



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

APLICACIÓN DE PLASMAS TIPO CORONA PARA LA
DEGRADACION DE AGUAS CON COLORANTES
ORGÁNICOS AZO

TESIS

PARA OBTENER EL TITULO DE
LICENCIADA EN FISICA

PRESENTA:
ARIADNA JUNUET TORRES ARENAS

DIRECTORES:
DR. PEDRO GUILLERMO REYES ROMERO
DR. AARON GOMEZ DIAZ



TOLUCA, ESTADO DE MEXICO 2018



VOTO APROBATORIO

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

Nombre del pasante	Ariadna Junuet Torres Arenas			
Licenciatura	Física	N° de cuenta	0610935	Generación
Opción	Tesis	Escuela de Procedencia	Facultad de Ciencias	
Nombre del Trabajo para Evaluación Profesional	Aplicación de plasmas tipo corona para la degradación de aguas con colorantes orgánicos AZO			

	NOMBRE	FIRMA DE VOTO APROBATORIO	FECHA
ASESOR	Dr. Pedro Guillermo Reyes Romero		02/07/2018
COASESOR ASESOR EXTERNO (Sólo si aplica)	Dr. Aarón Gómez Díaz		02/07/2018

	NOMBRE	FIRMA Y FECHA DE RECEPCIÓN DE NOMBRAMIENTO	FIRMA Y FECHA DE ENTREGA DE OBSERVACIONES	FIRMA Y FECHA DEL VOTO APROBATORIO
REVISOR	Dra. Alma Socorro Rodríguez Velázquez			
REVISOR	Dr. César Torres Segundo			

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

	NOMBRE	FIRMA	FECHA
ÁREA DE EVALUACIÓN PROFESIONAL			

Índice general

Capítulo 1

1.1. Justificación	1
1.2. Objetivos Generales	3
1.3. Objetivos Particulares	3
1.4. Plasmas	4
1.4.1. Definición	4
1.4.2. Clasificación	5
1.4.3. Proceso de generación	8
1.4.3.1. Criterios de ruptura: Ley de Paschen	10
1.5. Diagnóstico	12
1.5.1. OES	12
1.5.1.1. Series de Balmer	13
1.5.2. Corriente y Voltaje	14
1.5.3. Temperatura Macroscópica	15
1.6. La industria textil en México	16
1.7. Definición de los colorantes textiles	17
1.8. Clasificación de los colorantes textiles	18
1.8.1. Tipos de colorantes naturales	18
1.8.1.1. Índigo	18
1.8.2. Tipos de colorantes artificiales	19
1.8.2.1. Colorantes básicos	21
1.8.2.2. Colorantes ácidos	22
1.8.3. Colorantes de complejos metálicos	25
1.8.4. Colorante Negro Ácido 52	27

Capítulo 2

2.1. Experimento (plasma)	28
2.1.1. Preparación de la muestra	28
2.1.2. Sistema experimental	29
2.1.3. Espectrómetro	30
2.1.4. Fuente de voltaje	32
2.1.5. Osciloscopio	33
2.2. Experimento (muestra)	34

2.2.1. Medición de temperatura	34
2.2.1. DQO y COT	38
Capítulo 3	
3.1. Resultados	40
3.1.1. Diagnóstico del plasma	40
3.1.1.1. Voltaje de rompimiento	40
3.1.1.2. Corriente y voltaje	41
3.1.1.3. Espectros Ópticos de Emisión	42
3.1.2. Diagnóstico de la muestra	44
3.1.2.1. Temperatura y volumen	45
3.1.2.2. pH y conductividad eléctrica	46
3.1.2.3. Curva de calibración	48
3.1.2.4. Absorbancia	50
3.1.2.5. Determinación DQO y COT	51
4. Capítulo 4	
4.1. Discusión	55
4.2. Conclusiones	56

Referencias

Capítulo 1

1.1. Justificación

La tendencia del ser humano a lo largo del tiempo es a deteriorar el medio ambiente, al producir algún grado de contaminación al mismo, lo que se conoce como “huella de carbono”. Es claro que no es posible cambiar drásticamente los hábitos de vida, en particular la satisfacción de las necesidades de vestido, que actualmente conlleva el uso de ropa diseñada con nuevas telas, cuya producción involucra procesos altamente contaminantes por la cantidad de agua y colorantes naturales y artificiales que se ocupan, de los cuales, sobresalen los que se clasifican como ácidos y básicos [1]. La industria textil es una de las que más agua consume y contamina, al afectar los mecanismos de fotosíntesis en ríos, lagunas y mares. Actualmente, el planeta presenta severos problemas ambientales relacionados con la contaminación del agua y el aire. En México existe la Norma Oficial NOM-014-ECOL-1993 que regula los niveles de contaminación del agua proveniente de la industria, la cual dictamina que antes de descargar el agua residual a los ríos más cercanos, debe de pasar previamente por plantas tratadoras. Las industrias textiles generan en promedio 200-350 m³ de aguas residuales por tonelada de fibra teñida terminada [2], las cuales son descargadas, después de haber pasado por un tratamiento, en los afluentes; la problemática es que dicho tratamiento no es suficiente para eliminar todos los residuos contaminantes, como los colorantes textiles, lo que representa un enorme problema ambiental [3]. En particular esas aguas residuales se caracterizan por presentar un color intenso, alto pH, alta demanda química de oxígeno y biotoxicidad [4], por ello, es necesario buscar alternativas efectivas para la degradación de los colorantes.

Algunas de las alternativas que se han propuesto en los últimos años para resolver esta problemática son biológicas, por medio de enzimas [5], químicas, llamados Procesos Avanzados de Oxidación (PAO's), los cuales son la técnica más usada actualmente [6] y físicas, por medio de plasmas.

Existe una gran variedad de colorantes textiles pero los que mayormente se usan en la industria son el tipo Azo (Azoico) entre los cuales sobresale el Negro Ácido 52 (Acid Black 52, AB52 por sus siglas en inglés) que se aplica sobre fibras proteicas como la lana y las fibras colorantes de poliamida como el nylon. Este tipo de colorante muestra una resistencia al lavado, lo que lo convierte en un contaminante en las aguas residuales y no puede tratarse por métodos convencionales.

En este trabajo se usaron plasmas como medio para tratar el agua con el colorante AB52, este método es posible aplicarlo a bajas presiones, así como a presión atmosférica, produciendo diferentes especies atómicas y moleculares, las cuales son las responsables del proceso de degradación del colorante; además, este proceso destaca sobre otros porque no genera contaminación secundaria [7,8].

1.2. Objetivos generales

Evaluar la degradación del colorante AB52 por un plasma tipo corona, a presión atmosférica, monitoreando los parámetros físicos y químicos involucrados. Las ventajas principales de este tipo de plasma es que su consumo energético es muy poco. Por otro lado una desventaja es que para generarlo se necesita fuentes de poder que son muy costosas.

1.3. Objetivos particulares

- Diseñar y construir un sistema experimental que permita generar plasmas tipo corona a presión atmosférica.
- Generar un plasma tipo corona a presión atmosférica para degradar colorantes textiles industriales.
- Comparar parámetros físicos y químicos tanto iniciales como finales de la muestra de colorante textil AB52, como: corriente, voltaje, demanda química de oxígeno, carbono orgánico total, absorbancia, pH, conductividad eléctrica, espectros ópticos de emisión y temperatura.
- Determinar el porcentaje de decoloración y degradación de la muestra con colorante textil AB52 por efecto del plasma.

1.4. Plasmas

1.4.1. Definición

Un plasma es un gas ionizado que contiene partículas cargadas, positivas, negativas y neutras, las cuales se comportan en forma colectiva debido a sus fuerzas eléctricas atractivas y repulsivas. La interacción que hace que se comporten colectivamente son los campos eléctricos que se generan debido a las cargas eléctricas presentes. Se considera que es un sistema neutralmente eléctrico, existiendo por lo tanto el mismo número tanto de iones positivos y negativos, lo que lleva a que el promedio del campo eléctrico sea cero.

El tipo de distribución dependerá del equilibrio en el que se encuentre el plasma: para plasmas en equilibrio termodinámico y fuera de equilibrio termodinámico, su distribución es tipo Maxwell-Boltzmann:

$$f(\epsilon_i) = A(N; T)\pi e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}} \quad (Ec. 1)$$

Con la diferencia de que para el último se consideran por separado iones y electrones [9].

1.4.2. Clasificación

Como en cualquier gas, la temperatura en un plasma será determinada por el promedio de energías de las partículas (neutrales y cargadas), así como también por sus grados de libertad (translación, rotación, vibración y aquellos relacionados con la excitación electrónica). Los plasmas se pueden clasificar principalmente en dos tipos:

a) Plasmas calientes (plasmas térmicos)

Su principal característica es que están en estado de *quasi-equilibrio*, los requerimientos básicos para un *equilibrio termodinámico local* (ETL) en un plasma, son que la diferencia de la temperatura entre electrones y las demás partículas, debido al calentamiento Joule, es proporcional al cuadrado del cociente del campo eléctrico y la presión. Solo en el caso de pequeños valores de E/p hacen que las temperaturas de los electrones y partículas pesadas se aproximen entre ellas. Los plasmas en ETL siguen la mayoría de las leyes de equilibrio termodinámicas y pueden ser caracterizados por una sola temperatura a cada punto del espacio. La ionización y los procesos químicos en estos plasmas son determinados por la temperatura. Un ejemplo de plasmas térmicos en la naturaleza son los plasmas solares (Figura 1)

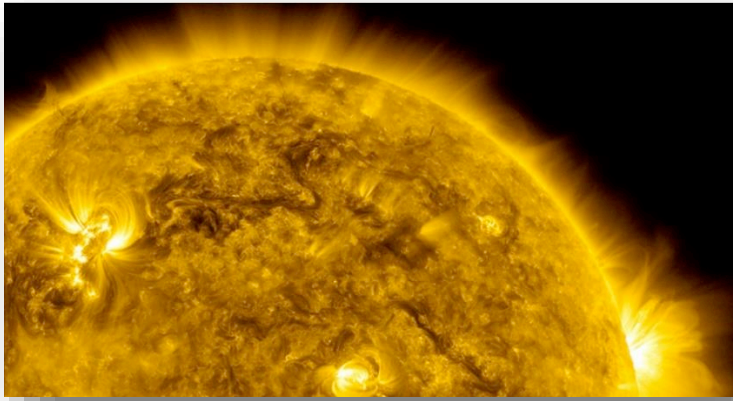


Figura 1. Plasma Solar: Se muestra que la superficie del sol en la cual los procesos de fusión y fisión generan plasmas a elevadas temperaturas.

b) Plasmas Fríos (plasmas no térmicos)

Existen numerosos plasmas fuera del equilibrio termodinámico siendo ésta la principal propiedad de los plasmas no térmicos, se caracterizan por tener múltiples temperaturas relacionadas a su vez con las diferentes partículas del plasma y diferentes grados de libertad. Normalmente la temperatura del electrón excede a la de las partículas pesadas ($T_e \gg T_o$), siendo esta temperatura siempre menor a 10 eV. La ionización y los procesos químicos en dichos plasmas son directamente determinados por la temperatura electrónica y por lo tanto no son tan sensibles a los procesos térmicos y temperaturas del gas. Un ejemplo de plasmas no-térmicos en la naturaleza son las auroras boreales (Figura 2).



Figura 2. Aurora Boreal: Efecto del campo magnético al estar en contacto con partículas de la atmosfera.

c) Plasmas tipo corona

Por definición, es una descarga en un medio gaseoso donde la geometría confina los procesos de ionización del gas en las regiones donde se genera ionización por un alto campo eléctrico entre los electrodos. La geometría del plasma corona puede ser positiva, negativa, bipolar, AC o HF, de acuerdo con la polaridad de el o los electrodo (s) activo(s), mientras que la conducción de la corriente en cualquier región de la geometría puede ser unipolar o bipolar dependiendo si una o dos bipolaridades iónicas son de importancia.

1.4.3. Proceso de generación

Un gas es normalmente un aislante eléctrico. Sin embargo, cuando se le aplica una energía suficientemente grande a través de un gas o una mezcla de gases, ocurre un rompimiento en la constante dieléctrica y por ende se transforma en conductor. La razón es que los átomos eléctricamente neutros o moléculas del gas se han ionizado, es decir se dividen en electrones cargados negativamente e iones cargados positivamente. La naturaleza del rompimiento y del voltaje al cual esto ocurre varía con el tipo de gas, la presión, geometría y separación de las superficies a través de las cuales se mantiene el voltaje, la naturaleza del suministro de alto voltaje (por ejemplo, corriente continua, corriente alterna, radiofrecuencia o microondas) y los circuitos eléctricos [10].

Una descarga eléctrica creada en un laboratorio se puede explicar de la siguiente manera: las energías del campo eléctrico generado por la aplicación son primeramente acumuladas por los electrones entre las colisiones y posteriormente transferidas de electrones a partículas pesadas. Los electrones reciben energía del campo eléctrico mientras recorren su *camino libre medio* para colisionar con las partículas pesadas, perdiendo así una pequeña porción de energía (debido a que los electrones son más ligeros que las partículas pesadas), esta es la razón por la cual la temperatura electrónica en un plasma es inicialmente mayor a la de las partículas pesadas; posteriormente, las colisiones de electrones con partículas pesadas (Calentamiento Joule) pueden equilibrar sus temperaturas, excepto cuando el tiempo o la energía no son suficientes (Figura 3).

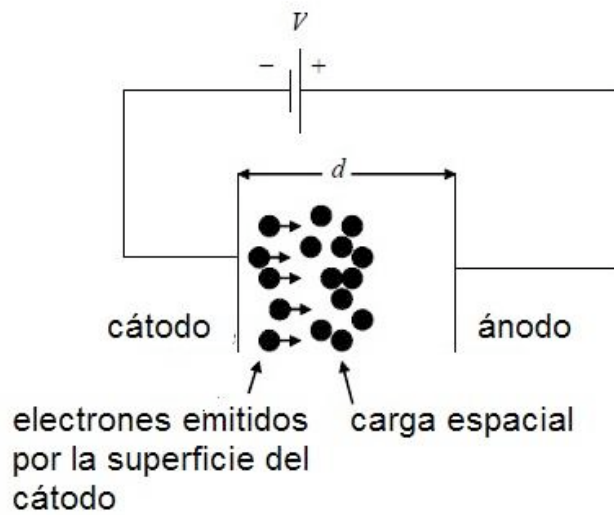
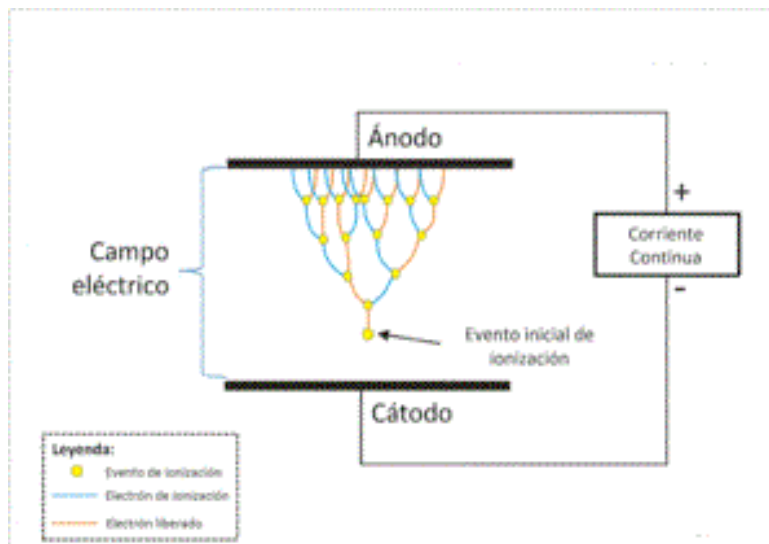


Figura 3. Nube de electrones acelerados del cátodo hacia el ánodo encontrando cargas espaciales de electrones previamente emitidos.

Dichos electrones pueden producir, una amplificación en la concentración de iones y electrones presentes en el gas, debido a un efecto cascada, i.e., estos electrones dan lugar a una progenie nueva de electrones producidos por ionización por impacto electrónico (Figura 4). Estos nuevos electrones, a su vez, pueden dar lugar a otra generación de electrones y así sucesivamente. Esta amplificación se regula por la pérdida de iones y electrones por difusión y movimiento a la deriva (*drift*) entre el espacio de los electrodos [11].



1.4.3.1. Criterios de ruptura: Ley de Paschen

Un gas, que tiene cierta densidad de partículas (presión), comenzará a ionizarse cuando el voltaje aplicado entre los electrodos, sea mayor o igual al voltaje crítico o, *voltaje de rompimiento*. En 1889, F. Paschen describió este fenómeno, publicando unas curvas de la función, $V(pd)$, conocido como *Ley de Paschen*. Las curvas de Paschen describen el voltaje de rompimiento del medio gaseoso como función del parámetro variable pd , el producto de la presión por la distancia entre los electrodos. La curva de Paschen está dada por la Ecuación 2 [12]:

$$V_{pd} = \frac{Bpd}{\ln(Apd) - \ln(\ln(1 + \frac{1}{\gamma}))} \quad (Ec. 2)$$

Donde V_{pd} es el voltaje de rompimiento del dieléctrico, p es la presión, d es la distancia, A y B son constantes que dependen de la composición del gas y, en cuanto a γ dicho valor esta denotado por [13]:

$$\gamma = Ke^{-\frac{D}{E}} \quad (Ec. 3)$$

Donde K y D son constantes dependientes del material y del gas entre los electrodos y E es el campo eléctrico. La determinación de la constante K puede ser bastante difícil, especialmente si hay complicaciones para la adhesión de los electrones, ionización por metaestables, entre otras. [14,15]. En general, la constante K puede ser determinada de la relación de la densidad de corriente de emisión

de campo con la corriente de iones positivos sobre el cátodo. La curva de Paschen posee un mínimo, es decir, un voltaje mínimo de rompimiento.

1.5. Diagnóstico

1.5.1. Espectros Ópticos de Emisión

Un espectro óptico de emisión u Optical Emission Spectrum (OES), se forma debido a la excitación de elementos químicos o moléculas, al emitir un espectro de frecuencias de radiación electromagnética cuando un electrón de un átomo está haciendo una transición de un estado de alta energía a un estado más baja energía entre sus orbitas [16] (Figura 5).

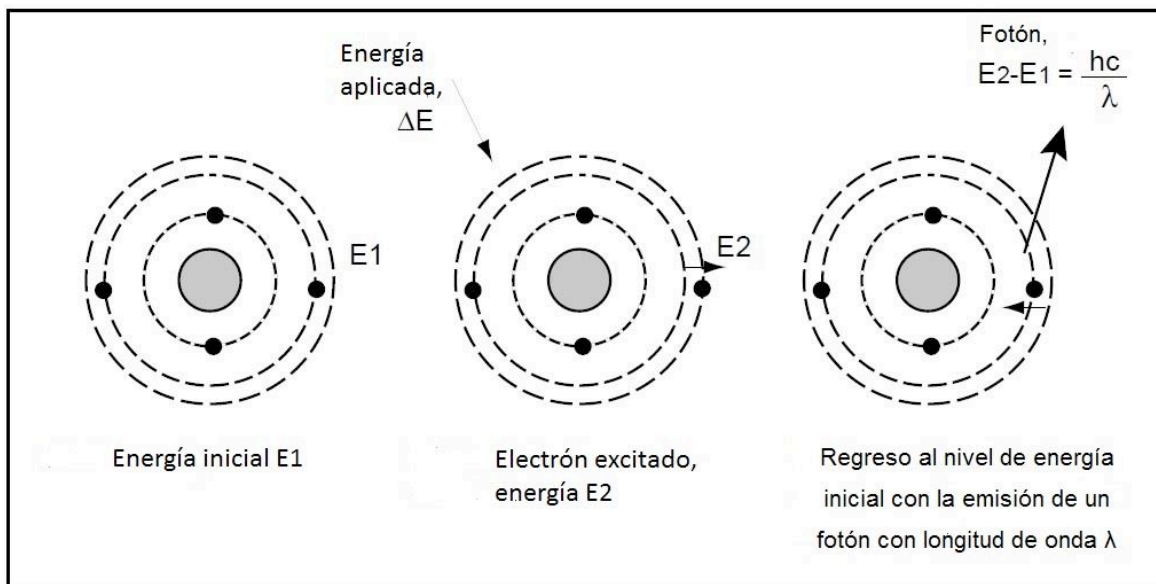


Figura 5. Proceso de excitación atómica.

La Espectroscopia Óptica de Emisión es una técnica analítica y cuantitativa, usada para determinar la composición elemental del espectro de frecuencias de radiación electromagnética emitida por un átomo en un intervalo, que al ser llamada óptica, abarca el espectro de radiación electromagnética visible (380 -780 nm) y parte del UV (190 - 379 nm).

1.5.1.1. Series de Balmer

Los átomos emiten una serie de líneas espectrales que son comúnmente llamadas “*huellas digitales*” en diferentes longitudes de onda [17]. Para átomos hidrogenoides las líneas que aparecen en el visible son llamadas las series de Balmer (Figura 6), quien empíricamente dedujo una fórmula que describe dichas líneas:

$$\frac{1}{\lambda} = R \left[\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right] \quad (Ec. 4)$$

Donde $n = 3,4,5, \dots$ y la constante de Rydberg que depende para cada átomo, en un caso particular para el Hidrogeno $R = 1.097 \times 10^7 m^{-1}$.

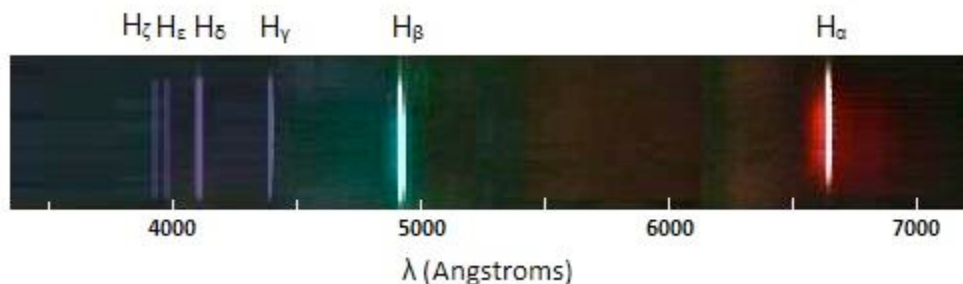


Figura 6. Líneas de Balmer para el Hidrógeno.

1.5.2. Corriente y Voltaje

Las dos características más importantes para la formación de una descarga eléctrica son la corriente y el voltaje, debido a que con su variación se pueden formar distintos tipos de plasmas, cada uno de ellos con características específicas, fungiendo para distintos propósitos (Figura 7).

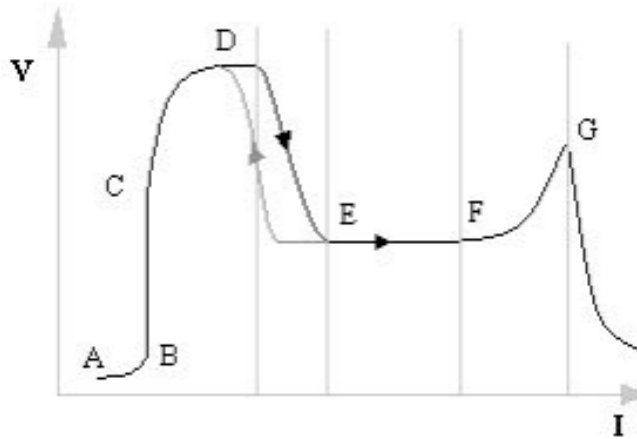


Figura 7. Gráfica de corriente y voltaje: se muestra las diferentes áreas dependientes de la corriente y voltaje, en las que se pueden generar distintos tipos de descargas.

Cuadro 1. Descripción de corriente vs voltaje.

A – B	La corriente es pequeña, las cargas no poseen suficiente energía para ionizar al gas.
B – C	Todas las cargas contribuyen a la corriente que se satura, pero aún no hay ionización.
C – D – E	Ocurre la descarga Townsend y aumenta exponencialmente la corriente en función del voltaje. El gas se vuelve conductor.

$E - F$	<i>Este es el régimen de “glow” normal. La corriente aumenta dependiendo del área corriente aumenta dependiendo del área por la cual fluye la corriente.</i>
$F - G$	<i>Esta región corresponde al “glow” anormal y ocurre cuando el área del cátodo se cubre totalmente.</i>
G	<i>En este punto ocurre una descarga de arco entre ambos electrodos.</i>

1.5.3. Temperatura Macroscópica

Comúnmente el nivel macroscópico se refiere a lo que puede observarse a simple vista. Para fines de este trabajo, se analizará macroscópicamente la temperatura de un líquido, definida como la velocidad media de las partículas de agua, lo cual básicamente es que, al calentar un cuerpo, sus partículas se mueven más de prisa con lo cual aumentan su energía cinética y con ello se saca un promedio. Es importante tener esta medición física con el fin de describir el porcentaje de evaporación de la muestra.

1.6. La industria textil en México

Los colorantes se usan en diversas industrias, una de las principales es la textil, sector con el cual comenzó el proceso de industrialización en México. Esta industria se remonta al periodo prehispánico, logrando un auge considerable en la sociedad *Novo hispana*, con obrajes (fábricas de tejidos de lana, algodón y cabuya, entre otras), batanes (máquinas destinadas a transformar los tejidos abiertos y

tupidos) y la producción artesanal en hilado y tejido de lana, algodón y seda. En la década de los setenta se introducen los telares, máquinas automáticas de teñido y acabados [18].

Los orígenes de la industria textil en México se remontan a mediados del siglo XIX, siendo el estado de Puebla, el sitio principal de establecimiento de fábricas textiles [18]. Hoy en día el Estado de México es el primer estado en producción textil del país y el segundo productor de prendas de vestir a nivel nacional.

El crecimiento de la industria textil está relacionado con la producción de la industria de colorantes. La elaboración de tejidos ha aumentado en los últimos años y se ha centrado en la producción de algodón y poliéster.

Los colorantes que se emplean en la industria textil son de diversos tipos y pueden clasificarse tanto por su composición química, como por su aplicación. Cada tipo de colorante presenta diferentes características físicas, químicas y biológicas. Se calcula que alrededor del 60% de los colorantes para la industria textil, son

colorantes reactivos, es decir, se caracterizan por crear una unión éter con la fibra, garantizando un color duradero para los tejidos textiles.

Un gran porcentaje de los colorantes no son directamente tóxicos para los seres vivos; sin embargo, la coloración que éstos imparten en las aguas residuales pueden llegar a suprimir los procesos fotosintéticos en los cuerpos de agua, por lo que su presencia debe controlarse [19].

1.7. Definición de los colorantes textiles

Los colorantes son sustancias orgánicas solubles, que se aplican comúnmente en los textiles con ayuda de un sustrato, adhiriéndose a la fibra textil por medio de un anillo aromático acoplado con una cadena lateral, la cual es necesaria para generar resonancia. Las estructuras de resonancia causan el desplazamiento o aparición de bandas de absorción en el espectro visible los cuales son por lo tanto responsables del color [20].

Los colorantes están diseñados para tener un enlace fuerte con las moléculas del polímero que constituye la fibra textil. La correlación de la estructura química con el color se ha realizado en la síntesis del colorante mediante el uso de un cromógeno-cromóforo con un auxócromo. El cromógeno es una estructura aromática que contiene anillos de benceno, naftaleno y antraceno. El grupo cromóforo es el que se encarga de dar el color y se puede representar por los siguientes radicales, los cuales forman una base de la clasificación química de los colorantes cuando están acoplados con el cromógeno: Azo ($-N=N-$); carbonillo ($=C=O$); carbón ($=C=C=$); carbunitrógeno ($>C=NH$ o $-CH=N-$); nitroso ($-NO$ o $N-OH$); nitro ($-NO$ o $=NO-OH$); y azufre ($>C=S$, y otros grupos carbono-azufre)[20].

Por otro lado, la estructura cromógeno-cromóforo no es suficiente para impartir la solubilidad, lo que causa adherencia del colorante a la fibra. Los auxócromos o grupos de enlace de afinidad son aminas, hidroxilos, carboxilos y radicales sulfúricos o sus derivados [20]. Estos auxócromos son importantes en el uso de la clasificación de los colorantes, la cual se muestra en la siguiente sección.

1.8. Clasificación de los colorantes textiles

1.8.1. Tipos colorantes naturales

Los colorantes naturales provienen de materias primas de origen natural, tales como plantas, resinas, entre otras. Son el resultado de un proceso selectivo de enriquecimiento de color y así se obtiene una coloración intensa, incluso, en dosificaciones mínimas.

1.8.1.1. Índigo

Históricamente hablando, uno de los primeros colorantes naturales en utilizarse fue el índigo; se creó en la India y posteriormente se propagó por toda Europa. El colorante índigo tiene un distintivo color azul proveniente de gran variedad de plantas, pero el más puro índigo se extrae del género *Indigofera*. El índigo natural fue la única fuente de colorante hasta que en 1800 se comenzaron a crear otros tipos de colorantes. El color índigo se usa principalmente para teñir ropa de algodón y pantalones de mezclilla (jeans), en los que constituye el color primario. Alrededor de un billón de pantalones de mezclilla alrededor del mundo se tiñen con índigo, debido a su solidez, resistencia a la luz, al lavado y a los ácidos. En la Figura 2.2 se muestra la estructura química del colorante índigo [21].

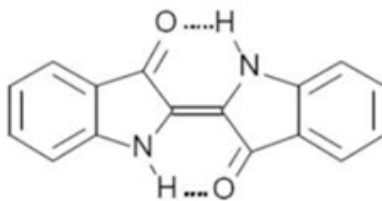


Figura 8. Estructura química del color índigo C₁₆H₁₀N₂O₂.

1.8.2. Tipos de colorantes artificiales

Estos colorantes se caracterizan por su proceso de creación artificial y son los más utilizados en las industrias textiles a nivel mundial. En la Cuadro 2 se muestran los principales tipos de colorantes [22].

Cuadro 2. Clasificación de colorantes de acuerdo a su forma de aplicación.

<i>Clase</i>	<i>Solubilidad</i>	<i>Producto químico principal</i>	<i>Aplicaciones</i>
<i>Ácidos</i>	<i>Solubles en agua</i>	<i>Tipo Azo, antraquinona, trahalometano</i>	<i>Nylon, seda, lana, acrílicos modificados en cierta medida, papel, cuero, impresión de chorro de tinta, alimentos y cosméticos.</i>
<i>Básicos</i>	<i>Solubles en agua</i>	<i>Tipo Azo, antraquinona, oxazina, triarilmetano</i>	<i>Papel, nylon, poliéster modificado, seda, lana y algodón.</i>
<i>Dispersos</i>	<i>No iónicos, Insolubles en agua.</i>	<i>Contienen Azoicos, antraquinona, nitro y grupo benzodifuranona</i>	<i>Poliéster en cierta medida nylon, celulosa, acetato de celulosa y fibras de acrílico.</i>

<i>Directos</i>	<i>Solubles en agua, Aniónicos.</i>	<i>Contienen poli-Azo, ftalocianinas, y oxazinas.</i>	<i>Algodón, rayón, cuero y en cierta medida nylon.</i>
<i>Reactivos</i>	<i>Solubles en agua.</i>	<i>Cromóforos como Azo, antraquinona, triarilmetano, ftalocianina.</i>	<i>Generalmente se utilizan para el algodón, y otros materiales celulósicos, pero también se utiliza en menor medida en lana y nylon.</i>
<i>Sulfurados</i>	<i>Solubles en agua.</i>	<i>No poseen una estructura determinada.</i>	<i>Algodón, rayón, tiene un uso limitado con fibras de poliamida, seda, cuero, papel y madera.</i>

1.8.2.1. Colorantes básicos

Los colorantes básicos se llaman así debido a que son derivados de bases orgánicas. Los colorantes básicos son derivados de Azo, metano, triarilmetano, entre otros. Se estima que están a la venta entre 50 y 100 diferentes tipos de colorantes catiónicos, que se aplican principalmente en las siguientes fibras:

- Tipos ácidos de fibras acrílicas
- Algodón
- Fibra de poliéster teñible catiónicamente

Los colorantes básicos son sales catiónicas solubles y comúnmente se aplican a sustratos que tienen características aniónicas en donde se forman atracciones electrostáticas. Son llamados colorantes catiónicos debido a que sus moléculas tienen carga positiva por ser, usualmente, sales clorhídricas. Estos colorantes se aplican en soluciones acuosas con ácido acético para tener un pH de 4 a 6 unidades, tienen una gran capacidad de teñido ya que con 1 mg/L de colorante se produce una fuerte coloración en el agua [23], un ejemplo de dichos colorantes se muestra en la Figura 9.

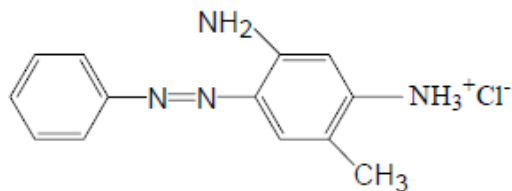


Figura 9. Estructura del colorante Azo Naranja Básico 1.

1.8.2.2. Colorantes ácidos

El primer colorante que perteneció a esta clasificación se creó en 1867 por Nicholson, al tratar un colorante insoluble (Violeta Imperial) con ácido sulfúrico dando como resultado al Azul Álcali, el cual fue ya soluble al agua [23]. Esta reacción (sulfonación) es comúnmente usada para convertir colorantes insolubles en solubles. Por lo tanto, la acidificación de colorantes básicos llevó a la creación de colorantes ácidos, los cuales se usan principalmente en lana y seda; por ejemplo, el colorante Magenta (un colorante básico) puede convertirse a Magenta ácido por medio de sulfonación [23].

Aproximadamente, 80-85% de todos los colorantes ácidos se venden a la industria de Estados Unidos de América (EUA) y son usados para el teñido de poliamidas sintéticas (nylon), 10-15% para lana y el resto para seda, acrílicos, entre otros. La mayoría de los colorantes ácidos son de sales de sodio y ácidos sulfúricos aromáticos, algunos solo contienen grupos carboxilos. Las formas comerciales en las que se pueden encontrar usualmente contienen sales de sodio, elemento con buena solubilidad en agua. Los pesos moleculares de los colorantes ácidos están un intervalo de 300 a 800 [24].

Los colorantes ácidos se fijan a las fibras mediante puentes de hidrógeno, fuerzas de Van der Waals y enlaces iónicos. Se venden como sales de sodio, por lo tanto, son soluciones aniónicas. Las fibras proteicas y fibras de nylon sintéticas contienen muchos sitios catiónicos, por lo tanto, hay una atracción de la molécula de colorante aniónica hacia un sitio catiónico de la fibra. La fuerza (rapidez) de este enlace se relaciona con la tendencia del colorante a permanecer disuelto en agua sobre la fijación de la fibra [23].

La estructura química de los colorantes ácidos esta principalmente conformada por tres clases químicas [24]:

- Azo
- Antraquinona
- Trifenilmetano

Los colorantes Azo representan uno de los grupos más grandes e importantes con 65%, seguido por el grupo de las antraquinonas 15%, el trifenilmetano con 12% y otros con 8%.

1. Grupos Azo: Los colorantes tipo Azo son los más variados. El grupo funcional Azo está constituido por dos átomos de nitrógeno, unidos por una doble ligadura N=N, esta es la parte de la molécula del colorante que imparte el color al producto. Este grupo funcional se le conoce como grupo cromóforo. En la composición del colorante este grupo Azo puede estar presente una o más veces dentro de la estructura molecular del compuesto.

Los colorantes Azoicos pueden estar unidos por otros grupos como el fenilo o naftaleno y obtener iones como cloruro (-Cl), nitro (-NO₂), metilo (-CH₃), amino (-NH₂), hidroxilo (-OH) y carboxilo (-COOH) [25].

De la gama de colorantes del grupo Azo sintéticos se distinguen cuatro familias: los mono-azoicos, con un grupo Azo; con dos grupos Azo el di-Azoico, los tri-Azoicos, con tres grupos Azo y los poli-Azoicos con cuatro o más grupos Azo, según la estructura molecular de estos grupos Azo pueden ser colorante Azo ácidos, básicos, dispersos, directos y reactivos [26].

Un gran número de colorantes ácidos contienen uno o más grupos Azo. C.I. Rojo Ácido 1 y 142 son ejemplos de mono y di-Azo colorantes, respectivamente. Así, al aumentar el número de grupos Azo en la molécula los tintes tienden a hacerse oscuros, por lo tanto, el número de colorantes ácidos tri-Azo es limitada. Esta clase incluye la mayoría de los amarillos, naranjas y rojos. El tipo Azo tiene un monopolio en cuanto a los colorantes negros.

2. Grupos Antraquinona: Cubren la mayor parte de los azules en los colorantes ácidos. Ser caracterizan por un alto grado de rapidez de lavado. Ejemplos son C.I. Azul Ácido 43, 45 y 127 y Rojo 80[25].

3. Grupos Trifenilmetano: Es la clase con mayor antigüedad debido a que el primer miembro de este grupo fue el Azul Nicholson en 1862. Algunos otros son los C.I. Azul Ácido 1, 3 y 7 y Verde 5 y 50. Esta clase aporta azules brillantes, verdes y violetas. Colorantes de este tipo tienen una muy baja rapidez de lavado; y solo unos cuantos tienen una modesta rapidez de lavado [25].

1.8.3. Colorantes de complejos metálicos

Se encuentran principalmente entre colorantes ácidos, directos y reactivos y, se usan en condiciones de pH que dependerán de la tela a teñir. La clasificación de los colorantes de complejos metálicos se basa en el número de moléculas de colorante que están unidas a un ion metálico, existiendo dos tipos, 1:1 colorantes de complejos metálicos y 1:2 colorantes de complejos metálicos.

a) 1:1 colorantes de complejos metálicos: un ion de metal ésta unido con una molécula del colorante (Figura 10).

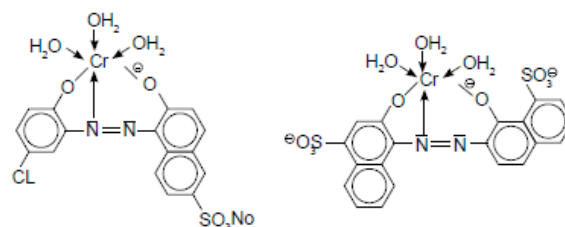


Figura. 10. a) Estructura molecular del Violeta ácido 56 (C.I. 16055), b) Estructura molecular Azul ácido 1586 (C.I. 14880).

En este tipo de colorantes, químicamente hablando, un átomo de cromo o cobalto es asociado a una molécula mono-Azo. Entonces sus características iónicas dependen de la presencia y cantidad de grupos sulfónicos en el cromóforo, aparte del cromo, ningún otro metal ha sido de importancia práctica para este tipo de colorante. Es posible derivar una gama de colores a partir de éste, desde el amarillo, hasta el negro, dependiendo de la cantidad de di-Azos presentes [24].

b) 1:2 colorantes de complejos metálicos: Dos moléculas del colorante unidas a un átomo metálico (Figura 11).

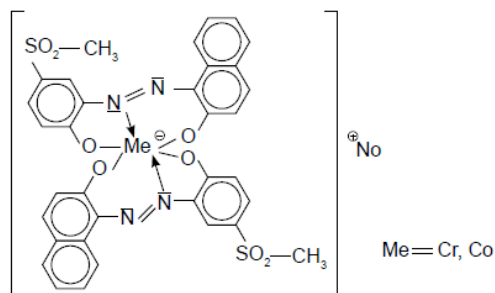
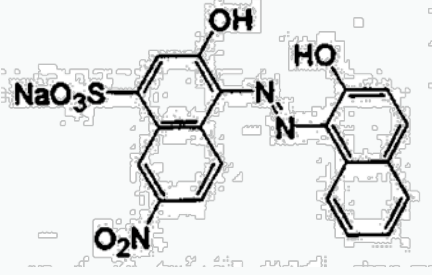


Figura 11. Estructura molecular del Violeta ácido 80 (C.I. 16055).

1.8.4. Colorante Negro ácido 52

En el presente trabajo se usará el colorante Negro ácido 52, que es de tipo Azo, lo cual implica que está conformado por dobles enlaces de nitrógeno (N=N), además es un colorante complejo metálico

tipo 1:1 por lo que el medio en el que se manejará es de pH ácido. El Cuadro 3 muestra las principales características del colorante AB52.

<i>Nombre comercial</i>	<i>Acid Black 52 (AB52)</i>
<i>Sinónimos</i>	<i>Negro Acido 52, Abcolblackwa y palatine fast black wan.</i>
<i>Clasificación</i>	<i>UVCBs – organometálico.</i>
<i>Color Index</i>	<i>C.I. 15711</i>
<i>Formula química</i>	<i>C₂₀H₁₂N₃NaO₇S</i>
<i>Peso molecular</i>	<i>1488.13</i>
<i>λ max</i>	<i>570 nm</i>
<i>Estructura molecular</i>	

Cuadro 3. Características de AB52.

Capítulo 2.

Materiales y Métodos

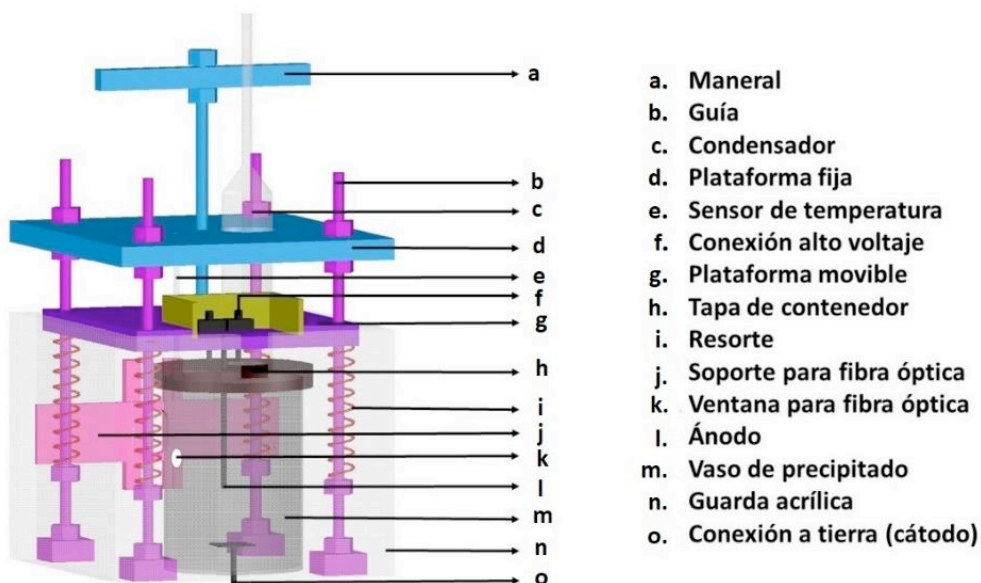
2.1. Experimento

2.1.1. Preparación de la muestra

Puesto que el colorante AB52 no es muy soluble al agua se disolverá en partes pequeñas, colocándose 30 ml de agua destilada pH 6 en vasos de precipitados de 50 ml, para después vaciar el vial que contiene 3 milimolar AB52 en uno de los vasos, con ayuda de un agitador se logra que la mezcla sea uniforme, se procede a vaciar dicha muestra en un matraz aforado de 100 ml y con ayuda del agua destilada contenida en segundo vaso de precipitados de 50 ml se van eliminando los restos de colorante que quedaron en el vaso con el que se preparó la muestra, agregando esa agua al matraz, una vez que se ha colocado los 60 ml provenientes de ambos vasos de precipitados, se procede a agregar los 2 ml de FeSO_4 (1mM de concentración), con la finalidad de que se promueva la oxidación más rápido, se agrega la cantidad suficiente de agua destilada al matraz para obtener 100 ml de muestra, finalmente se vacía la muestra en el vaso de precipitados de 100 ml.

2.1.2. Sistema Experimental

El lugar donde se llevarán a cabo las reacciones químicas con el fin de tratar de desprender las moléculas del colorante AB52 de las moléculas de agua se le llama reactor. Dicho reactor posee un sistema de protección dieléctrico, cada una de sus paredes (n) están hechas de acrílico de 5 mm de espesor. Tiene una tapa autoajustable (g), móvil, sostenida por 4 resortes (i) de acero inoxidable los cuales están colocados en 4 guías (b), puestas en cada una de las aristas verticales del cubo, en esta tapa se encuentra colocado un electrodo de tungsteno de 169 mm de largo (ánodo) que puede moverse manipulando la tapa con un maneral (a) de acrílico, el cual está sostenido por otra tapa de acrílico no-móvil (d). El reactor consiste de un vaso de precipitados (m) de 150 ml que se ubica en la parte interior, el cual sirve para colocar la muestra con colorante AB52, previamente adaptado con un electrodo de tungsteno de 175 mm de largo y 2.1 mm de espesor (cátodo) en la parte inferior y también para colocar una fibra óptica. Dicho vaso tiene una tapa (h) de acrílico, la cual permite colocar y sostener un sensor de temperatura LM35 (e) y un condensador (c), también esta perforado en el centro (k) con el fin de que pueda el ánodo (l) tener contacto con la muestra.



2.1.3. Espectrómetro

Como se leyó en la sección 1.5.1. Los espectros ópticos de emisión son una parte fundamental para el análisis del tratamiento por medio de plasmas para degradar colorantes textiles. Se utilizó un espectrómetro OCEAN OPTICS™ HR4000CG-UV-NIR con un intervalo de medición de 200 a 1100 nm con una rejilla de 5µm de ancho y una fibra óptica modelo 727-733-2447, todo el sistema presenta una resolución < 1 nm.



Figura 12. OCEAN OPTICS™.

Funcionamiento de un espectrómetro

La configuración óptica básica, incluye una fibra óptica que sirve para transmitir la luz proveniente de una fuente, espejos para colimar el haz de la fuente hacia una rendija o prisma, una rejilla de 1200 líneas para descomponer la luz en diferentes longitudes de onda, espejos de enfoque y una cámara CCD encargada de la conversión de esa señal luminosa proveniente del prisma a una señal eléctrica (Figura13).

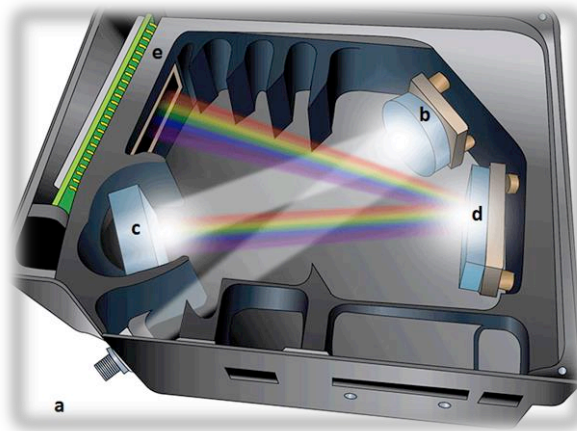


Figura 13. a) Conector entre la fibra óptica y el espectrómetro, b) Espejo colimador, c) Rejilla, d) Espejo de enfoque, e) Detector. [25]

2.1.4. Fuente de voltaje

El sistema experimental se diseñó especialmente para usar una fuente de alto voltaje, regulada, KEYSIGHT™ N8937A, conectada directamente al reactor (cuadro 4).



<i>Parámetros de salida</i>	<i>Entrada AC</i>	<i>Exactitud en la programación</i>
<i>Voltaje: 0 – 1500 kV</i>	<i>Rango de voltaje: 187 – 240 VAC</i>	<i>Voltaje: 0.1 %</i>
<i>Corriente: 0 – 30 A</i>		<i>Corriente: 0.2 %</i>
<i>Potencia: 15000 W</i>		

Cuadro 4. Características de la fuente de voltaje KEYSIGHT™ N8937A. [26]

Con la finalidad de garantizar un buen funcionamiento la fuente de alto voltaje fue conectada a una resistencia de 1kOhm y a una punta de alto voltaje, descrita en la Figura 15, la cual va directamente monitoreada por medio de multímetros BK PRECISION™ 5491B. La entrada de alto voltaje va sobre el ánodo y la tierra va conectada al cátodo, ambos colocados dentro del reactor. Los parámetros de voltaje y corriente usados en la fuente para realizar el tratamiento para 100 ml son 1kV y 120 mA, respectivamente.

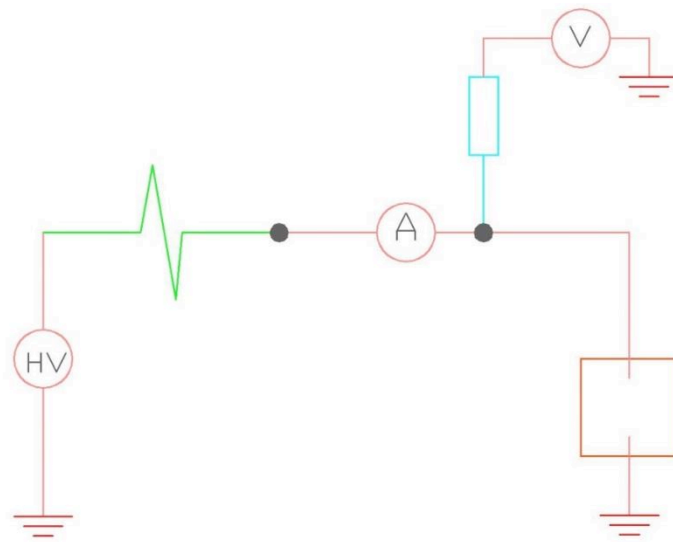


Figura 15. Diagrama de conexión.

2.1.5. Osciloscopio

Es usado para medir y analizar señales eléctricas. Comúnmente puede medir corriente alterna (AC) o corriente directa (DC). Para este experimento se usó un Osciloscopio TEKTRONIX™ TDS 3014B

mostrado en la Figura 16, con el fin de medir el voltaje de rompimiento necesario para que se genere la descarga eléctrica en la interface muestra-aire.

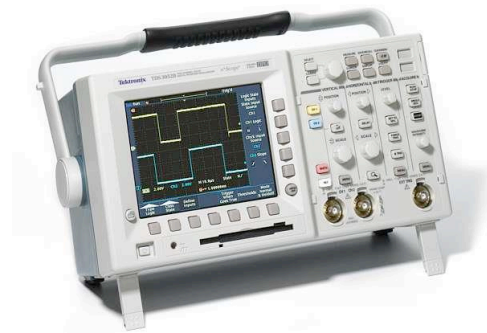


Figura 16. Osciloscopio usado para medir el voltaje de rompimiento.

<i>Frecuencia</i>	100 MHz
<i>Resolución vertical</i>	9 – bits
<i>Sensibilidad</i>	1Mv/div para 10V/div
<i>Precisión vertical</i>	±2%
<i>Voltaje máximo de entrada</i>	150 V

Cuadro 5. Especificaciones técnicas Osciloscopio TEKTRONIX TDS 3014B. [27]

b) Tarjeta Arduino Leonardo

La tarjeta Arduino Leonardo™ está integrada a una tarjeta USB HID integrada. Ideal para proyectos que requieran que una tarjeta se comporte como USB.

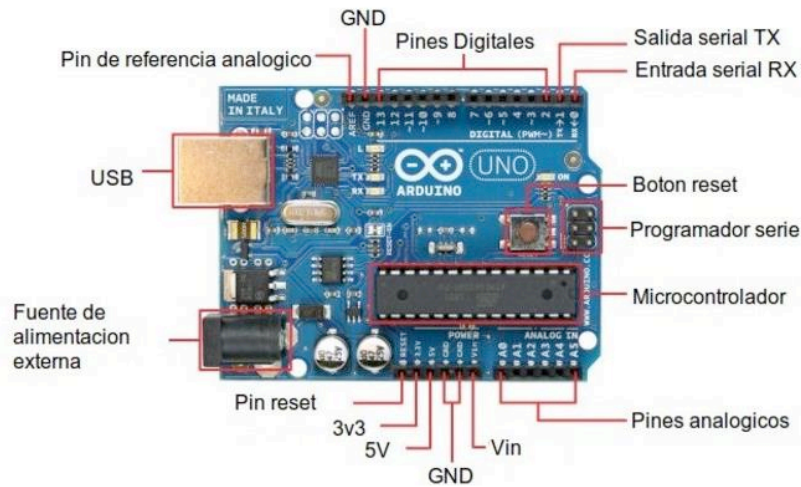


Figura. 18. Tarjeta Arduino Leonardo™.

<i>Microcontrolador</i>	<i>ATmega32u4</i>
<i>Voltaje de operación</i>	5V
<i>Voltaje de entrada (Recomendado)</i>	7 – 12V
<i>Voltaje de entrada (Límite)</i>	6 – 20V
<i>Pines digitales I/O</i>	20
<i>Canales PWM</i>	7
<i>Canales de entrada analógicos</i>	12
<i>Corriente DC por pin I/O</i>	40 mA
<i>Corriente DC para pin 3.3V</i>	50 mA

<i>Memoria flash</i>	32 KB (ATmega32u4) de los cuales 4 KB son usados para cargador de arranque
<i>Longitud</i>	68.6 mm
<i>Anchura</i>	53.3 mm
<i>Peso</i>	20 g

Cuadro 7. Aspectos técnicos de la tarjeta Arduino Leonardo TM [29].

c) Conexión sensor LM35 a Tarjeta Arduino

Se localizan las áreas del sensor de temperatura de acuerdo a las siguientes figuras:

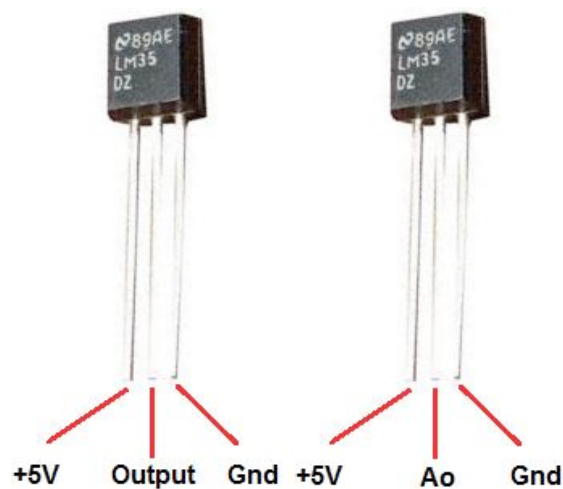


Figura. 19. a) Áreas de conexión de salida del sensor LM35 b) áreas de conexión de entrada para la tarjeta Arduino Leonardo TM.

Una vez realizadas las conexiones pertinentes, parte del sensor es cubierto con un pegamento epóxico y thermofit con el fin de sellar las conexiones y pueda colocarse en el reactor, por lo que el arreglo final del sensor con la tarjeta, es la siguiente:

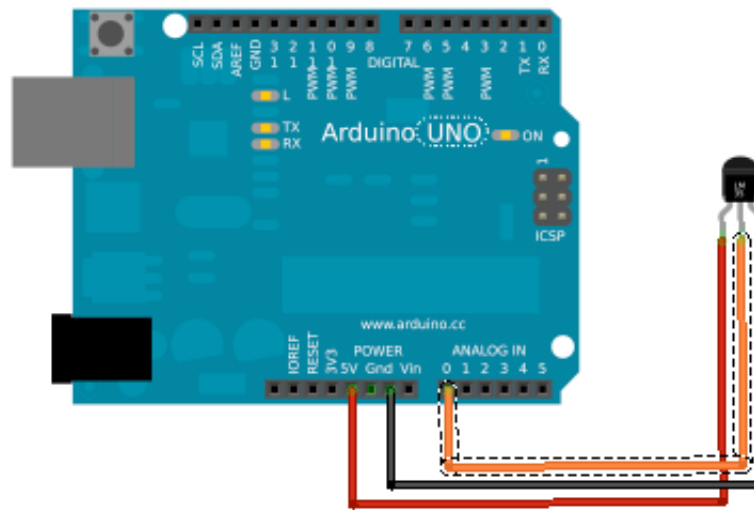


Figura 20. Conexión del sensor de temperatura a la tarjeta con los respectivos pines: +5V-+5V, Output-Ao, Grd-Grd [32].

2.2.2. DQO Y COT

El procedimiento para realizar la prueba de DQO por el método Hach™ es la siguiente: se requiere tomar una muestra como parámetro de referencia, el cual se prepara colocando 2 mL de agua destilada en el vial de DQO, se agita y se introduce al reactor. De manera similar, se toman 1.9 mL de agua destilada y 0.1 mL de la solución tratada con colorante, se le adicionan a un vial, se agita y se coloca en el reactor. Los viales se colocan en el digestor DRB 200 Hach™ y se dejan por 120 minutos a una temperatura de 150 °C. Una vez transcurrido este tiempo, se espera 30 minutos para que la temperatura del reactor disminuya a 60 °C y las muestras puedan medirse; la muestra se saca del digestor y se obtiene el valor de la DQO en el espectrofotómetro UV-Vis DR6000 Hach™ que detecta los cambios de color en el vial y proporciona el valor de DQO en mg/L.

El procedimiento para realizar la prueba de COT para las muestras tratadas es el siguiente, se colocan 9 mL de agua destilada y 1 mL de muestra en un matraz Erlenmeyer y se adicionan 0.4 mL de solución

búfer (incluida en el kit para dicho análisis), se deja agitar por 10 minutos. Se coloca un sobre de persulfato con un embudo al vial y se adiciona 3 mL de la solución preparada en el matraz Erlenmeyer. Además, se le agrega una ampolleta previamente limpia desprendiendo la parte superior de la misma, se cierra el vial y se lleva al digestor DRB 200 Hach™, se mantiene en el reactor por 120 minutos a una temperatura de 105 °C, se deja enfriar la muestra 60 minutos, se extraen del digestor y se miden en un espectrofotómetro DR6000 Hach™ en el programa para determinar COT (intervalo medio).

Capítulo 3

3.1. Resultados

3.1.1. Diagnóstico del plasma

3.1.1.1. Voltaje de rompimiento

Inicialmente se suministró un voltaje de 1000 V fijando una corriente máxima de 120 mA, se comenzó a acercar el ánodo hacia la superficie acuosa hasta el momento en que se generó el rompimiento, el comportamiento del voltaje durante esta etapa se muestra en la Figura 21, en el inicio de la descarga se aprecia una caída del potencial debido a la energía usada para ionizar el medio, estabilizándose hasta un voltaje promedio de 750 V, manteniéndose una descarga auto sostenida durante el tratamiento.

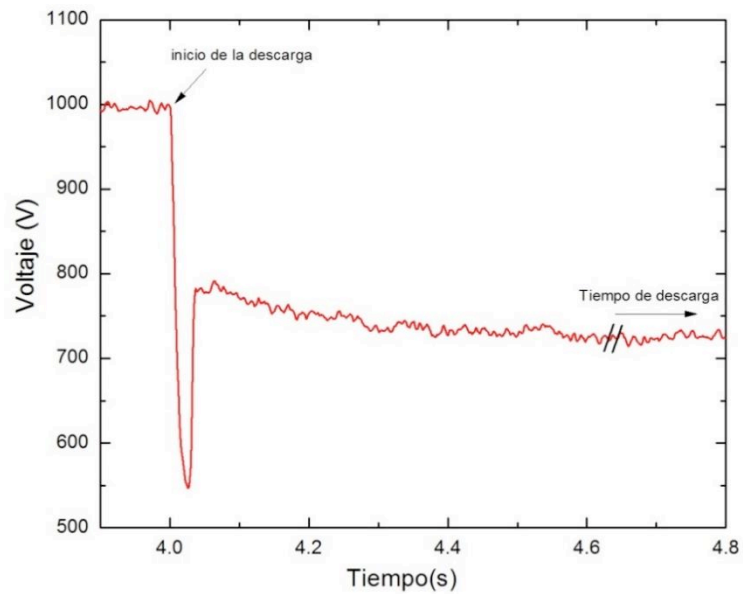


Figura 21. Voltaje de rompimiento.

3.1.1.2. Corriente y voltaje

Este trabajo contempla el estudio de la interacción de un tipo de plasmas que queda dentro de la categoría de descargas eléctricas tipo corona.

La Figura 22 muestra el comportamiento del voltaje y la corriente suministrados durante todo el tiempo de tratamiento. En el transcurso del tiempo la muestra experimentó un calentamiento, debido a lo cual

existen pequeñas pérdidas de la muestra por evaporación, esto tiene como consecuencia un cambio en la distancia de separación entre la superficie del líquido y la punta del alto voltaje, con el fin de mantener una corriente constante, del orden de 130 Ma, se modificó la altura del ánodo, lo cual se refleja en las variaciones de voltaje en la Figura 22.

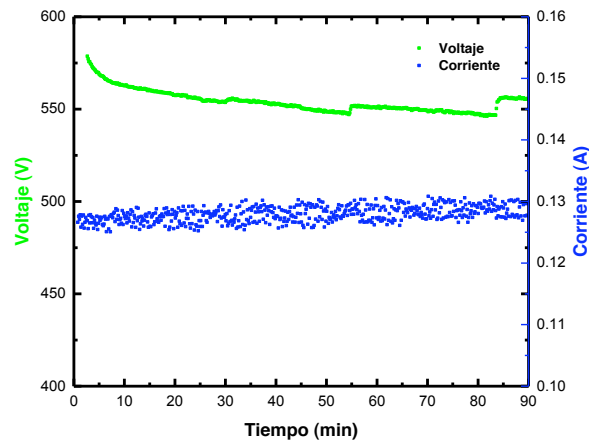


Figura 22. Corriente y Voltaje medidos durante el tratamiento.

3.1.1.3. Espectros ópticos de emisión

Las especies creadas en la interface agua-plasma dependen de la naturaleza del gas en el que se generó el plasma, en este caso, fue con condiciones de presión atmosférica sobre el aire, el cual contiene los siguientes elementos: 78% de Nitrógeno, 20% de Oxígeno, 0.94% Argón y 0.01% de Hidrógeno, entre otros en muchas menores cantidades que conforman el total de la masa.

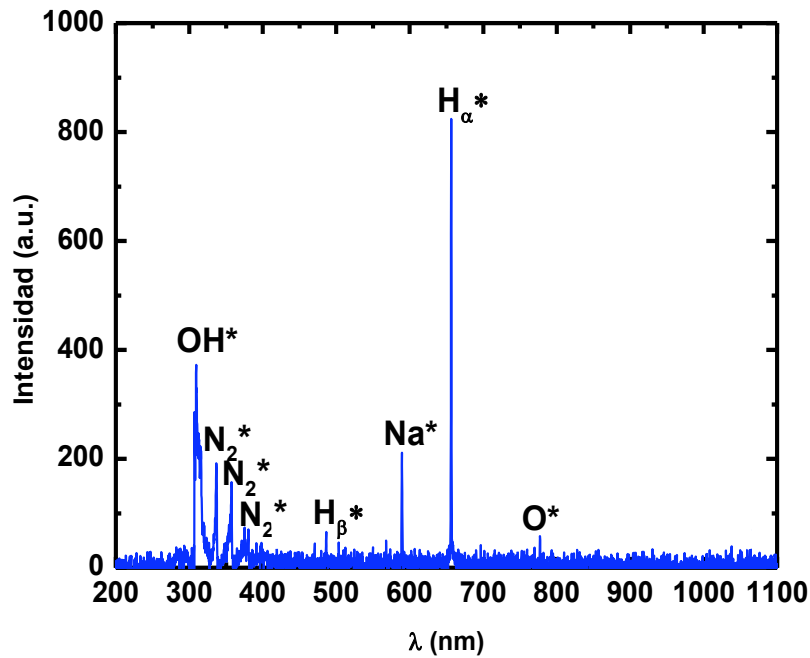


Figura 23. Espectro óptico de emisión de las especies generadas sobre la superficie de la muestra.

En la Figura 23 se muestran las especies generadas por la interacción plasma de aire-muestra AB52, en la cual se muestra la concentración de cada elemento observándose así líneas y bandas como se señala en las Cuadros 8 y 9i.

Línea	λ	n_i	n_f
H_{α}^*	656.52 nm	3	2
H_{β}^*	486.36 nm	4	2
O^*	777.23 nm	3s	3p
Na^*	589.23 nm	3s	3p

Cuadro 8. Transiciones atómicas (líneas) ocurridas en la muestra [30,31]

<i>Banda</i>	λ	<i>Transición</i>
OH^*	309.41 nm	$A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$
N_2^*	336.71 nm	$B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+$
N_2^*	357.58 nm	$B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+$
N_2^*	375.25 nm	$B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+$

Cuadro 9. Transiciones moleculares (bandas) ocurridas en la muestra [31]

3.1.2. Diagnóstico de la muestra

Después de haber realizado los experimentos correspondientes, se realizó un análisis de los factores físicos que presentaron alguna modificación en la muestra con colorante AB52 (Cuadro 10).

<i>Colorante</i>	<i>Temperatura</i> °C	<i>pH</i>	<i>Conductividad</i> <i>eléctrica</i> ($\mu S/cm$)	<i>Catalizador</i> FeSO4 (mM)
NA52	23	2.27	570	1.0

Cuadro 10. Datos de la muestra iniciales con el colorante AB52.

3.1.2.1. Temperatura y volumen

En primer lugar, se encuentra el cambio en función del tiempo de la temperatura y volumen, al ser expuesta al tratamiento durante un tiempo máximo de 90 min (Figura 24). La temperatura inicial de la muestra fue a temperatura ambiente, mientras que el volumen inicial fue de 100 ml.

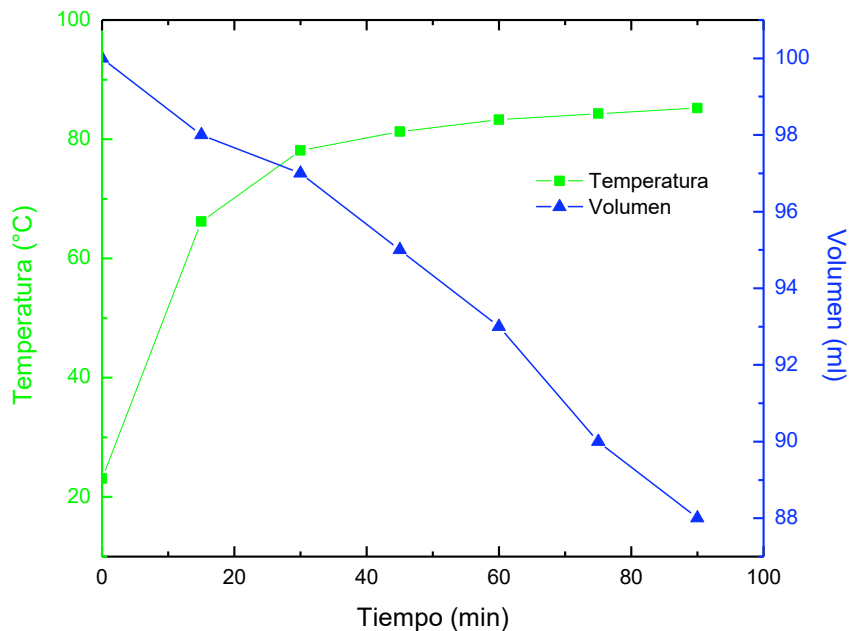


Figura 24. Cambio de temperatura y volumen en función del tiempo de exposición del plasma para estos puntos experimentales se le asocia una incertidumbre máxima del 10%.

Como se observa, la temperatura de la muestra se incrementa debido a la energía que portan tanto electrones, iones y partículas neutras provenientes del plasma cuando colisionan con las moléculas de agua y de colorante, generando un incremento en la temperatura macroscópica lo que conlleva a un cierto punto de transición de fase líquido-vapor en el cual se pierde volumen de la muestra. Si se

considera que la eficiencia del tratamiento es mayor si se pierde un máximo del 10% de la muestra, el tiempo óptimo para hacer el tratamiento es de hasta 75 min.

3.1.2.2. pH y conductividad eléctrica

La temperatura afecta la constante de disociación del agua y, por lo tanto, si la temperatura aumenta el potencial de hidrógeno disminuye. El pH es importante en la generación de radicales hidroxilos, los cuales favorecen la degradación de compuestos orgánicos. Se midió el valor de pH y conductividad eléctrica cada 15 minutos.

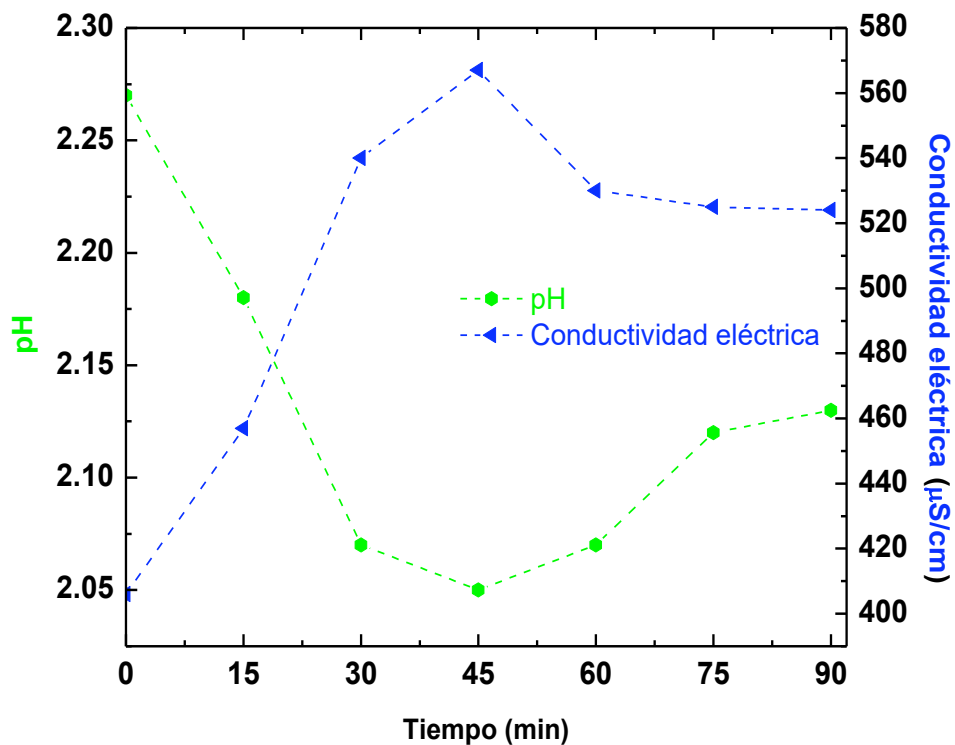


Figura 25. Cambio de pH y conductividad eléctrica en función del tiempo durante el tratamiento, con una incertidumbre asociada máxima del 10% para cada punto experimental.

La Figura 25 muestra que el pH disminuye y la conductividad eléctrica aumenta en los primeros 45 min. El aumento de la acidez de la solución genera un aumento de la conductividad eléctrica de la

muestra. Después de 90 minutos, cuando el pH es ~aproximadamente de 2.13, no se producen cambios significativos en 60 y 75 minutos. Sin embargo, la conductividad eléctrica aumenta un 30% al final del tiempo de tratamiento con respecto a lo medido en 45 minutos.

3.1.2.3. Curva de calibración

Se obtuvo la curva de calibración del colorante AB52 midiendo en el espectrofotómetro el valor de la absorbancia a 570 nm y modificando las concentraciones del colorante, Figura 26, a partir de lo cual se obtuvo la ecuación que relaciona linealmente la absorbancia (y) con la concentración (x), Ecuación 6.

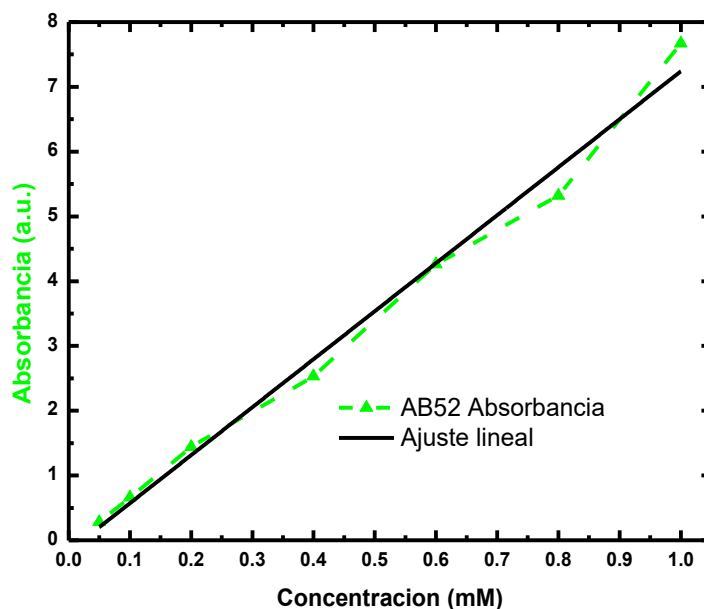


Figura 26. Curva de calibración del colorante Negro Ácido 52(AB52).

El ajuste de las mediciones de absorbancia a una recta, muestra que la concentración depende linealmente de la absorbancia y esta, a su vez, de la decoloración de la muestra tratada.

$$y = (-0.16176) + (7.40881)x \quad (\text{Ec. 6})$$

Usando la Ecuación 6, de la curva de calibración, se obtiene la concentración del colorante en la solución a distintos tiempos de tratamiento, estos valores se observan en la Figura 27.

:

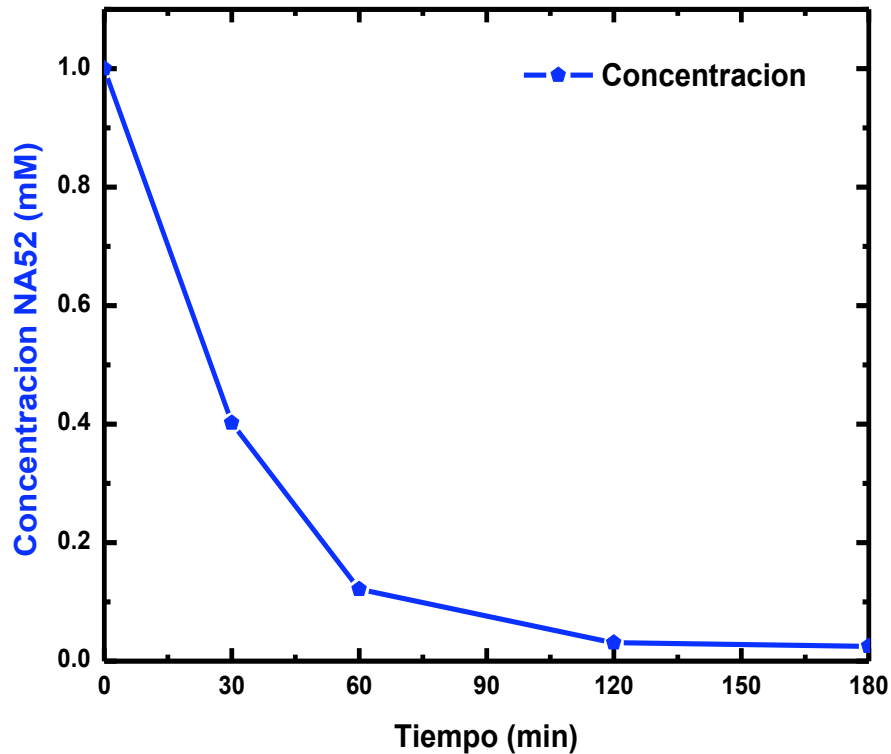


Figura 27. Concentración de la muestra en función del tiempo de tratamiento usando 1mM de FeSO_4 .

En la Figura 27 se puede observar cómo disminuye la concentración empezando con un valor de 1.0 mm hasta llegar a una concentración final de colorante de 0.002 mm. lo cual representa una

disminución del 98%. Es también interesante destacar que la mayor parte de la disminución de la concentración ocurrió en el intervalo de tiempo de 0 a 60 min.

3.1.2.4. Absorbancia

Se obtuvo el espectro de absorción en diferentes tiempos de tratamiento a una longitud de onda de $\lambda = 570 \text{ nm}$, que corresponde a la longitud de onda máxima de absorción. La Figura 28 muestra la región visible del espectro, en donde es posible observar la evolución del espectro de la solución de AB52 durante 0, 15, 30, 45, 60, 75 y 90 minutos de tratamiento con plasma, iniciando con una $Abs=5.961$ en el tiempo cero, $t=0 \text{ min}$ y, teniendo una disminución gradual hasta $Abs=0.02$ al $t=90 \text{ min}$.

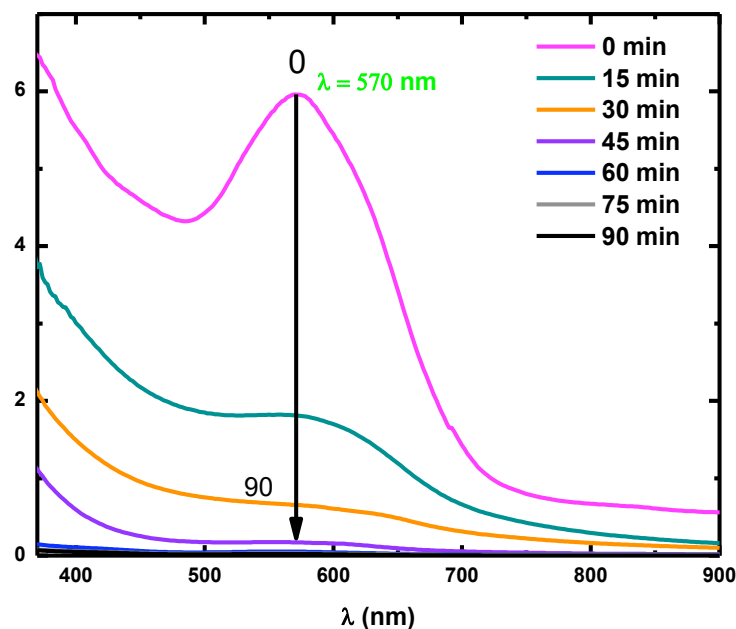


Figura 28. Niveles de Absorbancia durante el tratamiento.

Es posible observar que el pico de absorbancia característico prácticamente desaparece a los 75 minutos. Esta disminución en la absorbancia sugiere que los grupos Azo (N = N) responsables del color negro característico del colorante se rompieron al aumentar el tiempo de tratamiento.

3.1.2.5. Determinación DQO y COT

En la determinación de la Demanda Química de Oxígeno (DQO) se utilizaron viales de intervalo 0 - 150 mg/L, para obtener la cantidad de oxígeno requerido para oxidar la materia orgánica.

Teóricamente la DQO se calcula usando la siguiente expresión.

$$DQO = \frac{(\# \text{ de } O_2)(\text{Peso Molecular del } O_2)}{PM \text{ contaminante}} \left[\frac{mg}{L} \right] \quad (Ec. 7)$$

En la Cuadro 11 se muestran los resultados del comportamiento de los niveles de DQO con respecto a los 90 min de tratamiento.

<i>Tiempo</i> (min)	<i>DQO</i> (ppm)	<i>COT (ppm)</i>	<i>Remoción</i> <i>AB52</i> (%)
0	379.20	126.06	0
15	255.00	93.72	25.67
30	160.00	71.04	43.64
45	90.00	43.93	65.15

60	47.00	26.91	78.65
75	34.00	13.81	89.04
90	25.00	5.93	95.29

Cuadro 11. Datos de la degradación del colorante AB52 con 1.0 mM del catalizador FeSO₄.

La DQO es una medida de la cantidad total de oxígeno requerido para transformar todo el material orgánico en dióxido de carbono en el agua. La DQO presenta un comportamiento decreciente en términos del tiempo de tratamiento. Esto indica que el colorante presente en la solución se degrada en función del tiempo de tratamiento; esta degradación se debe al rompimiento del cromóforo de la molécula del colorante y a la conversión de los compuestos orgánicos en CO₂, Figura 29.

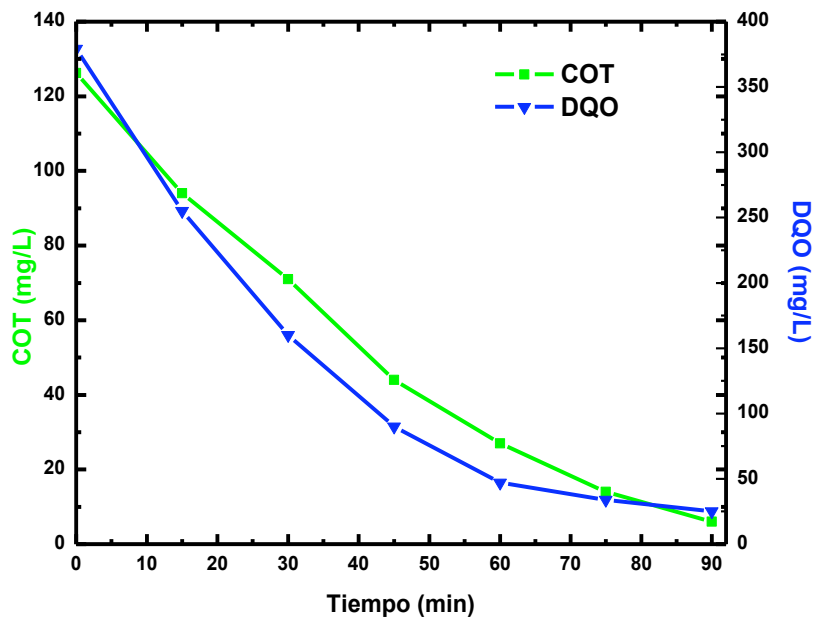


Figura 29. Comportamiento de la DQO Y COT en función del tiempo de tratamiento.

La ecuación para determinar COT:

$$COT = \frac{\# \text{ de Carbonos (Peso Molecular Carbono)}}{\text{Peso Molecular del contaminante}} \times (\text{mg/L}) \quad (\text{Ec. 8})$$

Después de 90 minutos de reacción, los porcentajes de eliminación de DQO y COT fueron 93 y 95%, respectivamente. Teniendo una disminución gradual promedio del 13.3% en el COT mientras que el valor de la Demanda Química de Oxígeno (DQO) disminuye 76.26% en 45 minutos.

Con el fin de determinar qué tan rápido se hizo la remoción se utilizan las ecuaciones 9-11, las cuales permiten observar cuál era el porcentaje de remoción durante el tiempo, Figura 30.

$$R_{ABS}(\%) = \frac{(ABS_0 - ABS_i)}{ABS_0} \times 100 \quad (\text{Ec. 9})$$

$$R_{DQO}(\%) = \frac{(DQO_0 - DQO_i)}{DQO_0} \times 100 \quad (\text{Ec. 10})$$

$$R_{COT}(\%) = \frac{(COT_0 - COT_i)}{COT_0} \times 100 \quad (\text{Ec. 11})$$

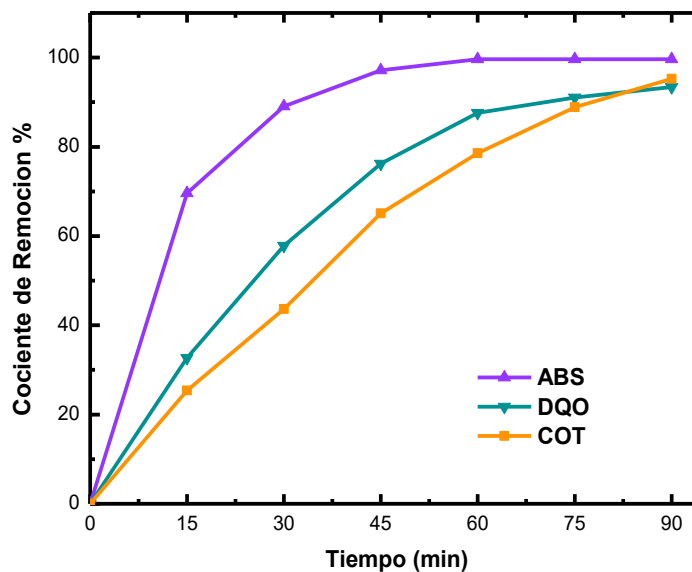


Figura 30. Cociente de Remoción durante el tratamiento.

Capítulo 4

4.1. Discusión

El Carbono Orgánico Total (COT), mostró un comportamiento de 140 mg/L (iniciales) hasta 7 mg/L, dichos valores están de acuerdo con la NOM-014-ECOL-1993, para esta variable. La disminución en los valores de COT, son prueba de la degradación del colorante, debido a la mineralización del mismo. Aunado a esta medición, también se encuentra que los valores de la demanda química de oxígeno (DQO) que presentó la muestra fueron 350 ml/L hasta 20 ml/L.

El valor de la conductividad inicial es de 410 mS/cm y hasta alcanzar 500 mS/cm, teniendo una fuerte correlación entre los valores de pH y conductividad lo que indica que estamos mejorando la calidad del agua de acuerdo a las normas establecidas por la ley mexicana.

El pico de absorción característica del colorante que se encuentra a 570 nm, muestra que respecto al tiempo de tratamiento disminuye hasta alcanzar un valor cercano al cero. Esto demuestra que la muestra se decolora satisfactoriamente, debido al rompimiento de los enlaces de Nitrógeno (cromóforos), por la acción de los hidróxilos formados por el plasma.

Los resultados obtenidos con este sistema demuestran que es un método muy eficiente para poder decolorar y degradar el colorante industrial AB52, tipo AZO organometálico, además de mejorar la calidad del agua bajando los niveles de pH.

4.2. Conclusiones

A partir de la construcción del reactor especial para generar el plasma tipo corona se logró degradar el colorante AB52, siendo el objetivo principal de este trabajo. La caracterización física y química muestra que el proceso es eficiente, en cuanto a la remoción del colorante siendo de un 95%, además es importante mencionar que no producen residuos sólidos que requieran otro tratamiento.

A partir de los espectros de emisión se encontró que las principales especies generadas en el plasma son: H^* , O^* , Na^* , OH^* , y N_2^* . Las cuales corresponden a este tipo de interacción.

Se logró comparar parámetros físicos y químicos tanto iniciales como finales así como medir la temperatura macroscópica *in-situ*.

La disminución del pico de absorción del colorante hasta un valor cercano a cero, demostró que la muestra se decoloró como resultado del rompimiento de los enlaces de nitrógeno de los cromóforos, por la acción de los hidroxilos del plasma.

Dada la viabilidad del tratamiento se espera que se puedan tratar más colorantes tipo Azo y que se aumente la cantidad de muestra tratada con el fin de poderlo llevar a aplicaciones en la industria.

Referencias

- [1] A. E. Hatice, The handbook of environmental chemistry, Springer Verlag, (2010).
- [2] K. Ranganathan, S. Jeyapaul and D.C. Sharma, Environmental Monitoring and Assessment, **134**, 363-372, 2007.
- [3] H. Ghodbane, O. Hamdaoui, J. Vandamme, J. Van Durme, P. Vanraes, C. Leys and A.Y. Nikiforov, Open Chemistry, **13**, 325–331, 2015.
- [4] Z. Shen, W. Wang, J. Jia, J. Ye, X. Feng and A. Peng, J. Hazard. Mater, **84**, 107-116, 2001.
- [5] A. A. Telke, A. A. Kadam, S. S. Jagtap, J. P. Jadhav, and S. P. Govindwar, Biotechnology and Bioprocess Engineering, **15**, 696-703, 2010.
- [6] S. Nam, V. Renganathan, and P.G. Tratnyek, Chemosphere, **45**, 59-65, 2001.
- [7] B. P. Dojcinovic, G. M. Roglic, B.M. Obradovic, M.M. Kuraica, M.M. Kostic, J. Nestic and D.D. Manojlovic, J. Hazard. Mater, **192**, 763-771, 2011.
- [8] Y. Fu, T. Viraraghavan, Bioresour. Technol., **79**, 251-262, 2001.
- [9] A. B. Pippard, Elements of Classical Thermodynamics: For Advanced Students of Physics, Cambridge University Press, (1964)
- [10] F. Llewellyn-Jones, Methuen's Monographs on Physical subjects, (1966).
- [11] G. Auday, P.H. Guillot, J. Galy and H. Brunet, J. of Applied Physics, **83**, 5917-5921, 1998.
- [12] N.St.J. Braithwaite, Plasma Sources Sci.Technol, **9**, 517-527, 2000.
- [13] W. S. Boyle and P. Kisliuk, Phys. Rev. Vol., **97**, 255-259, 1955.
- [14] M. Radmilovi – Radjenovi and B. Radjenovi, Plasma Sources Sci.Technol., **16**, 337-340, 2007.
- [15] A.V. Phelps and Z. Lj. Petrovic, Plasma Sources Sci. Technol., **8**, R21-R44, 1999.
- [16] A. Thorne, U. Litzén, S. Johansson, Springer Verlag, (1999).
- [17] R. K. Marcus and J.A.C. Broekaert, John Wiley & Sons, (1948).
- [18] L. J. Galindo-Cáceres, Addison Wesley Longman, (1998).
- [19] R. Tinoco, V. Alcalde, Y. Yang, K. Sauer, E.L. Zuniga, Immunity, **31**, 145-157, 2009.
- [20] H. Panda, Niir Project Consultancy Services, (2013).

- [21] N. N. Mahapatra, Woodhead Publishing India in Textiles CRC Press, (2016).
- [22] K. Hunger, John Wiley & Sons, (2007).
- [23] H. Zollinger, John Wiley & Sons, (2003).
- [24] D. R. Waring and G. Hallas, Springer Science & Business Media, (2013).
- [25] R. C. Garzon Jimenez, (2003), "Cinética de degradación de colorantes textiles de diferentes clases químicas por hongos y bacterias inmovilizados sobre fibra de agave tequiliana Webber var. Azul", Pontificia Universidad Javeriana, Colombia.
- [26] C. V. Giraldo-Mora and M. E. Arango-Rojas, Investigación y educación en enfermería, **XXVII**, 191-200, 2009.
- [25] Ocean Optics, Maya200 Pro Optical Bench. Recuperado de <https://oceanoptics.com/product-details/maya2000-pro-optical-bench-options/>
- [26] Keysight Technologies, N8937A Autoranging System DC Power Supply, 1500 V, 30 A, 15000 W, 208 VAC. Recuperado de <http://www.keysight.com/en/pd-2322227-pn-N8937A/autoranging-system-dc-power-supply-1500-v-30-a-15000-w-208-vac?cc=MX&lc=eng>
- [27] Tektronix, TDS3000 Series TDS3014B Digital Oscilloscope, Bench, 4 Channels With RS Calibration, 100MHz. Recuperado de <http://uk.rs-online.com/web/p/digital-oscilloscopes/4137421/>
- [28] Texas Instruments, LM35 Precisión Centigrade Temperature Sensors. Recuperado de <http://www.ti.com/lit/ds/symlink/lm35.pdf>
- [29] Arduino, Arduino Leonardo. Recuperado de <http://arduino.cl/arduino-leonardo/>
- [30] NIST, NIST Atomic Spectra Database Lines Form. Recuperado de http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html
- [31] J.M. Rand, J. Phys. Chem., **55**, 758-759, 1951.
- [32] Ardumania, Josemanu, Recuperado de <http://www.ardumania.es/registrador-de-datos-con-arduino-leonardo/>