



Universidad Autónoma del Estado de México

Facultad de Ciencias

*“Descomposición orgánica mediante procesos físicos
del colorante Azul de Metileno”*

TESIS

PARA OBTENER EL TÍTULO DE
FÍSICO

PRESENTA

YOLTIC JORGE ROMERO CASTILLO

DIRECTORES

DR. AARÓN GÓMEZ DÍAZ

DR. PEDRO GUILLERMO REYES ROMERO

El Cerrillo Piedras Blancas, Toluca, Estado de México, 30 de enero de 2020

Descomposición orgánica mediante procesos físicos del colorante azul de metileno

Contenido

Agradecimientos	5
Introducción	6
Objetivo general.....	8
Objetivos Específicos.....	8
Capítulo 1 Marco Teórico.....	9
Procesos avanzados de Oxidación (PAO's)	9
Catalizadores.....	10
Plasmas.....	10
Caracterización Física.....	14
Espectroscopia Óptica de Emisión.	14
Espectroscopia de Absorción.	17
Corriente y Voltaje	18
Determinación de las reacciones involucradas.....	19
Colorante Azul de Metileno	20
Propiedades Fisicoquímicas.	21
Beneficios de uso	21
Posibles daños al ambiente.....	22
Cromóforos	22
Capítulo 2 Experimentación	24
Sistema experimental.....	24
Espectrómetro.....	26
Espectrofotómetro.....	27
Multímetro	28
Fuente de poder.....	30
Sensor de temperatura LM35 y Tarjeta programable Arduino Leonardo	30
Potenciómetro	32
Turbidímetro	32
Capítulo 3 Resultados.....	33

Parámetros del experimento.	33
Calentamiento de la muestra.....	33
Primero Caso: Azul de metileno en agua destilada con FeSO ₄ como catalizador.....	34
Corriente y Voltaje	37
Espectroscopia Óptica de Emisión.	39
Espectroscopia de Absorción.	46
pH y Conductividad.	47
Segundo Caso: Azul de metileno en agua de llave sin catalizador.....	49
Corriente y Voltaje	52
Espectroscopia Óptica de Emisión.	53
Espectroscopia de Absorción.	61
pH y Conductividad	62
Comparación con y sin catalizador.....	64
Conclusiones	69
Referencias.....	70

Introducción

La contaminación es y será un problema importante para el planeta Tierra debido a la gran producción de residuos tóxicos generados por los seres humanos. Estos residuos pueden ser desde materiales de desperdicio como plásticos, metales o basura orgánica, hasta residuos altamente contaminantes para el ambiente como sustancias químicas producidas por diversos procesos de fabricación de productos o las emisiones de motores de combustión interna, por tanto, se debe generar el desarrollo de procesos eficientes que puedan tratar estos residuos debido a que todas estas sustancias no se pueden reciclar o almacenar de manera directa. Al identificar este problema se han estudiado o aplicado métodos para la eliminación o control de sustancias nocivas residuales por procesos físicos, químicos o biológicos. Un problema específico son las aguas residuales, ya que muchas sustancias tóxicas se vierten a los efluentes para su desecho y se intenta dar un tratamiento para disminuir el impacto ambiental que generan. [1]

Una problemática sobre el tratamiento de aguas residuales es la eficiencia, la mayoría de los procesos son eficaces con residuos sólidos y algunas otras sustancias, pueden ser eliminadas con carbono activado entre otros procesos, pero no es eficaz con partículas más pequeñas como moléculas de tintes orgánicos usados en la industria los cuales son muy difíciles de eliminar o degradar de aguas residuales, entonces se deben buscar otras formas eficientes de eliminar estos residuos.

Los plasmas se han estudiado en diferentes aplicaciones, como su uso en la eliminación o control de sustancias nocivas siendo parte de los Procesos Avanzados de Oxidación como un proceso no fotoquímico para la degradación de diversas moléculas. La generación y manipulación de las descargas eléctricas es simple, por tanto, se puede usar para el tratamiento de aguas residuales de manera eficiente, ya que interactúan con el medio donde se generan, ionizando el sistema y en algunos casos esta ionización puede alterar la composición química de las sustancias que están en contacto con los productos de la descarga, dando lugar a la interacción a nivel molecular, modificando su estructura o incluso rompiéndola para dar pauta a moléculas más simples. [2]

En este experimento se utilizó una descarga eléctrica tipo corona, la cual interacciona con la muestra de azul de metileno contenida en agua donde se disuelve, usando dos tipos de agua: agua destilada y agua de llave (uso común).

El azul de metileno es un tinte orgánico del grupo de las tiazinas (grupo de 4 carbonos, un nitrógeno y un azufre) siendo usado en peces como antifúngico, para infecciones y entre

otras aplicaciones. Durante el tratamiento usando los dos tipos de agua se observó un cambio sustancial, mediante espectroscopia de absorción se verificó la degradación de la molécula por el efecto de la producción de $\cdot\text{OH}$ el cual oxida la molécula y la transforma en algo diferente. Se estudiaron parámetros fisicoquímicos para validar la degradación del azul de metileno, mediante el pH, la conductividad eléctrica y la turbidez, arrojando datos que corroboran la degradación de dicha molécula.

Objetivo general

Degradar el colorante azul de metileno diluido en agua aplicando una descarga eléctrica tipo corona.

Objetivos Específicos

1. Generar descargas eléctricas tipo corona a presión atmosférica.
2. Aplicar la descarga eléctrica tipo corona a la muestra de Azul de Metileno diluido en agua en diferentes tiempos.
3. Estudiar, caracterizar e identificar las especies generadas por la descarga, mediante espectroscopia óptica de emisión durante la aplicación de la descarga.
4. Analizar las muestras tomadas durante el proceso mediante espectroscopia de absorción.
5. Medir el pH y conductividad de las muestras.
6. Medir la turbidez de las muestras.

Capítulo 1 Marco Teórico

Procesos avanzados de Oxidación (PAO's)

Los procesos o tecnologías avanzadas de oxidación se enfocan en generar $\cdot\text{OH}$ (radical hidroxilo), siendo un compuesto altamente oxidante ya que puede quitar electrones al reaccionar con otra sustancia rompiendo sus enlaces moleculares gracias a que es un radical libre [3].

Los PAO's se dividen en dos: procesos no fotoquímicos y procesos fotoquímicos. El primero no utiliza luz de ningún tipo para generar la reacción deseada, como la ozonización en medio alcalino ($\text{O}_3/\cdot\text{OH}$), oxidación electroquímica, entre otros. El segundo utiliza luz para generar el proceso deseado tales como Fotólisis del agua en el Ultravioleta de vacío (UVV), Fotocatálisis heterogénea y otros donde la luz juega un papel de activador del proceso.

La Ozonización es un proceso donde el ozono (O_3) interactuará con diversas sustancias para oxidarlas. El O_3 puede participar en la oxidación de sustancias tanto inorgánicas como orgánicas para el tratamiento de aguas residuales y potables, pero comparado al proyecto donde se usan plasmas no térmicos, no es lo suficiente efectivo por diversos factores como el alto costo inicial y el consumo alto de energía necesaria para la generación de ozono. Así mismo la gran cualidad del ozono, un potente oxidante también es su desventaja, puede ser corrosivo y toxico.[3]

Los PAO's son una opción sobresaliente para el tratamiento de aguas contaminadas generadas como desechos, ya que no necesitan mucha energía para su aplicación; comparando con un simple electrodoméstico, la potencia utilizada de un microondas de uso doméstico puede ser de 1200 W y para este proyecto se usó una potencia de 195 W, considerable diferencia entre los dos. Actualmente hay diversos tipos de tratamiento de aguas residuales, ya sean biológicos, químicos o físicos. Uno de estos procesos son los humedales artificiales, siendo zonas inundadas por agua con características para mantener plantas que crecen en este tipo de ambientes. Se aprovechan estas zonas para el control de la contaminación reduciéndola para poder incorporar el agua de desecho a los cauces naturales. El funcionamiento se basa en los fenómenos físicos, químicos y biológicos de los humedales con la intervención del sol como fuente de energía [4]. La ventaja de los PAO's es el tiempo y eficacia de su implementación teniendo buenos resultados en poco tiempo sin usar diversos agentes químicos.

Catalizadores

Los catalizadores son aquellas sustancias que modifican el tiempo de los procesos comprendidos en las reacciones químicas. Las reacciones se desarrollan a una velocidad dada por las características de los componentes y esta velocidad de reacción puede ser modificada gracias a los catalizadores disminuyendo o aumentando la energía necesaria para modificar las moléculas (enlaces químicos), a pesar de participar en las reacciones químicas, no sufren ningún cambio, y no participa en ellas como un reactivo.

En nuestros tiempos y desde el inicio de la era industrial, la mayoría de los productos fabricados depende de catalizadores los cuales aceleran y mejoran el proceso de todos los productos. También se puede utilizar en las PAO's , mejorando los tratamientos para la eliminación de residuos tóxicos. Es fundamental encontrar y desarrollar tratamientos eficientes para procesar los diversos desechos provocados por la misma industria. En los PAO's, específicamente el tratamiento que se explicará en este trabajo se apoya en el Sulfato de Hierro (FeSO_4) como catalizador, en uno de los casos usados, el cual aceleró la degradación del colorante a tratar.

Plasmas

Definición

En el universo los estados de la materia son: sólido, líquido, gas y plasma. El plasma en el universo es el más abundante, haciendo una comparación, en nuestro sistema solar el astro con más masa es el sol (se encuentra en estado de plasma) en comparación de los planetas con una masa menor haciendo énfasis en cómo el plasma abunda de manera sustancial.

El plasma es un gas ionizado formado por cargas positivas, cargas negativas y neutras. Para llegar a este estado se parte desde un gas, se aplica energía en forma de calor o un campo eléctrico para inducir el estado de plasma. Los átomos del gas al aplicarles energía se ionizan o excitan. Cuando absorben suficiente energía un electrón se desprenderá del átomo provocando la ionización, pero si la energía suministrada no es lo suficientemente alta el electrón solo subirá a otro nivel de energía mayor al estado base, después regresará a su estado base liberando el exceso de energía en forma de fotón (luz) con una longitud de onda en específico gracias a las características del elemento.

Clasificación

Existen dos tipos de plasmas identificados por su temperatura electrónica. Los plasmas con una temperatura electrónica menor a los 10 eV se nombran “Plasmas fríos”. Los plasmas con una temperatura electrónica mayor a los 10 eV se consideran como “Plasmas Calientes”. Ejemplos, una descarga de gases en una cámara de vacío será un plasma frío y el sol es un tipo de plasma caliente por la energía necesaria es mucho mayor para la fusión provocada en sol comparada a la usada en la descarga de la cámara, provocando un mayor aumento en la temperatura del sistema.

También se pueden clasificar como Plasmas térmicos y Plasmas no térmicos, donde se usa como referencia el grado de ionización del gas. En un alto grado de ionización mayor al 10 %, en el cual una gran parte de sus átomos estarán ionizados, por tanto, se considera un “Plasma Térmico”. Por otra parte, los gases con un grado bajo de ionización menor al 10 %, solo una parte pequeña de sus átomos están ionizados, se conoce como “Plasma no Térmico”. Para ejemplificarlo se puede usar una flama de un cerillo tiene un grado bajo de ionización comparado a un “rayo” de una tormenta eléctrica donde la mayor parte de los átomos en el rayo están ionizados.

Este trabajo se enfocó en plasmas fríos, específicamente, descargas tipo corona. Las diferentes descargas eléctricas que se estudian están definidas por el voltaje y la corriente que se requieren para formar el plasma.

Las descargas tipo corona se producen a presión atmosférica, no necesitan ningún vacío, por tanto, su uso y generación simple abre todo un abanico de posibilidades. Estas descargas son de baja potencia eléctrica por la corta distancia entre sus electrodos, es decir, la potencia necesaria es pequeña, 195 W usado en este proyecto, comparando este dato es equivalente a usar dos focos de 100 W aproximadamente. Para que la descarga se genere de la manera deseada se necesita aplicar corriente y una diferencia de potencial a un electrodo con terminación en punta cónica (ánodo) y otro en forma plana (cátodo) para que la descarga sea autosostenida [5].

Generación del plasma

Existen diferentes tipos de descargas y su generación depende de tres aspectos: el voltaje usado, la corriente necesaria y la presión donde se está efectuando la descarga.

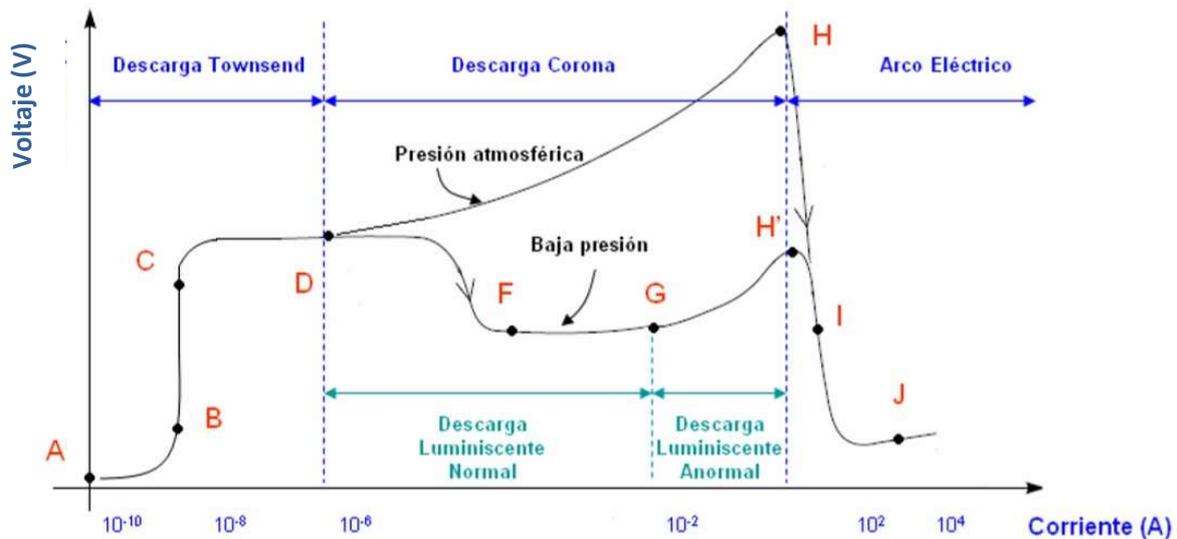


Ilustración 1. Curva de voltaje-corriente para la generación de descarga de gases.

Como se puede observar en la ilustración 1 se identifican 5 tipos de descarga definidas. La Descarga Townsend es una descarga la cual no presenta ninguna radiación lumínica visible y se da a corrientes muy pequeñas (10^{-8} A). Después se encuentra dos descargas, tipo corona y descarga luminiscente. La diferencia en estas dos descargas es la presión, las descargas tipo corona se pueden generar en una presión atmosférica y las descargas luminiscentes solo se generan a bajas presiones, específicamente en cámaras de vacío. Las descargas luminiscentes se producen por impacto electrónico, dando lugar a un plasma débilmente ionizado, sin equilibrio y con una visible radiación luminiscente operando a bajas corrientes (10^{-2} A).

Las descargas a presiones atmosféricas denominadas descargas tipo corona, son una descarga de baja corriente (10^{-6} A) generándose en puntos específicos como el extremo de dos cables o electrodos. Dadas sus características son fáciles de generar y usar con un bajo poder eléctrico. La descarga tipo corona no necesita estar dentro de un dispositivo para modificar la presión. Se usan dos electrodos para generar el campo eléctrico, una diferencia de potencial y un flujo de electrones hasta provocar la descarga eléctrica por impacto

electrónico dando causa a un efecto cascada. La potencia necesaria para generar la descarga tipo corona fue de 195 watts equivalente a 1500 V con 0.130 A en este proyecto.

Para que el plasma se genere de la manera deseada se necesitó un electrodo de diámetro pequeño comparado al otro que es plano [5], existen otras formas, pero esta es la configuración aplicada en el experimento por las condiciones próximamente explicadas. El campo eléctrico generado produce una interacción con el medio que está entre los dos electrodos induciendo una ionización hasta que hay un rompimiento (efecto cascada) para dar paso a la descarga luminiscente (plasma), este plasma produce iones que interactuaran con todos los gases o líquidos que estén en la muestra, efecto deseado para este proyecto porque se necesita una interacción entre la descarga eléctrica y el medio. Si se sigue aumentando la corriente, a presión atmosférica, es posible generar una descarga tipo chispa o Spark. Se crea un camino de ionización entre los dos electrodos, focalizándose en una línea, esta descarga tiende a calentar los electrodos hasta el rojo vivo dando lugar a la descarga de arco eléctrico el cual se encuentra a altas temperaturas, presentando una gran luminosidad, pero a diferencia de la descarga luminiscente en conjunto con el impacto electrónico, se produce también por procesos termoiónicos donde el cátodo se calienta demasiado, llegando a un equilibrio termodinámico y un alto grado de ionización.

Aplicaciones y ventajas.

Los plasmas se han investigado arduamente, no solo para el conocimiento básico sino también buscando una aplicación directa para la humanidad de manera benéfica. Se pueden usar desde la fusión termonuclear controlada hasta un simple adorno como las lámparas de neón. Esta gran gama de aplicaciones ha aumentado a lo largo de la historia, incluso se usa en circunstancias específicas como la esterilización de utensilios médicos, la alteración de superficies para modificar sus propiedades y mejorar su propósito, incluso como un control de sustancias tóxicas.

Como se ha mencionado, las descargas tipo corona dada su simplicidad y el bajo potencial eléctrico necesario para generarse da la posibilidad de un gran número de aplicaciones y ventajas gracias a que se puede manipular y adaptar este sistema a cualquier necesidad. De forma industrial se usan para control de gases tóxicos y producción de ozono, procesos relacionados con este trabajo ya que se usó este tipo de descargas para degradar al azul de metileno.

Una aplicación dirigida al control de sustancias nocivas es el precipitador electrostático, el cual usa la descarga tipo corona con el cual se generan iones para el control de partículas en diversas industrias, así como sistemas de ventilación de casas. La descarga corona se genera aplicando un alto voltaje en cables y placas planas que actúan como los electrodos. El plasma ocupa una pequeña parte del volumen del aparato, pero todo lo demás se llena con iones generados por las descargas corona. Estos iones interactúan con las partículas que se mueven a través del sistema de ventilación, cargándolas y atrayéndolas hacia las placas de metal capturando estas partículas para que no se liberen al ambiente [6]. Otra aplicación enfocada a la manipulación de materiales es el soldado de metales, mediante el uso de descargas eléctricas, se unen dos placas de aluminio y acero inoxidable sin la alteración significativa de las mismas placas [7]. Una aplicación afín al tratamiento de aguas residuales es el uso de Ozono generado por descargas eléctricas, en la industria del cuero debido a que generan muchos contaminantes los cuales se controlan a niveles aceptables [8].

Caracterización Física.

Espectroscopia Óptica de Emisión.

La materia en el estado de plasma se le inyecta energía ya sea como calor o electrones libres, durante este proceso se excitan los átomos, modificando el nivel de energía donde se encuentran los electrones por impacto electrónico aportando energía a dichos electrones. En este caso un electrón perteneciente al átomo absorbe energía subiendo a otro nivel por dicho evento, llegando a un estado excitado, pero después volverá a su estado base liberando un fotón por el exceso de energía. De forma física se observa este fenómeno en una lámpara de hidrógeno, donde al excitar los electrones mediante impacto electrónico estos emiten luz de un “color” asociado a diferentes longitudes de onda características.

Cuando se hace incidir esa luz en un prisma o rejilla de difracción esta luz se refracta o difracta, respectivamente, dando como resultado el espectro de emisión. Este espectro puede ser de dos formas, continuo o discreto. Si se incide la “Luz blanca”, es decir luz solar, se obtiene un espectro continuo ya que tiene todas las longitudes de onda del espectro visible (todos los colores que se observan). En otro caso si en lugar de luz blanca usamos una lámpara de hidrógeno observaremos solo unas líneas de colores, pero los cuales no son una franja continua por tanto se observa un espectro discreto y estas líneas se conocen como Líneas espectrales.

Dependiendo del nivel de energía al que suba el electrón del átomo de hidrogeno este regresará a su estado base emitiendo un fotón. La energía de este fotón será:

$$E_{fotón} = E_j - E_i \dots \dots \dots (1)$$

Donde E_j es la energía del estado excitado, E_i es la energía del estado base a donde regresará el electrón. Por tanto, la energía del fotón es igual a la diferencia entre las dos energías del estado excitado y el estado base. Igual se conoce que la energía de un fotón es de la siguiente manera:

$$E_{fotón} = h\nu \dots \dots \dots (2)$$

Donde h es la constante de Planck y ν es la frecuencia del fotón, pero también conocemos que la frecuencia del fotón está relacionada de la siguiente manera:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \dots \dots \dots (3)$$

En la cual c es la velocidad de la luz λ es la longitud de onda del fotón. Por tanto, se utiliza esta relación en la ecuación 2 para relacionar la longitud de onda con la energía del fotón:

$$E_{fotón} = h \frac{c}{\lambda} \dots \dots \dots (4)$$

Por tanto, hay una igualdad entre la ecuación 4 y la ecuación 1:

$$h \frac{c}{\lambda} = E_j - E_i \dots \dots \dots (5)$$

Para conocer la energía de cualquier nivel se puede calcular de la siguiente manera:

$$E_n = \frac{E_1}{n^2} \dots \dots \dots (6)$$

Entonces se reescribe las energías del estado excitado y el estado base de la siguiente manera:

$$E_j = \frac{E_1}{j^2} \quad E_i = \frac{E_1}{i^2} \dots \dots \dots (7)$$

La ecuación 7 se sustituye en la ecuación 5:

$$h \frac{c}{\lambda} = \frac{E_1}{j^2} - \frac{E_1}{i^2} \dots \dots \dots (8)$$

Factorizar E_1

$$h \frac{c}{\lambda} = E_1 \left(\frac{1}{j^2} - \frac{1}{i^2} \right) \dots \dots \dots (9)$$

De un lado de la igualdad se deja λ sola para juntar todas las constantes:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{E_1}{hc} \left(\frac{1}{j^2} - \frac{1}{i^2} \right) \dots \dots \dots (10)$$

Dado que " E_1 ", " h " y " c " son constantes se pueden agrupar y se tiene la constante de Rydberg dando como resultado:

$$\frac{1}{\lambda} = -R \left(\frac{1}{j^2} - \frac{1}{i^2} \right) \dots \dots \dots (11)$$

Factorizar un -1 de la resta para poder cambiar el signo de menos de R

$$\frac{1}{\lambda} = -R \left(- \left(\frac{1}{i^2} - \frac{1}{j^2} \right) \right) \dots \dots \dots (12)$$

Los dos signos negativos se multiplican y da como resultado un signo positivo y así llegamos a una ecuación donde se relaciona la energía de los estados base y excitado con la longitud de onda del fotón, obteniendo la ecuación de Balmer-Rydberg:

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\left(\frac{1}{i^2} - \frac{1}{j^2} \right) \right) \dots \dots \dots (13)$$

Por tanto, se puede explicar el espectro lineal del hidrogeno, dando a entender que es posible relacionar la luz emitida y sus energías para conocer que especie se está excitando gracias a su espectro óptico de emisión.

El estudio de los plasmas se apoya en una de las particulares características que tienen, emisión de “luz”, sabemos que la luz se comporta como partícula y como una onda, apoyando en esta segunda, la luz que emite el plasma tiene frecuencias específicas según el o los elementos que lo componen. Cada elemento tiene su espectro de emisión, cuando un elemento se encuentra en el estado de plasma emite luz (fotones) y se puede usar un prisma, este divide la luz que emite en “colores” específicos que emite el plasma, es decir, las frecuencias de ondas electromagnéticas que emite. Cada elemento tiene su propia banda espectral.

OES (Optical Emission Spectroscopy) por sus siglas en inglés es una forma de caracterizar las especies que se encuentran en un sistema. El sistema es un gas ionizado (plasma), usado como fuente, este emitirá ciertas frecuencias las cuales tienen cada una su propia longitud de onda. Ahí es donde el espectrómetro, Ocean Optics Flame Miniature Spectrometer, mediante una fibra óptica capta esa luz hasta un sistema de rejillas que refractan la luz y la dividen en sus diferentes longitudes de onda. Después se detecta y caracteriza la longitud de onda correspondiente a cada especie mediante píxeles calibrados para captar longitudes de onda específicas, midiendo la intensidad de esas especies usando unidades arbitrarias las cuales nos arrojan la concentración estimada de cada especie según su longitud de onda.

Esta forma de estudio de plasmas ayudará al trabajo para identificar las especies que se forman durante el proceso de interacción plasma-muestra.

Espectroscopia de Absorción.

Esta forma de estudio se basa en el espectro de absorción el cual está relacionado a la energía que los enlaces de las moléculas absorben al subir de nivel por la interacción con una fuente de luz. Esta técnica permite caracterizar a la especie que se encuentre en una muestra acuosa midiendo su absorbancia. En OES se identifica la longitud de onda de la “luz” emitida del plasma, pero en la espectroscopia de absorción se hará incidir luz a través de una muestra, por las características de la muestra esta absorberá en mayor medida una cierta frecuencia (energía) identificando que longitud de onda es absorbida por la muestra. Cuando una molécula se le incide luz en un intervalo determinado de longitud de onda (UV, infrarrojo o espectro visible), ésta va a reaccionar a ella por los enlaces moleculares que tiene, absorbiéndola, y por tanto los enlaces subirán a otro nivel gracias a la energía que aumenta por la luz absorbida. Al hacer incidir luz a través de una muestra acuosa, ésta tendrá una diferencia de intensidad antes de transmitirse por la muestra y después de

transmitirse por ella, usando la ley Bouguer-Lambert-Beer se mide la absorbancia usando las intensidades de luz transmitida de la siguiente manera:

$$A = -\log_{10}\left(\frac{I}{I_0}\right)\dots\dots\dots(14)$$

La ecuación 14 nos permite conocer la absorbancia en función de la transmitancia, donde I_0 es la intensidad de luz incidente e I es la intensidad de luz emergente de la muestra.

El espectro de absorción está definido por las características de las sustancias a estudiar, es decir, por la composición molecular, debido a esto solo absorberá una cierta longitud en mayor medida, ya que también absorbe otras, pero siempre hay un pico característico a una longitud de onda aproximada. Reconociendo este dato se puede caracterizar que especie se encuentra en la muestra gracias a la longitud de onda específica de la sustancia que se espera encontrar. Gracias a esta forma de estudio es posible utilizar varias muestras, medir su espectro de absorción y saber si la molécula que se quiere degradar realmente está siendo modificada o no. Si la muestra cambia con el tratamiento efectuado esta se simplificará, por tanto, modificará su espectro de absorción verificando el resultado del experimento. Esto quiere decir que al evaluar varias muestras se puede saber si es efectivo el proceso avanzado de oxidación planteado en este proyecto.

Corriente y Voltaje

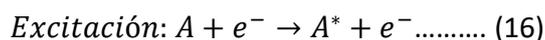
La corriente eléctrica se define como un flujo de cargas moviéndose a través de un conductor eléctrico. Estas cargas son los electrones, parte fundamental de este proyecto ya que son los que interactúan con las sustancias de nuestro sistema y ayudan a crear los radicales hidroxilo. La corriente eléctrica se define de acuerdo con la ecuación 15:

$$I = \frac{V}{R}\dots\dots\dots(15)$$

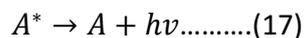
I es la corriente eléctrica, V es el voltaje (diferencia de potencial eléctrico) y R es resistencia eléctrica. Para que exista una corriente eléctrica se debe generar una diferencia de potencial eléctrico a través de un material conductor. La resistencia es la oposición al movimiento de electrones por un conductor eléctrico. Por tanto, entre más difícil sea el paso de electrones se necesitará una mayor diferencia de potencial eléctrico para propiciar una corriente eléctrica.

Determinación de las reacciones involucradas

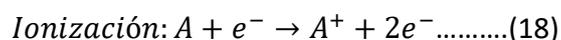
En todo procedimiento que involucra descargas eléctricas o plasma, existirán diversas reacciones las cuales dan diferentes especies, ya sean más simples o complejas mencionando que todas estas reacciones se dan por impacto electrónico. La primera reacción provocada por el impacto electrónico es la excitación, cuando los electrones libres interactúan con los átomos presentes se genera la siguiente reacción:



Dada la interacción de electrones libres (e^{-}) con el átomo (A), el electrón de este sube a un nivel excitado, generando un átomo excitado (A^{*}), da paso a la emisión de un fotón con cierta energía para que el electrón excitado regrese a su estado base:

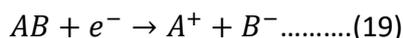


La principal y notoria reacción durante la generación de una descarga eléctrica es:

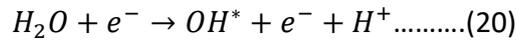


La ionización siempre ocurre al generar un plasma, los átomos que interaccionan con los electrones libres pueden desprenderse de sus propios electrones convirtiéndose en iones (A^{+} o A^{-} según si es un ion positivo o negativo). Sin embargo, si usamos gases complejos con más de un elemento ocurrirán otras reacciones, todas provocadas por el continuo flujo de electrones, ya que al ser iones tienen la facilidad de interaccionar con otros iones o partículas dando por resultado:

- Disociación: una molécula interactúa con electrones de suficiente energía para romper los enlaces entre los átomos de la molécula derivando en dos nuevos productos.

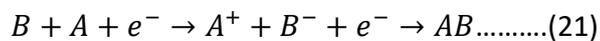


Este proceso es primordial en el experimento, porque uno de los factores fundamentales de las PAO's es la producción de radicales libres $\cdot\text{OH}$ generados por la descarga eléctrica sobre el agua.



Los OH* (radical hidroxilo) están directamente relacionados con la descomposición u oxidación de otras moléculas, efecto importante en este proyecto para la degradación física del azul de metileno.

- Recombinación: dos especies las cuales se reconfiguran gracias a que poseen las características químicas para lograrlo y por los electrones que interactúan con ellas.



Las letras usadas solo representan el proceso que se lleva a cabo, pero la molécula de azul de metileno se descompondrá en especies subproductos de dicha molécula, teniendo la posibilidad de que sigan reaccionando con los radicales libres.

Se debe recordar que el experimento usa agua destilada y agua de la llave (uso común), en cada uno de los casos por separado. Esto da la posibilidad de que tengan diferentes moléculas las cuales también reaccionaran con el azul de metileno o con los radicales libres formados por la descarga eléctrica y los mismos electrones libres.

Estas reacciones generan diferentes especies las cuales se analizarán mediante OES para identificar que reacciones se generan.

Colorante Azul de Metileno

Azul de metileno (cloruro de tetrametilitionina) es un colorante sintético que forma parte de los colorantes Tiazinas, los cuales contiene un anillo de 4 carbonos con un nitrógeno y un azufre. La síntesis de este producto se enfocó para la industria textil desarrollado por la compañía alemana BASF en el año 1876 creado por Heinrich Caro. Después de unos años se descubrió su uso en la rama de la medicina enfocándose en la parte de la Bacteriología, principalmente como un reactivo o tinte para visualizar diferentes microorganismos. También se usó como tratamiento para la malaria en 1891 por Paul Guttman y Paul Ehrlich, usado como precursor de la moderna quimioterapia dirigida a un mal en específico. La molécula se muestra en la ilustración 2.

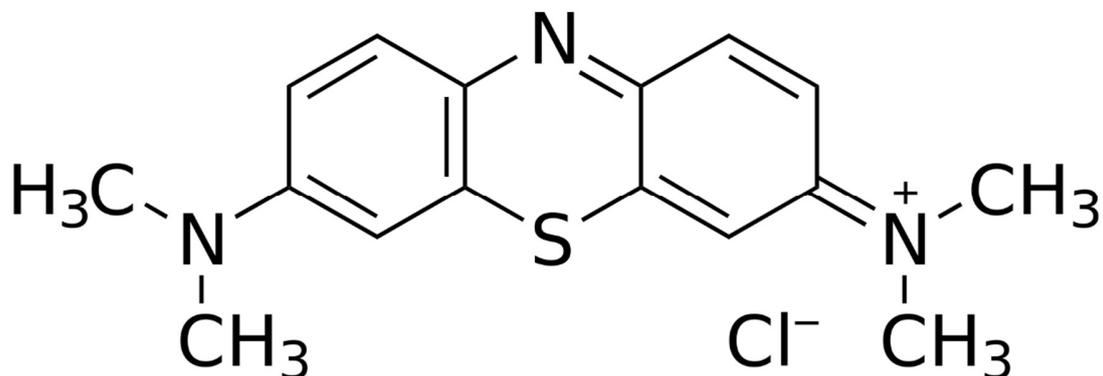


Ilustración 2. Molécula del Azul de Metileno.

Propiedades Físicoquímicas.

- Peso Molecular: 373.9 g/mol
- Punto de Ebullición: 180 °C (Descomposición)
- Densidad: 1.9 g/cm³
- pH: 3.8 (10 g/l, H₂O, 20 °C)
- Formula Química: C₁₆H₁₈N₃ClS
- Absorbe luz 600-700 nm
- Emite luz 350-600 nm
- Solido tiene un color verde
- Disuelto en agua tiene color Azul

Para este experimento se usó Azul de Metileno All-Blue Bionaa con una concentración de 1ml contiene 20 mg de Azul de Metileno.

Beneficios de uso

Tiene diversas aplicaciones: colorante, indicador redox en química analítica, tratamiento de metahemoglobinemia, marcador de tumores, fungicida, sensor óptico de oxígeno, entre otros. Este colorante tiene importantes aplicaciones fotoquímicas usadas para sintetizar en fotopolimerización. Se usa para obtener polímeros termo crómicos (cambian de color con la temperatura). Al igual se usa en los tratamientos para peces causados por infecciones fúngicas, parásitos y desinfectar heridas en los organismos.

Posibles daños al ambiente

El MB (methylene Blue) tiene muchas aplicaciones benéficas, pero también tiene efectos adversos. En cantidades mayores a 7.0 mg/kg administrados a adultos por vía intravenosa, causa náuseas, dolor abdominal y de pecho, cianosis, metahemoglobinemia, sudor excesivo, dolores de cabeza y confusión. Incluso en estudios clínicos hechos por National Toxicology Program demuestran que en una exposición prolongada al MB (1-24 meses) en roedores, está asociada con linfomas y problemas intestinales.[9]

Enfocándose en el mundo diario este colorante se usa para tratamientos en peces, donde el agua se desecha después de sufrir varios procesos que intentan disminuir los contaminantes que lleva. Así mismo todas las industrias que usan el MB lo desechan por medio de agua. Esta agua se vierte a los drenajes los cuales pueden llegar a recursos fluviales y por último mezclarse en ellos. Se debe mencionar que el MB tiende a dañar ácidos nucleicos, proteínas y lípidos, moléculas orgánicas que se encuentran en cualquier ser vivo. Así mismo el MB puede oxidar moléculas y macromoléculas orgánicas por la absorción de luz la cual transfiere energía al oxígeno produciendo O_2 [9]. Todos estos procesos pueden afectar a los seres vivos. No se toman medidas drásticas para su eliminación por el hecho del nivel toxicológico del MB, su nivel de riesgo es mínimo, pero se debe hacer conciencia que en un tiempo prolongado el MB sí daña a los organismos biológicos. Dando un ejemplo claro, si en un tratamiento de peces aumentas la cantidad de MB o el tiempo de exposición en algún momento recibirá un daño severo y morirá.

Cromóforos

Las moléculas gracias a su composición química pueden presentar un color en específico. Al igual que los átomos, el color de las moléculas depende de los electrones cuando absorben energía y suben a otro nivel de energía mayor, después regresan a su estado base expulsando la energía sobrante en forma de fotones con su respectiva longitud de onda, pero en la molécula los átomos están unidos en enlaces químicos. Estos enlaces están formados por electrones, los cuales por las características individuales de cada átomo podrán reaccionar con otros átomos para formar diversas moléculas.

Los enlaces químicos de cada molécula pueden interactuar con la “luz” (longitudes de onda en el espectro visible) provocando que sus enlaces también absorban energía y suban de nivel, dada las características de estos se emitirán fotones con una longitud de onda específica asociada al enlace molecular que lo absorbió. El conjunto de átomos que forman el enlace responsable del color son llamados cromóforos.

Los cromóforos pueden ser, según los átomos que lo integran: enlaces dobles y triples de carbono-carbono, sistemas aromáticos, grupos carbonilo, imino doble enlace de carbono y nitrógeno, diazo doble enlace de nitrógeno, nitro y enlaces de carbono con otro átomo con pares libres. También estos cromóforos estarán unidos a diferentes anillos: Bencénico, naftaleno y Antraceno.

Estos cromóforos también pueden estar unidos a auxocromos los cuales intensifican la capacidad de absorción de luz para incrementar su color. Estos auxocromos son: grupo metilo, halógeno, hidroxilo, alcoxilo y amino.

Capítulo 2 Experimentación

Como se ha mencionado el plasma tiene muchas aplicaciones desde su descubrimiento gracias a sus propiedades. A largo de la historia desde que se estudia el plasma se han aumentado las aplicaciones en las que se usa, desde el estudio de composición de la atmosfera por la contaminación, hasta el uso como proceso de eliminación de partículas dañinas para el medio ambiente en medios acuosos o en el aire. Una de estas aplicaciones ya descrita es el "Precipitador electroestático" que usa la descarga tipo corona para generar iones en el aire para el control de partículas en sistemas de ventilación. Para este experimento también se usó la descarga tipo corona, pero en este caso será para la producción de $\cdot\text{OH}$ para que interactúe con las muestras y las degrade.

Sistema experimental

En este experimento se usó un sistema diseñado para generar la descarga corona en la superficie de un líquido el cual está en un vaso de precipitado de un litro. Siendo el tipo de descarga deseada que interactúa con las partículas de la muestra de azul de metileno diluida.

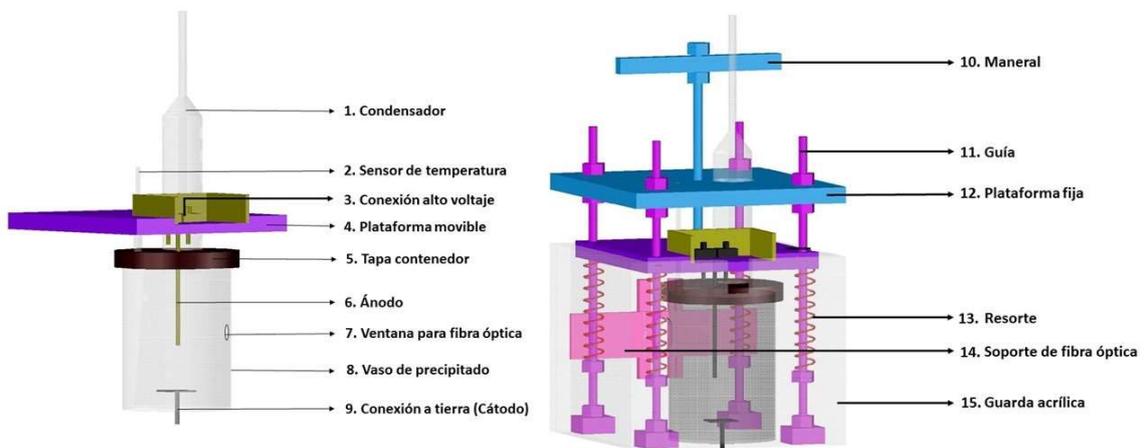


Ilustración 3. Sistema experimental, reactor Bach usado para generar la descarga tipo corona.

La ilustración 3 muestra que el dispositivo tiene diversas partes que tienen una función para el correcto y efectivo funcionamiento de este.

1. Condensador: Al generar la descarga en el líquido este se calienta por la energía suministrada, gracias a la descarga eléctrica, que se traduce en calor provocando que el medio eleve su temperatura, por tanto, el líquido se evaporará y disminuirá su volumen, pero para evitar este efecto se usa un condensador para disminuir la pérdida de volumen ya que el vapor queda atrapado en el condensador.
2. Sensor de temperatura: Durante el experimento se quiere registrar la temperatura de las muestras para tener un control de ellas y conocer dicho dato.
3. Conexión de alto voltaje: Para generar la descarga se necesita una fuente de poder, el cual se conecta aquí para guiar la electricidad al punto requerido.
4. Plataforma móvil: Tiene dos funciones, dependiendo del recipiente a usar la plataforma ayuda a ajustar el nivel de ella y usar varios volúmenes o dado que se toman muestras durante el experimento el volumen desciende y la descarga eléctrica puede detenerse por tanto se debe modificar la distancia entre el electrodo y la superficie del líquido.
5. Tapa contenedor: Los diversos recipientes usados son vasos de precipitados, se adaptó una tapa de acrílico para sellarlos y así evitar la pérdida de volumen considerable.
6. Ánodo: Uno de dos electrodos, conectado a la conexión de alto voltaje. Este está sobre la superficie de la muestra y puede ajustar sus distancias de separación gracias a la plataforma móvil para generar la descarga adecuada.
7. Ventana de fibra óptica: Dado que se realiza un estudio OES de la descarga, se tiene una abertura en el recipiente para que la fibra óptica pueda estar en directa observación del plasma la cual estará conectada a un espectrómetro.
8. Vaso de precipitado: Recipiente donde se tiene la muestra. Puede cambiar de tamaños según las especificaciones deseadas.
9. Conexión a tierra (Cátodo): Para cerrar el circuito y generar la diferencia de potencial en el sistema se tiene otro electrodo conectado a tierra para el flujo de corriente eléctrica.
10. Maneral: Para ajustar la plataforma móvil se usa esta parte para subir o bajar el nivel de nuestra plataforma.
11. Guía: El dispositivo está diseñado de tal manera que tiene 4 guías para mover y ajustar la plataforma móvil de forma eficiente.
12. Plataforma fija: Esta plataforma no se puede mover y tiene como función sujetar el condensador, así como mantener alineadas las guías y el maneral.
13. Resorte: Se usan para ajustar junto con el maneral el nivel de la plataforma móvil.
14. Soporte de fibra óptica: Para tener un registro adecuado para nuestra fibra óptica se tiene un soporte el cual mantiene en un nivel específico a la fibra facilitando el registro.

15. Guarda Acrílica: Se usa voltajes altos los cuales pueden ser peligrosos para los usuarios del dispositivo por lo tanto con esto se aísla el sistema por seguridad.

El reactor tipo Bach se utilizó para este experimento con respectivas pruebas y repeticiones para un dato concreto. Usando un vaso de precipitado de un litro se llenó con agua destilada o agua de llave hasta un litro. Se disuelve 0.35 ml de azul de metileno en el litro de agua destilada junto con 2 ml de FeSO_4 como catalizador (para ajustarse a la cantidad de 7 mg/kg para ser dañino para un hombre adulto), en el otro caso se usa el mismo volumen con agua de llave sin catalizador, solo el azul de metileno con sus mismos parámetros. La muestra se colocó dentro del reactor para aplicar el tratamiento durante un tiempo prolongado para alcanzar el mejor resultado posible. También se ajustó el electrodo conectado al alto voltaje a una distancia considerable para propiciar la generación de la descarga tipo corona ya que durante el tiempo total del proceso se retirará un volumen específico para evaluar el progreso alcanzado cada cierto tiempo para su posterior análisis. Este dispositivo se ha utilizado en otros proyectos comprobando su utilidad y eficacia. [10][11]

Espectrómetro



Ilustración 4. Espectrómetro miniatura Flame Ocean Optics

El espectrómetro usado en este experimento es: Ocean Optics Flame Miniature Spectrometer (UV-Vis) mostrado en la ilustración 4, tiene un intervalo de 200 nm a 900nm y una resolución de 0.5nm. De forma general, el espectrómetro tiene varias partes que tienen un funcionamiento específico; un espejo colimador que refleja la luz en un rayo colimado hacia una rejilla fija la cual refracta esta para dividirla en sus diferentes longitudes de onda, después el rayo refractado llega a un espejo de enfoque para reflejarlo a una configuración conformada por lentes de colección, detectores cilíndricos (charge-coupled

device) y filtros; mejorando, limpiando e identificando las longitudes de onda que entraron al espectrómetro para su correspondiente análisis gráfico en el software.

Espectrofotómetro



Ilustración 5. Espectrofotómetro Hach DR 3900

Para obtener la absorbancia se usó un espectrofotómetro HACH DR 3900 (ilustración 5), el cual, mediante una fuente de luz de gas de tungsteno con un intervalo de longitud de onda de 320 a 1100 nm, una exactitud de ± 1.5 nm en un rango de 340 a 900 nm. Usa un recipiente de cuarzo, para evitar cualquier interferencia provocada por el recipiente, donde se vierte la muestra y se mide, indicando la absorbancia de la longitud de onda, en particular del azul de metileno (640 nm) en unidades arbitrarias. La luz de la fuente incide en la muestra, esta interactuara con los enlaces de las moléculas, los cuales la absorben y la luz transmitida será diferente ya que las moléculas según su composición química tendrán diferentes espectros de absorción. El espectrofotómetro detecta ese cambio en la luz transmitida para traducirla en un espectro.

Multímetro



Ilustración 6. Multímetro utilizado para medir Corriente y Voltaje

Para medir y registrar la corriente eléctrica y el voltaje se usaron dos multímetros B&K PRECISION 5491B como en la ilustración 6, conectado en serie y paralelo respectivamente. Los cuales tienen la capacidad de conectarse a una computadora mediante una interfaz gráfica para registrar los datos y así poder analizarlos. Los dos multímetros utilizados para medir tanto corriente como voltaje tienen intervalos específicos los cuales para su uso correcto no deben superarse. La corriente utilizada no es alta por lo tanto no se necesita reducir. El voltaje si excede el rango del multímetro por lo tanto se debe usar una punta de alto voltaje, mostrando su esquema en la ilustración 7. La función de esta punta de alto voltaje es reducir el voltaje antes de que llegue al multímetro mediante el uso de resistencias conectadas en serie, el voltaje disminuirá por un factor proporcionado por las resistencias, es decir, de la fuente de poder sale un voltaje establecido, el cual, mediante la punta se disminuirá para poder medirse con el multímetro y no dañarlo. La reducción del voltaje está definida por la siguiente ecuación:

$$(0.088)x = y \dots \dots \dots (22)$$

Donde “x” es el voltaje aplicado a la muestra para el tratamiento, “y” es la lectura reducida gracias a la punta de alto voltaje. Por tanto, se puede decir que el voltaje se reduce a un 8% antes de llegar al multímetro para evitar cualquier daño al mismo. Como dato se tiene una “X” máxima de 132 V comparada a un voltaje máximo de 1500 V suministrado por la fuente de poder.

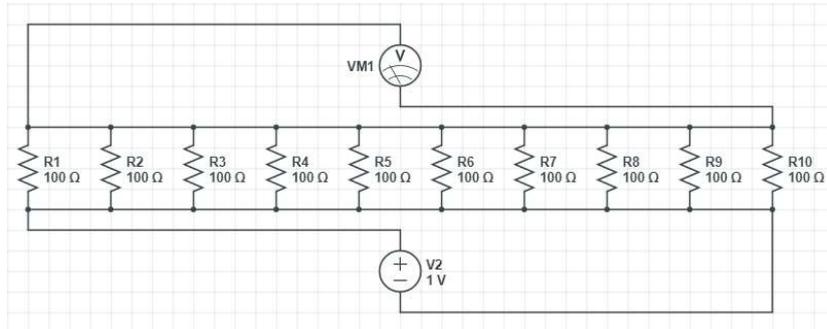


Ilustración 7. Circuito de Punta de Alto Voltaje.

El circuito eléctrico completo (ilustración 8) consta de una fuente de poder conectado al reactor Bach en serie, también se tiene dos multímetros, uno estará conectado en serie para medir la corriente y el otro estará conectado a una punta de alto voltaje en serie y tanto la punta como el multímetro para medir el voltaje están conectado en paralelo al circuito.

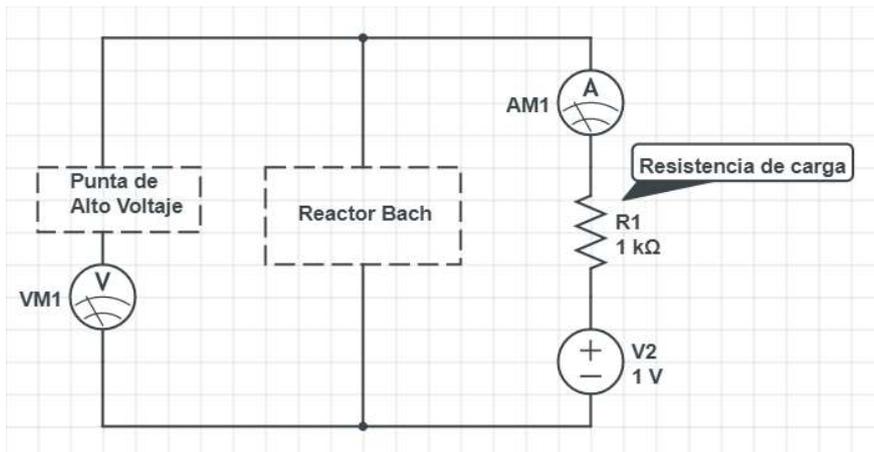


Ilustración 8. Circuito eléctrico del sistema experimental.

Fuente de poder



Ilustración 9. Fuente de poder Keysight N8937A

La fuente de poder utilizada en este proyecto es KEYSIGHT N8937A Autoranging System DC Power Supply (ilustración 9). Esta fuente de poder suministra de 0 a 1500 V y 0 a 30 A dando un total de 15000 W de potencia que puede ofrecer. Es autorregulada y mediante su panel de control puede programar el voltaje o la corriente requerida para los experimentos modulando el voltaje de salida y la corriente de salida.

Sensor de temperatura LM35 y Tarjeta programable Arduino Leonardo

Durante el experimento y otras pruebas se debe registrar el cambio de temperatura. Dado que todas las mediciones de este experimento se registran por medio de programas y diversos dispositivos, es necesario también un termómetro el cual se pueda ajustar al experimento y capturar datos que se puedan computar de manera efectiva y en tiempo real. Para esto se usa un sensor de temperatura LM35 el cual registra una diferencia de potencial (mV) y mediante la ecuación 23, genera un dato registrado y traducido por el programa compilado en la tarjeta:

$$Temperatura = \frac{analogRead(5000mV)}{1024} \dots\dots\dots(23)$$

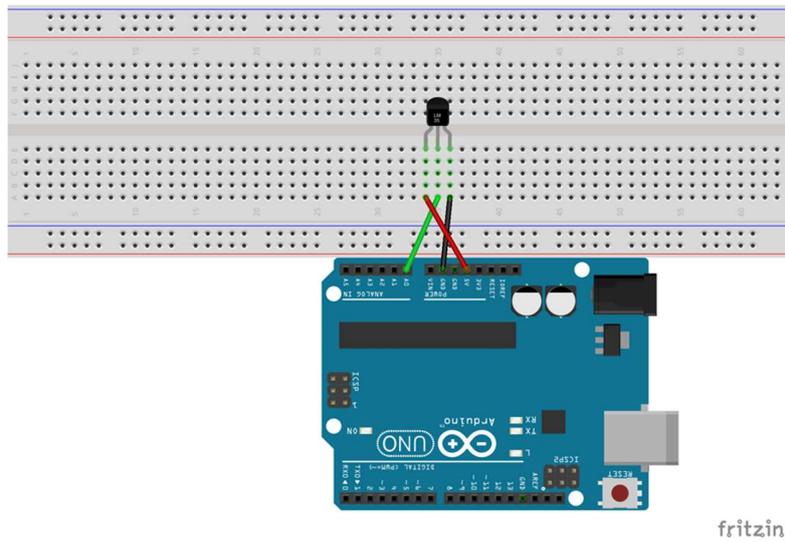


Ilustración 10. Circuito de conexión del sensor de temperatura.

En la ilustración 10 se observa cómo está conectado el sensor de temperatura junto con la tarjeta programable. El LM35 tiene tres pines los cuales van conectados en ranuras específicas de la tarjeta. 5 V es el pin izquierdo conectado con un cable rojo el cual alimenta al sensor para realizar sus registros de cambio de voltaje. Vout es el pin donde sale la señal análoga para registrar el cambio de voltaje y mediante el programa traducir esos datos en °C. GND conexión a tierra para cerrar el circuito eléctrico.

Para el sistema experimental se aisló el sensor con epóxico y un tubo de vidrio para evitar el contacto de los pines con el líquido y la corriente eléctrica directa. A los pines se conectó cables largos para facilitar la manipulación del sensor e incluirlo en el sistema experimental y registrar la temperatura en tiempo real durante el experimento.

Potenciómetro



Ilustración 11. Potenciómetro

Para medir el pH y la conductividad se utilizó un potenciómetro HACH 9532000 POCKET Pro + pH multi 2 (Ilustración 11). Este instrumento tiene un rango de 0.0 a 14.0 en para medir la escala logarítmica del pH, un rango de 0.0 a 1999 $\mu\text{S}/\text{cm}$ para la conductividad. Con una resolución de 0.1 para pH y 0.1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ para la conductividad. Precisión de ± 0.1 para pH y $\pm 1\%$ en la conductividad.

Turbidímetro



Ilustración 12. Turbidímetro

Durante el experimento se observa un cambio en la turbidez de las muestras, para cuantificar este cambio se requiere de un instrumento para medir esta variable, se usó un HACH 2100Q Turbidímetro portátil (EPA). El cual mide la turbidez de una muestra líquida, es decir, la difusión de la luz que atraviesa la muestra. En palabras sencillas mide la transparencia del líquido al incidir luz la cual esta llega a otro receptor registrando como se difusa la luz con unidades conocidas como NTU.

Capítulo 3 Resultados

Para el experimento se tiene dos versiones, con catalizador y sin catalizador. El catalizador que se usa es $FeSO_4$ (*Sulfato de hierro*). Se sabe que existen materiales conductores, no conductores (Dieléctricos), superconductores y semiconductores según la resistencia al paso del flujo de electrones. El agua por sus características químicas no es un conductor de electricidad, los minerales y sales que tiene el agua son aquellos que conducen la electricidad.

En uno de los experimentos planteados se usa agua destilada por tanto no hay sales o minerales que favorezcan la conducción eléctrica, por tanto, no es posible generar una descarga eléctrica en la solución con colorante. De tal forma es necesario usar $FeSO_4$ para aumentar la conductividad eléctrica y se genere la descarga, en la interfaz entre aire y agua, favoreciendo el proceso de degradación. El $FeSO_4$ es un catalizador que acelera y mejora el proceso requerido, pero no es parte de las reacciones moleculares que se llevan a cabo en el proceso de degradación.

Parámetros del experimento.

Parámetros	Con Catalizador	Sin Catalizador
Voltaje	1500 V	1500 V
Corriente	0.130 A	0.130 A
Volumen Agua	1000 ml	1000 ml
Volumen Azul de Metileno	0.35 ml	0.35 ml
Volumen $FeSO_4$	2 ml	0 ml

Tabla 1. Tabla de parámetros iniciales.

Se uso 0.35ml para ajustar la cantidad de Azul de Metileno al parámetro dañino a un hombre adulto que corresponde a 7 mg/kg

Calentamiento de la muestra.

Para este experimento, primero se hizo una prueba donde se diluyó 0.3 ml de azul de metileno en un agua destilada con un volumen de 150 ml. Se realizó esta prueba para verificar que el azul de metileno no se degrada o rompe por la simple inyección de energía en forma de calor ya que hay moléculas orgánicas que al elevar su temperatura estas se degradan o alteran su composición química.



Ilustración 13. Azul de metileno después de la prueba de calentado.

Se calienta la muestra en una parrilla eléctrica, con la perilla en el número 5, durante 60 minutos. Como se muestra en la ilustración 13 después de este tiempo se registró una temperatura máxima de 90°C, observándose que el colorante no sufrió cambio visible en su coloración. Esto indica que la degradación del colorante no es por el incremento de la temperatura del sistema. Esto es importante de determinar, dado que la interacción con la descarga eléctrica, la temperatura de la muestra se eleva como en esta prueba, pero el incremento de temperatura no es un evento crucial para la degradación del colorante.

Primero Caso: Azul de metileno en agua destilada con FeSO_4 como catalizador.

Para el primer caso se diluyó 0.35 ml de azul de metileno en 1000 ml de agua destilada con 2 ml de FeSO_4 . La descarga se realizó con un voltaje de 1500 V y una corriente de 0.130 A para lograr la descarga corona en la superficie de la muestra. El tratamiento duro 70 min para este caso, cada 10 minutos se tomó 20 ml de la muestra durante el total del tiempo para tener un registro gradual de los cambios generados sobre el Azul de Metileno.

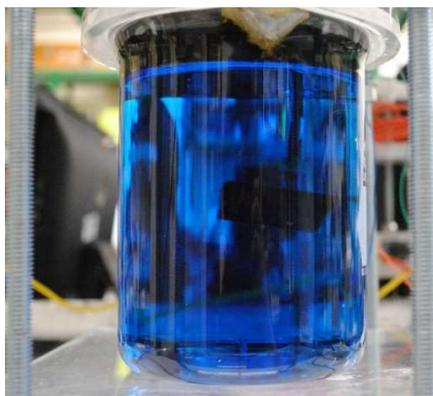


Ilustración 14. Muestra inicial MB con FeSO_4

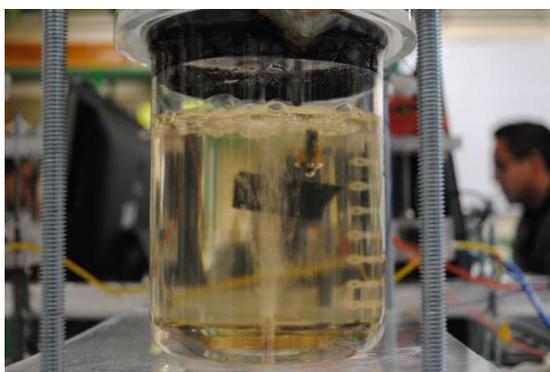
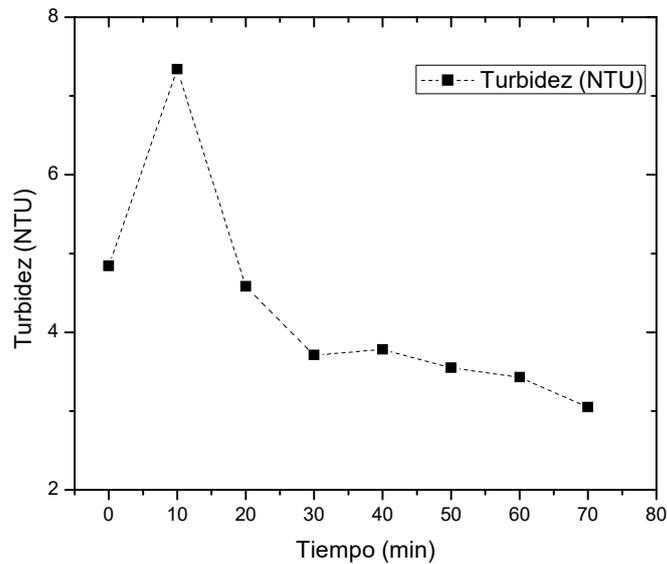


Ilustración 15. Muestra Final MB con FeSO_4 después de 70 min

En la ilustración 15 se observa un cambio considerable en la muestra, a simple vista se puede decir que existe una degradación del azul de metileno, en función de la pérdida de color de la muestra. Se determinó la turbidez, una de las variables físicas del sistema que aporta información sobre la eficiencia de la interacción del plasma con la muestra. Para cuantificar este cambio se utilizó un turbidímetro, los resultados se muestran en la gráfica 1.



Gráfica 1. Turbidez de la muestra de agua destilada y azul de metileno con FeSO_4 .

La turbidez es el grado de transparencia en un líquido el cual sí contiene partículas suspendidas ajenas a la molécula del líquido se modificará este parámetro, en este caso estas partículas provienen del azul de metileno y del FeSO_4 , las cuales se encuentran diluidas en el agua. Dada las características de las partículas suspendidas, estas provocan que la luz sea dispersa al transmitirse de un medio a otro (Aire-líquido) por tanto la luz al viajar por diferentes medios diverge y las imágenes se pierden o alteran.



Ilustración 16. Azul de metileno y agua destilada después de 10 min presenta un cambio de turbidez.

En la Grafica 1 se muestra el cambio en la turbidez respecto al tiempo de tratamiento. La turbidez aumenta en los primeros 10 minutos debido a que aumento de la opacidad del líquido durante esos primeros minutos ya que durante el tratamiento de este caso se formaron capas de diferentes densidades las cuales contribuyen a este cambio (ilustración 16). En los siguientes minutos la turbidez disminuye considerablemente hasta un valor de 3.2 NTU (Nephelometric Turbidity Unit) gracias a la degradación del colorante por la interacción con los $\cdot\text{OH}$ y los electrones libres generados por la descarga; este resultado muestra que las partículas suspendidas en la muestra están cambiando a un nivel molecular, no se están eliminando, se están simplificando en algo más sencillo en su composición química ya que los enlaces de los cromóforos se están rompiendo dando lugar a la pérdida de color reafirmando el resultado de la descomposición del MB, además estas partículas si se disuelven en agua no le darán color y simplemente se sedimentan después de un tiempo por tanto este residuo ya no se considera como azul de metileno (Ilustración 17).

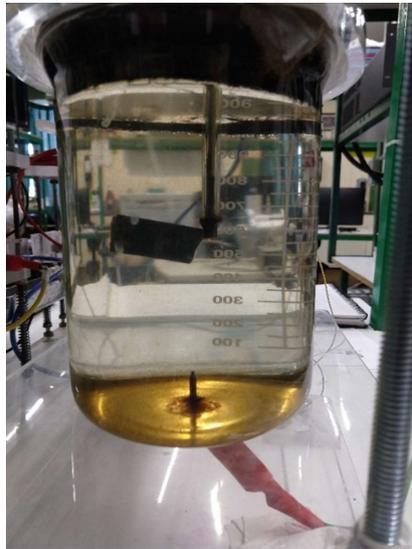
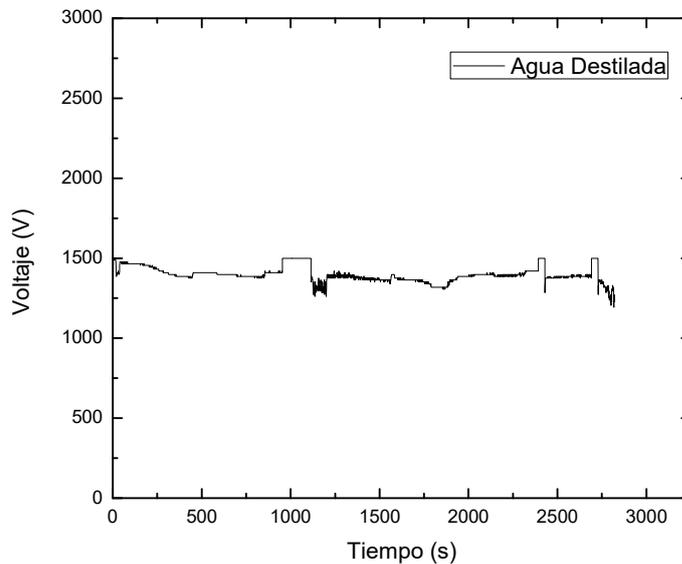


Ilustración 17. Azul de metileno y agua destilada con residuo en el fondo sedimentado.

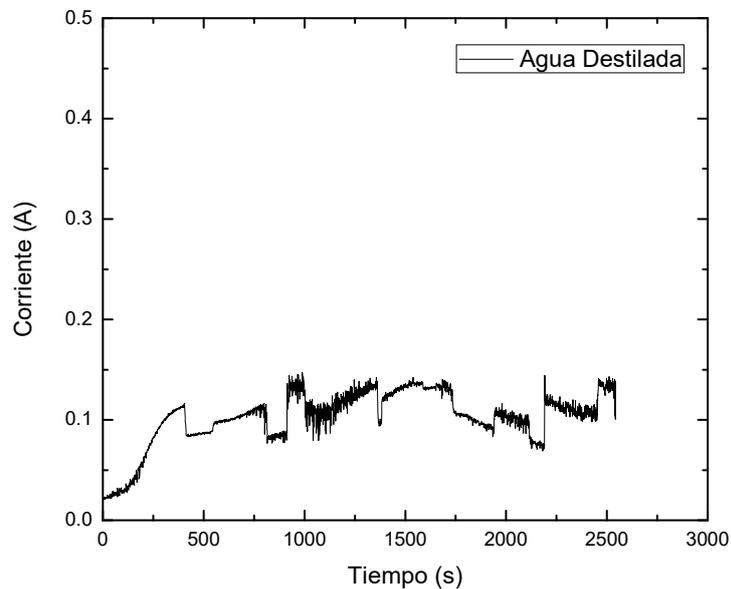
Corriente y Voltaje

Durante el tratamiento del primer caso (Agua destilada con FeSO_4) se fijó a 1500 V y 130 mA en la interfaz digital de la fuente de poder. Para este caso se usó agua destilada la cual no contiene sales que favorezcan la conductividad eléctrica, con el propósito de aumentar la conductividad se usa el FeSO_4 , como catalizador para acelerar el proceso de descomposición del azul y lograr que la descarga sea autosostenida, es decir, que no se requiera de incrementar voltaje y corriente. Se tomaron lecturas de la corriente eléctrica y del voltaje durante el proceso y se obtuvieron los siguientes datos mostrados en la gráfica 2:



Gráfica 2. Voltaje para Agua Destilada y Azul de Metileno con $FeSO_4$

En la gráfica 2 se muestra la diferencia de potencial, la cual es estable y continua durante todo el proceso, con algunos picos de 132 V a causa de la separación del electrodo con la superficie de la muestra, debido a que al retirar volumen de la muestra aumenta la distancia entre el electrodo y la superficie del agua, por tanto, entre mayor sea la distancia entre el electrodo y la superficie del líquido el voltaje aumentará. Sin dejar de mencionar que el máximo será de 132 V siendo esta la lectura máxima reducida por la punta de alto voltaje correspondiente a los 1500 V suministrados por la fuente de poder.

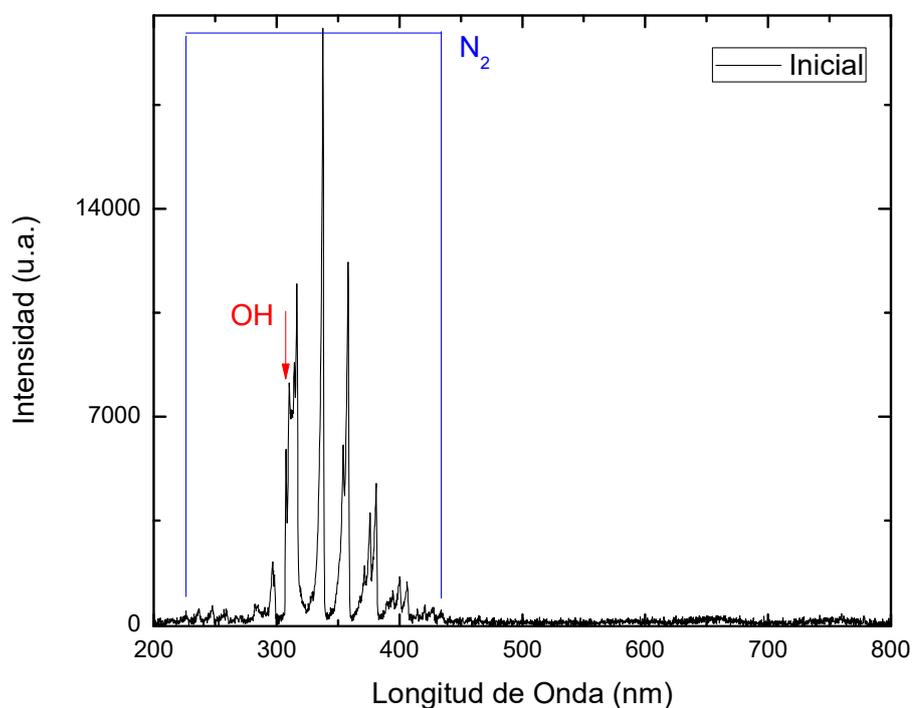


Gráfica 3. Corriente para Agua destilada y Azul de Metileno con $FeSO_4$

Las lecturas de la corriente durante el tratamiento se muestran en la gráfica 3, la variación de la corriente está asociada a la baja presencia de conductores eléctricos, por tanto, la corriente suministrada por la fuente de poder es constante, pero en la muestra no y el multímetro solo registra los valores alcanzados en la muestra.

Espectroscopia Óptica de Emisión.

Durante el experimento se tomó el espectro producido por la descarga tipo corona durante todo el proceso, obteniendo espectros emitidos por la descarga donde se observa la presencia de los elementos, su evolución con respecto al tiempo de tratamiento y la variación en la intensidad.



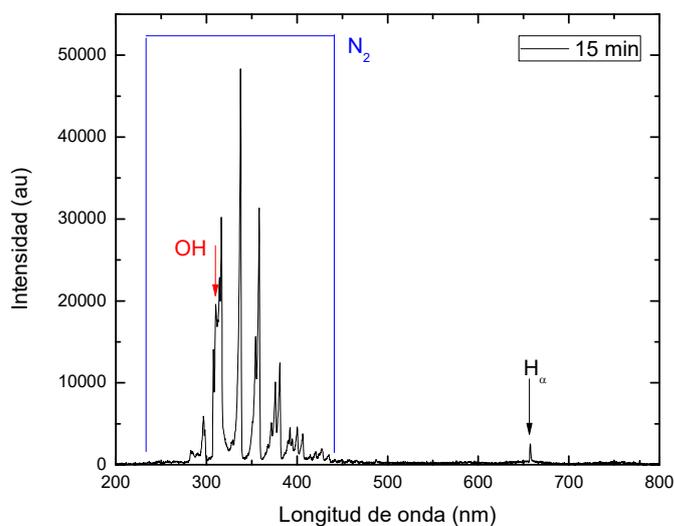
Gráfica 4. Espectro inicial, Agua destilada y Azul de Metileno con $FeSO_4$

Tabla 2. Espectro inicial, Agua destilada y Azul de Metileno.

Especie	Longitud de onda reportada (nm)	Longitud de onda experimental (Nm)	Transición
N_2	F. Grum et al [12]	227.197	$h'\Sigma_u^+n \rightarrow X$
		237.744	$h'\Sigma_u^+n \rightarrow X$
		247.997	$h'\Sigma_u^+n \rightarrow X$
		259.217	$h'\Sigma_u^+n \rightarrow X$
		296.7	296.735
	F. Grum et al [12]	298.226	$C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$
OH	307.8	307.597	$A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$
	309.5	310.361	$A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$
N_2	316.306	315.93	$C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$
	313.6	314.396	$C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$
	337.13	337.668	$C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$
	353.67	354.076	$C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$

371.05	371.449	$C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$
375.54	376.039	$B^3\Pi_g \rightarrow C^3\Pi_u$
380.49	381.038	$C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$
394.30	394.541	$C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$
399.84	400.133	$C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$
405.94	406.128	$C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$
414.18	414.586	$C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$
420.05	420.76	$C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$
426.97	427.126	$C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$
434.36	433.89	$C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$

Al inicio la descarga se está generando en aire y a presión atmosférica por tanto se obtiene un espectro inicial de bandas de nitrógeno molecular siendo un espectro típico provocado por el alto porcentaje de nitrógeno en el aire a comparación de los demás elementos. Pero en el rango de 307-310 nm se tiene una presencia inicial de los radicales $\cdot\text{OH}$ especie utilizada para la descomposición del Azul de Metileno.

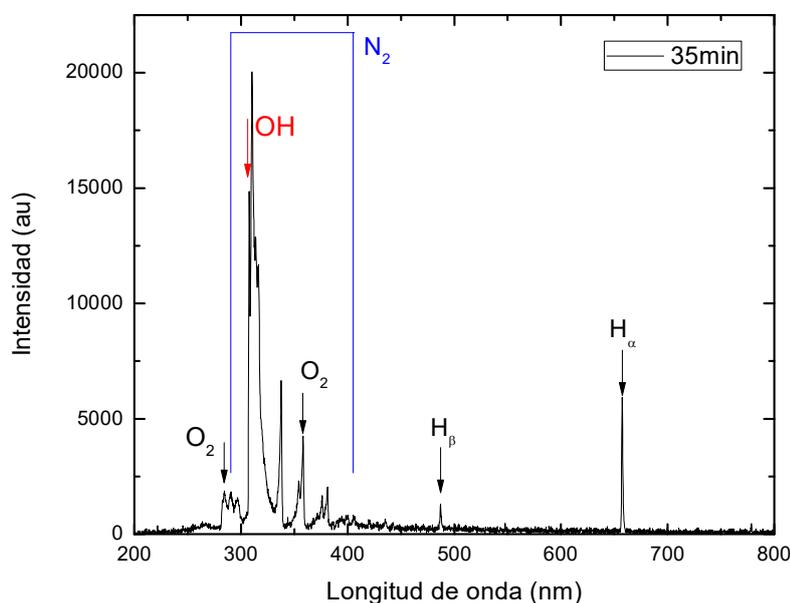


Gráfica 5. Espectro después de 15 min. Agua destilada y Azul de Metileno con FeSO_4

Tabla 3. Espectro después de 15 min Agua destilada y Azul de Metileno, el espectro es similar al espectro inicial con presencia de $H\alpha$

Especie	Longitud de onda reportada (nm)	Longitud de onda experimental (Nm)	Transición
N_2	F. Grum et al [12]	227.197	$h'\Sigma_u^+n \rightarrow X$
		237.744	$h'\Sigma_u^+n \rightarrow X$
		247.997	$h'\Sigma_u^+n \rightarrow X$
		259.217	$h'\Sigma_u^+n \rightarrow X$
		296.7	$a^1\Pi_g \rightarrow p'^1\Sigma_u$
	F. Grum et al [12]	298.226	$C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$
OH	307.8	307.597	$A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$
	309.5	310.361	$A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$
N_2	316.306	315.93	$C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$
	313.6	314.396	$C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$
	337.13	337.668	$C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$
	353.67	354.076	$C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$
	371.05	371.449	$C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$
	375.54	376.039	$B^3\Pi_g \rightarrow C^3\Pi_u$
	380.49	381.038	$C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$
	394.30	394.541	$C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$
	399.84	400.133	$C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$
	405.94	406.128	$C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$
	414.18	414.586	$C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$
	420.05	420.76	$C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$
	426.97	427.126	$C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$
	434.36	433.89	$C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$
$H\alpha$	656.279	657.544	2-3

Otro resultado a consecuencia de la descarga tipo corona y su generación sobre agua es la presencia del hidrogeno ya que forma parte de la composición química del agua, en la gráfica 5 empieza a notarse los $H\alpha$ después de 15 min de tratamiento sobre la muestra. También se observa que no hay un cambio aparente durante este tiempo transcurrido manteniéndose el mismo espectro de N_2 con la presencia inicial de los $\cdot OH$.



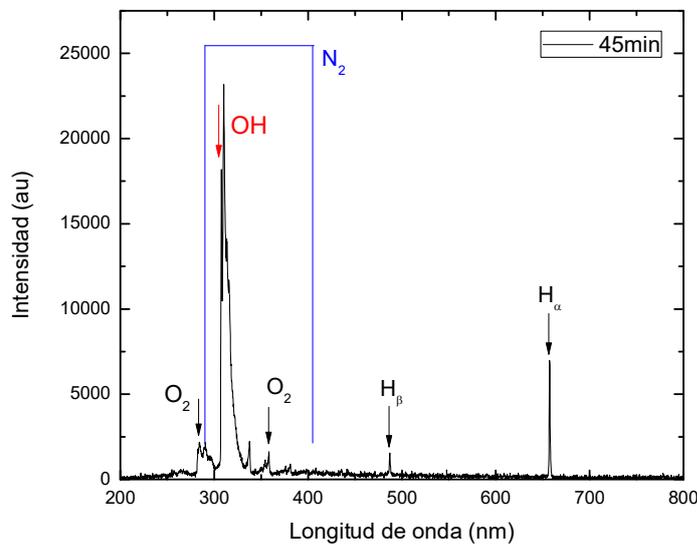
Gráfica 6. Espectro después de 35 min. Agua destilada y Azul de Metileno con $FeSO_4$

Tabla 4. Espectro después de 35 min, Agua destilada y Azul de metileno.

Especie	Longitud de onda reportada (nm)	Longitud de onda experimental (nm)	Transiciones
O_2	285	284.556	$X^3\Sigma_g \rightarrow A^3\Sigma_u$
N_2	290.39	290.757	$B^3\Pi_g \rightarrow D^3\Pi_u$
	296.7	296.735	$a^1\Pi_g \rightarrow p'^1\Sigma_u$
OH	307.8	307.81	$A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$
	309.5	310.361	$A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$
N_2	313.6	313.334	$C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$
	315.93	316.306	$C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$
	337.13	337.668	$C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$
	353.67	354.076	$C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$
O_2	358.2	358.27	$X^3\Sigma_g \rightarrow B^3\Sigma_u$
H_β	486.133	487.51	2-4
H_α	656.279	657.544	2-3

Después de 35 min de aplicar la descarga sobre la muestra de agua destilada y Azul de Metileno en la gráfica 6 se empieza a notar la formación de otra especie atómica formada por la interacción de la descarga en agua, esta es el H_β , esto se debe a la presencia del

hidrogeno en el sistema, ya que la interacción de los electrones libres con la molécula del agua provocará que rompan sus enlaces dejando libre al H y dado que en la gráfica 5 no aparece H_β pero si H_α quiere decir que a 15 min del tratamiento aún no hay una gran cantidad de H para ser excitado o ionizado y solo se podrá apreciar la especie de H_α gracias a que la energía necesaria es menor para formarlo y por tanto es más probable encontrar esa especie. También es posible observar que las bandas de N_2 respecto a su intensidad van disminuyendo debido a la mayor presencia de las bandas de $\cdot OH$, las cuales se ven claramente en este tiempo de interacción de 35 min, coincidiendo con los cambios visibles importantes en la decoloración de la muestra durante el tratamiento para este caso.

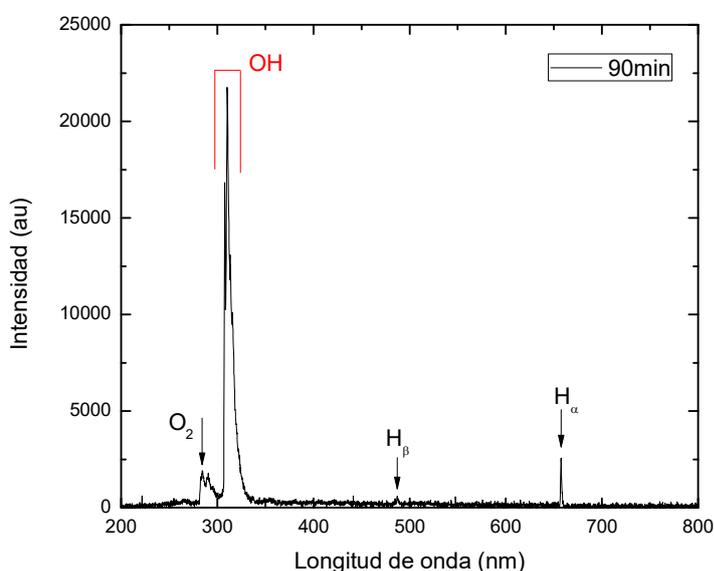


Gráfica 7. Espectro después de 45 min. Agua destilada y Azul de Metileno con $FeSO_4$

Tabla 5. Espectro después de 45 min, Agua destilada y Azul de Metileno.

Especie	Longitud de onda reportada (nm)	Longitud de onda experimental (nm)	Transiciones
O_2	285	284.556	$X^3\Sigma_g^- \rightarrow A^3\Sigma_u^-$
N_2	290.39	290.757	$B^3\Pi_g \rightarrow D^3\Pi_u$
OH	307.8	307.81	$A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$
	309.5	310.361	$A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$
N_2	313.6	313.334	$C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$
	315.93	316.306	$C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$
	353.67	354.076	$C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$
O_2	358.2	358.27	$X^3\Sigma_g^- \rightarrow B^3\Sigma_u^-$
H_β	486.133	487.51	2-4
H_α	656.279	657.544	2-3

Al transcurrir 45 min de tratamiento a la muestra se nota en la gráfica 7 una importante disminución de la presencia del nitrógeno dominando casi por completo los $\cdot\text{OH}$, teniendo en cuenta que nuestra descarga es en aire y a presión atmosférica no se puede decir que no hay nitrógeno presente sino simplemente el contenedor de la muestra se satura de los vapores provocados por el aumento de temperatura del líquido gracias a la descarga eléctrica. Por tanto, la zona donde se da la descarga está saturada de $\cdot\text{OH}$ y las especies presentadas en el espectro, siendo estas las que se excitan con mayor probabilidad.



Gráfica 8. Espectro después de 90 min. Agua destilada y Azul de Metileno con FeSO_4

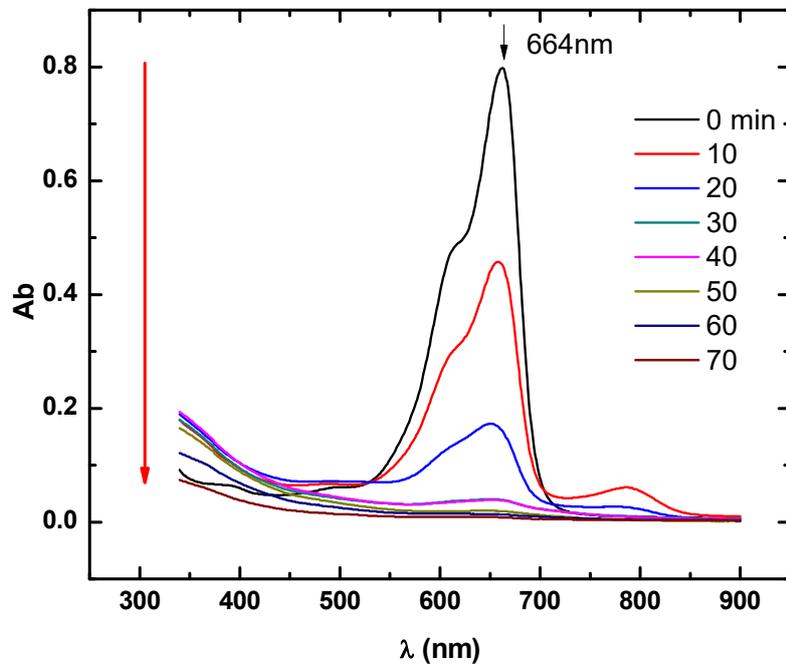
Tabla 6. Espectro después de 90 min, Agua destilada y Azul de Metileno.

Especie	Longitud de onda reportada (nm)	Longitud de onda experimental (nm)	Transiciones
O_2	285	284.556	$X^3\Sigma_g \rightarrow A^3\Sigma_u$
N_2	290.39	290.757	$B^3\Pi_g \rightarrow D^3\Pi_u$
OH	307.8	307.81	$A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$
	309.5	310.361	$A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$
N_2	313.6	313.334	$C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$
	315.93	316.306	$C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$
$\text{H}\beta$	486.133	487.51	2-4
$\text{H}\alpha$	656.279	657.544	2-3

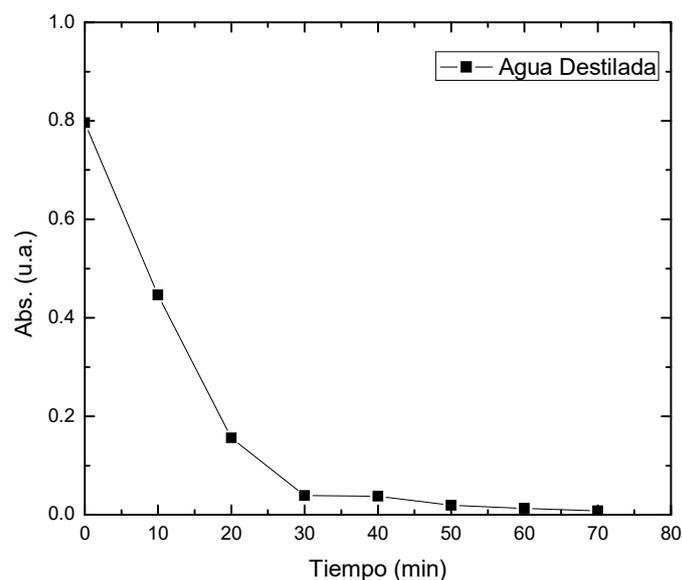
A 90 min de tratamiento el espectro de emisión que se aprecia en la gráfica 8 prácticamente solo se detectan $\cdot\text{OH}$ y H en sus dos diferentes espectros lineales. La ionización del N_2 tiene presencia mínima.

Espectroscopia de Absorción.

Para un estudio fundamentado y un análisis preciso de los cambios sufridos por la muestra a nivel molecular se usa un espectrofotómetro para medir la absorción del Azul de Metileno. El azul tiene un índice de absorción de 664 nm. Se midió cada una de las muestras tomadas durante el tiempo del proceso.



Gráfica 9. Absorción del primer caso del Azul de Metileno cada 10 min.

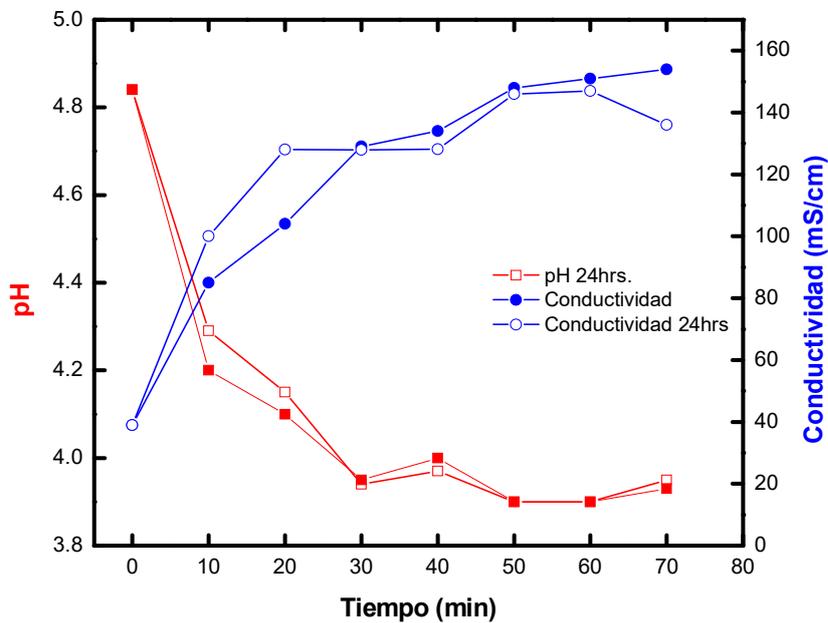


Gráfica 10. Picos de absorción de Agua Destilada y Azul de Metileno.

En la gráfica 9 se observa una importante descomposición de la molécula de azul de metileno. Desde los primeros 10 minutos se observa una clara disminución de la absorbancia. En la muestra inicial (0 min) obtiene una absorbancia de 0.796 y después de 10 min se produce una considerable disminución hasta llegar al dato de 0.446 por tanto la degradación es evidente y significativa. Al término del tratamiento se tiene un registro del 0.008 deduciendo que se tiene una mínima presencia de la molécula del Azul de Metileno. Gracias a la gráfica 10 se observa el comportamiento de los picos de absorción, donde disminuye hasta un punto donde la degradación es mínima y constante. Entonces los enlaces moleculares del Azul de Metileno se están rompiendo, generando otras especies más simples producto de la descarga eléctrica y los hidroxilos disminuyendo la absorción ya que los enlaces que absorben a una longitud de onda de 664 nm se rompen.

pH y Conductividad.

En este primero caso para verificar y complementar el argumento del cambio a nivel molecular se midió el pH y la conductividad de las muestras obtenidas cada 10 minutos. Si hay un cambio a nivel molecular estas dos propiedades van a cambiar porque la estructura y la composición química de las moléculas se modifican por el efecto de la descarga eléctrica y los radicales hidroxilo, es decir que la composición química del azul de metileno está cambiando durante el proceso y degradando en algo más simple.



Gráfica 11. Medición de pH y conductividad de las muestras de cada 10 min

El dato inicial de pH es de 4.8 y el final es de 3.95, así mismo la conductividad registra un primer dato de 40 mS/cm y un final de 136 mS/cm. En la gráfica 11 se aprecia de manera clara que hay una relación directa entre el aumento de acidez de la muestra (disminuye el valor del pH) y el aumento de la conductividad. Esto quiere decir que entre más ácida la muestra es, aumenta su capacidad de conducción eléctrica, este efecto se debe al aumento de la electronegatividad de la muestra debido a los posibles subproductos ácidos del Azul de Metileno, es decir que pueden atraer fácilmente a los electrones y por tanto el flujo de estos puede ser mayor aumentando la conductividad de la muestra.

Se hicieron dos mediciones de estas dos propiedades, una recién tomada la muestra y otra, 24 horas después. Se nota un cambio mínimo de las muestras después del tiempo dicho, no prueba la relevancia de cuando se tomen las mediciones de cada muestra. Por lo tanto, las demás mediciones se toman hasta que alcancen una temperatura ambiente. Mencionando que están aisladas en vasos ámbar para evitar cualquier reacción derivada de la luz solar.

Segundo Caso: Azul de metileno en agua de llave sin catalizador.

En este experimento se utilizó agua potable de la llave de uso común para tener otra referencia y analizar los resultados que pueda brindar. También la razón de por qué se usó agua de uso común tiene dos vertientes. La primera por los minerales que tiene el agua, estos ayudan a la conducción de la electricidad, por tanto, se puede generar la descarga tipo corona con los mismos parámetros del primer caso sin tener que usar el catalizador FeSO_4 . La segunda es para realizar una aproximación a un tratamiento de aguas residuales más realista, sin que esté en un ambiente controlado con agua destilada la cual solo se usa en procesos específicos. De esta manera se puede hacer una aproximación a las expectativas de una aplicación directa de este tratamiento.

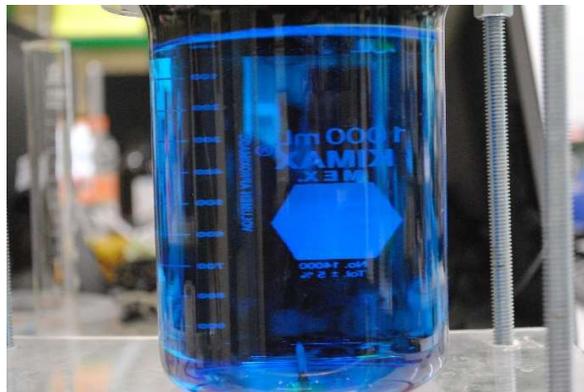


Ilustración 18. Muestra inicial, Azul de Metileno en agua de llave (uso común)

En la ilustración 18 se tiene la muestra inicial antes del inicio del tratamiento, tiene el mismo aspecto, pero no se puede afirmar que tiene la misma composición química, ya que tiene diferentes minerales y sales dado el origen del agua en este caso. Para esta muestra se aplican los mismos parámetros de voltaje y corriente, pero con ensayos y pruebas anteriores a esta, se encontró que el tiempo para la degradación del azul de metileno es mayor. El tiempo total de tratamiento fueron 195 min, por este tiempo tan largo, el muestreo se aumentó a cada 15 min para disminuir la pérdida de volumen para este caso.

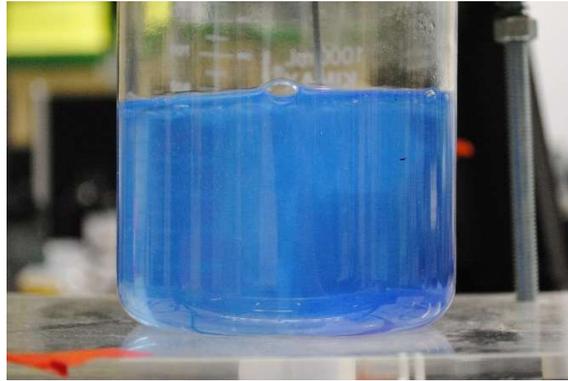


Ilustración 19. Muestra final, Azul de Metileno y agua de llave después de 195 min de tratamiento.

La ilustración 19 es el resultado final del tratamiento después de los 195 min, claramente se puede ver un cambio de color de la muestra de manera visible ya que se puede concluir que los cromóforos fueron descompuestos de nuevo por la pérdida de color, pero no es igual a la muestra con FeSO_4 y agua destilada, al observar después de detener el proceso se formó un de sedimento blanquizco al cual se adhirieron los restos azules del MB, este residuo está asociado a las sales y minerales del agua. Después para verificar que este residuo es separable, se realizó un simple filtrado con papel filtro y el agua restante quedo sin ningún sedimento ni color aparente.



Ilustración 20. Muestra final después de un proceso físico de filtrado.

En la ilustración 20 se observa como la muestra final después de un simple proceso de filtración elimina las partículas que se formaron al final del tratamiento, demostrando la efectividad del PAO's ya que para mejorar el proceso solo se necesitó un simple proceso físico para llegar a un resultado final satisfactorio según el objetivo de este experimento. Es importante mencionar que las partículas resultantes se volvieron a disolver en agua de llave y agua destilada, teniendo como resultado que estas ya no añaden color a la muestra y se vuelven a sedimentar demostrando la afirmación sobre los restos del MB que se adhieren a este sedimento.

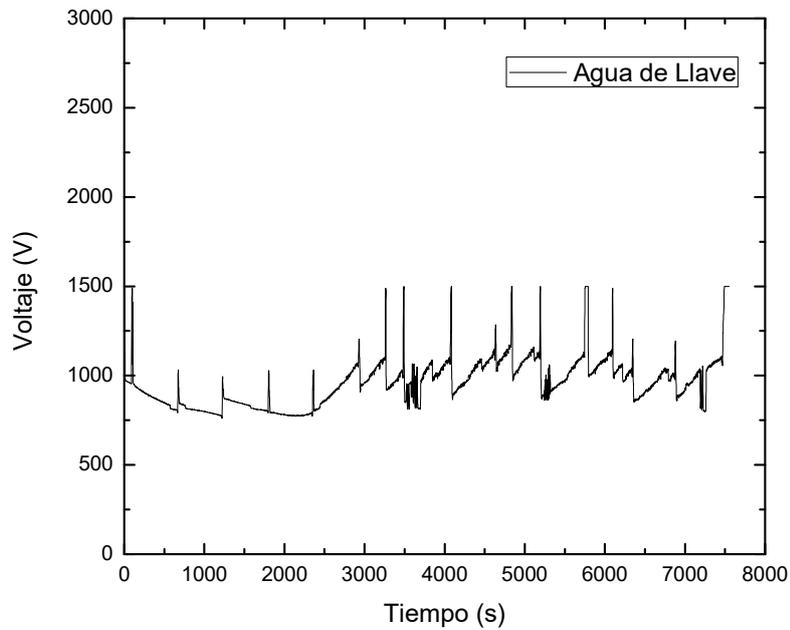


Ilustración 21. Muestra y dato registrado de la Turbidez de muestra filtrada.

Después del proceso de filtrado de la muestra final se midió su Turbidez, registrando un dato de 0.30 NTU superando ampliamente lo recomendado por la OMS, 1 NTU para el consumo humano [12]. Las muestras que se obtuvieron durante todo el tiempo del tratamiento a partir de un cierto tiempo muestran sedimentación la cual como se demostró anteriormente se puede separar mediante un filtro. Este residuo solo se presenta a partir de los 40 min aproximadamente.

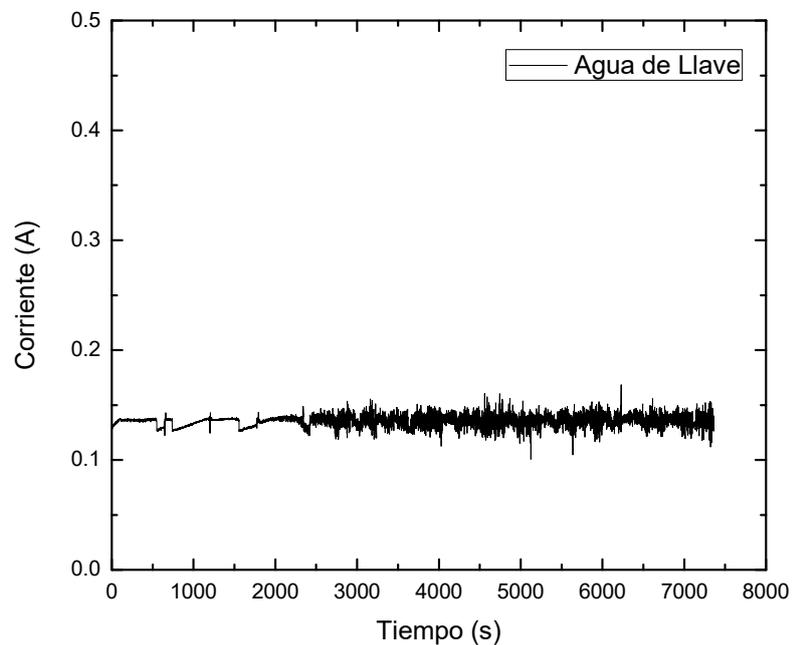
Corriente y Voltaje

Al igual que el primer caso se tomaron lecturas de corriente y voltaje durante el experimento, dando como resultado los siguientes datos:



Gráfica 12. Voltaje. Agua de llave y Azul de Metileno.

La gráfica 12 representa la evolución del voltaje durante el tratamiento. El voltaje tiene un comportamiento constante durante todo el proceso. Se puede apreciar picos de voltaje en diferentes intervalos, pero son consecuencia de las muestras tomadas durante el proceso para el análisis de propiedades fisicoquímicas (pH, conductividad y Turbidez).

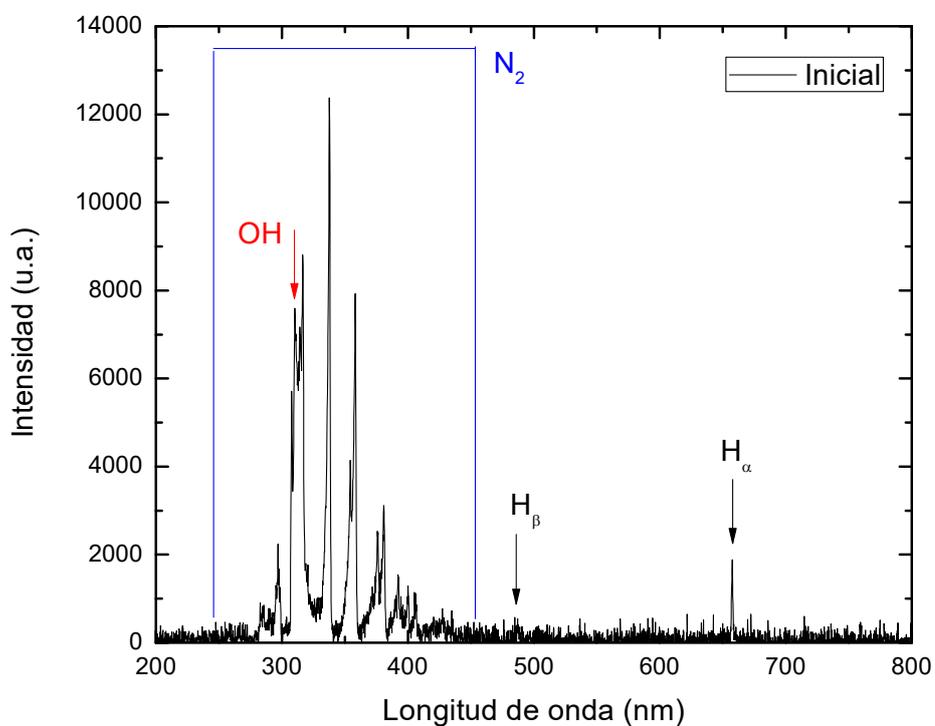


Gráfica 13. Corriente. Agua de llave y Azul de Metileno.

La corriente representada en la gráfica 13 es constante. El agua utilizada en este caso proviene del grifo, agua potable, teniendo minerales y sales las cuales actúan como conductores eléctricos a buena escala propiciando que la corriente sea estable y se aproveche toda la corriente suministrada por la fuente de poder.

Espectroscopia Óptica de Emisión.

Para el segundo caso también se obtuvo los espectros de la descarga para tener un registro de las especies generadas durante el proceso del experimento. Los espectros obtenidos se muestran a continuación con los mismos tiempos para poder comparar los dos casos.



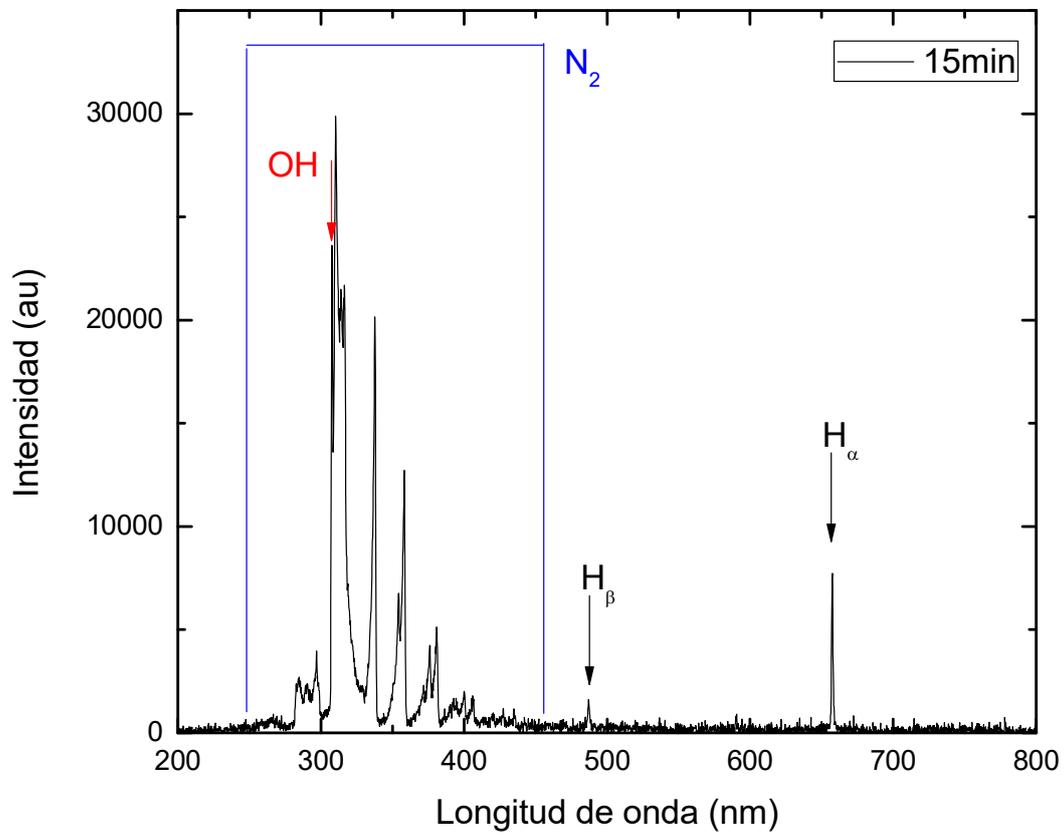
Gráfica 14. Espectro inicial. Agua de la Llave y Azul de Metileno.

Tabla 7. Espectro inicial, Agua de Llave y Azul de Metileno.

Especie	Longitud de onda reportada (nm)	Longitud de onda experimental (Nm)	Transición
N_2	F. Grum et al [12]	227.197	$h'\Sigma_u^+n \rightarrow X$
		237.744	$h'\Sigma_u^+n \rightarrow X$
		247.997	$h'\Sigma_u^+n \rightarrow X$
		259.217	$h'\Sigma_u^+n \rightarrow X$
	296.7	296.735	$a^1\Pi_g \rightarrow p'^1\Sigma_u$
OH	F. Grum et al [12]	298.226	$C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$
	307.8	307.597	$A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$
	309.5	310.361	$A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$
N_2	316.306	315.93	$C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$
	313.6	314.396	$C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$
	337.13	337.668	$C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$
	353.67	354.076	$C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$
	371.05	371.449	$C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$

	375.54	376.039	$B^3\Pi_g \rightarrow C^3\Pi_u$
	380.49	381.038	$C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$
	394.30	394.541	$C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$
	399.84	400.133	$C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$
	405.94	406.128	$C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$
	414.18	414.586	$C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$
	420.05	420.76	$C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$
	426.97	427.126	$C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$
	434.36	433.89	$C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$
H_β	486.133	487.51	2-4
H_α	656.279	657.544	2-3

El espectro inicial del segundo caso mostrado en la gráfica 14 también se presentan las bandas iniciales de N_2 las cuales sigue siendo un resultado esperado por que la descarga se genera en aire y gracias al alto porcentaje que presenta en el aire, por consecuencia hay una mayor probabilidad de ionización y excitación. Caso particular de esta agua, se observa desde el principio como empiezan a generarse las especies de H, tanto H_α como H_β . También se debe marcar que los picos a 547.709 nm, 221.762 nm, 441.455 nm son ruido ya que se registraron en todos los espectros y se encuentran en la misma posición con los valores similares, así mismo se hizo una prueba con el espectrómetro sin la descarga para comprobar estos datos los cuales se presentan en esa medición.

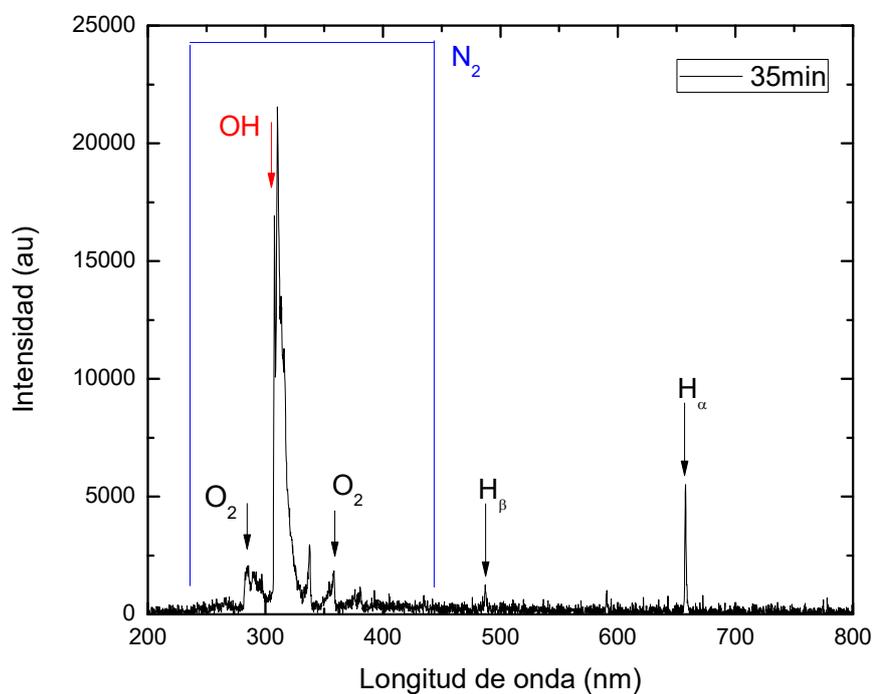


Gráfica 15. Espectro después de 15 min. Agua de la Llave y Azul de Metileno.

Tabla 8. Espectro después de 15 min, Agua de Llave y Azul de Metileno.

Especie	Longitud de onda reportada (nm)	Longitud de onda experimental (Nm)	Transición
N_2	F. Grum et al [12]	227.197	$h'\Sigma_u^+n \rightarrow X$
		237.744	$h'\Sigma_u^+n \rightarrow X$
		247.997	$h'\Sigma_u^+n \rightarrow X$
		259.217	$h'\Sigma_u^+n \rightarrow X$
	296.7	296.735	$a^1\Pi_g \rightarrow p'^1\Sigma_u$
	F. Grum et al [12]	298.226	$C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$
OH	307.8	307.597	$A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$
	309.5	310.361	$A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$
N_2	316.306	315.93	$C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$
	313.6	314.396	$C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$
	337.13	337.668	$C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$
	353.67	354.076	$C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$
	371.05	371.449	$C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$
	375.54	376.039	$B^3\Pi_g \rightarrow C^3\Pi_u$
	380.49	381.038	$C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$
	394.30	394.541	$C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$
	399.84	400.133	$C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$
	405.94	406.128	$C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$
	414.18	414.586	$C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$
	420.05	420.76	$C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$
	426.97	427.126	$C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$
	434.36	433.89	$C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$
	H_β	486.133	487.51
H_α	656.279	657.544	2-3

A 15 minutos del tratamiento de la muestra con agua de llave y sin catalizador se observa en la gráfica 15 una importante generación de $\cdot OH$ desde un tiempo prematuro. Así mismo la presencia de las especies de H se presentan con mayor intensidad. También se pueden observar la posibilidad de otras especies presentes en el espectro en diferentes rangos ajenos a las bandas de nitrógeno y del hidrogeno. Dato diferente al primer caso ya que es agua de uso común obtenida del grifo del laboratorio, por tanto, es de esperarse que tenga diferentes elementos comparándola con el caso 1.

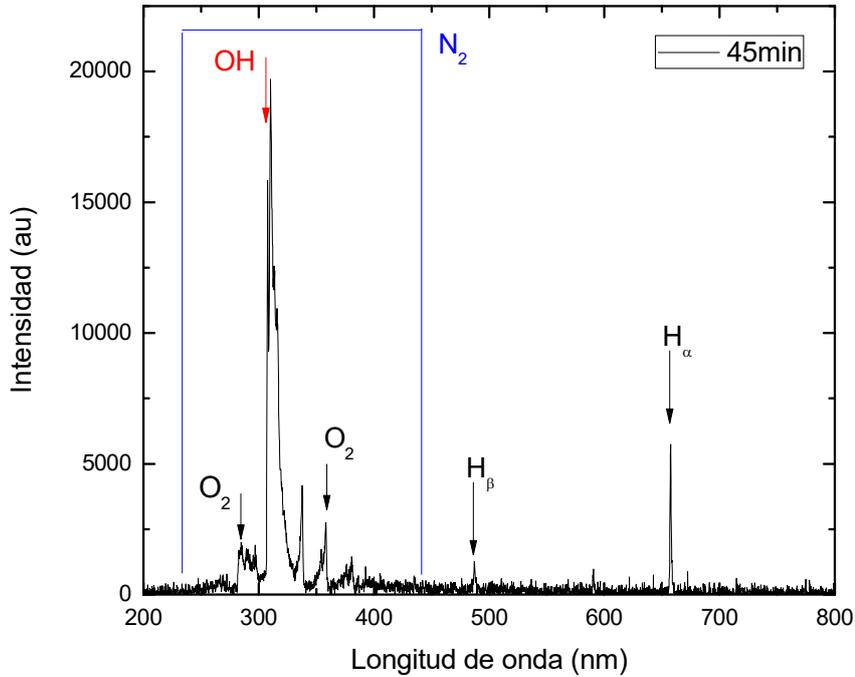


Gráfica 16. Espectro después de 35 min. Agua de la Llave y Azul de Metileno.

Tabla 9. Espectro después de 35 min, Agua de Llave y Azul de Metileno.

Especie	Longitud de onda reportada (nm)	Longitud de onda experimental (nm)	Transiciones
O_2	285	284.556	$X^3\Sigma_g \rightarrow A^3\Sigma_u$
N_2	290.39	290.757	$B^3\Pi_g \rightarrow D^3\Pi_u$
	296.7	296.735	$a^1\Pi_g \rightarrow p'^1\Sigma_u$
OH	307.8	307.81	$A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$
	309.5	310.361	$A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$
N_2	313.6	313.334	$C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$
	315.93	316.306	$C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$
	337.13	337.668	$C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$
	353.67	354.076	$C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$
O_2	358.2	358.27	$X^3\Sigma_g \rightarrow B^3\Sigma_u$
H_β	486.133	487.51	2-4
H_α	656.279	657.544	2-3

Al transcurrir 35 minutos como se puede apreciar en la gráfica 16 se nota importante disminución de las bandas de N₂ y los ·OH alcanzan un pico de producción. Al igual la presencia de las especies de H sigue siendo apreciables.

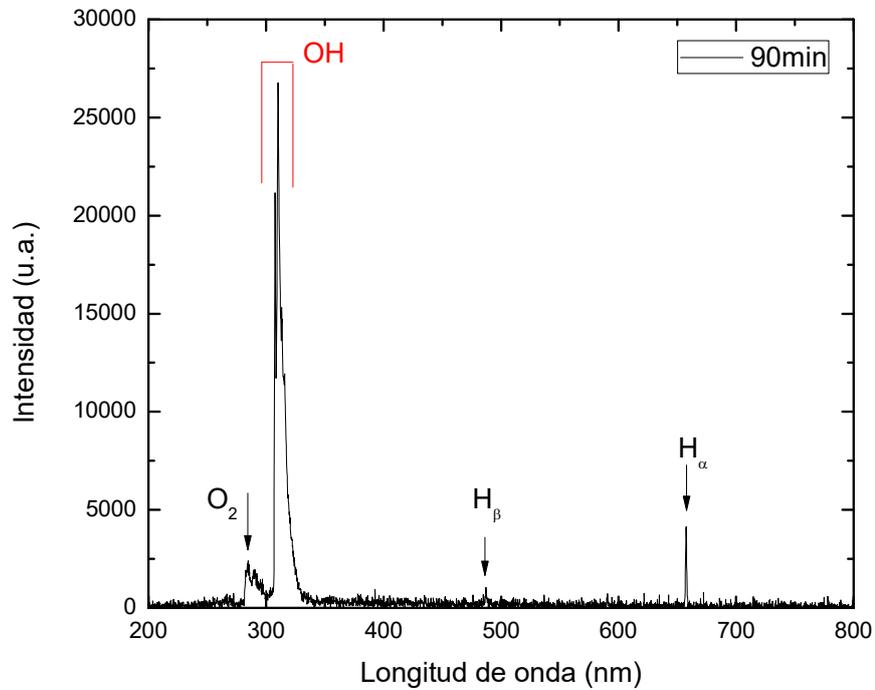


Gráfica 17. Espectro después de 45 min. Agua de la Llave y Azul de Metileno.

Tabla 10. Espectro después de 45 min, Agua de Llave y Azul de Metileno.

Especie	Longitud de onda reportada (nm)	Longitud de onda experimental (nm)	Transiciones
O ₂	285	284.556	$X^3\Sigma_g \rightarrow A^3\Sigma_u$
N ₂	290.39	290.757	$B^3\Pi_g \rightarrow D^3\Pi_u$
OH	307.8	307.81	$A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$
	309.5	310.361	$A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$
N ₂	313.6	313.334	$C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$
	315.93	316.306	$C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$
	353.67	354.076	$C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$
O ₂	358.2	358.27	$X^3\Sigma_g \rightarrow B^3\Sigma_u$
H _β	486.133	487.51	2-3
H _α	656.279	657.544	2-4

En esta etapa del tratamiento no se observa ningún cambio importante y se mantienen las mismas especies ya mencionadas anteriormente (Gráfica 17).



Gráfica 18. Espectro después de 90 min. Agua de Llave y Azul de Metileno.

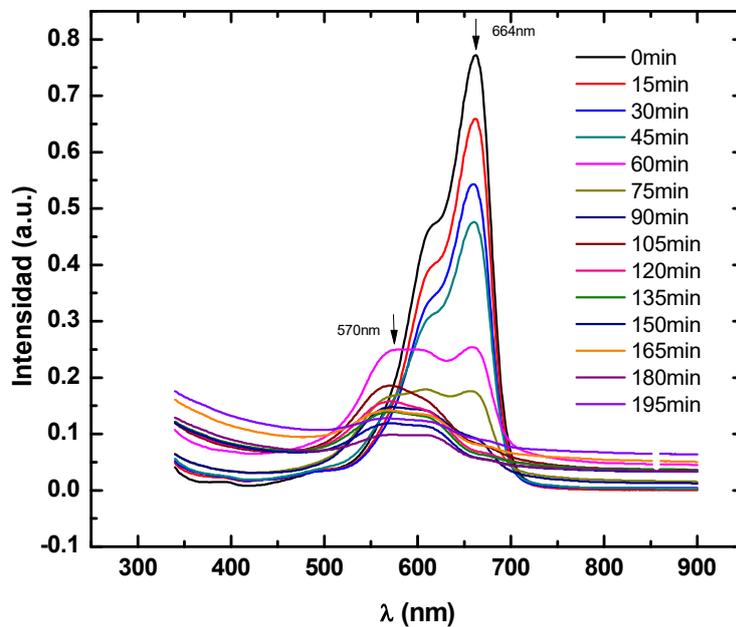
Tabla 11. Espectro después de 90 min, Agua de Llave y Azul de Metileno.

Especie	Longitud de onda reportada (nm)	Longitud de onda experimental (nm)	Transiciones
O_2	285	284.556	$X^3\Sigma_g \rightarrow A^3\Sigma_u$
N_2	290.39	290.757	$B^3\Pi_g \rightarrow D^3\Pi_u$
OH	307.8	307.81	$A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$
	309.5	310.361	$A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$
N_2	313.6	313.334	$C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$
	315.93	316.306	$C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$
H_β	486.133	487.51	2-4
H_α	656.279	657.544	2-3

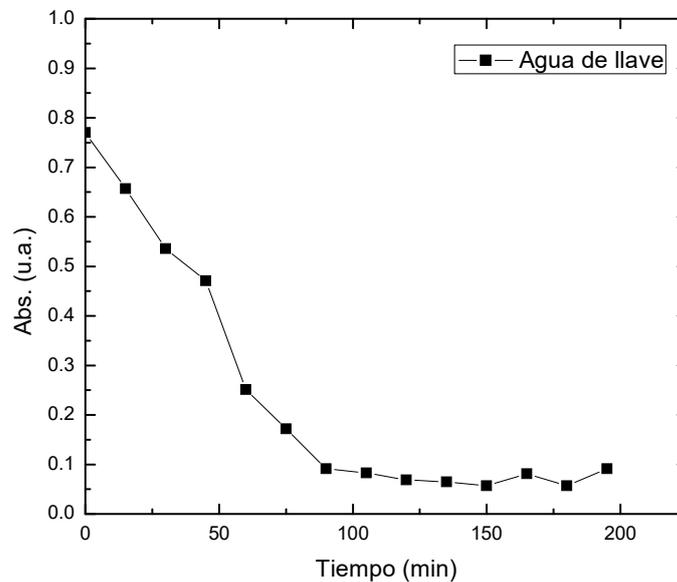
Después de 90 minutos el espectro que presenta la gráfica 18 se mantiene constante y no hay cambio importante hasta el total de los 195 min de tratamiento para este caso. Se observa de forma clara las bandas del $\cdot\text{OH}$ y los $\text{H } \alpha$ y β .

Espectroscopia de Absorción.

Al igual que el primer caso se realizó un estudio de su absorción, para realmente afirmar que hay un cambio a nivel molecular del azul de metileno.



Gráfica 19. Absorción del Azul de metileno del segundo caso cada 15min

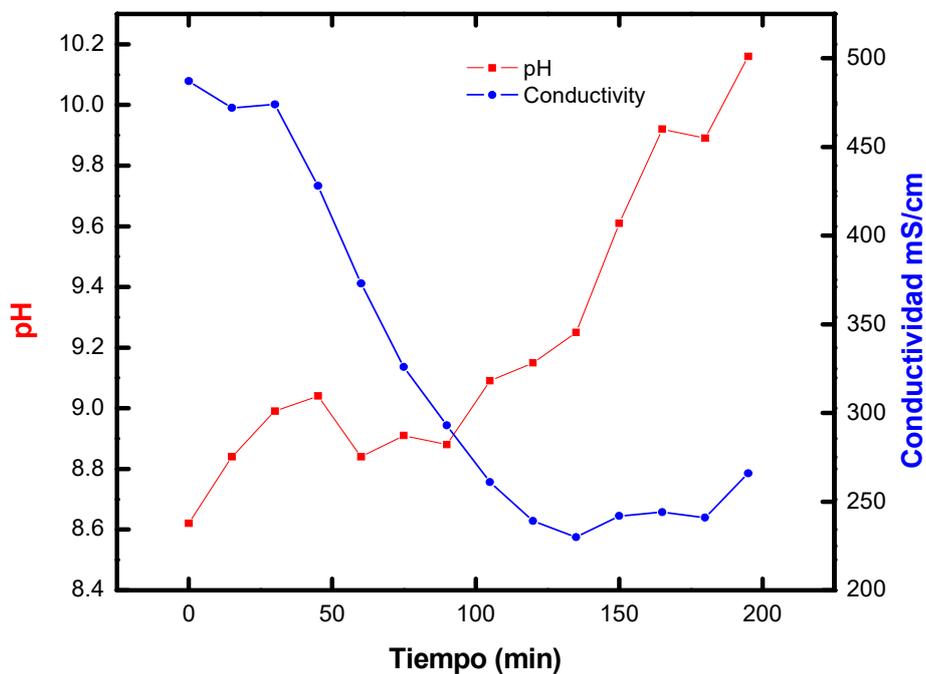


Gráfica 20. Picos de absorción de Agua de Llave y Azul de Metileno.

Gracias a la gráfica 19 se puede observar que en la longitud de onda de absorción del Azul de Metileno se generó una degradación de este, por lo tanto, durante todo el proceso fue disminuyente desde 0.770 hasta 0.091 con lo cual se dice que hay un cambio considerable a nivel molecular en el Azul de metileno. También se observa cómo se genera una nueva cresta en la longitud de onda aproximadamente a 570 nm, asociado a las sustancias que tiene el agua en este segundo caso (minerales y sales). Pero solo nos enfocamos en el azul de metileno el cual tiene un gran cambio desde el inicio hasta el final del tratamiento, pero se necesitó un tiempo más prolongado. La gráfica de picos de absorción (gráfica 20) muestra como la degradación es importante y llega a un momento donde los datos son similares entre sí, como en el primero caso con diferencia del tiempo necesario para el proceso.

pH y Conductividad

También para este segundo caso hacemos mediciones del pH y su conductividad para verificar el estado de nuestras muestras y comprobar el cambio generado al Azul de metileno y lo que contiene la muestra.



Gráfica 21. pH y Conductividad del segundo caso.

En este caso se obtiene al principio un pH y una conductividad de 8.62 y 487 mS/cm respectivamente y un dato final de 10.16 y 266 mS/cm, seguimos observando las diferencias entre el agua destilada y el agua de llave (uso común). El comportamiento de los datos es similar al primer caso, observando la gráfica 21 se ve la representación del cambio del pH con respecto a la conductividad que también cambia, siendo un patrón constante en los dos casos, si la muestra es más acida aumenta su conductividad es mayor y entre más básica será menor su conductividad, pero podemos observar que en el caso de agua común aumenta el pH y la conductividad disminuye aunque sigue siguiendo el patrón con respecto a la relación entre estos dos datos.

Comparación con y sin catalizador

Propiedades	Agua Destilada con FeSO ₄	Agua de la llave sin FeSO ₄
Volumen	1000ml	1000ml
Azul de Metileno	0.35ml	0.35ml
Catalizador	2ml	0ml
Turbidez Inicial	4.84 NTU	5.05 NTU
Turbidez Final	3.05 NTU	0.30 NTU
pH Inicial	6.2	8.62
pH Final	3.95	10.16
Conductividad Inicial	39mS/cm	487mS/cm
Conductividad Final	136mS/cm	266mS/cm
Absorbancia Inicial	0.796	0.770
Absorbancia Final	0.008	0.091

Tabla 12. Comparación de datos de los dos casos.

Los datos finales de la Tabla 12 muestran resultados de forma individual y comparando los dos casos entre sí. Las características fisicoquímicas de los dos casos cambian de manera considerable después del término de tratamiento.

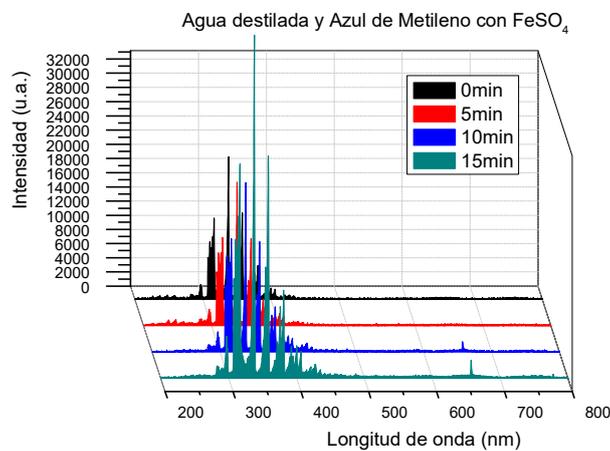
El agua destilada y Azul de metileno con FeSO₄ tiene un cambio muy importante en la absorbancia inicial y final datos que nos demuestra que la molécula de Azul de Metileno sufre una descomposición porque su presencia en la muestra disminuye dado que sus enlaces se rompen, dando como subproducto compuestos más simples. Como en este proyecto no se tenía el equipo necesario para identificar los subproductos resultantes de los dos casos se investigó y podrían ser CO₂, SO₄, NH₄⁺, NO₃⁻ específicamente del Azul de Metileno. En el caso de agua de llave no se realizó un estudio del contenido disuelto en el agua, pero se logra el objetivo de este experimento. A futuro se pueden hacer estudios a profundidad de los residuos generados en este caso.

El agua de llave y Azul de Metileno se observa un comportamiento similar con respecto al caso 1. Y también se asegura una descomposición del colorante, porque los datos de la absorbancia tienden a disminuir drásticamente. Se observa una pequeña diferencia en las dos absorbancias finales, pero esto está atribuido al uso del catalizador el cual ayuda a la descomposición del azul de metileno y también a las sustancias que contiene el agua potable usada en el segundo caso ya que necesitó más tiempo para un cambio visible e importante.

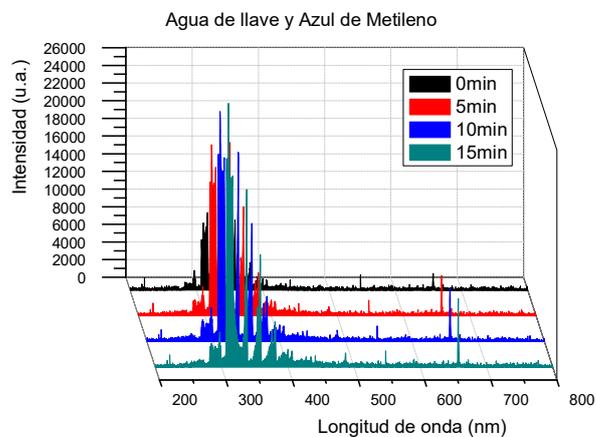
Otro dato para observar es la turbidez, la tendencia de estos dos datos es disminuir en los dos casos, pero en el primero caso quedan partículas suspendidas pertenecientes al FeSO₄,

pero se debe mencionar que al segundo caso se aplicó un método sencillo de filtración con un papel especial para dicho fin obteniendo una turbidez muy baja. Se puede mencionar que si se aplica un filtrado al primer caso se obtiene un resultado similar al eliminar todos los residuos visibles con un filtro.

La conductividad es un dato interesante de observar, por lógica el segundo caso tendrá una mejor conductividad gracias a las sales y minerales que contiene ese tipo de agua. Pero después del tratamiento la conductividad baja, es probable que esto se deba a que los componentes que tiene el agua de llave se descompongan en cosas más simples y con una conductividad eléctrica menor.

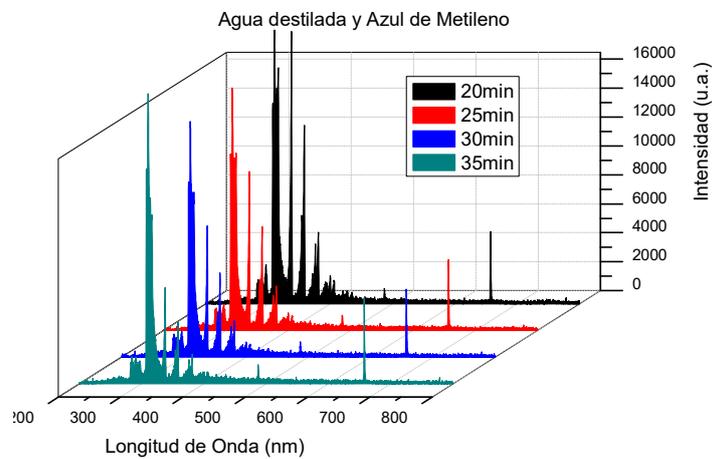


Gráfica 22. Agua Destilada y Azul de Metileno 0-15min.

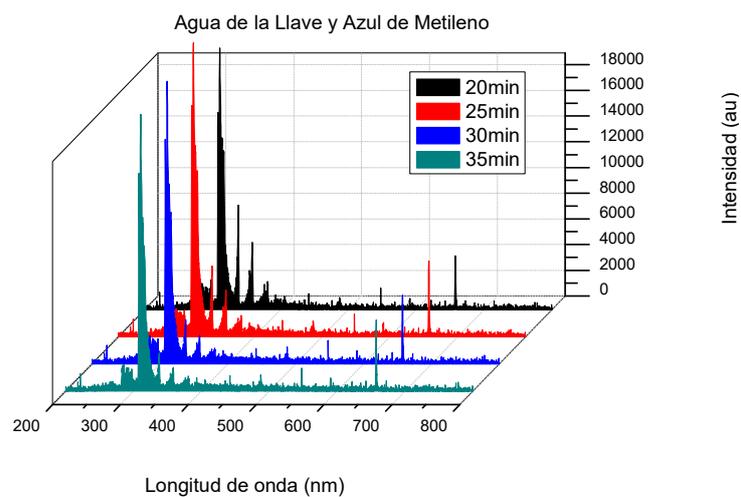


Gráfica 23. Agua de la Llave y Azul de Metileno 0-15 min.

En las gráficas 22 y 23 se puede observar el comportamiento a lo largo de 15 minutos con un intervalo de 5 minutos cada espectro de emisión. Como ya se ha mencionado la presencia de las bandas de N_2 es lo primero que se observa en los dos casos sin ningún cambio, así como la presencia inicial de OH . También se puede mencionar que las gráficas tienen diversos picos por ruido ambiental, verificando esta afirmación mediante una medición del espectro sin descarga eléctrica mostrando los mismos picos. Las especies de hidrogeno se presentan desde los primeros minutos en el caso de agua de llave, siendo consecuencia de la alta conductividad de la muestra.

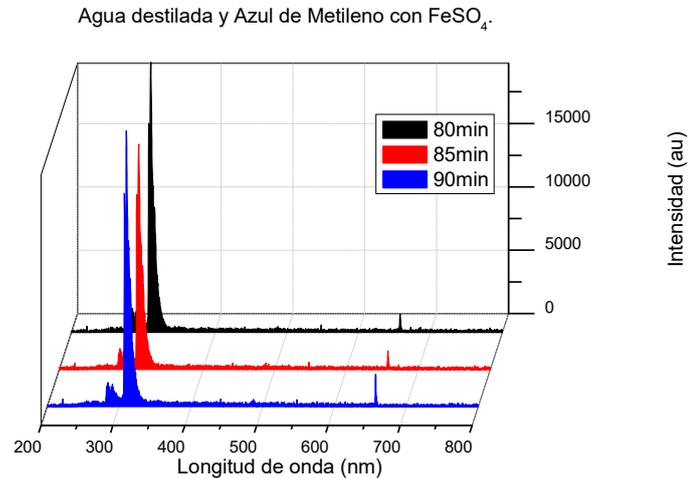


Gráfica 24. Agua Destilada y Azul de Metileno 20-35min.

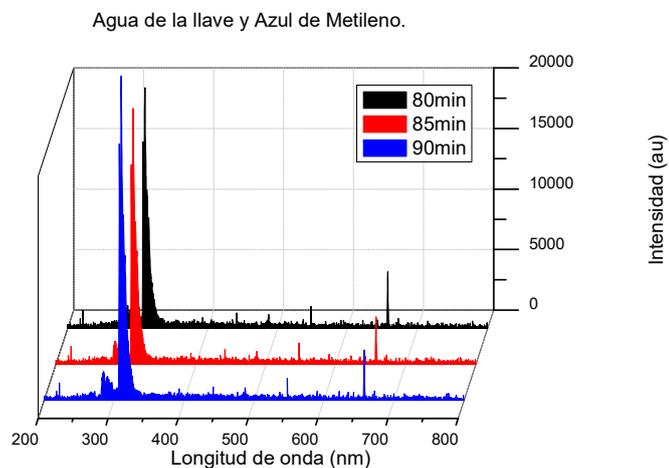


Gráfica 25. Agua de la Llave y Azul de Metileno 20-35 min.

En la comparación de la gráfica 24 y la gráfica 25 se presentan las bandas de N_2 a menor intensidad, así como los hidrógenos y una importante producción de $\cdot OH$ pero con la diferencia que la producción de $\cdot OH$ es más intensa con el agua de llave gracias a su alta conductividad.



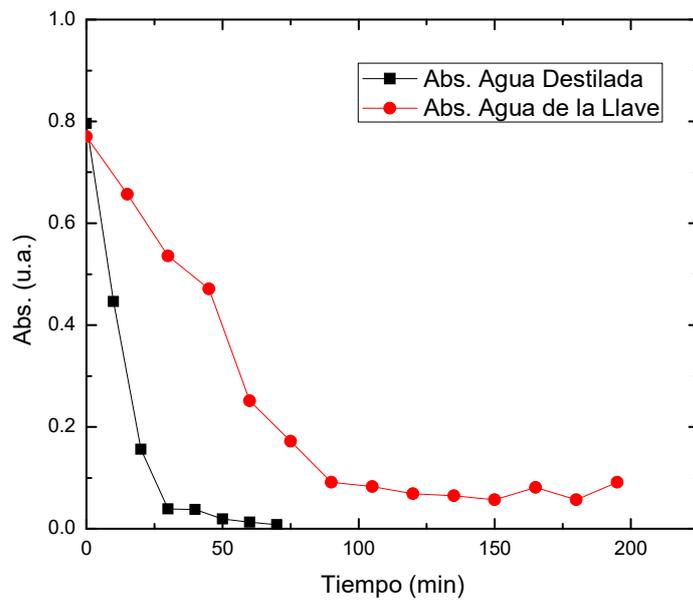
Gráfica 26. Agua Destilada y Azul de Metileno 80-90 min.



Gráfica 27. Agua de la Llave y Azul de Metileno 80-90 min.

Al final de esta comparación en un tiempo de 80-90 min como se puede ver en la gráfica 26 y la gráfica 27 se observa una mayor producción de los hidrógenos, gráfica 27, gracias a la alta conductividad proporcionada por los compuestos contenidos en el agua del segundo

caso. También se encuentra la saturación de vapor de agua en el recipiente, dando por resultado estos dos espectros y la producción de solo las especies de OH, H α , H β y O $_2$. Esto quiere decir que el incremento de temperatura es constante a un tiempo determinado y tiene un límite de 90° C aproximadamente pero el ritmo de degradación del MB no es igual, el tiempo en el agua de la llave es más extenso a diferencia del agua destilada gracias al catalizador usado en esta misma.



Gráfica 28. Absorción de los dos casos.

Conclusiones

Gracias a este trabajo se reconoce diferentes aspectos que ocurren durante el tratamiento, con o sin catalizador. Siendo exitosos los casos desarrollados, ya que el propósito de este proyecto se logra satisfactoriamente y es aplicable a casos con agua de uso común, por eso primero se realizó un caso controlado con agua destilada para tener una referencia de comparación y después con agua de uso común que proviene de la llave del laboratorio, aún con los compuestos que contiene dicha agua se obtiene resultados interesantes y concluyentes.

- Este proceso es catalogado como PAO's ya que produce y usa los radicales hidroxilo $\cdot\text{OH}$, teniendo la capacidad de degradar un colorante orgánico sintético.
- Elevar la temperatura de las muestras no degrada el colorante por tanto no se altera con procesos que eleven la temperatura a menos que superen los 180°C .
- La pérdida de color se debe a la descomposición de los cromóforos.
- La producción de $\cdot\text{OH}$ es responsable de la degradación del colorante Azul de Metileno por su alta capacidad de oxidación, así como la interacción de los electrones libres con las especies en la muestra.
- El catalizador FeSO_4 acelera el proceso de degradación.
- Este proceso puede realizarse en agua de uso común.
- La degradación es evidente en los casos estudiados, gracias a los datos brindados por la espectroscopia de absorción ya que su valor disminuye demostrado que la molécula de Azul de Metileno se descompone.
- Se observó, mediante espectroscopia de absorción, la degradación de otra molécula desconocida durante el segundo caso, por tanto, puede utilizarse para la degradación de otras sustancias orgánicas diluidas en agua.
- La muestra final, en el caso de agua destilada, tiene datos finales de 3.05 NTU acercándose al límite para uso humano de 1.0 NTU por tanto este tratamiento es efectivo en este parámetro para la posible purificación del agua, aclarando que este caso tiene residuos del FeSO_4 .
- La muestra final del segundo caso, agua de llave, registra una turbidez de 0.30 NTU después de un proceso físico de filtración del sedimento producido, superando el límite recomendado por la OMS es de 1 NTU para el consumo humano.

Referencias

- [1] Andreozzi Roberto, Caprio Vincenzo, Insola Amedeo, Marotta Raffaele, “*Advanced Oxidation processes (AOP) for wáter purification and recovery.*” *Catalysis Today* 53 (1999) 51-59.
- [2] Muhammad Arif Malik et al 2001 *Plasma Sources Sci. Technol.* 10 82
- [3] Xavier Domènech, Wilson F. Jardim y Marta I. Litter *Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes*, , pag 7-9.
- [4] Arias I., Carlos A., Brix, Hans, *Humedales artificiales para el tratamiento de aguas residuales.* *Ciencia e Ingeniería Neogranadina* [en línea] 2003, (julio): [Fecha de consulta: 16 de junio de 2019] Disponible en: <<http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=91101302>> ISSN 0124-8170
- [5] Jen-Shih, Phil A. Lawless, Toshiaki Yamamoto, *Corona Discharge Processes*, *IEEE Transactions on plasma science*, Vol. 19 No. 6, December 1991.
- [6] Rodríguez, J. F., Alarcón, U. F., García Bedoya, O. y Benavides, G. (2017). *Diseño y prototipo de un precipitador electrostático.* *Mutis*, 7 (2).
- [7] Matsugi, K., Wang, Y., Hatayama, T., Yanagisawa, O., & Syakagohri, K. (2003). *Application of electric discharge process in joining aluminum and stainless steel sheets.* *Journal of Materials Processing Technology*, 135(1), 75–82.
- [8] Balakrishnan, P. A., Arunagiri, A., & Rao, P. G. (2002). *Ozone generation by silent electric discharge and its application in tertiary treatment of tannery effluent.* *Journal of Electrostatics*, 56(1), 77–86.
- [9] Murat Oz, Dietrich E. Lorke, Mohammed Hasan and George A. Petroianu, *Cellular and Molecular Actions of Methylene Blue in the Nervous System*, *Medicinal Research Reviews* 31, núm 1, 93-117. 2010
- [10] C. Torres-Segundo, J. Vergara-Sánchez, P.G. Reyes-Romero, A. Gómez-Díaz, M. J. Rodríguez-Albarran, “*Effect discoloration by nonthermal plasma in disolved textile dyes: Acid Black 194*”, *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, Vol. 18, No. 3 (2019) 939-947.
- [11] Josefina Vergara Sánchez, César Torres Segundo, Esteban Montiel Palacios, Aarón Gómez Díaz, Pedro Guillermo Reyes Romero, Horacio Martínez Valencia, “*Elimination of AB210 dye in residual textile wáter by glow-discharge plasma application*”, *Desalination Publications* 1944-3994, 2019.
- [12] Bartram J. Corrales L, Dvison A, Deere D, Drury D, Gordon B, Howard G, Rinehold A, Stevens M, “*Manual para el Desarrollo de planes de seguridad del agua: metodología pormenorizada de gestion de riesgos para proveedores de agu de consume*”, *Organización Mundial de la Salud*, Ginebra, 2009.

- [13] Ammar Houas, Hinda Lachheb, Mohamed Ksibi, Elimame Elaloui, Chantal Guillard, Jean-Marie Herrmann, "*Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water*", Applied Catalysis B: Environmental 31 (2001) 145-157.
- [14] F. Grum and L. F. Costa, "Spectral Emisión of Corona Discharges", APPLIED OPTICS, Vol. 15, No. 1, January 1976.
- [15] <https://www.nist.gov//>
- [16] R.W.B. Pearse and A.G. Gaydon, "The Identification of Molecular Spectra" Fourth Edition, 1976, Chapman and Hall Ltd.