que está en la parte inferior del vaso, es conectado a tierra; para obtener las mediciones de corriente y voltaje durante el tiempo de descarga se realizó una conexión a dos multímetros digitales BK precisión 5491B y los datos fueron adquiridos mediante el software 2831E & 5491B Multimeter. La temperatura fue medida con un sensor LM35 conectado a una tarjeta Arduino Leonardo, se aislaron las conexiones con un tubo de vidrio, para evitar que el sensor se dañe y se obtengan mediciones fuera del intervalo deseado, se programó en

lenguaje C para medir y capturar los datos de temperatura en todo tiempo de tratamiento. Se colocó una fibra óptica sobre la ventana de la caja de acrílico que llega al orificio del vaso de precipitado, la cual está conectada a un espectrómetro Ocean Optics HR4000 CG-UV-NIR, utilizando como software Spectra suite spectroscopy, en el que se guardaron las señales recibidas por la fibra óptica, está posicionada de tal manera que capte la luminiscencia en la interface liquido atmosfera, es necesario que el lugar en donde se realiza el experimento llegue la menor luz posible para evitar ver otros elementos en el espectro. Una vez que los instrumentos están midiendo correctamente, se generó una descarga tipo corona suministrando 1000 Volts y 120 mA, mediante una fuente de alto voltaje, con ayuda del maneral se bajó la plataforma del ánodo (figura 7) hasta encontrarse a 2 mm de la superficie del agua que es en el momento en el que se genera el plasma, cabe destacar que las condiciones a las que se encuentra expuesto el experimento es a presión atmosférica y a temperatura ambiente, 754.17 hPa y 19°C respectivamente.

El tratamiento se realizó a diferentes tiempos 5, 10, 15, 20, 30 y 45 minutos bajos las mismas condiciones físicas y químicas.

2.4. Características generales de los instrumentos de medición

2.4.1. Mediciones de corriente y voltaje

El voltaje y corriente suministrado se manipuló con una fuente de alto voltaje Keysight N8937A con las siguientes características:

Tabla VII. Características de la fuente de alto voltaje [31]

Parámetros físicos	Valor
<i>Voltaje máximo (V)</i>	1500
<i>Corriente máxima (A)</i>	30
<i>Potencia (W)</i>	15000
<i>AC Voltaje de entrada (VAC)</i>	208

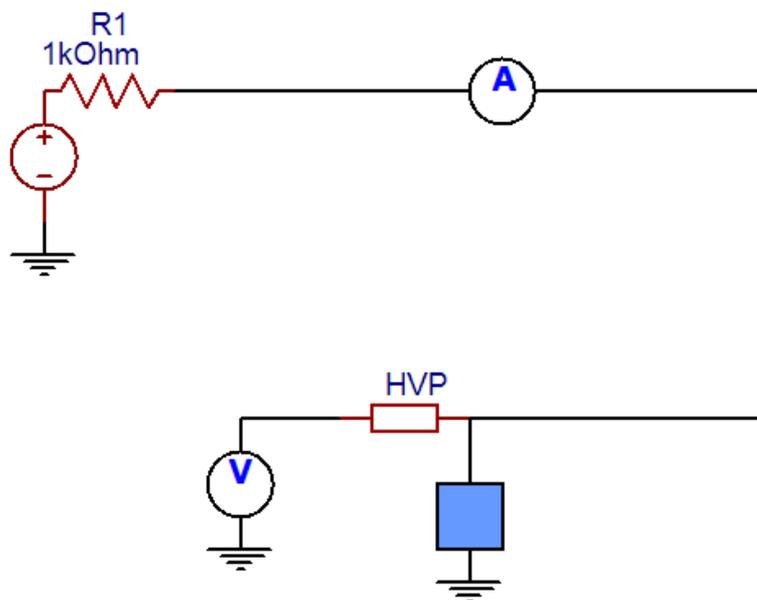


Figura 8. Conexión de los multímetros y cámara de reacción a la fuente de alto voltaje.

Donde:

HVP, es la punta de alto voltaje

A, es el amperímetro

V, es multímetro

R1, es la resistencia

Los valores de corriente voltaje se monitorearon mediante multímetros digitales Bk Precision 5491B, a su vez se conectó una punta de alto voltaje para evitar dañar los multímetros por la potencia suministrada, y se utilizó una resistencia de 1 kOhm. En la figura 8 se muestra el circuito para la conexión de la fuente de alto voltaje y los multímetros conectados al cátodo y ánodo, además conectada una punta de alto voltaje (HVP) que a su vez está conectada a la cámara de reacción (caja azul).

2.4.2. Espectrómetro y fibra óptica

El Espectrómetro Ocean Optics HR4000 CG-UV-NIR, sirve para medir las propiedades de la luz, el cual trabaja en un intervalo de longitud de onda de 200 a 1100 nm, tiene una resolución óptica de 0.5 nm y como detector utiliza un arreglo lineal de CCDs (por sus

siglas en inglés Charge Coupled Device) de alta sensibilidad. También tiene un puerto USB para conectar a la computadora [32].

1. Conector SMA. Asegura la entrada de la fibra al espectrómetro.
2. Abertura. Dependiendo del tamaño, regula la cantidad de luz que entra en el banco óptico.
3. Filtro. Restringe la radiación óptica a regiones de longitud de onda predeterminadas.
4. Espejo colimador. Enfoca la luz que entra hacia la rejilla del banco óptico.
5. Rejilla. Difunde la luz del espejo colimador y dirige la luz difractada hacia el espejo de enfoque.
6. Espejo de enfoque. Recibe la luz reflejada de la rejilla y enfoca la luz del detector CCD o lente de colección del detector L2.
7. Lente de colección de detector L2. Es un componente opcional que se conecta al detector CCD, enfoca la luz de una hendidura alta en los elementos más cortos del detector CCD. Mejora la eficiencia al reducir los efectos de la luz dispersa.
8. Detector CCD (UV o VIS). Recoge la luz recibida del espejo de enfoque o de la lente de colección del detector L2 y convierte la señal óptica en una señal digital.

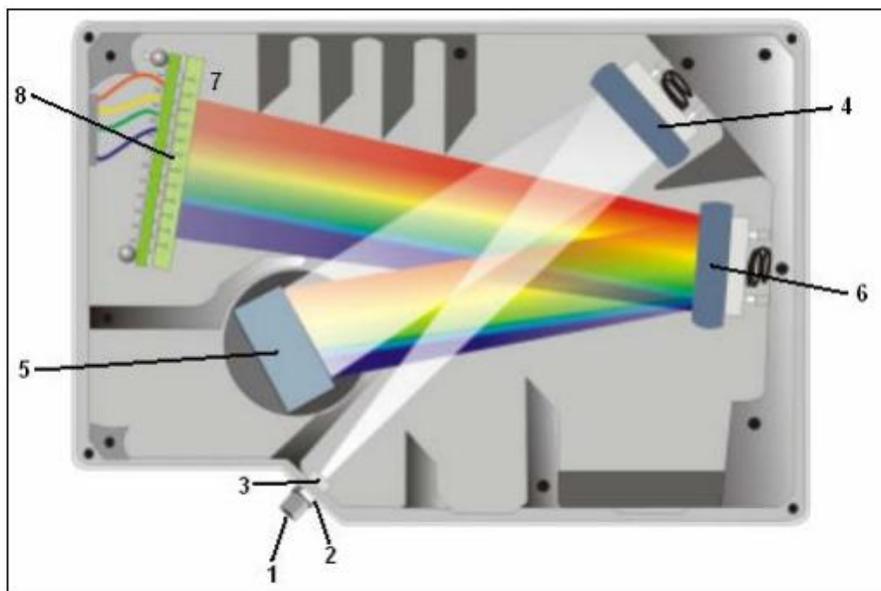


Figura 9. Funcionamiento de un espectrómetro [32]

Al espectrómetro es conectada una fibra óptica, el funcionamiento básico de una fibra se basa en el principio de la reflexión interna total, principio mediante el cual la luz que incide a la fibra comienza a reflejarse en sus paredes y así ser transmitida; es un instrumento que sirve para recibir y transmitir información mediante ondas electromagnéticas (luz).

2.4.3. Sensor de temperatura LM35 y Tarjeta Arduino

Para medir la temperatura se utilizó un sensor LM35, el cual es un dispositivo con circuitos integrados con una salida de datos de voltaje proporcional a temperatura en grados centígrados. Con una conversión de 10 mV por cada °C. (fig. 11), el intervalo de medición de -55 a 150 °C, que opera desde 4 a 20 volts y una resolución de ± 0.25 °C [33]. Tiene tres terminales, tierra (fig. 11-3), voltaje de entrada (fig. 11-1) y voltaje de salida (fig. 11-2). Conectada a una tarjeta Arduino Leonardo (fig. 10) programada en lenguaje C+, con un voltaje de operación de 5 volts y una corriente DC por pines I/O 40 mA. El sensor de temperatura tiene tres conexiones como se muestra en la figura 4. El voltaje de entrada (1) está conectado al puerto de 5 Volts de la tarjeta Arduino, el voltaje de salida (2) al pin A0 y tierra (3) a GND de la tarjeta Arduino [34].

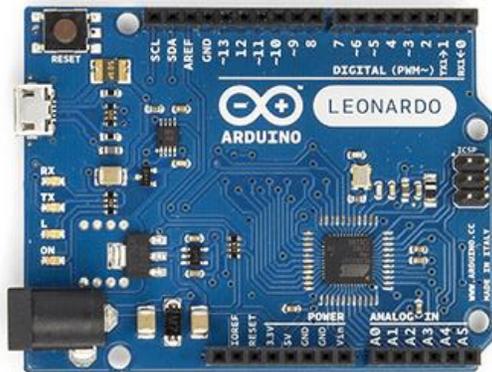


Figura 10. Tarjeta Arduino Leonardo

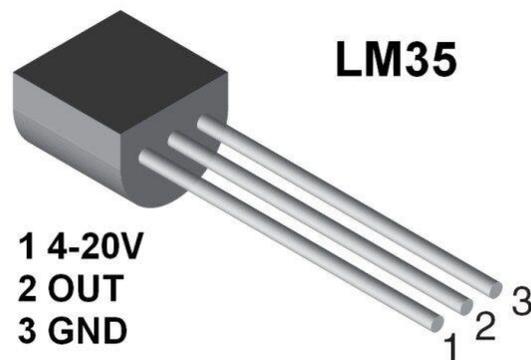


Figura 11. Sensor de Temperatura

2.4.4. Espectrofotómetro

La absorción se midió con un espectrofotómetro HACH DR6000, en un intervalo de longitud de onda de 190 a 1100 nm, con una resolución de 0.1 nm, las condiciones de operación son de 10 a 40 °C y 80% de humedad. Tiene una lámpara halógena (320-1100 nm) que proporciona el espectro visible y una lámpara de deuterio para la parte ultravioleta (190-360 nm). Se toma una muestra de 10 ml de la solución, colocada en una celda de cuarzo y posteriormente en el compartimiento de la cubeta para la medición. El funcionamiento de un espectrofotómetro de manera general es la descomposición del espectro lumínico en cada uno de sus colores, esto permite iluminar con diferentes longitudes de onda la muestra a analizar. Se basa en la energía emitida por una fuente la cual pasa a través de un sistema óptico conectado a un monocromador, éste dispersa la radiación y la transmite una banda de longitudes de onda a través de una rendija que está comunicada con la lámpara de iluminación que contiene la sustancia, posteriormente llega a un detector que mide la cantidad de luz que atravesó la muestra [35].

1. Monocromador
2. Espejo
3. Espejo
4. Abertura de entrada
5. Lámpara de deuterio
6. Espejo de selección de lámpara
7. Lámpara halógena
8. Espejo
9. Rejilla
10. Abertura de salida
11. Elemento de referencia de la lente
12. Espejo
13. Espejo separador
14. Compartimiento de cubetas
15. Lente
16. Compartimiento de cubetas redondas

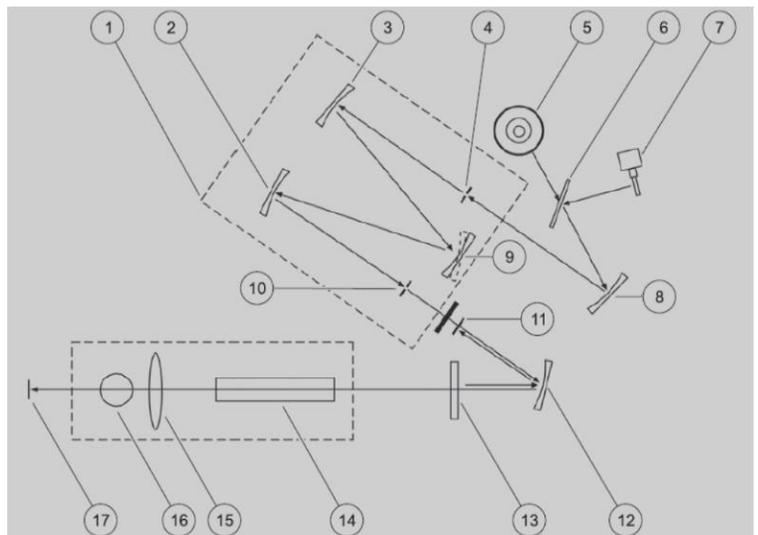


Figura 12. Parte interna de un espectrofotómetro [33]

17. Elemento de medición

2.4.5. Potenciómetro

Para la medición de pH y conductividad eléctrica se utilizó un potenciómetro HACH HQ40d, las mediciones se realizaron a una misma temperatura, dicho instrumento utiliza sondas digitales IntelliCAL y está programado para detectar el tipo de sonda que se conecta; con una temperatura de funcionamiento de 0 a 60°C, el intervalo de pH está entre 0.0 a 14 con una precisión de lectura de ± 0.1 ppt mientras que el de conductividad eléctrica oscila entre 0.01 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y 200.0 $\mu\text{S}/\text{cm}$, tiene una precisión de $\pm 0.5\%$ [36].

Capítulo 3 RESULTADOS

En el siguiente capítulo se muestran los resultados de las soluciones obtenidos al interaccionar el plasma con la solución con colorante textil, para el análisis/caracterización del plasma se obtuvieron datos como Espectros Ópticos de Emisión mostrando las especies, transición y energías durante la interacción, en cuanto a la solución se obtuvieron resultados de las mediciones correspondientes a absorción, pH, conductividad eléctrica y temperatura.

3.1. *Espectros de emisión*

Para el análisis espectroscópico de las longitudes de onda más intensas se buscó referencias en la base de datos del NIST y en libros [37,38], encontrándose los elementos correspondientes a las longitudes de onda. Dado que el medio ionizado es el aire y está en interacción con vapor de agua, se encontraron elementos como Nitrógeno, Oxígeno, Sodio e Hidrógeno. En la figura 13 se muestra que la longitud de onda con mayor intensidad es el H_{α} esto porque necesita menos energía para pasar del nivel $n=3$ a $n=2$, que es el estado base del Hidrógeno.

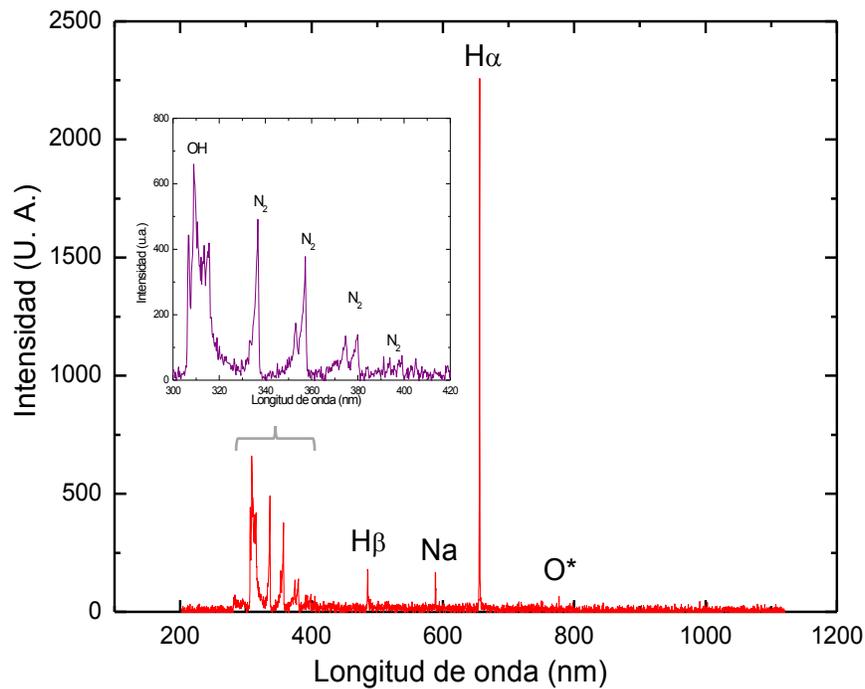


Figura 13. OES de la solución con colorante NA194

Tabla VIII. Análisis espectroscópico

Elemento	Longitud de onda teórica (nm)	Longitud de onda experimental (nm)	Transición	Energía (eV)
OH	306.72	306.61	$A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$	-----
OH	308.9	308.99	$A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$	-----
OH	312.17	312.17	$A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$	-----
N ₂	315.93	315.6	$C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$	-----
N ₂	337.13	336.73	$C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$	-----
N ₂	353.67	353.08	$C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$	-----
N ₂	357.69	357.29	$C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$	-----
N ₂	375.25	374.67	$C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$	-----
N ₂	379.29	379.92	$C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$	-----
N ₂	392.5	391.22	$C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$	-----
N ₂	393.85	393.85	$C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$	-----
N ₂	399.84	399.1	$C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$	-----
N ₂	405.94	405.13	$C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$	-----
H _β	486.13	485.59	2 - 4	10.19884- 12.74854
Na	588.99	588.49	$2p^63s - 2p^63p$	2.102297159
H _α	656.27	656.01	2 - 3	10.19884- 12.08750
O*	777.19	776.8	$2s^22p^3(4s^0)3s$ $- 2s^22p^3(4s^0)3p$	9.14609-10.74093

Se observan las transiciones del N₂ correspondientes al segundo sistema positivo $C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$, aparece en la columna positiva en una descarga que contiene Nitrógeno o aire. En este caso parte del medio ionizado es la atmosfera y dicho elemento constituye el 78% del aire. La presencia de OH se puede encontrar entre 305 y 325 nm, se forma por la disociación de la molécula de agua por el impacto de un electrón durante la descarga eléctrica [39]. La característica fundamental de los radicales es la presencia de un electrón libre (\cdot OH), dicho electrón confiere al radical su alta reactividad. Se lleva a cabo el proceso de oxidación, en donde el oxidante son los radicales OH y la sustancia a oxidar es la solución con colorante, la cual sede sus electrones al oxidante y se puede transformar en productos finales inorgánicos, agua y dióxido de carbono [40].

3.2. *Parámetros de corriente y voltaje*

Con el propósito de tener un control en las variables que intervienen en la generación de la descarga eléctrica, los parámetros de corriente y voltaje se monitorearon durante todo el tiempo de interacción con la solución, en las siguientes figuras, 14 y 15, se muestran los valores de corriente y voltaje de la descarga en función del tiempo de tratamiento.

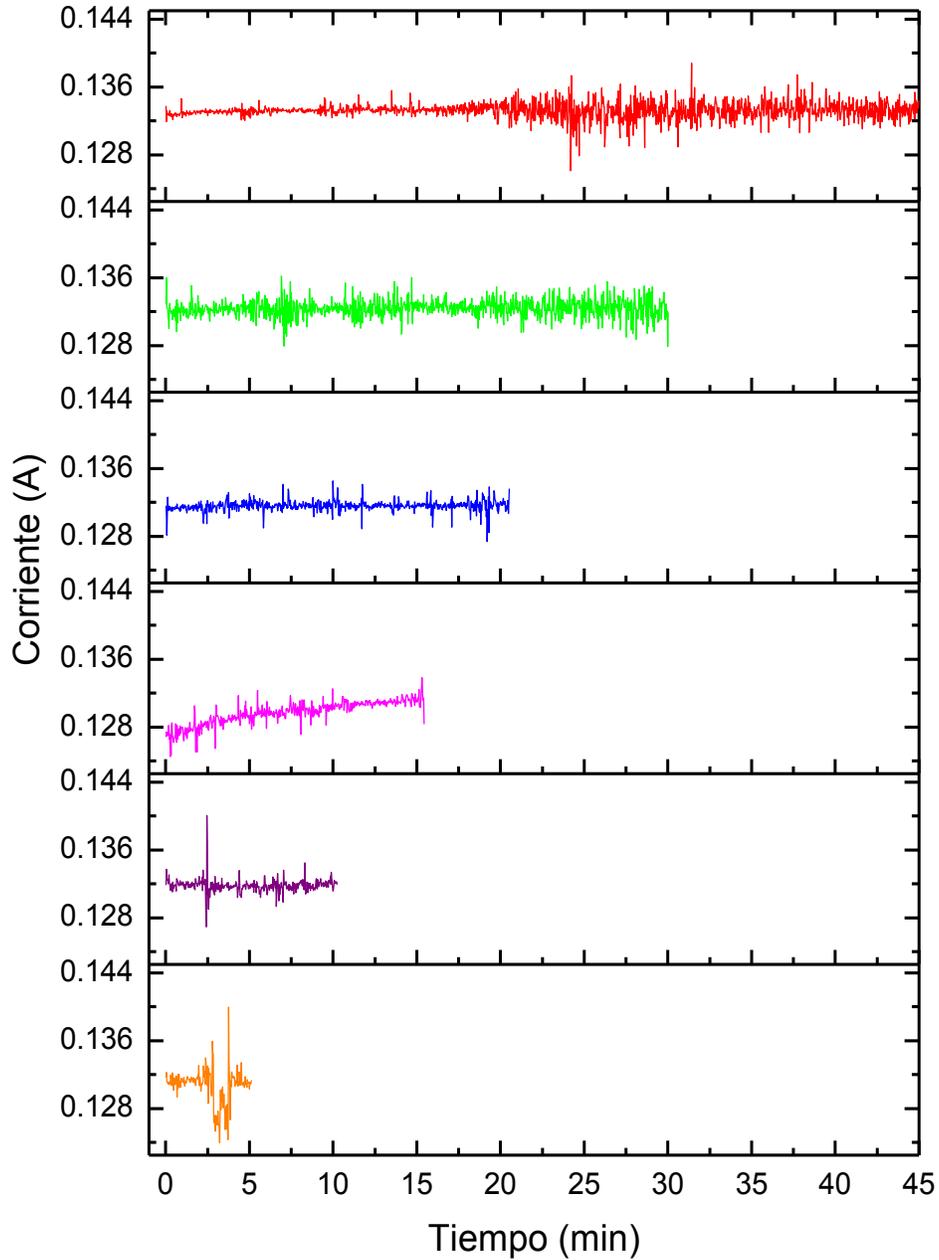


Figura 14. Comportamiento de la corriente

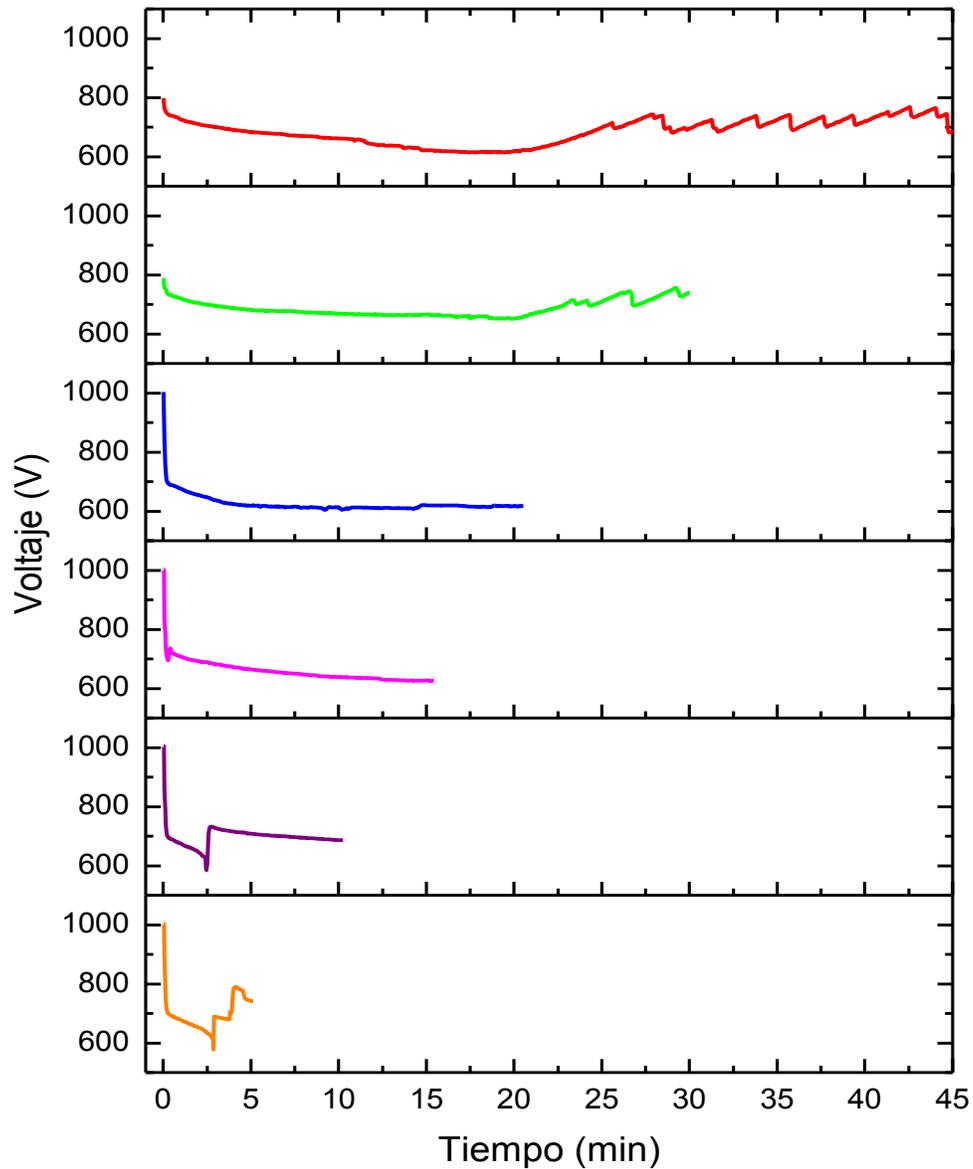


Figura 15. Voltaje medido durante los diferentes tiempos de interacción.

La corriente y voltaje se midieron con multímetros BK Precision 5491B y la energía para generar la descarga fue suministrada mediante una fuente de alto voltaje regulada (véase 2.4.1). Los datos obtenidos muestran un comportamiento similar en corriente y voltaje hasta llegar a 20 minutos, a partir de dicho tiempo, la solución llega a su punto de ebullición de manera que el porcentaje de la pérdida de volumen aumenta significativamente, por lo que varía la distancia de separación entre el electrodo y la

superficie de la solución, para mantener la descarga con las mismas condiciones de corriente y voltaje, se manipuló el electrodo, observando variaciones en el voltaje a partir del minuto 22. Las variaciones de voltaje se mantienen entre un intervalo de 710 y 770 Volts, mientras que los valores de corriente se mantienen alrededor de 0.13 A. Al tener estos parámetros establecidos y monitoreados para los diferentes tiempos de interacción, la descarga que se genera es estable y autosostenida, esto quiere decir que no se necesitan de fuentes externas para mantenerla.

3.3. *Temperatura de la solución*

La temperatura se midió durante la interacción con la descarga corona. La temperatura inicial fue de 19°C y la temperatura máxima en el mayor tiempo de tratamiento (45 min) fue de 92°C, se observa el incremento de temperatura en el intervalo de tiempo de 0 a 20 minutos, a partir de ésta empieza a tener un comportamiento constante alrededor de los 92°C. El incremento de la temperatura de 0 a 45 min fue de 73°C, todo lo anterior se observa en la Fig. 16.

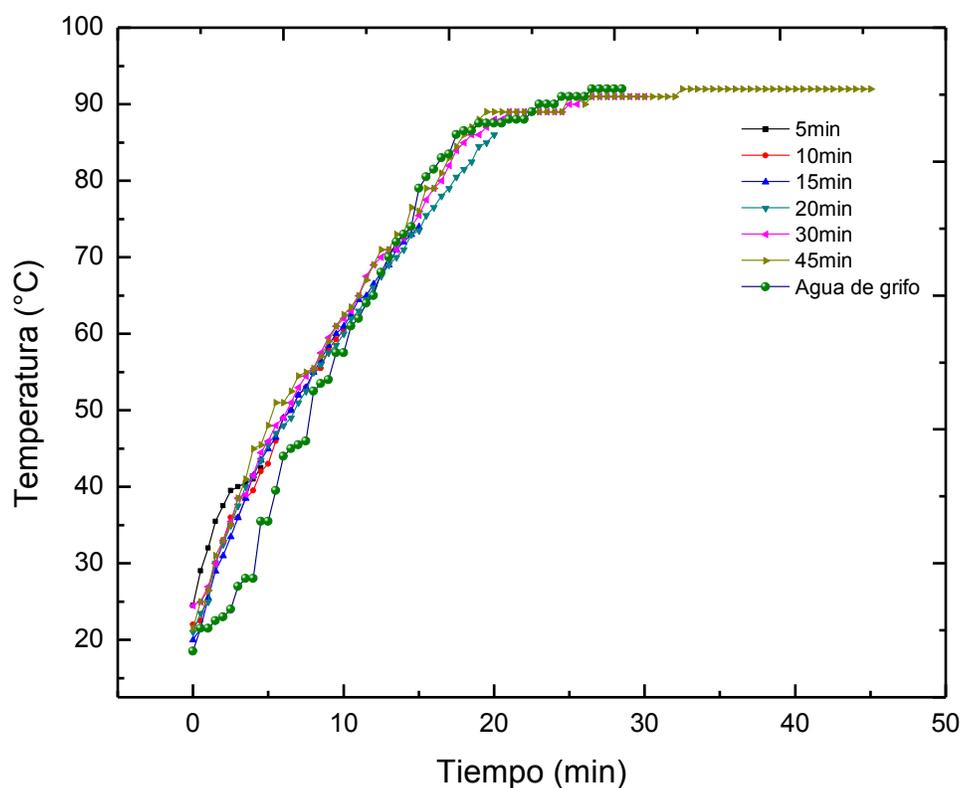


Figura 16. Temperatura durante la interacción.

Para demostrar que la decoloración y degradación no es por calentamiento se hizo una prueba calentando una solución de agua destilada con colorante bajo las mismas condiciones de presión y volumen, en una parrilla, transcurrido el tiempo se observó que no se decoloraba la solución.

Se hizo una comparación del aumento de temperatura de la solución de agua con colorante y agua de grifo, observando que incrementa la temperatura en un intervalo de tiempo menor en la solución de agua con colorante que en el agua de grifo.

3.4. Volumen

Es importante para la validación de resultados en este tipo de tratamientos que no exista una pérdida de la solución mayor al 10%, he aquí la importancia de monitorear el volumen, en la figura 17 se muestra el comportamiento del volumen medido después de la interacción del plasma.

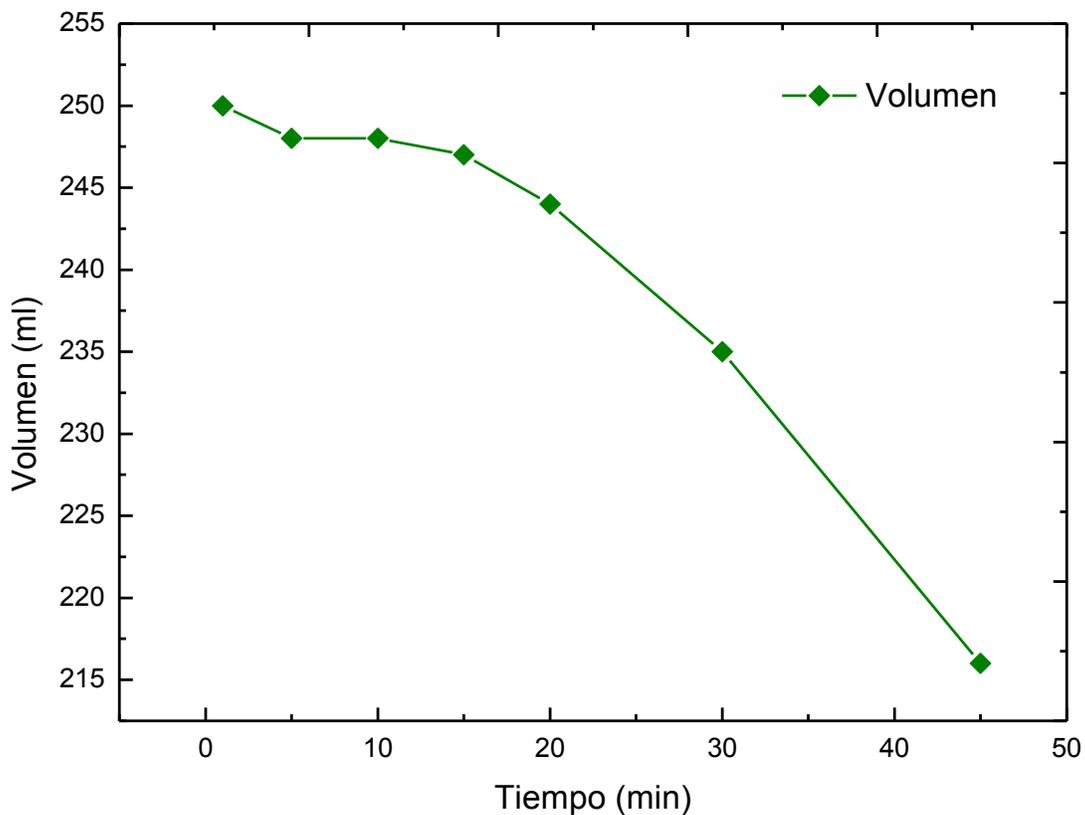


Figura 17. Volumen final de la solución a diferentes tiempos.

El volumen inicial de la solución fue de 250 ml, va disminuyendo el volumen debido al incremento de temperatura, se evapora el agua y existen pequeñas pérdidas, con ayuda del condensador, la pérdida final fue del 13% a un tiempo de 45 min con respecto al volumen inicial, esta pérdida de volumen se debe al calentamiento de la solución por efecto Joule. Si bien anteriormente se establece que la pérdida de volumen no debe exceder el 10%, a un tiempo de 20 minutos la coloración de la solución se ha perdido casi en su totalidad y para este tiempo la pérdida de volumen solo alcanza el 2.4%.

3.5. *pH y Conductividad Eléctrica*

Para el análisis de pH y conductividad eléctrica, se tomaron las mediciones antes y después de la interacción con el plasma tipo corona, bajo las mismas condiciones de temperatura para todas las soluciones.

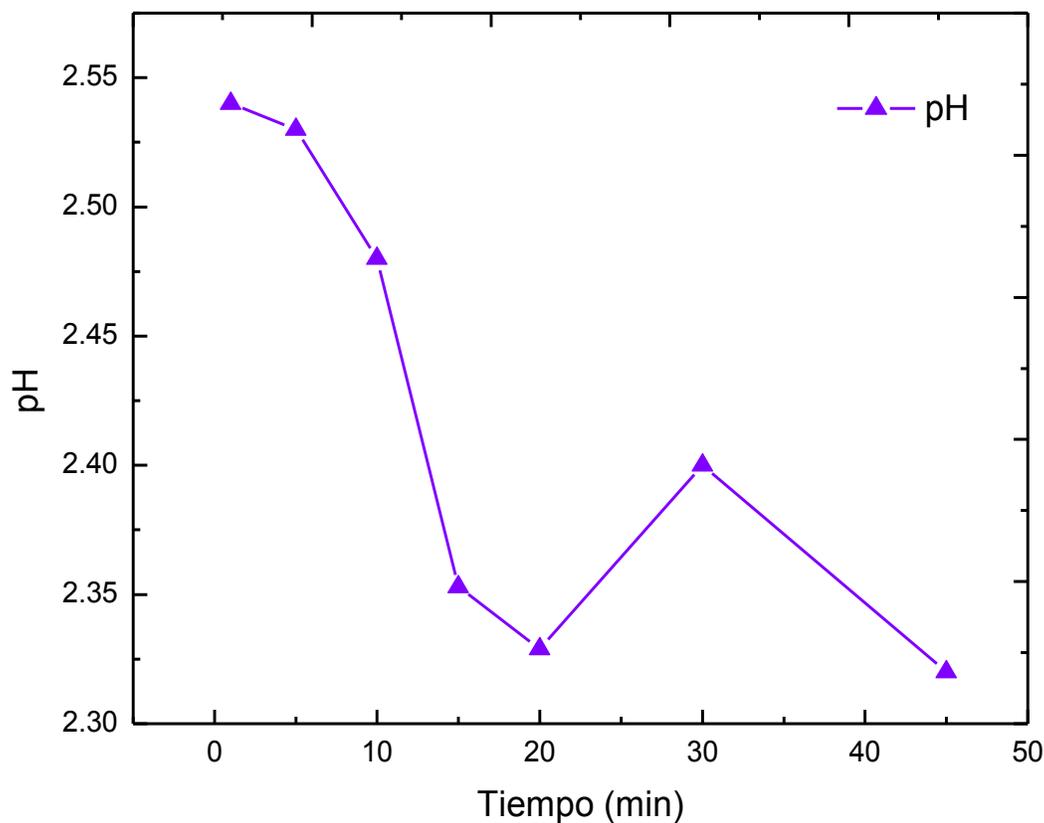


Figura 18. Comportamiento del pH de la solución

El pH del agua destilada es de 7 y el pH inicial de la solución de agua con colorante NA194 es de 2.54, lo que significa que es una solución ácida. Al aplicarse la descarga tipo corona hace que la solución se vuelva más ácida por la interacción de los radicales OH, en el máximo tiempo de tratamiento a 45 minutos, se alcanzó un pH de 2.3. A un tiempo de 30 minutos se observa que el pH aumenta, Fig. 18, esto por la fuerte mineralización que se produce en el sistema, de acuerdo con las temperaturas medidas a 20 minutos la temperatura alcanza 90°C, después de esta se mantiene constante y el valor de pH vuelve a disminuir. Conforme a la Norma Oficial Mexicana (NOM-001-SEMARNAT), que indica que el valor de pH debe estar entre 5 y 10 unidades, para desechar aguas residuales, con los valores obtenidos para este tratamiento se consideran no óptimos, sin embargo se puede manipular el pH con otros compuestos que no contaminen a la solución final.

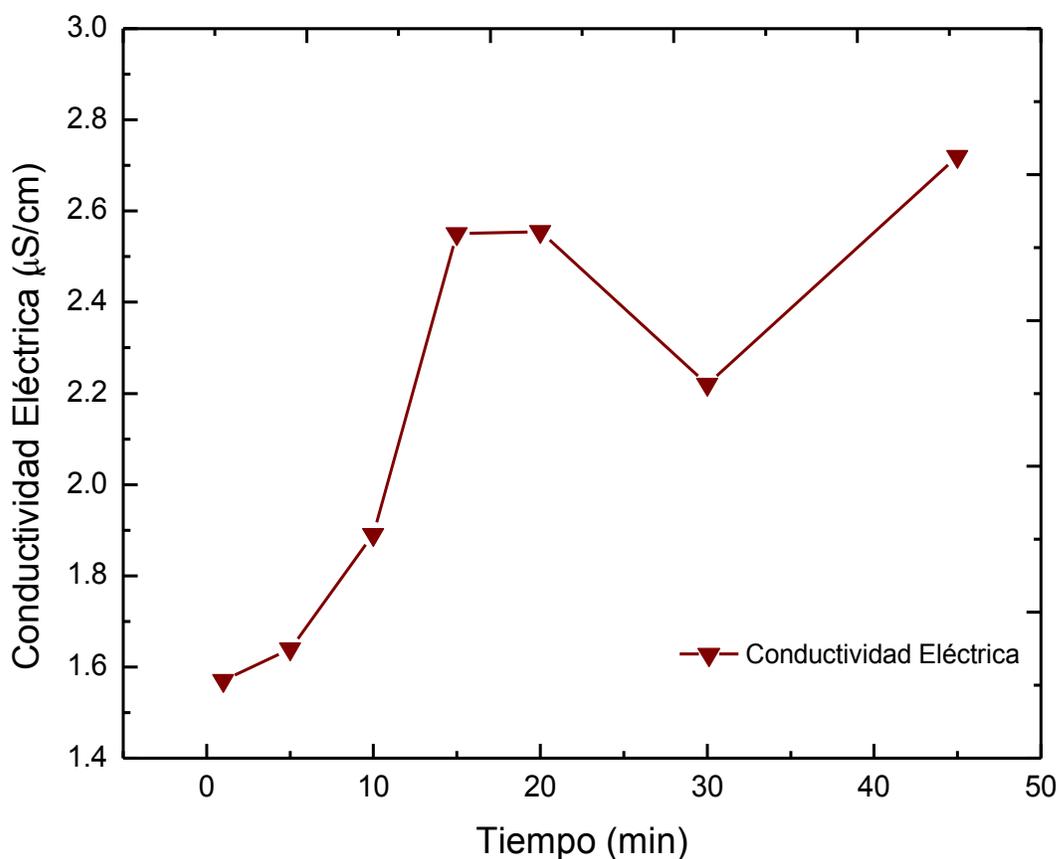


Figura 19. Conductividad eléctrica de la solución.

La conductividad eléctrica con un valor inicial de $1.57 \mu\text{S}/\text{cm}$, llegando a una final de $2.95 \mu\text{S}/\text{cm}$, en el mayor tiempo de tratamiento. Ésta se midió antes y después de la interacción, bajo mismas condiciones de temperatura y presión, los resultados mostrados son los medidos después de la interacción. La figura 19 muestra la conductividad eléctrica final a diferentes tiempos de tratamiento y se observa que va en aumento, esto porque la sustancia se vuelve más ácida por la producción de iones positivos por lo que aumenta la densidad de corriente de la sustancia.

3.6. *Espectros de Absorción*

El colorante Negro Ácido 194 absorbe a un pico característico de 574 nm , la absorbancia va disminuyendo con respecto al tiempo de tratamiento, a 45 minutos existe una pérdida de coloración del 96.25%. En la Fig. 20 se muestra el comportamiento del espectro de absorción del colorante NA194, además del porcentaje de disminución del pico máximo.

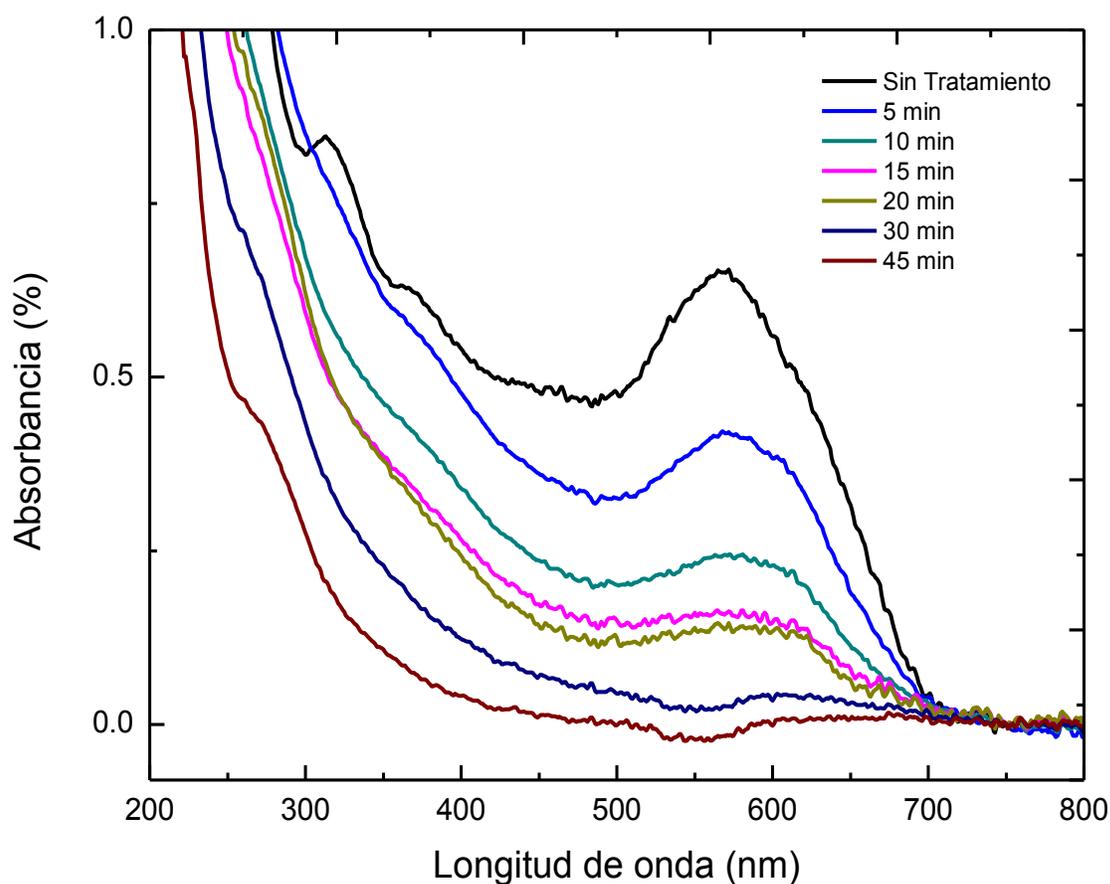


Figura 20. Comportamiento del % de Absorción con respecto al tiempo.

A partir de los 20 minutos de interacción se observa que el comportamiento del pico de absorción disminuye considerablemente y a partir de dicho tiempo la solución ya no presenta coloración. Se observa que, durante la interacción del plasma tipo corona con la solución de colorante, existe producción de radicales •OH (hidroxilos), al reaccionar con el doble enlace de Nitrógeno de la molécula del colorante, este se rompe y al ser encargado de la propiedad de color, tal coloración se pierde. La disminución en porcentaje de la absorbancia se muestra en la tabla IX. La absorbancia fue medida con un espectrofotómetro HACH visto anteriormente en el sistema experimental.

Tabla IX. Porcentaje de disminución del pico característico de Absorción.

Tiempo (min)	Absorción (%)	Disminución del pico característico (%)
0	0.64	0
5	0.417	34.85
10	0.241	62.35
15	0.157	75.47
20	0.133	79.22
30	0.025	96.1
45	0.024	96.25

Capítulo 4 CONCLUSIONES

De acuerdo con los objetivos planteados en el presente trabajo, se enumeran las siguientes conclusiones.

- Se diseñó y construyó el sistema experimental, generando una descarga eléctrica autosostenida a presión atmosférica logrando la interacción entre la solución con colorante y el plasma tipo corona.
- Para la caracterización del tratamiento, se midieron y adquirieron parámetros como voltaje y corriente durante todo el tiempo de interacción, manteniéndose en un intervalo de 710 a 770 Volts y 0.12 a 0.13 A.
- Se obtuvieron espectros ópticos de emisión, encontrando como principales especies H_{α} , H_{β} , N_2 , OH, O^* , Na, a partir de esto también se obtuvieron las transiciones y energías correspondientes. La presencia de los radicales $\bullet OH$ es importante ya que son los encargados de reaccionar con las moléculas del colorante logrando romper los dobles enlaces de nitrógeno, decolorando la solución.
- Se logró medir la temperatura de la solución mediante un sensor LM35 y una tarjeta Arduino de forma automatizada. Los datos de temperatura se adquirieron a los diferentes tiempos de tratamiento, teniendo un comportamiento similar, con un valor inicial de 19°C y un final de 92°C. A partir de 20 minutos empezó a mantenerse constante alrededor de los 92°C.
- Los valores de pH y conductividad eléctrica se midieron antes y después de cada tratamiento, en los diferentes tiempos se observó que aumenta la conductividad eléctrica y por lo tanto el pH disminuyó en función del tiempo, por lo que la solución se hizo más ácida, tomando en cuenta la norma oficial mexicana, el agua residual desechada debe ser con un pH alcalino, esta situación es fácilmente controlada agregando soluciones que regulen el nivel de pH de la solución hasta niveles óptimos de descarga sin producir efectos nocivos en la solución.

- La absorción fue disminuyendo en función al tiempo de tratamiento, con un valor inicial de 0.64% hasta llegar a 0.024% a un tiempo de 45 minutos, a partir de los 20 minutos se observó que la solución ya no presentaba coloración, esto es evidencia de la degradación del colorante ya que la pérdida de color se asocia al rompimiento de los dobles enlaces de Nitrógeno. La remoción del colorante fue del 96.25%.

Todo lo anterior muestra una alta eficiencia en la degradación debido a la mineralización por la interacción con el plasma, este método es eficiente ya que no genera residuos orgánicos y se ha demostrado que no se degrada ni decolora por calentamiento. La Potencia que se usó es de 120 Watts y a poco tiempo de interacción ya se ve un cambio en la solución. Con estos resultados se muestra la viabilidad para continuar con el trabajo de investigación, proponiendo generar un procedimiento similar con la diferencia de realizar el tratamiento para una solución a flujo, aumentando con esto el volumen y por consiguiente también la eficiencia energética.

Referencias

- [1] SEMARNAT/CONAGUA (1997). Normas Oficiales Mexicanas. pp.7,13.
- [2] Kuhad, et al, 2004, Dos Santos, et al., 2007 y Ranganatha et al, 2007.
- [3] Salazar, R., Garcia-Segura, S., Ureta-Zañartu, M. and Brillas, E. (2011). Degradation of disperse azo dyes from waters by solar photoelectro-Fenton. *Electrochimica Acta*, 56(18), pp.6371-6379.
- [4] Sebastiano, R., Contiello, N., Senatore, S., Righetti, P. and Citterio, A. (2012). Analysis of commercial Acid Black 194 and related dyes by micellar electrokinetic chromatography. *Dyes and Pigments*, 94(2), pp.258-265.
- [5] Sedlak, D. (2017). Documento/Manual de Química.
- [6] Can, O., Kobya, M., Demirbas, E. and Bayramoglu, M. (2006). Treatment of the textile wastewater by combined electrocoagulation. *Chemosphere*, 62(2), pp.181-187.
- [7] Vidal, J., Villegas, L., Peralta-Hernández, J. and Salazar González, R. (2016). Removal of Acid Black 194 dye from water by electrocoagulation with aluminum anode. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 51(4), pp.289-296.
- [8] Cortazar Martínez, A., González Ramírez, C., Castro Rosas, J., Coronel Olivares, C., Escalante Lozada, J. and Villagómez Ibarra, J. (2011). *Avances en Impacto, Tecnología y Toxicología Ambiental*. Pp.115-125.
- [9] Vallés Abarca, J. (2003). *Descargas eléctricas en plasmas y gases: aplicaciones*. Universidad de Alicante.
- [10] *Procesos físicos fundamentales en la ionización y ruptura de gases*
- [11] Tanarro, I. (2010). *Plasmas fríos moleculares en el Universo y en el laboratorio*. REF.
- [12] *Descargas eléctricas en gases: concepto, clasificación y fenómenos asociados*
- [13] W. Shore., B. (1990). *The Theory of Coherent Atomic Excitation, Vol. 1, Simple Atoms and Fields*. Lawrence Livermore National Laboratory.

- [14] Lieberman, M. and Lichtenberg, A. (1994). Principles of plasma discharges and materials processing. New York: Wiley.
- [15] Harry, J. (2013). Introduction to plasma technology. [Place of publication not identified]: Wiley-VCH.
- [16] Vergara Sanchez, J., Torres Segundo, C., Montiel Palacios, E., Gomez Diaz, A., Reyes Romero, P. and Martinez Valencia, H. (2017). Degradation of Textile Dye AB 52 in an Aqueous Solution by Applying a Plasma at Atmospheric Pressure. IEEE Transactions on Plasma Science, 45(3), pp.479-484.
- [17] Rodríguez, Y. and Martínez, H. (2007). Plasma, aplicaciones en la vida diaria. ResearchGate.
- [18] Wang, X., Zhou, M. and Jin, X. (2012). Application of glow discharge plasma for wastewater treatment. Electrochimica Acta, 83, pp.501-512.
- [19] Eisberg, R. and Resnick, R. (2015). Física cuántica. México: Limusa.
- [20] Fantz, U. (2006). Basics of plasma spectroscopy. Plasma Sources Science and Technology, 15(4), pp.S137-S147.
- [21] Donnelly, V. (2004). Plasma electron temperatures and electron energy distributions measured by trace rare gases optical emission spectroscopy. Journal of Physics D: Applied Physics, 37(19), pp.R217-R236.
- [22] Laux, C., Spence, T., Kruger, C. and Zare, R. (2003). Optical diagnostics of atmospheric pressure air plasmas. Plasma Sources Science and Technology, 12(2), pp.125-138.
- [23] Hutchinson, I. (2005). Principles of plasma diagnostics. Cambridge: Cambridge University Press.
- [24] Serway. (2015). Physics for Scientists and Engineers. Cengage Learning.
- [25] Maier, M. and dos Santos Afonso, M. (2018). Química y color en los textiles.
- [26] Chang, R. (2002). Chemistry. Boston: McGraw-Hill.

- [27] Semat, H. and Katz, R. (1958). Physics, Chapter 28: Electrical Conduction in Liquids and Solids.
- [28] Hoekstra, A. (2012). The Water Footprint Assessment Manual. London: Earthscan.
- [29] De la Peña, M., Ducci, J., & Zamora Plascencia, V. (2013). Tratamiento de aguas residuales en México.
- [30] Huella hídrica en México: análisis y perspectivas. (2017). Rita Vázquez del Mercado Arribas, Javier Lambarri Beléndez.
- [31] Manual keysigth N9800
- [32] Manual espectrómetro HR4000 CG-UV-NIR, Ocean optics
- [33] Manual sensor de temperatura LM35, Texas Instruments
- [34] Manual tarjeta Arduino Leonardo
- [35] Manual espectrofotómetro DR6000, HACH
- [36] Manual potenciómetro HQd, HACH
- [37] Physics.nist.gov. (2018). NIST: Atomic Spectra Database Lines Form. [Online] Available at: https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html [Accessed 17 May 2018].
- [38] Pearse, R. and Gaydon, A. (1976). The identification of molecular spectra. London: Chapman and Hall.
- [39] Kozáková, Z. (2011). Electric Discharges in Water Solutions.
- [40] Vyhnánková, E., Kozáková, Z., Krčma, F. and Hrdlička, A. (2014). Influence of electrode material on hydrogen peroxide generation by DC pinhole discharge. Open Chemistry, 13(1).