



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO**

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**TESIS**

**“Análisis del proceso de interacción de una descarga corona con un flujo de agua que contiene colorante verde malaquita”**

**MONSERRAT STEPHANIA MEJÍA TRUJILLO**

**Asesores:**

**DR. PEDRO GUILLERMO REYES ROMERO**

**DR. AARÓN GÓMEZ DÍAZ**

El Cerrillo Piedra Blancas, Toluca, Estado de México, 6 de Febrero de 2020

# Contenido

Índice de Tablas .....	6
Índice de Graficas .....	6
Agradecimientos.....	8
Resumen .....	9
Introducción.....	9
Justificación.....	10
Objetivo general .....	12
Objetivos específicos.....	12
Capítulo 1. MARCO TEÓRICO .....	13
1.1 Plasmas.....	13
Definición.....	13
Clasificación.....	14
Plasmas calientes (plasmas térmicos).....	14
Plasmas Fríos (plasmas no térmicos).....	15
Clasificación de plasmas fríos .....	16
Plasmas a baja presión.....	16
Plasma a presión atmosférica.....	17
1.2. Generación de plasma tipo descarga corona .....	17
Aplicaciones y ventajas.....	18
Procesos atómicos y moleculares .....	19
Región de ionización y región de arrastre en la descarga corona .....	20
Producción de Hidroxilos .....	21
1.3. Diagnóstico.....	23
OES .....	23
Corriente y Voltaje .....	24
Absorbancia.....	26
1.4. Colorantes .....	29
1.4.1 Clasificación.....	29
Naturales .....	29
Sintéticos o Artificiales .....	30
1.5. Verde malaquita .....	32

Características Físicas y Químicas.....	33
Características químicas del color Verde Malaquita .....	34
Aplicaciones del Verde Malaquita.....	36
Posibles daños al ambiente, persona y animales .....	38
Soluciones al problema del agua contaminada con colorantes .....	40
Capítulo 2.....	42
2.1. Experimentación (plasma).....	42
Sistema experimental .....	42
Preparación de la muestra.....	43
Espectrómetro .....	43
Estructura Interna .....	44
Fibra óptica .....	45
Fuente de voltaje .....	46
Multímetro Digital BK Precisión 5491B .....	47
DR3900: Espectrofotómetro de laboratorio para análisis de agua.....	47
Medidor portátil HQD HACH .....	48
Procesos de interacción.....	49
Capítulo 3.....	50
3.1 Resultados .....	50
3.1.1 Espectros Ópticos de Emisión.....	50
Caso 10 litros de agua del grifo con 40 ml de Verde Malaquita.....	50
Caso 5 litros de agua del grifo con 40 ml de Verde Malaquita.....	54
3.1.2 Espectros de Absorción.....	58
Caso 10 litros de agua del grifo con 40 ml de Verde Malaquita.....	58
Caso 5 litros de agua del grifo con 40 ml de Verde Malaquita.....	60
3.1.3 Corriente y Voltaje .....	61
3.1.4 pH, Conductividad Eléctrica y Temperatura .....	62
Caso 10 litros de agua del grifo con 40 ml de Verde Malaquita.....	62
3.1.5 Oxígeno Disuelto.....	64
Caso 10 litros de agua del grifo con 40 ml de Verde Malaquita.....	65
Caso 5 litros de agua del grifo con 40 ml de Verde Malaquita.....	65
3.1.6 Degradación .....	66
Conclusiones.....	67

## Índice de Figuras

Figura 1 Los 4 estados de la materia. ....	13
Figura 2 Esquema Energía vs Temperatura.....	14
Figura 3 Plasma Solar: Se muestra que la superficie del sol en la cual los procesos de fusión y fisión generan plasmas a elevadas temperaturas.....	15
Figura 4 Micro jets de plasma en el aire.....	16
Figura 5 Plasma generado en cámara de vacío.....	16
Figura 6 Descarga corona en rueda de Wartenberg. ....	18
Figura 7 Esquema de procesos de ionización y de transferencia de energía sobre átomos o moléculas mediante un campo eléctrico (E) y electrones acelerados. ....	19
Figura 8 Visualización de una descarga de Townsend. ....	20
Figura 9 Ilustración de la descarga corona en un arreglo punta-plano. $\alpha'$ Es el coeficiente efectivo de ionización, $r$ es el radio de curvatura del electrodo punta y $d$ es la distancia entre electrodos. ....	21
Figura 10 Sistema de producción de hidroxilos. ....	23
Figura 11 Excitación Atómica. ....	24
Figura 12 Espectro óptico de emisión. ....	24
Figura 13 Curva Voltaje-Corriente de diferentes tipos de descargas eléctricas en gases.....	25
Figura 14 Espectro electromagnético y luz visible.....	27
Figura 15 Transiciones electrónicas.....	28
Figura 16 Muestra de Verde Malaquita. ....	33
Figura 17 Estructura química del Verde Malaquita.....	34
Figura 18 Componentes del Verde Malaquita. ....	34
Figura 19 Ciclo de vida de <i>Ichthyophthirius multifiliis</i> : responsable de la enfermedad del punto blanco. ....	38
Figura 20 Ejemplificación del uso del Verde Malaquita en la acuicultura [38]. .	39
Figura 21 Estanques de Acuicultura.....	41
Figura 22 Reactor a flujo. ....	42
Figura 23 Reactor a flujo y sus partes. ....	43
Figura 24 Configuración interna del espectrómetro Ocean Optics. ....	44
Figura 25 Cable de Fibra óptica. ....	46
Figura 26 Fuente de voltaje KEYSIGHTTM N8937A.....	46
Figura 27 Multímetro Digital BK Precisión 5491B.....	47
Figura 28 Espectrofotómetro HACH DR3900.....	48
Figura 29 Medidor portátil HQD HACH.....	49
Figura 30 Degradación del Verde Malaquita en el caso de 5 litros de agua del grifo con 40 ml de Verde Malaquita Intensificado.....	66

Figura 31 Degradación del Verde Malaquita en el caso de 10 litros de agua del grifo con 40 ml de Verde Malaquita Intensificado. ....	67
--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

## Índice de Tablas

Tabla 1 . Producción de Hidroxilos. ....	22
Tabla 2 Clasificación de las descargas eléctricas en gases en base a su respuesta tensión-corriente. ....	26
Tabla 3 . Relación entre la luz absorbida y el color observado. ....	27
Tabla 4 Longitud de onda ( $\lambda$ ) absorbida en el espectro UV-Visible por palíenos conjugados. Un dieno es un compuesto orgánico que tiene dos enlaces dobles. Un polieno tiene más de dos. ....	28
Tabla 5 Estructura de los colorantes y sus ciclo hexenos. ....	32
Tabla 6 Transiciones Atómicas y Moleculares ocurridas en la muestra. ....	52
Tabla 7 Transiciones Atómicas y Moleculares ocurridas en la muestra. ....	56

## Índice de Graficas

Grafica 1 Espectro Óptico de Emisión de las especies generadas sobre la superficie de la muestra, al tiempo 0 en 10 litros de agua del grifo y 40 ml de Verde Malaquita. ....	51
Grafica 2 Espectro Óptico de Emisión de las especies generadas sobre la superficie de la muestra, al tiempo 90 min, en 10 litros de agua del grifo y 40 ml de Verde Malaquita. ....	53
Grafica 3 Espectro Óptico de Emisión de las especies generadas sobre la superficie de la muestra, al tiempo 160 min, en 10 litros de agua del grifo y 40 ml de Verde Malaquita. ....	54
Grafica 4 Espectro Óptico de Emisión de las especies generadas sobre la superficie de la muestra, al tiempo 0 en 5 litros de agua del grifo y 40 ml de Verde Malaquita. ....	55
Grafica 5 Espectro Óptico de Emisión de las especies generadas sobre la superficie de la muestra, al tiempo 70 min, en 5 litros de agua del grifo y 40 ml de Verde Malaquita. ....	57
Grafica 6 Espectro Óptico de Emisión de las especies generadas sobre la superficie de la muestra, al tiempo 140 min, en 5 litros de agua del grifo y 40 ml de Verde Malaquita. ....	58
Grafica 7 Espectro de Absorbancia durante el tratamiento. ....	59
Grafica 8 Niveles de Absorbancia durante el tratamiento. ....	59
Grafica 9 Espectro de Absorbancia durante el tratamiento. ....	60
Grafica 10 Niveles de Absorbancia durante el tratamiento. ....	61

Grafica 11 Corriente y Voltaje medidos durante la interacción. -----	61
Grafica 12 Conductividad Eléctrica y pH de la solución. -----	62
Grafica 13 Temperatura durante la interacción.-----	63
Grafica 14 Conductividad Eléctrica y pH de la solución. -----	63
Grafica 15 Temperatura durante la interacción.-----	64
Grafica 16 Oxígeno Disuelto durante la interacción. -----	65
Grafica 17 Oxígeno Disuelto durante la interacción. -----	66

## Resumen

Hoy en día el problema de la contaminación del agua en México es cada vez más alarmante por el continuo crecimiento y desarrollo de industrias farmacéuticas y la acuicultura, ya que esto ha provocado la generación de agua residual contaminada, es por esa razón que los estudios sobre la biodegradación y degradación para estos efluentes, es cada vez más importante. En la actualidad muchos productos químicos farmacéuticos son producidos y usados en grandes volúmenes a nivel mundial. Por ende, la presencia y la evaluación de los productos farmacéuticos en el ambiente acuático es un área de investigación emergente a nivel global. Una cantidad desconocida de estos componentes son evacuados al ambiente vía aguas residuales, las cuales se caracterizan por presentar un color intenso, alto pH, alta demanda química de oxígeno y biotoxicidad, por ello, es necesario buscar alternativas efectivas para la degradación de los colorantes [1].

El plasma es conocido por ser el cuarto estado de la materia, y se usara como medio para tratar el agua con el colorante Verde Malaquita, ya que 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 [2].

## Introducción

La industria farmacéutica, las plantas de acuicultura y los acuarios genera grandes volúmenes de aguas residuales contaminadas con colorantes, como es el caso del verde malaquita, y por ende muchos organismos acuáticos no destinatarios del control son expuestos a estas sustancias químicas. El verde malaquita pertenece a la clasificación de los colorantes trifenilmetano, estos compuestos provocan problemas ambientales y de salud, como en animales, peces y humanos, adicionalmente, los trifenilmetanos son carcinogénicos y mutagénicos, los colorantes sintéticos representan un gran problema porque no pueden ser degradados por acción biológica; es por esta razón que los estudios

sobre la biodegradación y degradación para estos efluentes, han generado mayor campo de investigación en los últimos años. Los colorantes trifenilmetánicos son ampliamente usados en la industria textil para el teñido de seda y nylon. Estos tienen un amplio uso también en papel, cuero e industrias farmacéuticas. Debido a su baja biodegradabilidad, algunos de estos colorantes han sido reportados por acumularse en la superficie del agua y los sedimentos. La toxicidad, carcinogenicidad y mutagenicidad de algunos de estos colorantes los convierte en un problema ambiental significativo [3].

Existen diversos métodos y procesos que pueden eliminar residuos orgánicos, contaminantes inorgánicos y reducir la coloración del agua que ha sido utilizada para el teñido de textiles, tales como la ozonización, la adsorción, procesos oxidativos, procesos fotoquímicos, la electrólisis y la fotocatalisis entre otros.

Este trabajo contempla el estudio de la degradación del colorante verde malaquita que ha sido utilizado globalmente como un antifúngico y un antiparasitario en crustáceos y peces [4]; este proceso se dará mediante la interacción con un plasma (producido por un potencial eléctrico) a presión atmosférica, generado en la interfaz líquido-aire. Los métodos de caracterización que se utilizaron son espectroscopia óptica de emisión, medición de corriente y voltaje para la descarga eléctrica, [1]. A partir del análisis de los datos se demuestra que el proceso de degradación por plasmas es altamente eficiente, teniendo un porcentaje de degradación superior al 96.74%. La degradación de colorantes a través del uso del plasma es una técnica innovadora que ha demostrado una gran eficiencia en la degradación de colorantes tipo trifenilmetano, en este caso el colorante de estudio es el Verde Malaquita.

## **Justificación**

Durante los últimos años los seres humanos se han encargado del gran deterioro ambiental, en este caso en particular de la contaminación del agua; esta es causada por actividades como la industrialización farmacéutica, las plantas de acuicultura y los acuarios; estas juegan un papel importante, puesto que vierten a los cauces naturales desechos de agua sin un previo tratamiento. Estas descargas llevan consigo grandes cantidades de contaminantes, entre los que destacan los colorantes de tipo azo, antraquinónicos, trifenilmetanos,



heterocíclicos o ftalocianinicos, que son los más utilizados hasta en un 70-80%, estos colorantes sintéticos están caracterizados por la resistencia a diferentes factores como: la luz, el calor, el agua, entre otros solventes. Los colorantes provocan problemas estéticos en los cuerpos de agua, y, dificultan la penetración de la luz solar y la disolución del O<sub>2</sub> atmosférico [5]. La eliminación de estos colorantes sintéticos es de gran importancia debido a su toxicidad, persistencia y carcinogenicidad.

El colorante verde malaquita al ser utilizado para la erradicación del punto blanco e infecciones bacterianas en peces se usa en grandes cantidades en plantas de acuicultura y acuarios. Estudios recientes demostraron que el uso del verde malaquita al tener zinc en todas sus presentaciones, hace que se quede estancado en el hígado y riñones de los peces, incluso quedándose incrustado en el tejido musculoso; al pertenecer al conjunto de los trifenilmetánicos provoca mutaciones genéticas y cáncer. Los peces de acuicultura y alimentos de origen acuático, al ser consumidos por el ser humano también se ve afectado con los estragos del verde malaquita, por lo que su uso no está permitido en los Estados Unidos, la Unión Europea y en algunos países del sudeste asiático como Tailandia, debido a que se considera que tiene un rol altamente tóxico [6].

La presente desarrolla el estudio teórico práctico de la utilización de plasmas atmosféricos, como una herramienta para la degradación y decoloración del agua con colorantes. Para el tratamiento de residuos se puede aplicar con diferentes tipos de descargas como: descarga electrohidráulica, descarga tipo corona, descarga de barrera dieléctrica, descarga de microondas, de radiofrecuencias, entre otras [7]. En este caso se generó un plasma atmosférico tipo corona. Los sistemas de plasma a presión atmosférica pueden limpiar superficies meticulosamente, ya que producen diferentes especies atómicas y moleculares, dependiendo del medio con el que interactúen. Las especies generadas en este trabajo son las responsables del proceso de degradación del colorante, y lo más importante a destacar es que no genera contaminación secundaria.

Gracias a que no requieren cámaras, las máquinas de plasma a presión atmosférica son mucho más fáciles de incorporar a líneas de manufactura industrial automatizadas. Esta es una capacidad crucial, ya que la tecnología de

plasma es cada vez más usada por que abre un abanico de posibilidades para su uso por la industria [8].

## **Objetivo general**

Determinar el efecto de degradación de un plasma atmosférico tipo corona sobre el colorante trifenilmetánico verde básico 4 o Verde Malaquita.

## **Objetivos específicos**

- Adecuar un sistema experimental que permita generar plasmas tipo corona a presión atmosférica.
- Medir parámetros físicos como: voltaje, corriente y espectros ópticos de emisión.
- Comparar parámetros físicos y químicos tanto iniciales como finales de la muestra de colorante Verde Malaquita como: pH, conductividad eléctrica, demanda de oxígeno, espectros de absorción y temperatura; para determinar el porcentaje de degradación por efecto del plasma y los efectos secundarios del mismo.

# Capítulo 1. MARCO TEÓRICO

## 1.1 Plasmas

### Definición

A medida que aumenta la temperatura de cualquier material sólido, su estado cambia de sólido a líquido, ya que el sólido se calienta lo suficiente como para que el movimiento térmico de los átomos que lo componen rompa la estructura de la red cristalina y esto pase a un estado líquido. Si a un líquido se le aplica una temperatura lo que va a suceder es que los átomos se evaporen de la superficie más rápido de lo que se vuelven a condensar y esto da origen a un gas. Si se aumenta la temperatura de un gas más allá de cierto límite los átomos que lo conforman empiezan a chocar entre sí ya que entran en un régimen donde la energía térmica de sus partículas constituyentes es tan grande que se superan las fuerzas electrostáticas que normalmente unen los electrones a los núcleos atómicos haciendo así que pierdan sus electrones en el proceso. En lugar de un gas caliente compuesto de átomos eléctricamente neutros, se obtiene una población mixta de partículas cargadas y neutras, que, con el aumento de la temperatura en el gas, aumenta el número de partículas ionizadas [9].

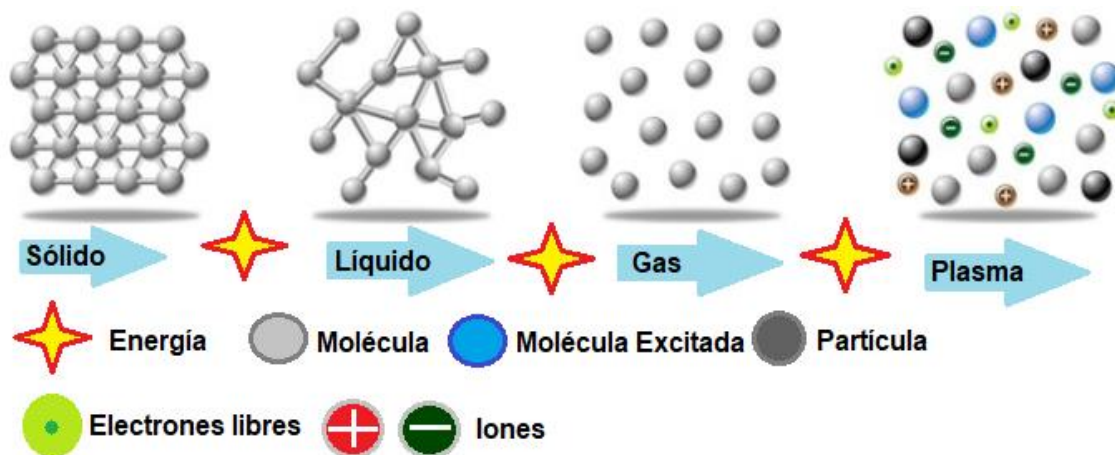


Figura 1 Los 4 estados de la materia.

Después de que la fracción de partículas ionizadas es suficientemente alta, el gas ionizado ahora es plasma. El plasma tiene carga cuasineutral y partículas neutras que exhiben un comportamiento colectivo. La cuasineutralidad del plasma implica que la concentración de cargas positivas será prácticamente igual

a la concentración de cargas negativas [10]. La palabra "plasma" se deriva del griego y significa algo moldeado o fabricado. Sir William Crookes identificó por primera vez la existencia del "cuarto estado de la materia" en 1879, sin embargo, el término plasma fue introducido por I. Langmuir en 1928 para describir el estado de la materia en la columna positiva del tubo de descarga luminiscente [9]. Por lo tanto, el plasma es un gas ionizado que satisface ciertos criterios.

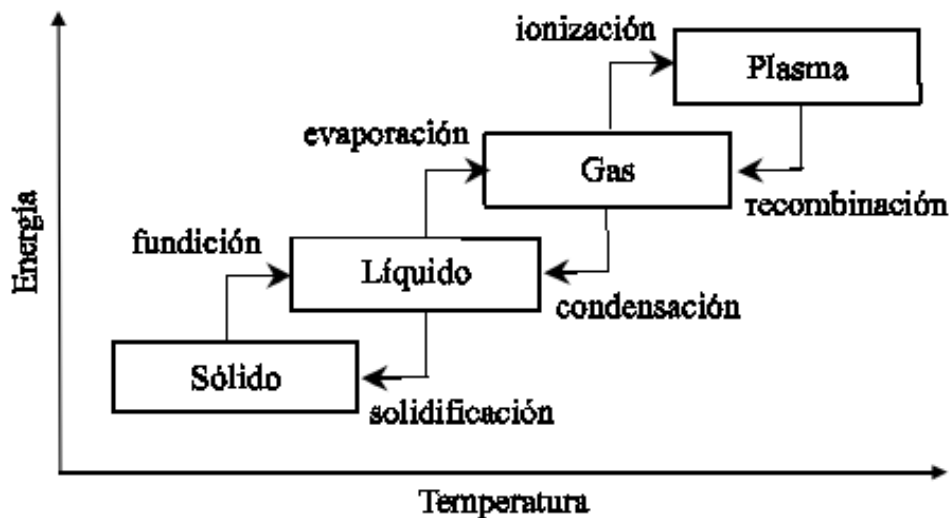


Figura 2 Esquema Energía vs Temperatura.

## Clasificación

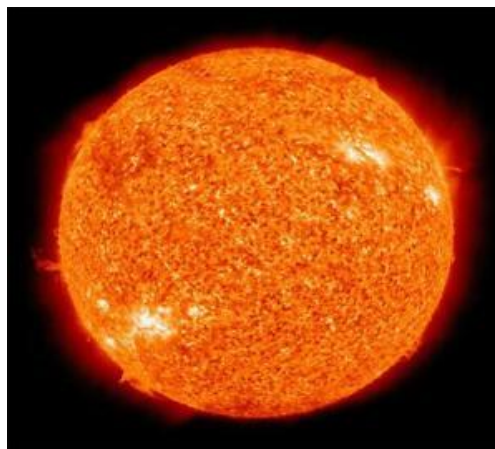
En un plasma no siempre todas las partículas tienen la misma temperatura, a veces están en equilibrio térmico o se encuentran muy lejos de eso. Los plasmas se pueden clasificar según la temperatura del gas, y se clasifican de la siguiente manera:

- Plasmas calientes (plasmas térmicos).
- Plasmas fríos (plasmas no térmicos).

## Plasmas calientes (plasmas térmicos)

En los plasmas calientes sus electrones se encuentran en equilibrio térmico con las partículas pesadas y están ionizados casi en su totalidad (~100%). Los plasmas calientes pueden llegar a tener una temperatura en su caso extremo de hasta  $10^8\text{K}$  (99999726.85 °C), como lo es en el caso de los plasmas de fusión termonuclear en donde su temperatura es tan alta que permite que sus núcleos

puedan chocar entre sí, superando las enormes fuerzas repulsivas internucleares, logrando así su fusión. Otros ejemplos de plasmas calientes son: el sol con una temperatura de 5,778 K (5500 °C), los rayos de las tormentas que alcanzan temperaturas superiores a 30,000 K (29,726,85 °C), entre muchos ejemplos más. También hay otros plasmas calientes con grados de ionización intermedios y con temperaturas menores aproximadas a los  $10^3\text{K}$  (726.85 °C) y los  $10^4\text{K}$  (9726.85 °C), un ejemplo de estos son las descargas en arco usadas en iluminación o para soldadura. Las características principales de estos plasmas son que las temperaturas son muy altas y la densidad de electrones también:



*Figura 3 Plasma Solar: Se muestra que la superficie del sol en la cual los procesos de fusión y fisión generan plasmas a elevadas temperaturas.*

### **Plasmas Fríos (plasmas no térmicos)**

Los plasmas fríos se encuentran lejos del equilibrio térmico ya que los electrones, iones y átomos neutros que los constituyen tienen temperaturas diferentes. Tienen bajos grados de ionización y por lo general se generan a bajas presiones. Sus electrones pueden alcanzar temperaturas mucho más bajas casi próximas al ambiente, ejemplo de estos plasmas son las lámparas de bajo consumo, jets de plasma a presión atmosférica, los de descarga de barrera dieléctrica, los de descarga de cátodo de micro agujero, las nebulosas de plasma, los plasmas de descarga de incandescencia en una atmósfera uniforme, los de corona y los de incandescencia. Las características principales de estos plasmas son que las temperaturas son del orden de mil grados Kelvin o menos ( $300\text{ K}$  (26.85 °C) –  $10^3\text{K}$  (726.85 °C)) y la densidad de electrones es elevada [11].

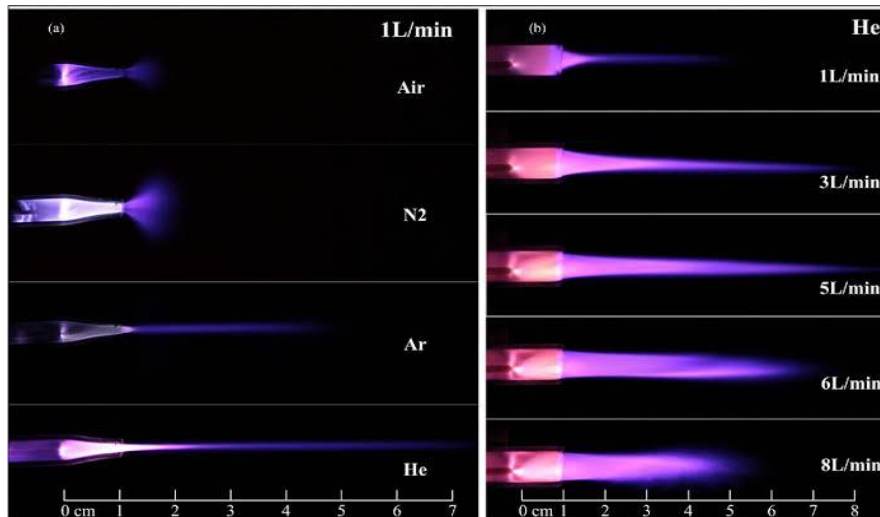


Figura 4 Micro jets de plasma en el aire.

## Clasificación de plasmas fríos

Dentro del plasma no térmico, se encuentran dos grandes grupos, los plasmas a baja presión y los plasmas a presión atmosférica.

### Plasmas a baja presión

Estos plasmas se caracterizan por producirse en el interior de cámaras especiales en las que se realiza el vacío. La forma que tienen de operar es la siguiente: se cuenta con un sistema de vacío que está compuesto principalmente de una cámara de vacío, controladores de flujo másico para la inyección de gases y bombas para la evacuación de los mismos, también se cuenta con válvulas y elementos de conexión como mangueras y puertos. Al estar en operación, se mantiene una presión en la cámara, y hay un flujo de gas (por ejemplo: Oxígeno, Helio, Argón, Peróxido de hidrógeno gas) hacia la bomba de vacío, se aplica un voltaje y se genera el plasma [12].



Figura 5 Plasma generado en cámara de vacío.

## **Plasma a presión atmosférica**

Los plasmas a presión atmosférica se pueden generar mediante una diferencia de potencial producida por la descarga eléctrica entre dos electrodos, utilizando corriente continua, radiofrecuencia o microondas.

Debido a que los equipos utilizados en esta tesis son de este tipo se van a tratar con profundidad.

Uno de los parámetros en los que se puede clasificar los plasmas a presión atmosférica es por su frecuencia de excitación. En función de este parámetro tenemos tres grupos claramente diferenciados:

1. Los de corriente directa y de bajas frecuencias de descarga. Las frecuencias están por debajo de 1 *MHz*.
2. Los plasmas iniciados por ondas de radio frecuencia. Las frecuencias van de 1 *MHz* a 1 *GHz*.
3. Los plasmas de descargas de microondas. Las frecuencias están por encima de 1 *GHz* [24].

Dentro de los plasmas a presión atmosférica cabe destacar en función de cómo se produce la descarga eléctrica los siguientes: de descarga de corona (este es el que utilizaremos en esta tesis), descarga de cátodo de micro agujero, jet de plasma a presión atmosférica, de arco de descarga, de descarga luminiscente uniforme, de descarga de barrera dieléctrica y plasmas de aguja [13].

### **1.2. Generación de plasma tipo descarga corona**

La generación de plasma tipo corona se debe a que es una descarga eléctrica de baja tensión y alto voltaje que se genera cerca de superficies afiladas de conductores eléctricos en los cuales el campo eléctrico es suficientemente grande. Se comienza aplicando un alto voltaje a los conductores, provocando que en la región alrededor del metal se produzca la ionización al contacto con el aire y el fluido (que en nuestro caso el fluido sería nuestra solución de agua con verde malaquita). La descarga corona es positiva cuando el electrodo con la curvatura más fuerte está conectado al positivo de la fuente de alimentación y es una corona negativa cuando este electrodo se conecta al terminal negativo de la fuente de alimentación.

Una vez que se generó el plasma tipo descarga corona, se produce la colisión

electrones con moléculas de gas, creando especies químicamente (radicales), que pueden reaccionar con las moléculas contaminantes en las aguas residuales, produciendo compuestos menos peligrosos y más manipulables [14].



*Figura 6 Descarga corona en rueda de Wartenberg.*

## **Aplicaciones y ventajas**

En un tratamiento de plasma con descarga tipo corona, la superficie que se somete a tratamiento pasa debajo de la descarga de corona, la cual altera las propiedades superficiales y aumenta la energía de superficie al bombardearla con iones. El tratamiento de corona se emplea generalmente para mejorar las propiedades de adhesión o decoloración de muchos materiales como plásticos, nylon, vinil, papel, textiles y agua.

- Los sistemas de plasma a presión atmosférica pueden activar superficies con el beneficio adicional de realizar una limpieza con plasma extremadamente meticulosa al eliminar partículas o impurezas sueltas sobre las superficies.
- Estos convierten en plasma el aire que los rodea mediante la aplicación de un voltaje elevado
- Con plasma a presión atmosférica es posible tratar muchos tipos diferentes de superficies y materiales, como plásticos, metales, vidrios, cerámicas y materiales híbridos.
- Gracias a que no requieren cámaras, las máquinas de plasma a presión atmosférica son mucho más fáciles de incorporar a líneas de manufactura industrial automatizadas. Esta es una capacidad crucial, ya que la tecnología de plasma es cada vez más usada en muchas industrias.
- Modificación de propiedades superficiales sin cambio en las propiedades del lecho del material [15]



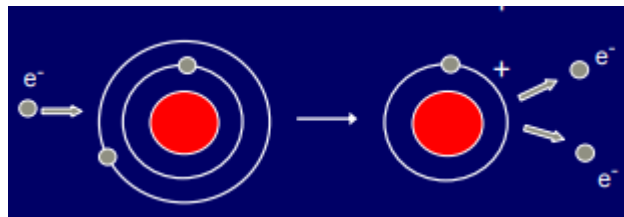
## Procesos atómicos y moleculares

- Ionización

Se dice que un gas está ionizado cuando este se vuelve un conductor, es decir que su conductividad aumenta evidenciando esto por la presencia de una corriente eléctrica aumentada circularmente en el gas, como consecuencia de esto los átomos que conforma al gas han perdido o ganado electrones debido a las cargas eléctricas.

Los electrones liberados en la ionización pueden ser acelerados por campos electromagnéticos externos y ganan energía.

Los sucesivos choques generan una ionización en cadena, estableciendo así una corriente eléctrica. Pero si cesa el aporte de energía, las cargas +/- se recombinan y el plasma se extingue rápidamente.



*Figura 7 Esquema de procesos de ionización y de transferencia de energía sobre átomos o moléculas mediante un campo eléctrico (E) y electrones acelerados.*

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 [16].

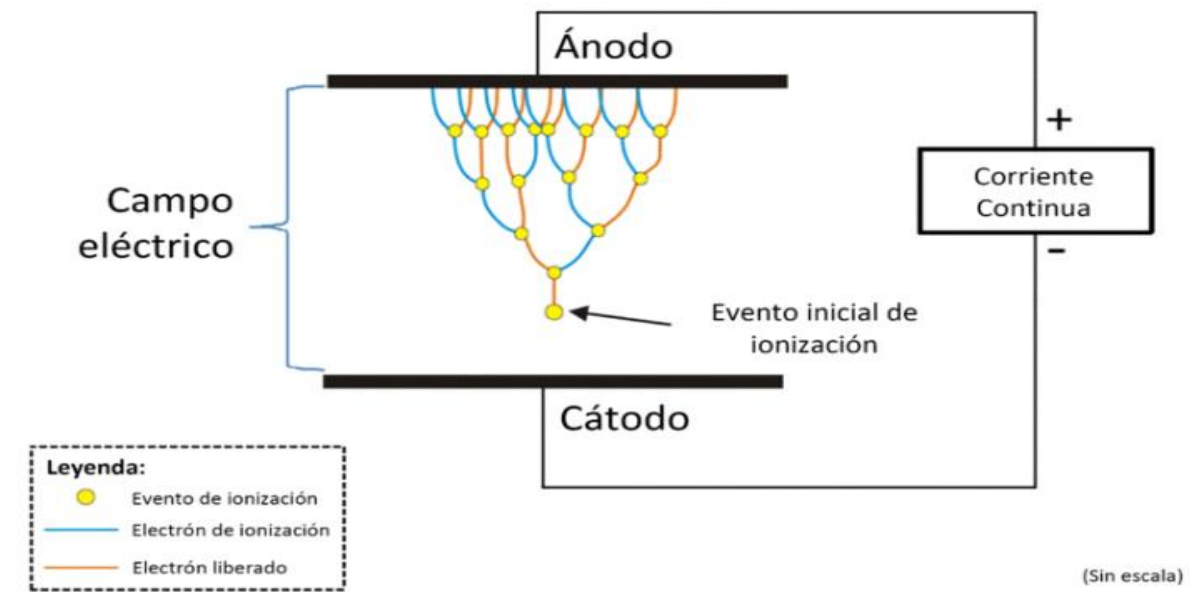


Figura 8 Visualización de una descarga de Townsend.

### Región de ionización y región de arrastre en la descarga corona

La figura 8 ilustra una descarga corona en un arreglo punta-plano y sirve para introducir algunas terminologías usadas comúnmente en este tipo de descarga. En la descarga corona, todos los procesos de ionización están confinados en una pequeña zona, alrededor de la punta. Solo ahí el campo eléctrico es suficientemente alto para hacer que la diferencia  $\alpha - \eta$ , entre el coeficiente de ionización eléctrica  $\alpha$  y el coeficiente de captura electrónica  $\eta$ , sea positiva. La diferencia  $\alpha - \eta$  se define como el coeficiente efectivo de ionización  $\alpha'$ . Típicamente, en la región de ionización, la descarga se considera como sostenida, ya que mantiene una corriente prácticamente constante al aplicar una tensión  $V$  o su equivalente intensidad de campo eléctrico  $\tilde{u}$ . de la región de ionización se inyectan portadores de carga, electrones o iones, hacia la región de arrastre. La región de arrastre puede considerarse justamente como una resistencia pasiva en serie con la región de ionización y como la razón principal de la estabilidad de la descarga corona.

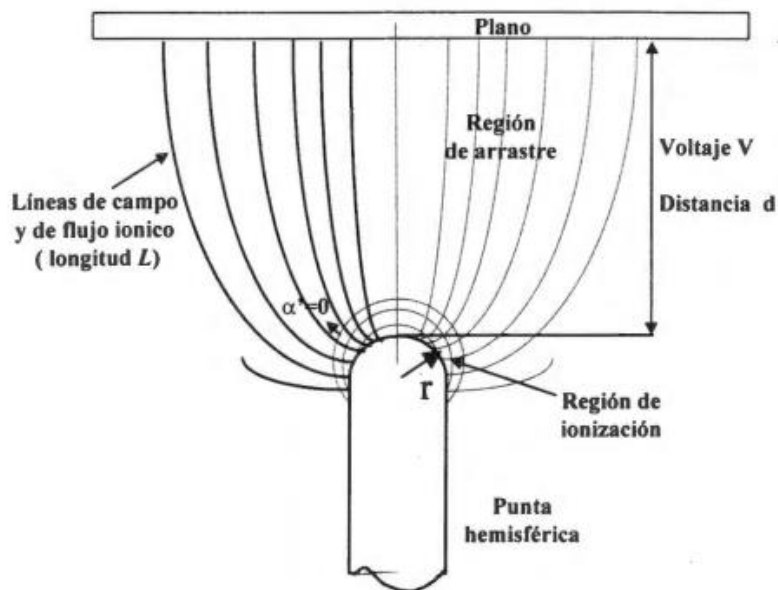


Figura 9 Ilustración de la descarga corona en un arreglo punta-plano.  $\alpha'$  Es el coeficiente efectivo de ionización,  $r$  es el radio de curvatura del electrodo punta y  $d$  es la distancia entre electrodos.

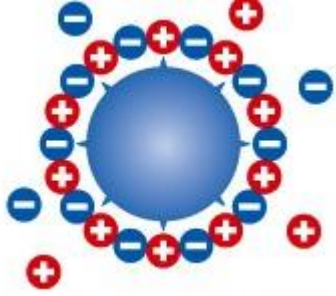

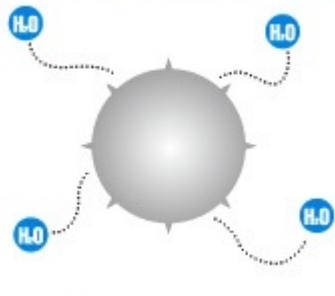
En la región de arrastre los portadores son principalmente iones de la misma polaridad de la punta ya que los electrones al salir de la zona de ionización son capturados rápidamente. En aire los iones primarios normalmente son  $N_2^+$  y  $O_2^+$  como iones positivos y  $O_2^-$  y  $O^-$  iones negativos. Pero los iones primarios reaccionan rápidamente entre ellos y con impurezas presentes en el gas, especialmente con moléculas  $H_2O$  y  $CO_2$  convirtiéndose en iones más complejos.

La presencia de humedad en el aire provoca la formación de grupos, es decir alrededor de los iones primarios se acumulan moléculas de agua, dando origen a iones de mayor masa, tales como:  $H_3O^+(H_2O)_n$ ,  $NH_4^+(H_2O)_n$ ,  $H^+(H_2O)_n$ ,  $O^-(H_2O)_n$ ,  $OH^*(H_2O)_n$  y  $O(H_2O)_n$ . [16]

## Producción de Hidroxilos

Al generar plasma con gases tales como oxígeno, aire, nitrógeno, argón, amonio, etc. se crean nuevos grupos químicos, tales como hidroxilos, carbonilos, éteres, esterres, etc.; que son altamente reactivos y favorecen la degradación de colorantes. La producción de hidroxilos se lleva a cabo a través de radicales libre

que están formados por un átomo o molécula que contiene un electrón desapareado en su orbital exterior. Los Hidroxilos proceden de la rotura del enlace covalente entre el oxígeno y un hidrógeno. De una molécula de  $H_2O$ . Este radical es de vida media más corta y también el más reactivo porque cuando entra en contacto con otra molécula vecina en menos de un microsegundo la altera.

		
<p>iones negativos y positivos se aglutinan a la superficie de la substancia.</p>	<p>Ellos reaccionan en la superficie para cambiar en hidroxilo, las cuales son altamente reactivas.</p>	<p>Los iones toman átomos de Hidrogeno, de la sustancia contaminada, rompe las moléculas.</p>

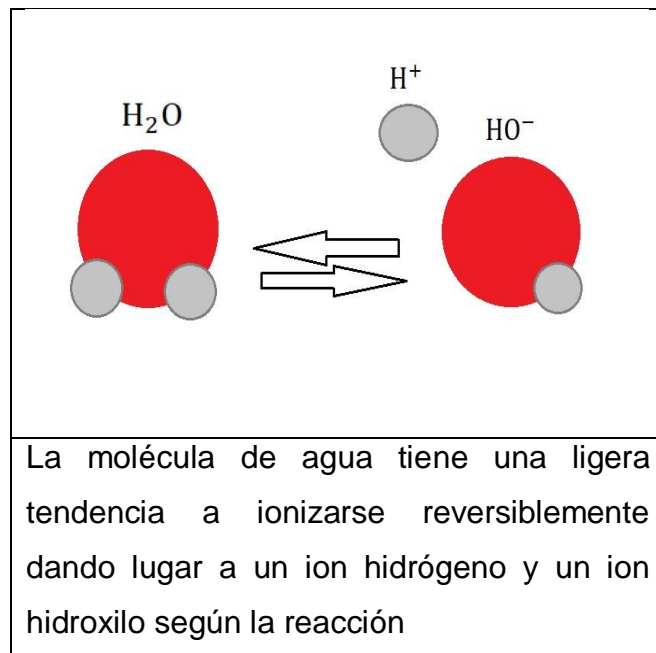


Tabla 1 . Producción de Hidroxilos.

La descarga corona genera iones positivos  $H^+$  y negativos  $O_2^-$  de las moléculas de agua y oxígeno en el aire. Iniciando una reacción química que se transforman

en radicales hidroxilos (OH) altamente reactivos, que capturan el hidrógeno (H) de las sustancias nocivas para descomponerlos. Como resultado de este proceso, se logra la degradación del verde malaquita con un 96.25% [17].

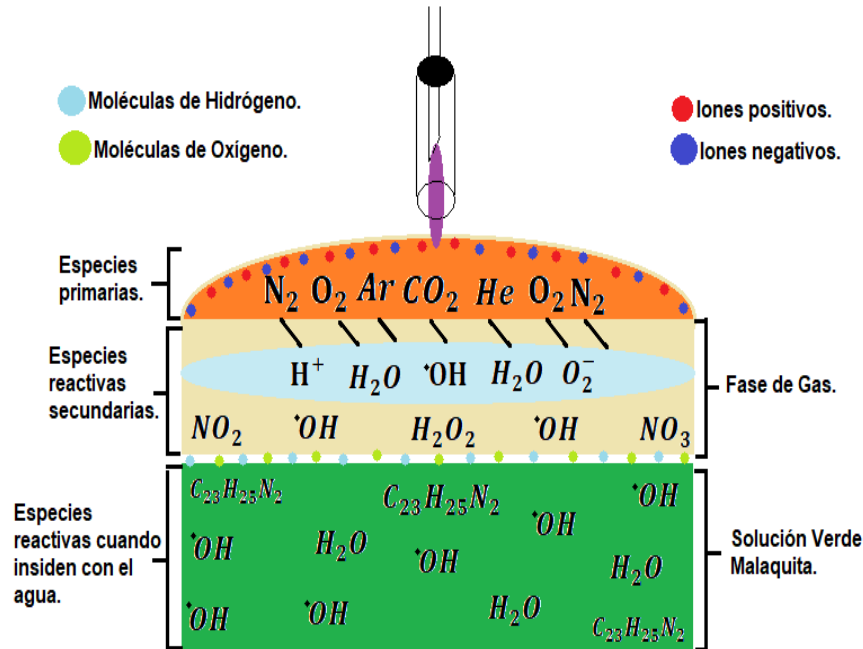


Figura 10 Sistema de producción de hidroxilos.

### 1.3. Diagnóstico

#### OES

Un espectro óptico de emisión (por sus siglas en inglés OES), se forma debido a la excitación de elementos químicos o moleculares, 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 de baja energía entre sus orbitas. Cada elemento emite un conjunto característico de longitudes de onda discretas en función de su estructura electrónica. Mediante la observación de estas longitudes de onda puede determinarse la composición elemental de la muestra.

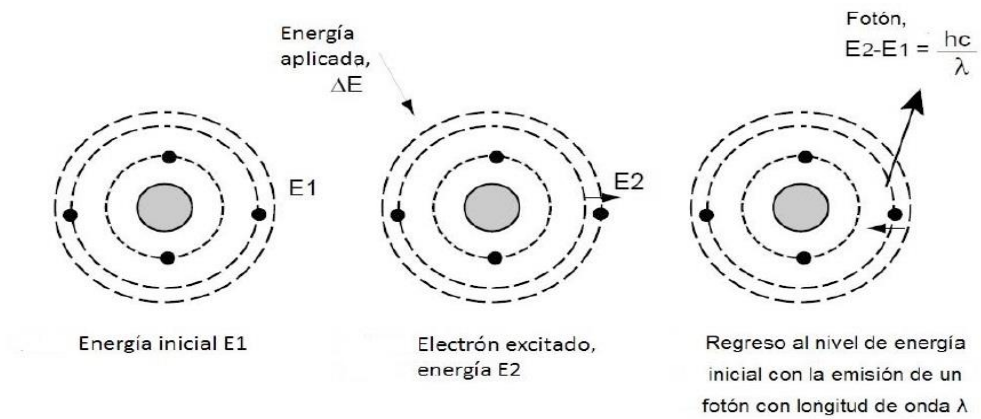


Figura 11 Excitación Atómica.

Si, mediante suministro de energía calorífica, se estimula un determinado elemento en su fase gaseosa, sus átomos emiten radiación en ciertas frecuencias del visible, que constituyen su espectro de emisión [18].

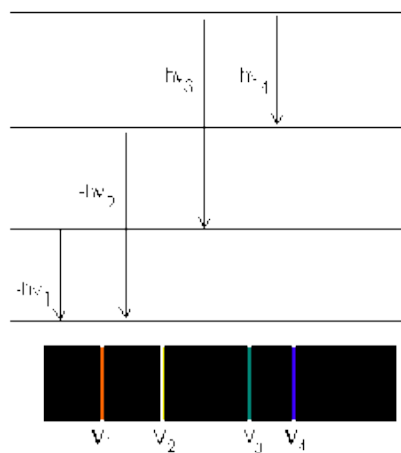


Figura 12 Espectro óptico de emisión.

## Corriente y Voltaje

En la figura 12 se representa en forma esquemática, de voltaje – corriente, características de distintos tipos de descargas eléctricas en gases:

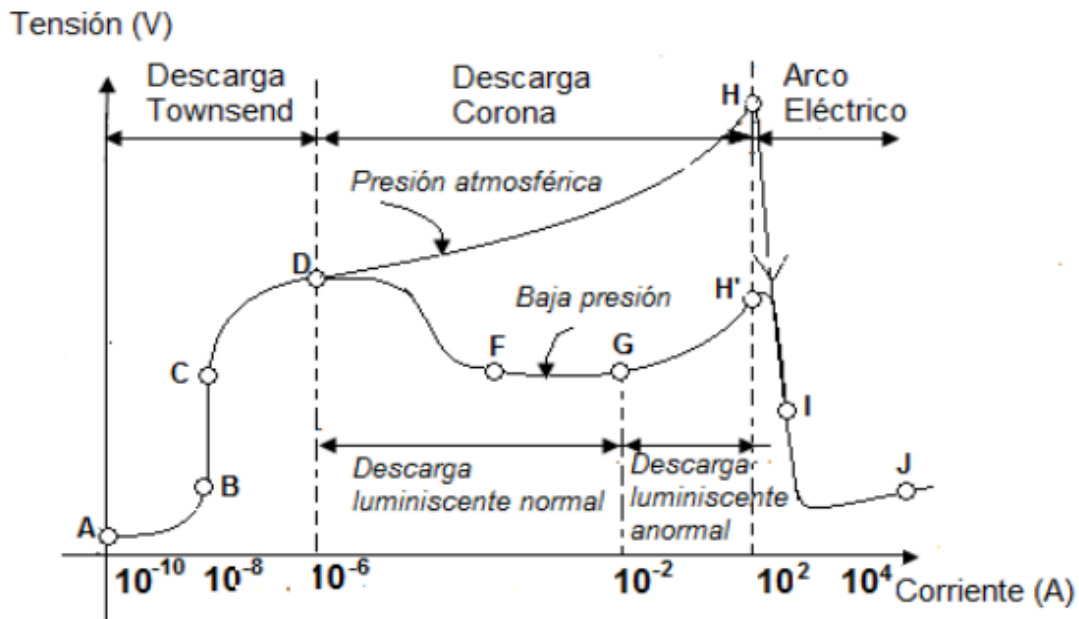


Figura 13 Curva Voltaje-Corriente de diferentes tipos de descargas eléctricas en gases.

Como se aprecia en la fig.13 para tensiones pequeñas la corriente de la descarga se crece con la tensión (Zona A - B). Esto ocurre, hasta que la tensión adquiera un valor de saturación, debido a que el tiempo de transito de las cargas es menor que el tiempo de creación de dichas cargas.

Para las tensiones superiores a la de saturación (C - D), la descarga se desarrolla por el mecanismo de multiplicación por avalanchas, con emisiones de electrodos por parte de cátodo, denominada zona de descarga Townsend, que es una región de descarga oscura (no provoca ninguna emisión de radiación lumínica) y se dan corrientes muy débiles ( $10^{-8}$  A).

En el punto D, se puede dar dos situaciones:

Bajas presiones en relación de baja, presiones atmosféricas en relación de subida y régimen de descargas a bajas presiones. En el punto D, empieza la descarga luminiscente, que operan a bajas corrientes y la presión, los electrones se emiten por impactos de electrones con el cátodo frío. La transición D – F se genera una distribución de campo eléctrico elevado en el cátodo que mantiene constante y que se conserve frío, para que no genere suficiente corriente eléctrica. En la zona F - G la tensión de la descarga es constante. La intensidad se varía gracias a que el área transversal de descarga va creciendo.

En la zona D - G, se le conoce como régimen de descarga luminiscente normal y la zona G - H, ha agotado la capacidad de crecer en intensidad aumentando el área y comienza a requerir más tensión para multiplicación de electrones, invadiendo la zona de cátodo. En el punto H, la corriente es tan intensa produciendo emisión termoiónica y dando lugar a un arco, región tras el punto I. La región H - I, la caída catódica para el arco, es más pequeña que la descarga de luminiscente D - F.

- Regímenes de descarga a presiones atmosféricas.

Punto D se inicia una descarga denominada corona. La corona es una descarga de baja corriente (10-6 A) a presión atmosférica. En el punto H se produce la descarga en chispa, que es un régimen transitorio que se crea un canal ionizado que une ambos electrodos.

El arco en la región I - J, se denomina arco no térmico, porque el plasma que genera no es un equilibrio termodinámico (temperatura de electrones, iones y neutros son diferentes). Los arcos más allá del punto J, se denomina arcos térmicos, que constituyen un plasma cercano al equilibrio termodinámico [19].

Descargas eléctricas en gases.	Respuesta V-A	Respuesta V-A
		Presión Atmosférica
	Descarga Townsend	Descarga Townsend
	Descarga Corona	Descarga Luminiscente
	Descarga de Chispa	(Zona normal y zona anormal)
	Descarga de arco / Arco Eléctrico	Descarga de arco / Arco eléctrico

Tabla 2 Clasificación de las descargas eléctricas en gases en base a su respuesta tensión-corriente.

## Absorbancia

Una sustancia presenta el color complementario del que absorbe ya que este se resta de la luz reflejada o transmitida. Las sustancias que no absorben luz visible son blancas o incoloras, y las que absorben todas las longitudes de onda son negras. Si la banda de absorción es aguda el color es brillante, mientras que una banda ancha y difusa da lugar a un color opaco.



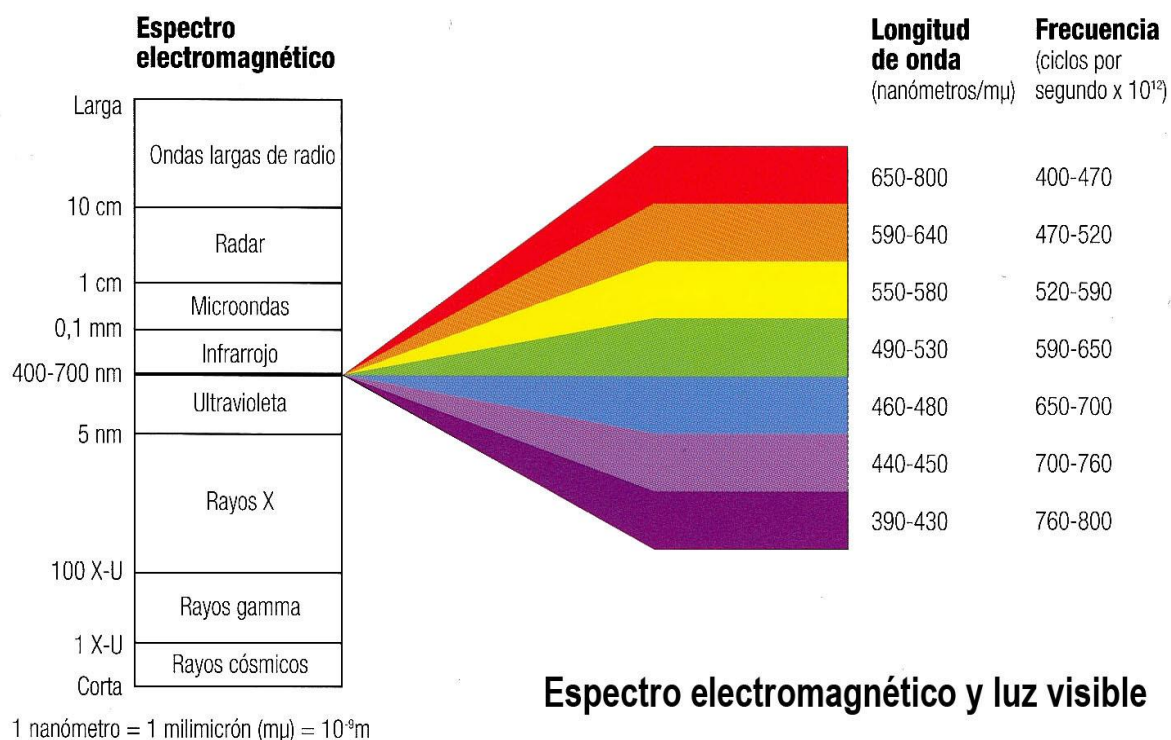


Figura 14 Espectro electromagnético y luz visible.

Longitud ( $\lambda$ ) de la luz absorbida (nm)	Zona del espectro visible	Color observado
400 – 430	Violeta, añil	Amarillo
430 – 470	Azul	Naranja
470 – 500	Azul, Verde	Rojo
500 – 520	Verde	Purpura
520 – 540	Verde, Amarillo	Violeta
540 – 590	Amarillo	Añil
590 – 610	Naranja	Azul
610 – 700	Rojo	Verde

Tabla 3 . Relación entre la luz absorbida y el color observado.

La absorción de radiación se debe a que los electrones de las moléculas pasan a un estado electrónico superior por la acción de un "quanto" de radiación. En moléculas con varios dobles enlaces conjugados las diferencias entre niveles de energía se acortan, y la energía correspondiente a la luz visible es suficiente para

promover transiciones electrónicas permitidas entre orbitales. Ejemplos:  $\pi \rightarrow \pi^*$  (etileno:  $\lambda=165$  nm, 727 kJ/mol; benceno:  $\lambda=256$  nm, 469 kJ/mol) y  $n \rightarrow \pi^*$  (formaldehído:  $\lambda=305$  nm, 395 kJ/mol) ( $\sigma \rightarrow \sigma^* \approx 200$  nm). Cuanto mayor es el número de dobles enlaces conjugados (C=C), mayor es la longitud de onda de la luz absorbida, y mayor la intensidad de la banda de absorción (Tabla 4).

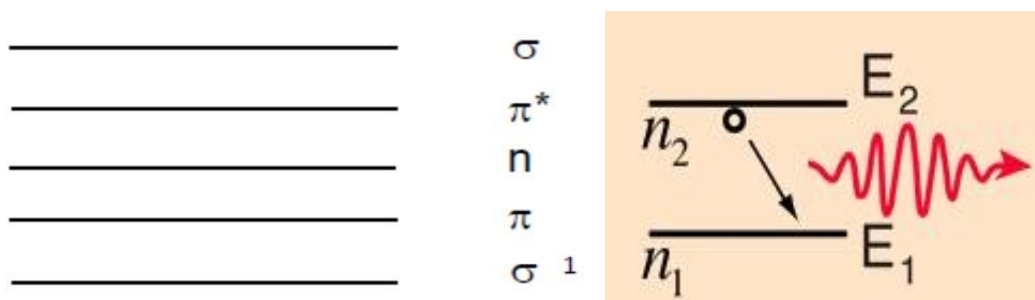


Figura 15 Transiciones electrónicas.

Polieno Conjugado	$\lambda_{\max}$ (nm)	Zona del espectro	Color observado
Butadieno	215	UV	Incoloro
1,3,5 – hexatrieno	260	UV	Incoloro
1,3,5,7 – octatetraeno	290	UV	Incoloro
<b>Ph – (CH = CH)<sub>4</sub></b> – Ph	410	Visible	Amarillo verdoso
<b>Ph – (CH = CH)<sub>5</sub></b> – Ph	424	Visible	Anaranjado
<b>Ph – (CH = CH)<sub>6</sub></b> – Ph	445	Visible	Café anaranjado
<b>Ph – (CH = CH)<sub>7</sub></b> – Ph	465	Visible	Bronce cobrizo
<b>Ph – (CH = CH)<sub>10</sub></b> – Ph	500	Visible	Rojo
<b>Ph – (CH = CH)<sub>15</sub></b> – Ph	580	Visible	Azul

Tabla 4 Longitud de onda ( $\lambda$ ) absorbida en el espectro UV-Visible por políenos conjugados. Un dieno es un compuesto orgánico que tiene dos enlaces dobles. Un polieno tiene más de dos.

Tal y como se observa en la Tabla 4 el color de las sustancias depende del número de dobles enlaces conjugados. A medida que aumenta la extensión del sistema conjugado el tono de color se desplaza a verdes, azules y negros. El color aparece siempre como consecuencia de la acción conjunta de dos agrupaciones atómicas diferentes: el cromóforo y el auxocromo (Ver inciso 1.4) [20].

## **1.4. Colorantes**

El colorante es un término genérico para toda sustancia química capaz de producir toda gama de tintes, utilizados para dar color a productos de la industria textil, cosmética, alimentaria y farmacéutica. Los colorantes se han usado desde los tiempos más remotos, empleándose como tales diversas materias procedentes de vegetales y animales, así como de distintos minerales. En química, se llama colorante a aquella sustancia capaz de absorber determinadas longitudes de onda del espectro de luz. Son sustancias que se fijan en otras y las dotan de color de manera estable ante factores físicos o químicos como la luz y agentes oxidantes. Para que un colorante funcione en su estructura química debe tener determinados grupos funcionales, denominados cromóforos, que hacen que la molécula absorba en la región visible del espectro electromagnético. Un auxocromo ("aumentar color") consiste en grupos cargados positivamente que intensifican una sustancia o cromóforo en la síntesis de colorantes [20].

### **1.4.1 Clasificación**

#### **Naturales**

Naturales como la hematoxilina, el carmín y la orceína.

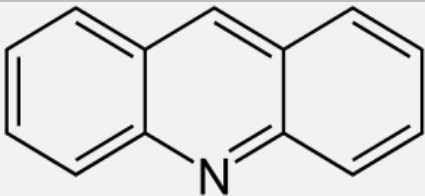
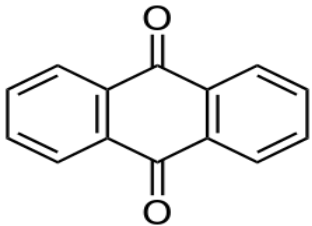
El término colorantes naturales y tintes naturales hace referencia a su nombre ya que son colorantes o tintes derivados de plantas, invertebrados o minerales. La mayor parte de los colorantes naturales fueron utilizados por nuestros antepasados ya que eran obtenidos de forma natural de los vegetales provenientes de plantas (raíces, bayas, cortezas, hojas y madera), y otras fuentes orgánicas como, por ejemplo, los hongos, los líquenes y de insectos como la chochilla. Los arqueólogos han hallado evidencia de colorantes textiles

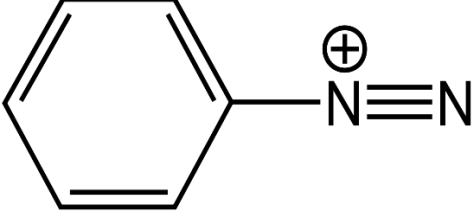
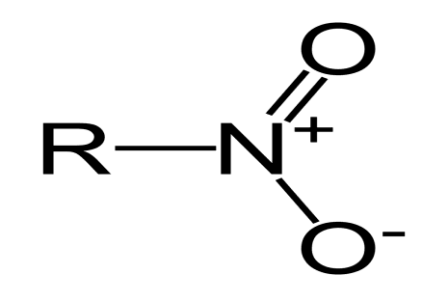
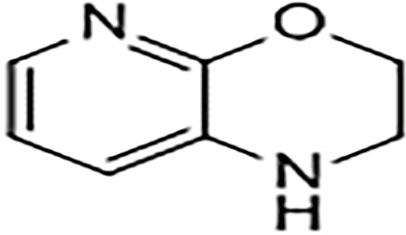
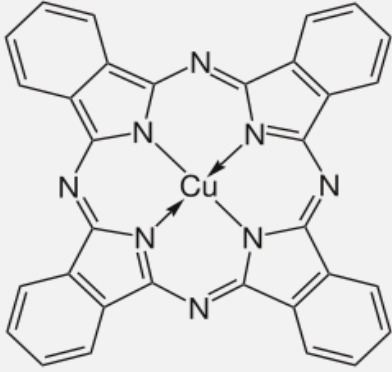
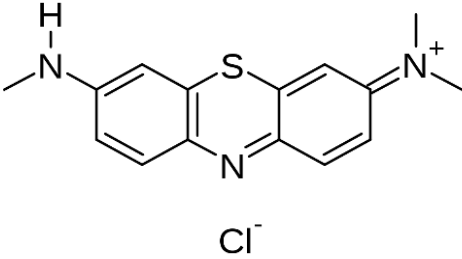
del periodo Neolítico. Muchos colorantes naturales requieren el uso de sustancias químicas llamadas mordientes para fijar el colorante a la fibra textil; antiguamente se utilizaban taninos provenientes de agallas, sales, alumbre natural, vinagre e incluso amonio de la orina añejada. Muchos mordientes, y algunos de los mismos colorantes, generan olores fuertes, y por ello muchos trabajos de tinción a gran escala a menudo se mantenían en zonas alejadas del centro de la ciudad [21].

### Sintéticos o Artificiales

Sintéticos como el azul de metileno, verde malaquita, la safranina, azul de anilina, el naranja G, etc. Los colorantes sintéticos poseen ciertas propiedades, como resistencia a la abrasión, estabilidad foto lítica, resistencia al ataque químico y bacteriano, lo que hace que se mantengan inalterados por mucho tiempo. Por esta razón, la mayoría de estos compuestos presentan un doble problema ambiental; desde el punto de vista estético y toxicológico. Su presencia en el agua causa fenómenos como la eutrofización, disminución de oxígeno, alteraciones de color y olor, al igual que la persistencia.

En la tabla 5 se observan las estructuras responsables del color en los colorantes.

Clase	Formula General
Acridina	
Antraquinona	

Azo	$\text{R}-\text{N}=\text{N}-\text{R}'$
Diazonio	
Nitro	
Oxazin	
Phtalocianina	
Tiazina	

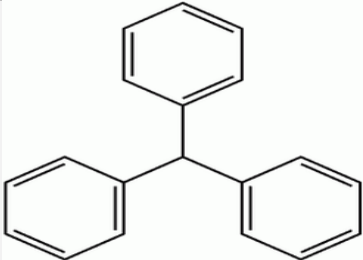
Trifenilmetano	
----------------	------------------------------------------------------------------------------------

Tabla 5 Estructura de los colorantes y sus ciclo hexenos.

Los colorantes trifenilmetano son ampliamente usados en la industria textil para el teñido de seda y nylon. Estos tienen un amplio uso también en papel, cuero e industrias farmacéuticas. Debido a su baja biodegradabilidad, algunos de estos colorantes han sido reportados por acumularse en la superficie del agua y los sedimentos. La toxicidad, carcinogenicidad y mutagenicidad de algunos de estos colorantes los convierte en un problema ambiental significativo.

La industria química ha desarrollado una amplia gama de colorantes sintéticos que permiten acceder a una gran diversidad de tonalidades. Para nombrar esta variedad de productos no se utiliza la nomenclatura sistemática sino un nombre comercial y un código numérico, que se encuentran registrados en el Índice de Colores (Colour Index). Los colorantes están clasificados en diferentes volúmenes por su aplicación tintórea, su estructura química y su nombre comercial [20].

## 1.5. Verde malaquita

El verde básico 4 o Verde Malaquita es un colorante N-metilado diaminotrifenilmetánico. Este colorante catiónico es generalmente usado para teñir algodón, madera, seda, papel, cuero, y también es usado como agente terapéutico o como antiséptico en acuicultura y otras industrias. Es conocido por ser altamente tóxico a células de mamífero y por actuar como promotor de tumores.

Sin embargo, se ha visto que el verde de malaquita no se biodegrada con facilidad, quedando en el ambiente de forma residual por tiempo prolongado. Esto afecta a la vida de ciertos tipos de peces, crustáceos y microorganismos acuáticos. Por otra parte, el verde de malaquita posee una forma reducida que aparece en condiciones anaeróbicas denominada verde de leucomalaquita, aún

más tóxica. Por ello, hoy día el uso del verde de malaquita está en desuso y en algunos países ha sido prohibido [22].



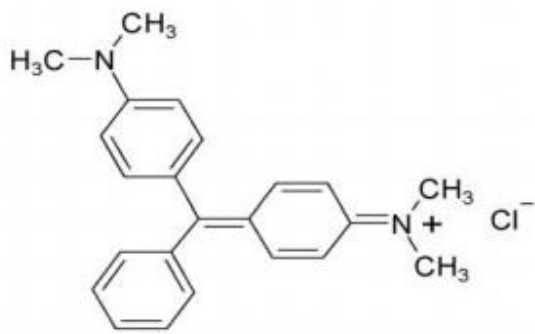
*Figura 16 Muestra de Verde Malaquita.*

### **Características Físicas y Químicas**

El verde de malaquita es un polvo de aspecto cristalino de color verde oscuro. Se prefiere usar la presentación libre de zinc porque es menos dañino, sobre todo cuando es utilizado para el tratamiento de peces.

También se le conoce con el nombre de verde de malaquita oxalato, verde de anilina, verde básico 4, verde de diamante B, y verde de Victoria B. Su fórmula química es  $C_{23}H_{25}ClN_2$ . Su nombre científico es Cloruro de 4-[[4-(dimetilamina) fenil] (fenil)metiliden}-N, N-dimetilciclohexa-2,5-dien-1-iminio.

Se le puede encontrar en forma de sal de oxalato o en forma de cloruro. Tiene una solubilidad en agua de  $20 \text{ g/L}^{-1}$ , y también es soluble en metanol. Su masa molecular es de  $369,91 \text{ g/mol}^{-1}$ . Su constante de ionización es de  $6,90 \text{ pKa}$  (constante de disociación). Cuando está en solución se caracteriza por tener dos formas mezcladas (la catiónica a pH ácido) y su forma básica (carbinol). Por tanto, dependiendo el pH se verá favorecida una u otra y su punto de ebullición es de  $432,15 \text{ K}$  ( $159 \text{ °C}$ ) [23].



Nombre	VM (Verde Básico 4)
Color Index (C.I)	42000
Fórmula	C <sub>23</sub> H <sub>25</sub> N <sub>2</sub> Cl
FW (gmol-1)	364.9
λ <sub>max</sub> (nm)	614

Figura 17 Estructura química del Verde Malaquita.

### Características químicas del color Verde Malaquita

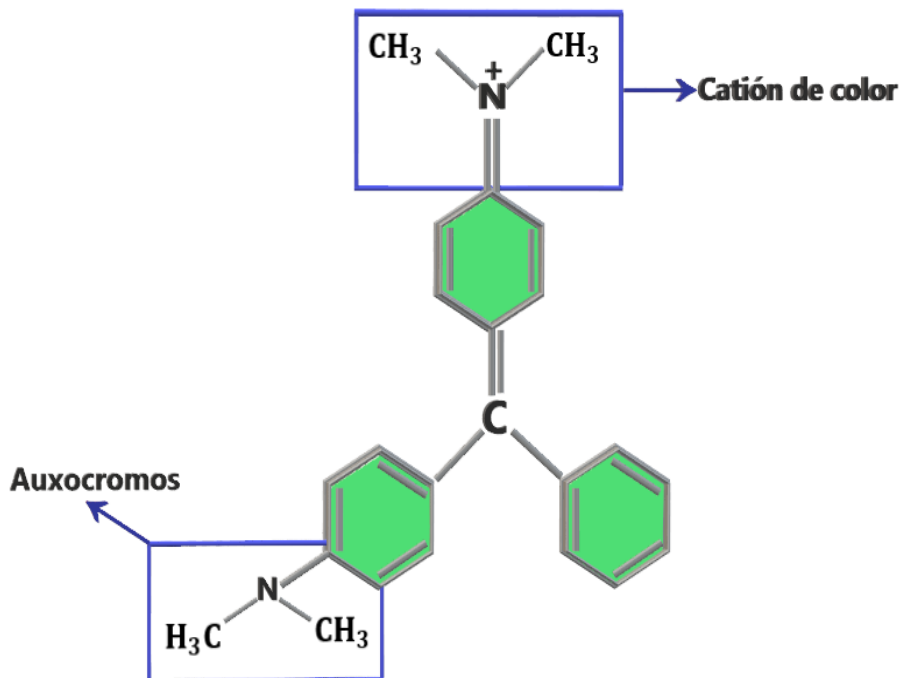


Figura 18 Componentes del Verde Malaquita.

El color de las sustancias depende del número de dobles enlaces conjugados. A medida que aumenta la extensión del sistema conjugado el tono de color se desplaza a verdes, azules y negros. El color aparece siempre como



consecuencia de la acción conjunta de dos agrupaciones atómicas diferentes: el cromóforo y el auxocromo. El grupo cromóforo (del griego portador de color) es un grupo funcional tal como  $-C=C-$ ,  $-N=N-$  (grupo azo),  $-N$  y anillos aromáticos con bastantes electrones en orbitales  $n$  y/o  $\pi$  que dan origen al color que observamos. El cromóforo es por sí solo el responsable del color. Los sistemas cromóforos más importantes son:

- Cromóforos etilénicos:  $Ar-(CH=CH)_n-Ar$ ; ( $n \geq 4$ )
- Cromóforos azo:  $-R-N=N-R$
- Cromóforos aromáticos:
  - derivados del trifenilmetano:  $[Ar_3CH]$
  - derivados de la antraquinona
  - ftalocianinas
  - derivados heteroaromáticos

Las moléculas que tienen un grupo cromóforo pueden actuar como colorantes. Los 3 tipos de colorantes industriales más importantes son los azoicos, los antraquinónicos y los derivados de trifenilmetano (el principal representante de esta serie es el verde de malaquita).

La presencia en la molécula de grupos con pares de electrones no compartidos modifica el color y la intensidad de la absorción características de un grupo cromóforo. Estos grupos, que por sí mismos no confieren color, reciben el nombre de auxocrómicos. Los grupos auxocrómicos cuando son donadores de electrones intensifican la absorción de luz y desplazan el máximo del espectro a mayores longitudes de onda (fotones de menor energía), esto es cambian el color a tonos azulados y verdes. El color siempre aparece como consecuencia de la acción conjunta de dos agrupaciones atómicas diferentes el cromóforo y el auxocromo, si bien el cromóforo es la causa inmediata del color.

Dentro de la estructura del Verde Malaquita se encuentra un catión de color. La tinción con colorantes catiónicos se realiza en medio básico. En estas condiciones los grupos ácido del agua se transforman en grupos carboxilato con carga negativa. Así, el colorante catiónico, a través del nitrógeno positivo, se une por fuerzas electrostáticas, a los grupos aniónicos del agua [20].

Una propiedad importante del verde malaquita es su resistencia a la luz y su poca degradación de color, esto se debe a que la resistencia a la luz es un requisito importante para los colorantes. Los fotones de luz visible y el O<sub>2</sub> pueden romper los enlaces de Nitrogeno por un mecanismo de radicales libres y decolorar el color. Para evitar este problema es necesario proteger el grupo cromóforo por alguna de las siguientes estrategias:

- Mediante sustituyentes voluminosos, antraquinónicos y los derivados de trifenilmetano que impidan el ataque al grupo.
- Los sustituyentes atractores de electrones disminuyen la disponibilidad de electrones sobre los átomos de nitrógeno aumentando la resistencia a la luz (grupo sulfónico y CF<sub>3</sub>).
- Mediante sustituyentes en orto que formen puentes de hidrógeno con los pares de electrones sin compartir del cromóforo: verde directo, negro directo y rojo para Nylon entre otros [20].

### **Aplicaciones del Verde Malaquita.**

- Coloración de esporas de Schaefer–Fulton  
Esta técnica de coloración, también conocida como Wirtz-Conklin, utiliza el verde de malaquita para teñir las esporas dentro y fuera de la célula y safranina para contra teñir a la célula vegetativa. Por tanto, la espora se tiñe de verde y la célula vegetativa de rojo.
- Prueba de concentración de helmintos (Kato-Katz)  
Este método se utiliza para el diagnóstico de parasitosis producida por helmintos. La técnica se basa en el uso de la glicerina como aclarante y el verde de malaquita como contraste (disminuye la luminosidad de la muestra). Sin embargo, el verde de malaquita en esta técnica no es indispensable. Si no se cuenta con este colorante puede realizarse sin él.
- Preparación de medios de cultivos  
Por el efecto bactericida y fungicida que tiene el verde de malaquita, es utilizado en la preparación del medio de cultivo Löwenstein-Jensen, medio especial para el aislamiento de micobacterias.
- En la industria alimenticia y textil

Durante algún tiempo se utilizó como colorante para teñir papel y telas, pero su uso aumentaba el poder tóxico de los desechos industriales que son vertidos al mar. Esto ha producido la contaminación de los alimentos marinos, como peces, gambas, entre otros.

Por otra parte, el uso del verde de malaquita en las piscifactorías para el tratamiento de las parasitosis en los peces puede originar productos marinos de consumo humano con presencia del colorante. Esto es grave debido a su efecto cancerígeno. Debido a ello, ha dejado de utilizarse en estos ámbitos.

- Tinción de la placa bacteriana

Como método para la visualización de la placa bacteriana a nivel dental se han usado diversos químicos a lo largo de la historia. Entre ellos se encuentra el verde de malaquita, junto a otros como la eritrosina [24].

- Tratamiento de peces y crustáceos de estanques, peceras y acuarios

El verde de malaquita resulta útil para el tratamiento de peces infestados por el protozoo ciliado *Ichthyophthirius multifiliis*. Este parásito causa la enfermedad del punto blanco. Esta parasitosis es un verdadero problema para quienes crían y mantienen peces en cautiverio, debido a su fácil diseminación.

El verde de malaquita se usa de formas muy variadas para tratar a los peces afectados. Por ejemplo, se ha usado dando un baño corto a los peces, pasándolos a un recipiente con agua y verde de malaquita. Otra forma es vertiendo una cantidad específica de esta sustancia en el agua o colocando el verde de malaquita de forma directa sobre la piel del animal.

- Prevención de enfermedades en los peces

No solamente se pueden tratar enfermedades en peces con este compuesto, sino que también es posible prevenirla. Se puede desinfectar a los peces nuevos que ingresaran a la pecera, pasando los ejemplares por baños especiales que contengan verde de malaquita como desinfectante, entre otras sustancias. Los huevos de pescado también pueden ser desinfectados con solución de verde de malaquita antes de ser trasladados a otros estanques.

- Consideraciones sobre el tratamiento de peces y crustáceos con verde de malaquita.

Si bien el verde de malaquita elimina algunas enfermedades, también es cierto que es nocivo para bacterias y hongos saprófitos y para algunos tipos de peces, afectando a las enzimas respiratorias. Además, queda de forma residual en los ambientes acuáticos.

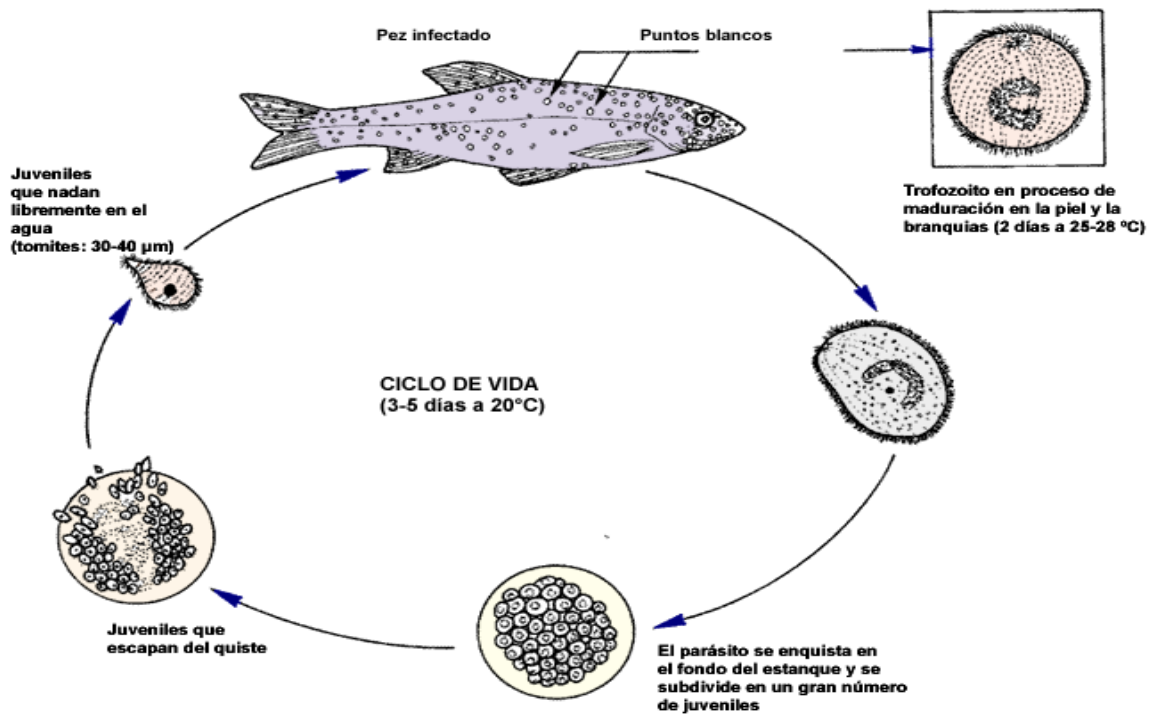


Figura 19 Ciclo de vida de *Ichthyophthirius multifiliis*: responsable de la enfermedad del punto blanco.

Por tanto, actualmente no se recomienda su uso. El uso del verde de malaquita está prohibido en muchos países, entre ellos Estados Unidos, la Unión Europea y algunos países del sudeste asiático como Tailandia [25].

## Posibles daños al ambiente, persona y animales

- Efectos sobre la salud

La NFPA (National Fire Protection Association) clasifica al verde de malaquita de la siguiente manera:

- Riesgo de salud en grado 2 (riesgo moderado).
- Riesgo de inflamabilidad en grado 1 (riesgo ligero).
- Riesgo de reactividad en grado 0 (no hay riesgo).

Los riesgos sobre la salud son irritación de piel y mucosas por contacto directo. Puede llegar a ser grave sobre la mucosa ocular. También origina irritabilidad de las vías respiratorias y digestivas por inhalación e ingestión accidental, respectivamente. La verde malaquita al ser utilizado para la erradicación del punto blanco e infecciones bacterianas en peces se usa en grandes cantidades en plantas de acuicultura y acuarios. Estudios recientes demostraron que el uso del verde malaquita al tener zinc en todas sus presentaciones, hace que se quede estancado en el hígado y riñones de los peces, incluso quedándose incrustado en el tejido muscular; al pertenecer al conjunto de los azo colorantes provoca mutaciones genéticas y cáncer. Los peces de acuicultura y alimentos de origen acuático, al ser consumidos por el ser humano también se ve afectado con los estragos del verde malaquita, es por ello que su uso no está permitido en los Estados Unidos, la Unión Europea y en algunos países del sudeste asiático como Tailandia, debido a que se considera que tiene un rol altamente tóxico [25].

- Impacto en el ambiente

Se ha comprobado que el verde de malaquita genera efectos nocivos residuales duraderos en ambientes acuáticos, afectando al microbiota saprófito benéfica y algunos tipos de peces. Por este motivo no deben verterse los remanentes de este colorante por el desagüe.

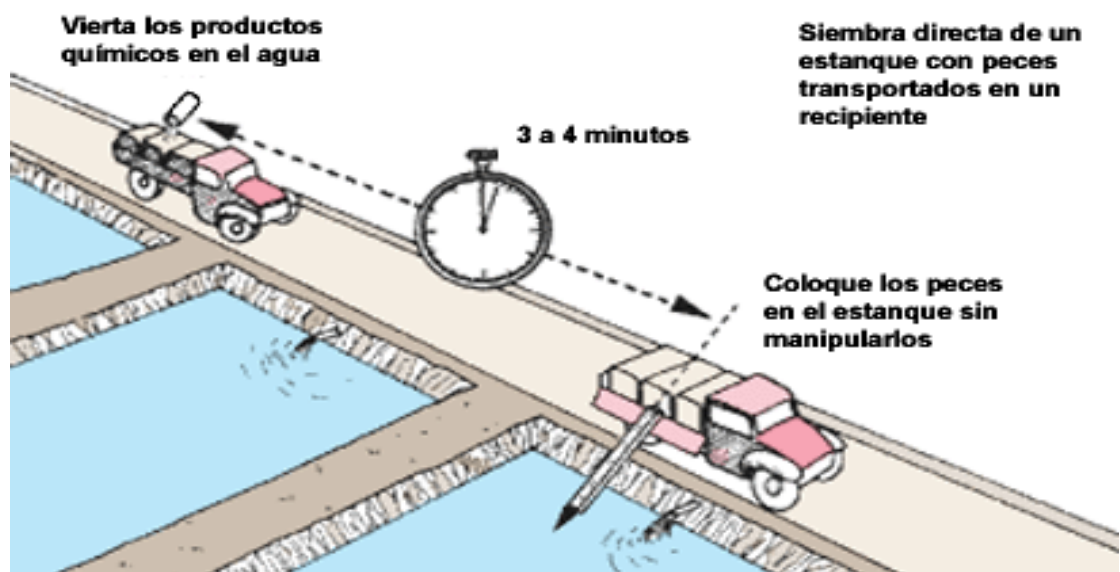


Figura 20 Ejemplificación del uso del Verde Malaquita en la acuicultura [38].

En este sentido, Lannacone y Alvariño [32] estudiaron la ecotoxicidad acuática de dos colorantes (azul de metileno y verde de malaquita) sobre *Daphnia magna* (crustáceo).

Llegaron a la conclusión que ambos colorantes son tóxicos, aunque el azul de metileno lo es en mayor proporción. Ambos afectan el ambiente acuático a concentraciones menores a 1%.

Por otra parte, diversas investigaciones han revelado que la toxicidad del verde de malaquita está influenciada por la temperatura y el pH. En este sentido, la toxicidad es más alta con el aumento de la temperatura y la disminución del pH. Debido a lo expuesto anteriormente, la FDA (Food and Drug Administration) prohibió en 1991 la utilización de verde de malaquita en acuicultura, por sus propiedades cancerígenas [24].

## **Soluciones al problema del agua contaminada con colorantes**

La industria convencional utiliza grandes cantidades de agua y productos químicos en sus procesos. Esto supone un grave problema ambiental, debido a que pocas son las industrias que se encargan de depurar sus aguas residuales, vertiéndose directamente sin tratar a los ríos y convirtiéndolos en unas macabras sopas químicas, llenas de tintes sintéticos y otros tóxicos. Los tintes y colorantes sintéticos están diseñados para resistir la acción de la luz, agua y productos químicos en los tejidos, sin embargo, estas propiedades son precisamente las que impiden su biodegradación en el medio ambiente. Estos tóxicos pueden ser carcinogénicos. Se incorporan a la cadena alimentaria y se filtran a los suelos y acuíferos subterráneos. Según las últimas investigaciones, hasta un 60% de los ríos, lagos y embalses del mundo están contaminados.

Dentro de las posibles soluciones a este grave problema, contemplamos encontrar alternativas eficaces para el tratamiento de las aguas residuales; se emplean diferentes tipos de tratamiento para eliminar residuos orgánicos contaminantes y coloración del agua utilizada para el teñido, ejemplos de ellos son: floculación, filtración, adsorción, procesos avanzados de oxidación, lodos activados, entre los más importantes [26]. Este trabajo contempla el estudio de la degradación de colorantes textiles mediante la interacción con un plasma (descarga eléctrica) a presión atmosférica, generado en la interfaz líquido-aire.

Los métodos de caracterización usados fueron espectroscopía óptica de emisión, medición de corriente y voltaje para la descarga eléctrica, con respecto a los parámetros medidos para caracterizar la solución se obtuvieron temperatura macroscópica, pH, conductividad eléctrica y absorción. A partir del análisis de los datos obtenidos, se establece que el proceso de degradación por plasmas es altamente eficiente.



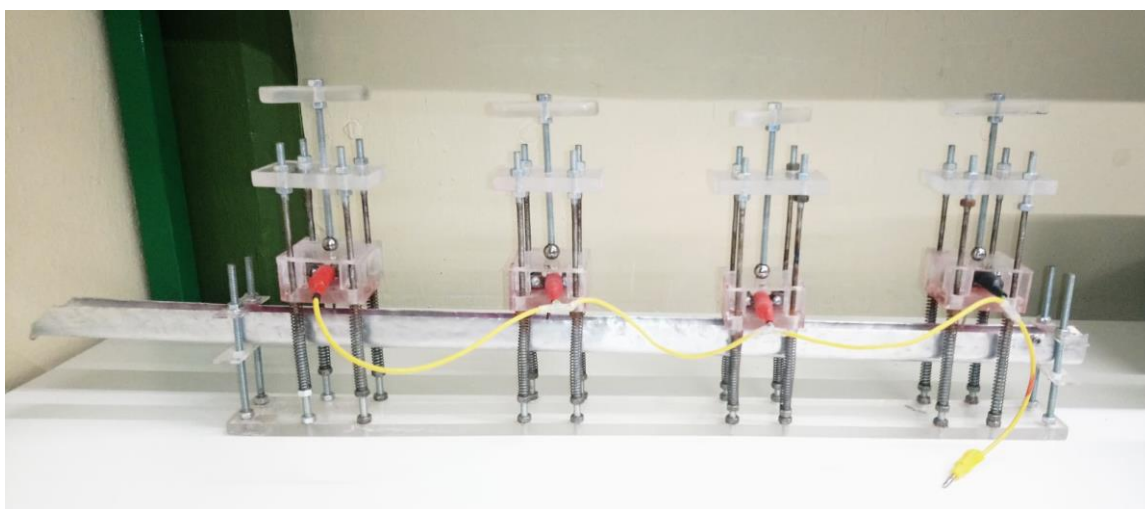
*Figura 21 Estanques de Acuicultura.*

## Capítulo 2

### 2.1. Experimentación (plasma)

#### Sistema experimental

Se utilizó un reactor a flujo (figura 22), diseñado y construido en el laboratorio de Física Avanzada (FC-UAEMex), en donde se llevó a cabo la interacción del plasma con la solución de colorante, con el fin de tratar de desintegrar las moléculas del colorante Verde Malaquita de las moléculas de agua.



*Figura 22 Reactor a flujo.*

El reactor consiste en 4 cajas con medidas 6.5 cm de largo, 6.1 cm de ancho y 3.8 cm de altura, cada una de sus paredes están hechas de acrílico de 3 mm de espesor y una base de acrílico de 7 mm. Tienen una plataforma “móvil” y una tapa autoajustable la cual se manipula con una manija o maneral, ésta pasa a través de postes de acero y se apoya sobre 4 resortes para que pueda subir y bajar la plataforma; dicha caja tiene una ventana por la que atraviesa una conexión de alto voltaje. En la caja autoajustable se encuentra colocado un electrodo de tungsteno de 169 mm de largo (ánodo) que puede moverse manipulando la tapa con un maneral de acrílico, el cual está sostenido por otra tapa de acrílico no-móvil. El reactor consiste en un canal de metal por donde se pasó el agua con el colorante (impulsa por una bomba de agua), que se ubica en la parte interior de los 4 reactores, creando un puente entre ellos. En dicho



canal se va a colocar y sostener un sensor de temperatura LM35 y la fibra óptica cerca de la descarga corona, también esta perforada la base de la caja en el centro con el fin de que pueda el ánodo tener contacto con la muestra.

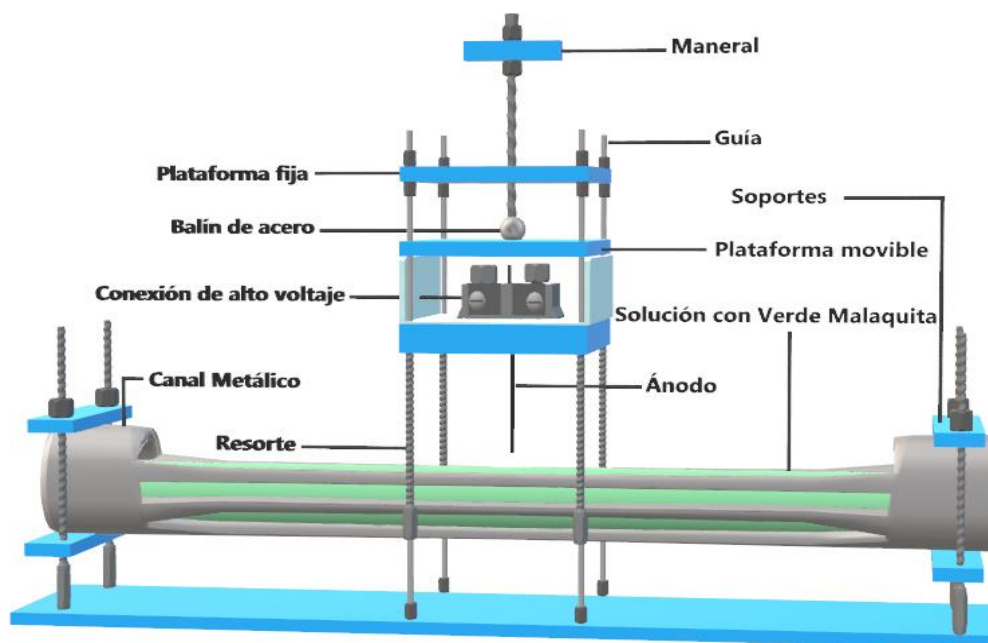


Figura 23 Reactor a flujo y sus partes.

### Preparación de la muestra.

En una cubeta con 10 litros de agua del grifo para el primer experimento y 5 litros de agua del grifo para el segundo experimento, se agregó 40 ml de verde malaquita intensificado con pH de 8. Con ayuda de un agitador se logró que la mezcla fuera uniforme. Obteniendo así para el primer experimento de 10 litros una concentración de  $C= 0.0109$  M y para el segundo experimento de 5 litros una concentración de  $C= 0.0217$ .

### Espectrómetro

Los espectros ópticos de emisión son una parte fundamental para el análisis del tratamiento por medio de plasmas para degradar colorantes. El espectrómetro empleado es Ocean Optics Flame Miniature Spectrometer (UV-Vis) de Ocean Optics Corp. El equipo se caracteriza por tener una resolución óptica de 0.5 nm (nanómetro) FWHM (anchura a media altura), así como una amplia respuesta

espectral (200-1100 nm); como detector utiliza un arreglo lineal de CCDs (Dispositivo de carga acoplada) de alta sensibilidad (TCD1204AP). Sus dimensiones son de 148.6 mm x 104.8 mm x 45.1 mm. El espectrómetro puede ser conectado a una PC o una computadora portátil por medio del puerto USB, de esta manera el equipo es controlado directamente desde un puerto USB de la computadora, esto es una gran ventaja porque elimina el uso de una fuente de alimentación externa [27].

## Estructura Interna

En la figura 24 se presenta un esquema del blanco óptico del espectrómetro, aquí se muestra el camino que recorre la luz dentro del instrumento hasta su incidencia sobre el detector. En el esquema se enumeran los componentes internos del espectrómetro y posteriormente se describe el funcionamiento de cada uno de ellos.

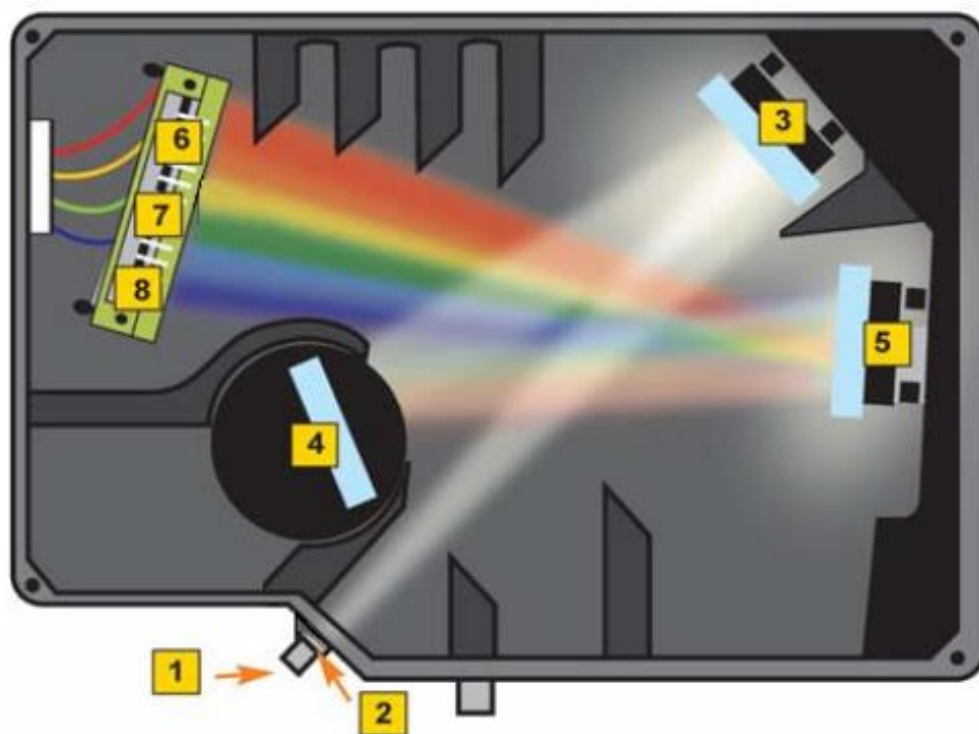


Figura 24 Configuración interna del espectrómetro Ocean Optics.

1. **Conector SMA.** Es un conector universal estandarizado para la conexión del canal de lectura de fibra óptica bifurcada.

2. **Ranura de entrada (Slit).** Es la abertura por la cual la luz entra en el espectrómetro. Su ancho afecta directamente la resolución espectral del instrumento.
3. **Espejo colimador.** Este espejo tiene por objetivo hacer que la luz paralela, para que posteriormente incida de esta forma en la rejilla de difracción.
4. **Red o rejilla de difracción.** Descompone la luz proviene del espejo colimador en sus distintas longitudes de onda. De la correcta selección de la red de difracción dependerá también la resolución espectral del instrumento y el intervalo de longitudes de onda a cubrir, y por lo tanto el tipo de aplicaciones posibles.
5. **Espejo de enfoque.** Ubicado frente al detector, es el encargado de reflejar y focalizar el haz de luz difractado en el arreglo lineal de detectores.
6. **Detector.** El espectrómetro utiliza un arreglo lineal de CCD el cual capta la luz proveniente del espejo de enfoque. Cada píxel del arreglo responde a una zona del espectro y crea una respuesta digital. Los datos digitales son enviados a la computadora para poder observarlos en pantalla. El CCD implementado en el equipo es el TCD1304AP, cuenta con 3648 fotodetectores [27].

## Fibra óptica

Se utilizó la fibra UV de la firma Ocean Optics, la cual se muestra en la figura 25. La fibra tiene un diámetro de 200  $\mu\text{m}$ , una apertura numérica de 0.22 y pueden trabajar en un intervalo de longitud de onda desde la región ultravioleta hasta el visible (250-800 nm). La fibra está diseñada para medir la reflexión y fluorescencia en superficies sólidas o fluorescencia y esparcimiento en líquidos [27].



Figura 25 Cable de Fibra óptica.

### Fuente de voltaje

El sistema experimental se diseñó especialmente para usar una fuente de alto voltaje, regulada, KEYSIGHTTM N8937A, conectada directamente al reactor, ya que proporcionan potencia total con una sola combinación de voltaje y corriente. [28].

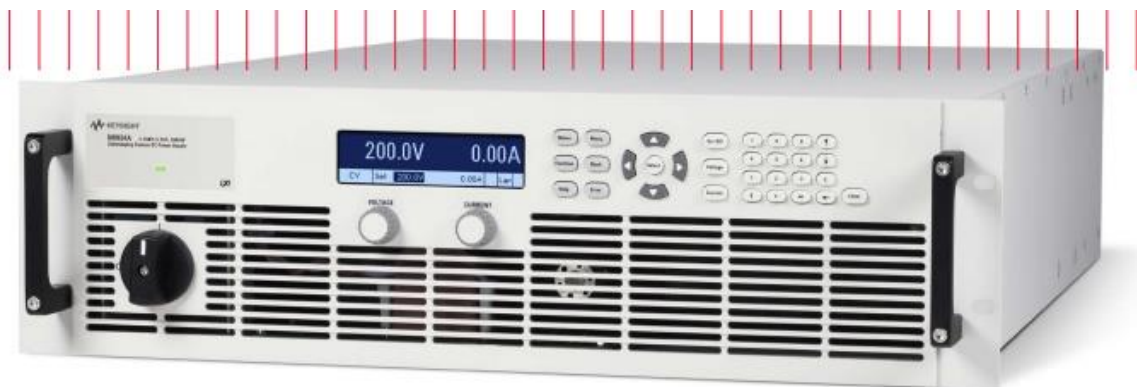


Figura 26 Fuente de voltaje KEYSIGHTTM N8937A.

Parámetros de salida	Entrada AC	Exactitud en la programación
Voltaje: 0 - 1500 kV	Rango de Voltaje: 187 – 240 VAC	Voltaje: 0.1%
Corriente: 0 - 30 A		
Potencia: 1500 W		Corriente: 0.2%

Tabla 3. Características principales de la fuente de voltaje.

Para garantizar y mejorar el buen funcionamiento en el sistema del experimento se conectó una resistencia de 1kOhm y a una punta de alto voltaje a la fuente de voltaje la cual era monitoreada por medio de multímetros BK PRECISION™ 5491B. La entrada de alto voltaje se conectó sobre el ánodo de cada uno de los reactores y la tierra fue conectada al cátodo que en este caso sería al riel metálico. Los parámetros de voltaje y corriente usados en la fuente para realizar el tratamiento para 10 litros son 1000 V y 200 mA, respectivamente.

### Multímetro Digital BK Precisión 5491B

Para obtener las mediciones de corriente y voltaje durante el tiempo de descarga se realizó una conexión a dos multímetros digitales BK precisión 5491B, en un multímetro se midió el voltaje y en el otro la corriente. Los datos fueron adquiridos mediante el software 2831E & 5491B Multimeter [29].



Figura 27 Multímetro Digital BK Precisión 5491B.

### DR3900: Espectrofotómetro de laboratorio para análisis de agua

Para estudiar el espectro de absorción de las muestras tomadas cada 10 min se utilizó un espectrofotómetro HACH DR3900, en donde se vertía la muestra en un recipiente de cuarzo, para después introducirlo en el espectrofotómetro en donde una fuente de luz de gas de tungsteno con un rango de longitud de 320 nm a 1100 nm, incidía en la muestra, la cual fue cambiando según la potencia que se

usa en el gas de tungsteno para modificar la longitud de onda incidente. La luz incidente atraviesa el recipiente de cuarzo hasta un detector el cual detecta la longitud de onda incidente [30].



Figura 28 Espectrofotómetro HACH DR3900.

## Medidor portátil HQD HACH

Para tomar las mediciones de pH, Conductividad Eléctrica y Demanda de Oxígeno se utilizó un medidor portátil con sus sondas intercambiables. El medidor tiene una interfaz avanzada que al conectar las sondas inteligentes reconoce automáticamente el parámetro de análisis, el historial de calibración y la configuración del método para así minimizar errores y reducir el tiempo de configuración. Cada sonda inteligente mide un parámetro diferente, se utilizó la sonda de pH, la sonda de Conductividad Eléctrica y la sonda de Oxígeno Disuelto [30].



*Figura 29 Medidor portátil HQD HACH.*

## **Procesos de interacción**

La solución con colorante fue colocada en una cubeta de plástico conectada a una bomba de agua para peceras con la finalidad de que la solución fluya sobre el canal de metal, se tomaron mediciones de pH y conductividad eléctrica, las cuales pueden ser medidas con un potenciómetro (HACH HQ40d). El canal de metal con la solución fluyendo se posicionó en la parte inferior de la caja de acrílico para que interactuara con los electrodos, éstos a su vez conectados a una fuente de alto voltaje, Keysight N8937A, los ánodos, posicionados en la parte superior, son conectados al alto voltaje y el canal metálico funciona como cátodo; para obtener las mediciones de corriente y voltaje durante el tiempo de descarga se realizó una conexión a dos multímetros digitales BK precisión 5491B y los datos fueron adquiridos mediante el software 2831E & 5491B Multimeter. La temperatura fue medida con un termómetro eléctrico. Se colocó una fibra óptica sobre el canal, el cual está conectada a un espectrómetro Ocean Optics HR4000 CG-UV-NIR, utilizando como software Spectra suite spectroscopy, en el que se guardaron las señales recibidas por la fibra óptica, está posicionada de tal manera que capte la luminiscencia en la interface liquido atmosfera, es necesario que el lugar en donde se realiza el experimento llegue la menor luz posible para evitar ver otros elementos en el espectro. Una vez que los instrumentos están midiendo correctamente, se generó una descarga tipo corona suministrando 1000 Volts y 200 mA, mediante una fuente de alto voltaje, con ayuda del maneral se bajó la plataforma de cada ánodo hasta encontrarse a 2 mm de la superficie del agua que es en el momento en el que se genera el plasma, cabe destacar

que las condiciones a las que se encuentra expuesto el experimento es a presión atmosférica y a temperatura ambiente, 754.17 hPa y 19°C respectivamente. El tratamiento se realizó a diferentes tiempos 140 y 160 minutos bajo las mismas condiciones físicas y químicas.

## **Capítulo 3**

### **3.1 Resultados**

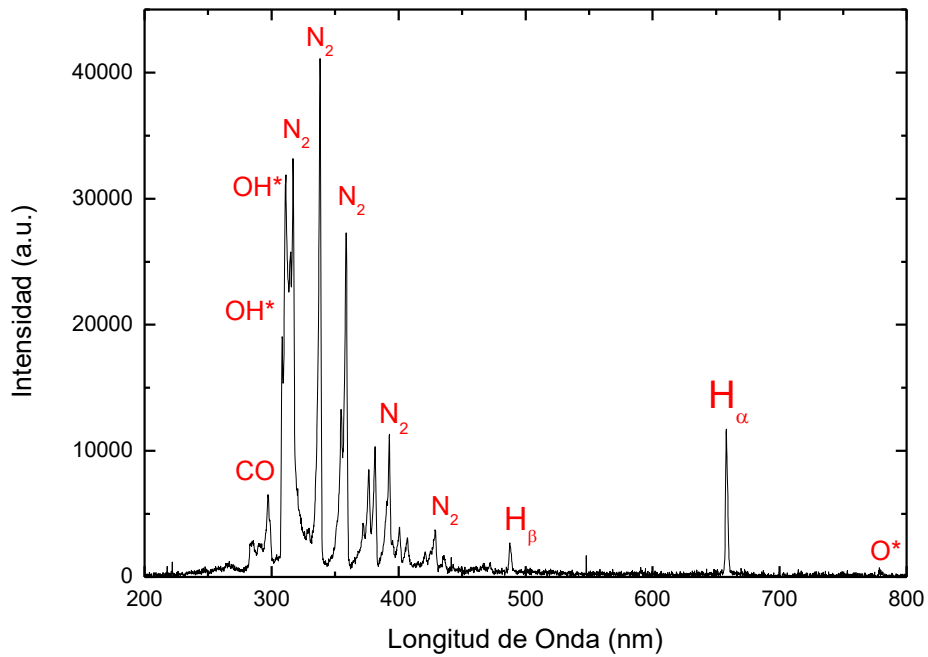
En el siguiente capítulo se muestran los resultados de dos experimentos; uno fue realizado con 5 litros de agua del grifo y 40 ml de verde malaquita, y otro con 10 litros de agua del grifo y 40 ml de verde malaquita. Para el análisis/caracterización del plasma se obtuvieron datos como Espectros Ópticos de Emisión, transición y energía durante la interacción, en cuanto a la solución se obtuvieron resultados de las mediciones correspondientes a pH, Conductividad Eléctrica, Demanda de Oxígeno, Espectros de Absorción y Temperatura.

#### **3.1.1 Espectros Ópticos de Emisión**

##### **Caso 10 litros de agua del grifo con 40 ml de Verde Malaquita**

Las interacciones del plasma con el agua generan especies que dependen de la naturaleza del gas en el que se generó el plasma. En este experimento el gas utilizado fue el aire. El aire está compuesto en su mayoría por un 78% de Nitrógeno, un 21% de oxígeno y el 1% restante se compone de gases como el dióxido de carbono, argón, neón, helio, hidrógeno, otros gases y vapor de agua. Durante el experimento se tomó cada 10 min el espectro producido por la descarga tipo corona durante todo el proceso. Para el análisis espectroscópico de las longitudes de onda más intensas se buscó referencias en la base de datos del NIST, encontrándose los elementos correspondientes a las longitudes de onda.





Grafica 1 Espectro Óptico de Emisión de las especies generadas sobre la superficie de la muestra, al tiempo 0 en 10 litros de agua del grifo y 40 ml de Verde Malaquita.

En la gráfica 1 se muestra que la longitud de onda con mayor intensidad es el  $N_2$  ya que como se vio el Nitrógeno es el mayor componente del aire, también podemos observar radicales -OH producidos por la interacción del plasma con la muestra, monóxido de carbono (CO), ya que es resultado de la oxidación incompleta del carbono durante el proceso y podemos notar la presencia de dos especies atómicas producidas por la interacción del plasma con el agua, las cuales son  $H_\beta$  y  $H_\alpha$ .

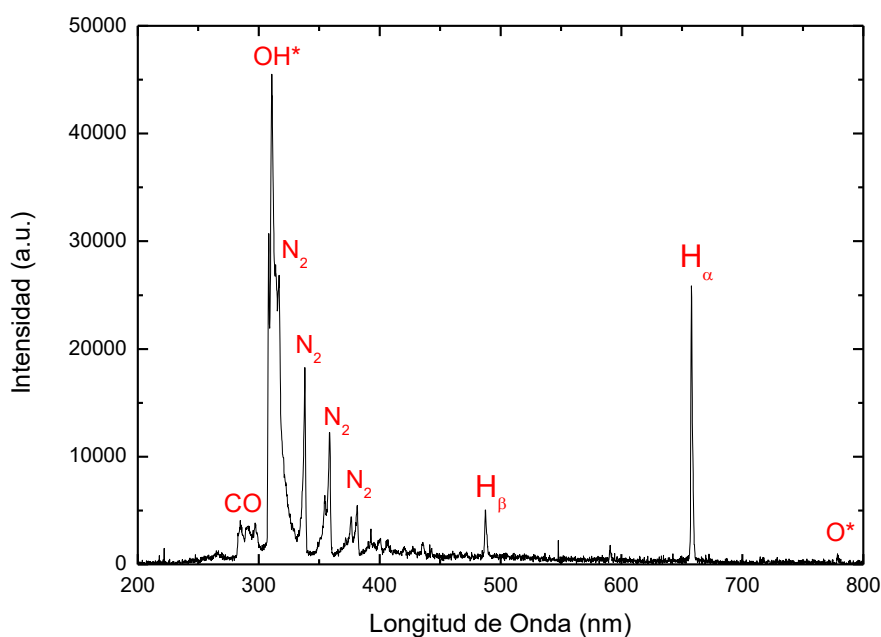
Elemento	Longitud de Onda Teórica (nm)	Longitud de Onda Experimental (nm)	Transición
CO	296.43	297.58	$A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$
OH*	308.9	308.23	$A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$
OH*	312.17	311.21	$A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$
$N_2$	315.93	316.73	$C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$

$N_2$	337.13	338.98	$C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$
$N_2$	353.67	354.7	$C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$
$N_2$	357.69	358.48	$C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$
$N_2$	375.25	376.45	$C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$
$N_2$	379.29	380.45	$C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$
$N_2$	393.85	392.88	$C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$
$H_\beta$	486.13	487.65	2 – 4
$H_\alpha$	656.27	657.92	2 – 3
$O^*$	777.19	777.17	$2s^2p^3(4s^0)3s -$ $2s^22p^3(4s^0)3p$

Tabla 6 Transiciones Atómicas y Moleculares ocurridas en la muestra.

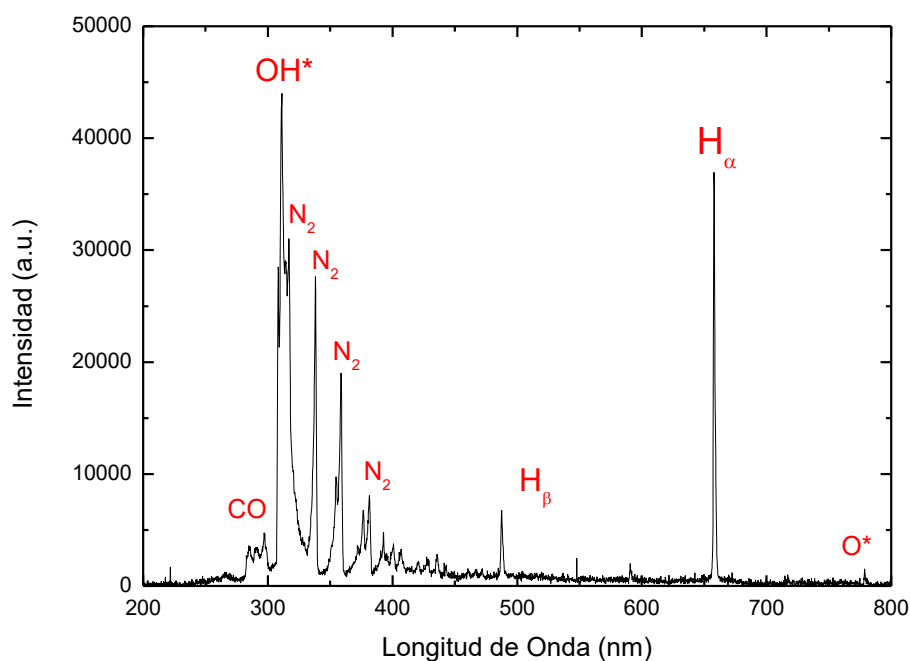
Se observan las transiciones del  $N_2$  correspondiente al segundo sistema positivo  $C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$ .

Después de 90 min de aplicar el plasma sobre la muestra se nota que los Hidroxilos empiezan a tomar más presencia sobresaliendo con respecto a los nitrógenos. Esto se debe a que se lleva a cabo el proceso de oxidación, en donde el oxidante son los radicales OH y la sustancia a oxidar es la solución con colorante, la cual sede sus electrones al oxidante y se puede transformar en productos finales inorgánicos, agua y dióxido de carbono [31]. Se pudo notar que  $H_\alpha$  es más notorio que  $H_\beta$ , ya que la energía necesaria para ionizarse de  $H_\alpha$  es menor que la de  $H_\beta$ .



Grafica 2 Espectro Óptico de Emisión de las especies generadas sobre la superficie de la muestra, al tiempo 90 min, en 10 litros de agua del grifo y 40 ml de Verde Malaquita.

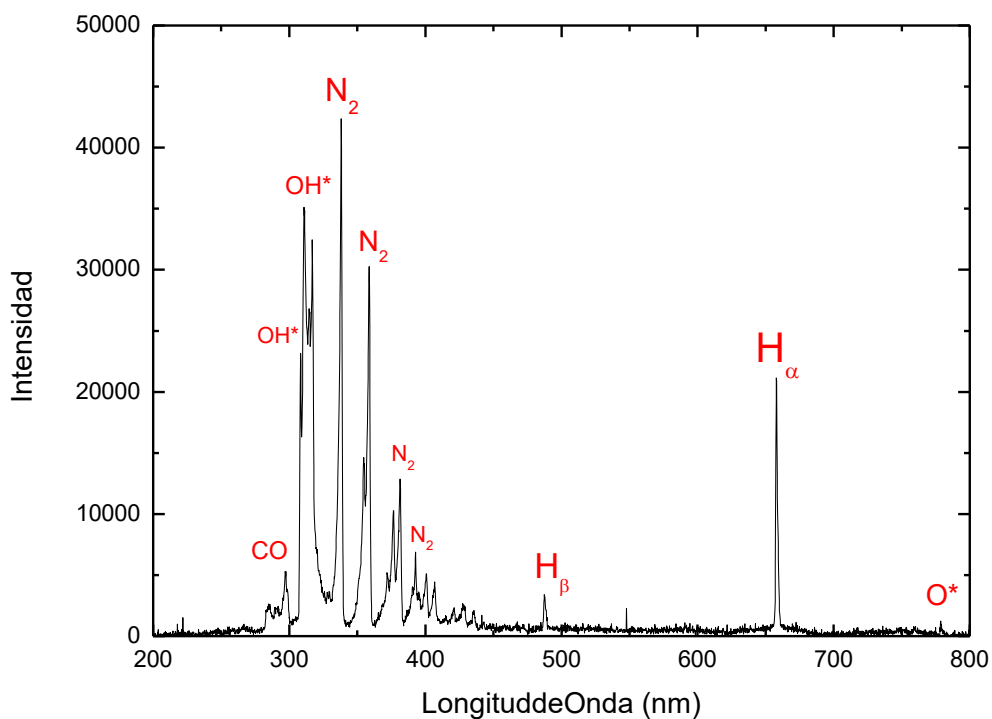
Por último, al minuto 160 se tomó el ultimo espectro óptico de emisión y se observó que se cumplió el objetivo del experimento, al notar que predominan los hidroxilos ( $\text{OH}^*$ ), ya que estos son los que hacen posible la degradación del colorante verde malaquita. Se sigue notando la presencia de  $\text{H}_\alpha$  y  $\text{H}_\beta$ , esto se debe a que después de un tiempo determinado de estar interactuar la descarga corona con el agua, se empiecen a generar nuevas especies logrando la interacción de los radicales libres con las moléculas de agua, provocando que las moléculas rompan sus enlaces y los H queden libres.



Grafica 3 Espectro Óptico de Emisión de las especies generadas sobre la superficie de la muestra, al tiempo 160 min, en 10 litros de agua del grifo y 40 ml de Verde Malaquita.

### Caso 5 litros de agua del grifo con 40 ml de Verde Malaquita

En el caso de 5 litros la interacción del plasma con el agua fue la misma generando nuevas especies. Durante el experimento se tomó cada 10 min el espectro producido por la descarga tipo corona durante todo el proceso.



Grafica 4 Espectro Óptico de Emisión de las especies generadas sobre la superficie de la muestra, al tiempo 0 en 5 litros de agua del grifo y 40 ml de Verde Malaquita.

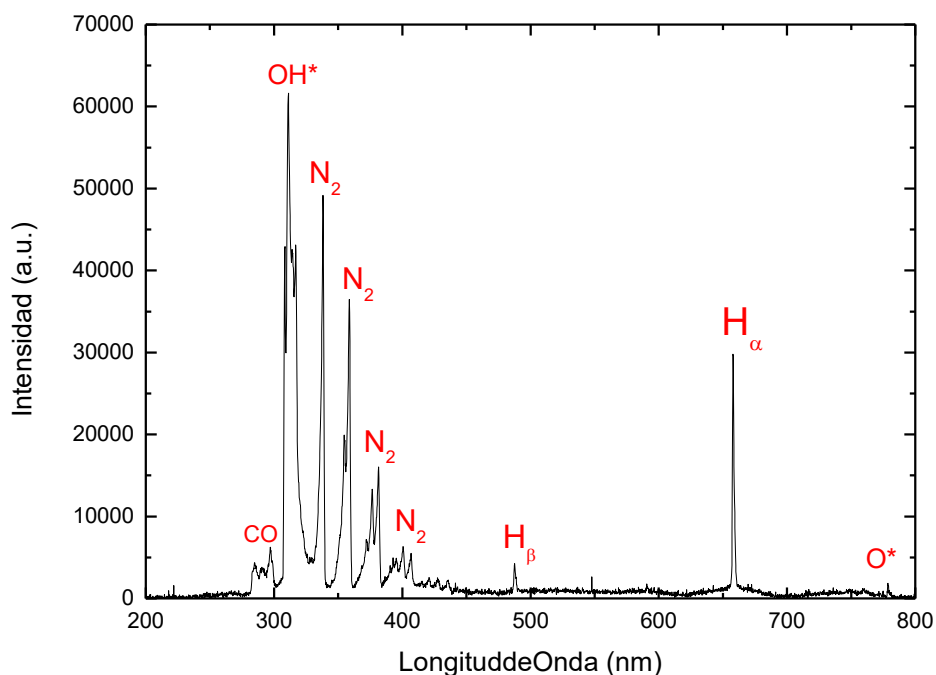
En la gráfica 4 se muestra que la longitud de onda con mayor intensidad es el  $N_2$  ya que el Nitrógeno es el mayor componente del aire, también se observaron radicales  $-OH$  producidos por la interacción del plasma con la muestra, monóxido de carbono ( $CO$ ), ya que es resultado de la oxidación incompleta del carbono durante el proceso y podemos notar la presencia de dos especies atómicas producidas por la interacción del plasma con el agua, las cuales son  $H_\beta$  y  $H_\alpha$ .

<i>Elemento</i>	Longitud de Onda Teórica (nm)	Longitud de Onda Experimental (nm)	Transición
$CO$	296.43	297.58	$A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$
$OH^*$	308.9	308.23	$A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$
$OH^*$	311.08	310.78	$A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$
$OH^*$	312.17	311.21	$A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$

$N_2$	315.93	316.73	$C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$
$N_2$	337.13	338.98	$C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$
$N_2$	353.67	354.7	$C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$
$N_2$	357.69	358.48	$C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$
$N_2$	375.25	376.45	$C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$
$N_2$	379.29	380.45	$C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$
$N_2$	393.85	392.88	$C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$
$H_\beta$	486.13	487.65	2 – 4
$H_\alpha$	656.27	657.92	2 – 3
$O^*$	777.19	778.59	$22s^2p^3(4s^0)3s -$ $2s^22p^3(4s^0)3p$

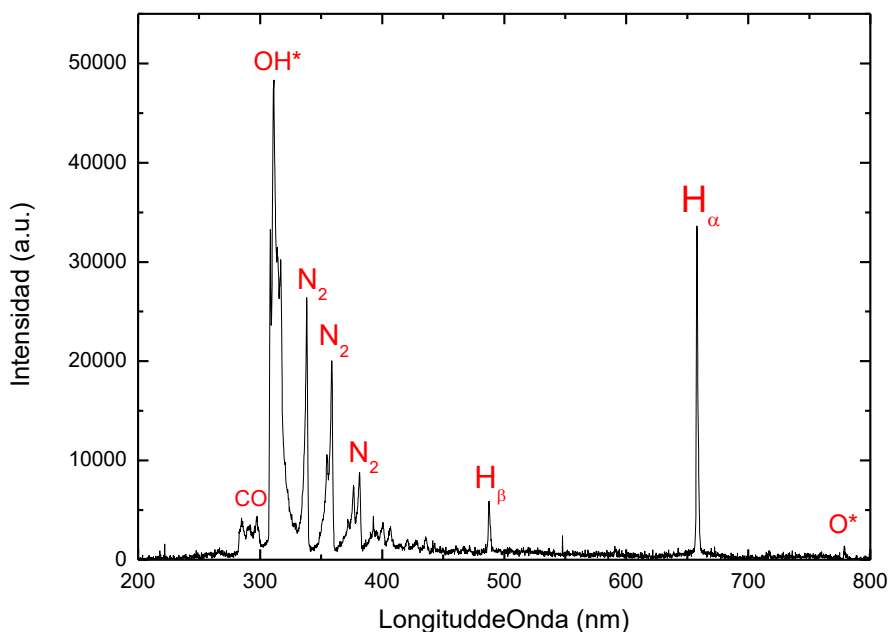
Tabla 7 Transiciones Atómicas y Moleculares ocurridas en la muestra.

Después de 70 min de aplicar el plasma sobre la muestra se notó que los Hidroxilos empiezan a tomar más presencia sobresaliendo con respecto a los nitrógenos. Esto se debe a que se lleva a cabo el proceso de oxidación, en donde el oxidante son los radicales OH y la sustancia a oxidar es la solución con colorante, la cual sede sus electrones al oxidante y se puede transformar en productos finales inorgánicos, agua y dióxido de carbono [31]. También se pudo notar que  $H_\alpha$  es más notorio que  $H_\beta$ , ya que la energía necesaria para ionizarse de  $H_\alpha$  es menor que la de  $H_\beta$ .



Grafica 5 Espectro Óptico de Emisión de las especies generadas sobre la superficie de la muestra, al tiempo 70 min, en 5 litros de agua del grifo y 40 ml de Verde Malaquita.

Por último, al minuto 140 se tomó el ultimo espectro óptico de emisión y se observa que se cumplió el objetivo del experimento, al notar que predominan los hidroxilos ( $\text{OH}^*$ ), ya que estos son los que hacen posible la degradación del colorante verde malaquita. Seguimos notando la presencia de  $\text{H}_\alpha$  y  $\text{H}_\beta$ , esto se debe a que después de un tiempo determinado de estar interactuar la descarga corona con el agua, se empiecen a generar nuevas especies logrando la interacción de los radicales libres con las moléculas de agua, provocando que las moléculas rompan sus enlaces y los H queden libres.



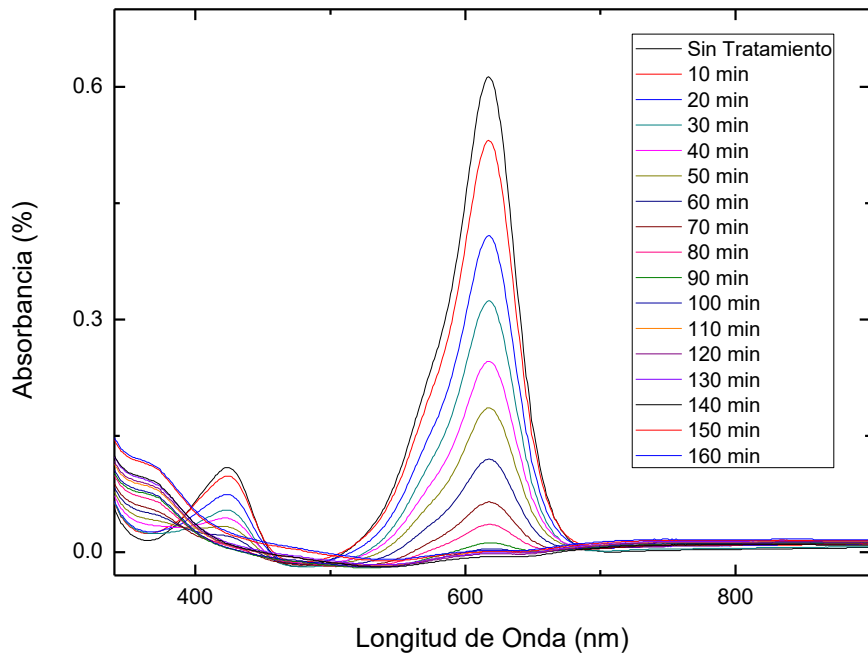
Grafica 6 Espectro Óptico de Emisión de las especies generadas sobre la superficie de la muestra, al tiempo 140 min, en 5 litros de agua del grifo y 40 ml de Verde Malaquita.

### 3.1.2 Espectros de Absorción

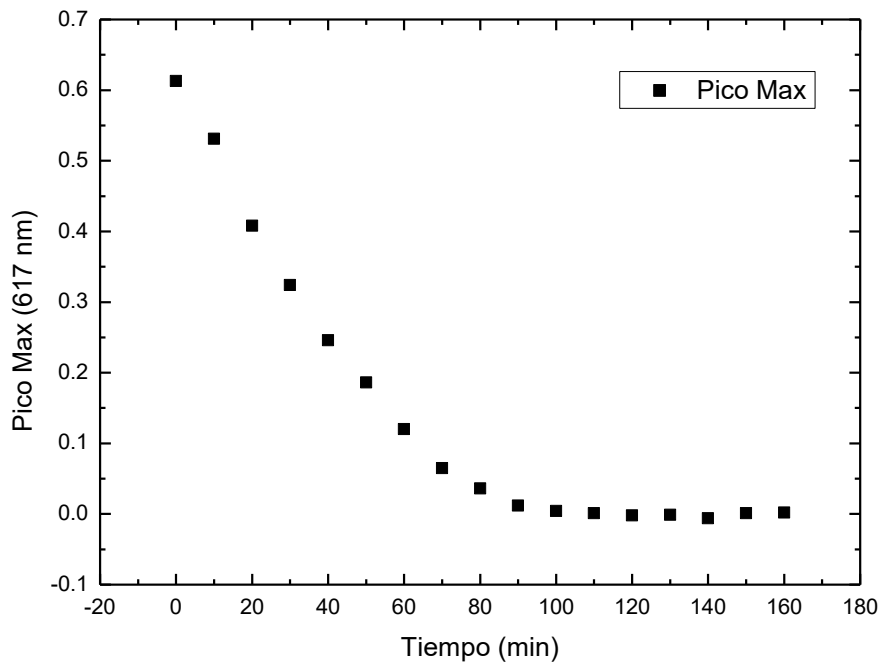
#### Caso 10 litros de agua del grifo con 40 ml de Verde Malaquita

Se obtuvo el espectro de absorción cada 10 min durante todo el tratamiento. El Verde Malaquita absorbe a un pico característico de 617 nm, que corresponde a la longitud de onda máxima de absorción. La gráfica 7 y 8 muestran como la absorbancia va disminuyendo con respecto al tiempo de tratamiento; al minuto 100 existe una pérdida significativa de coloración del 96.25% y es posible observar que el pico de absorbancia característico prácticamente desaparece. Esto ayuda a comprobar que se está cumpliendo el objetivo del experimento ya que la disminución en la absorbancia sugiere que los grupos trifenilmetanos responsables del color Verde Malaquita se rompieron al aumentar el tiempo del tratamiento.





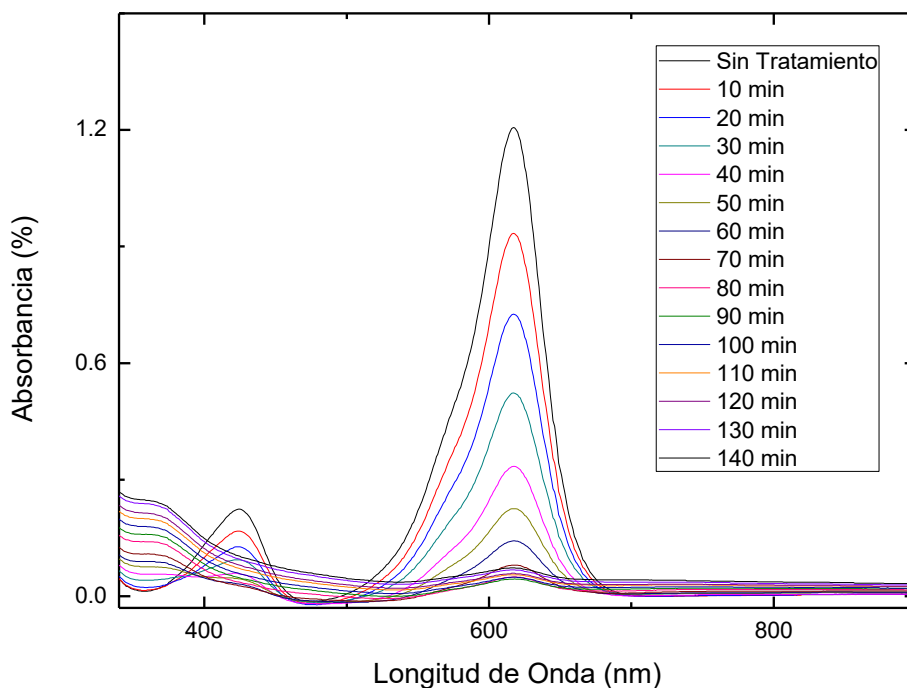
Grafica 7 Espectro de Absorbancia durante el tratamiento.



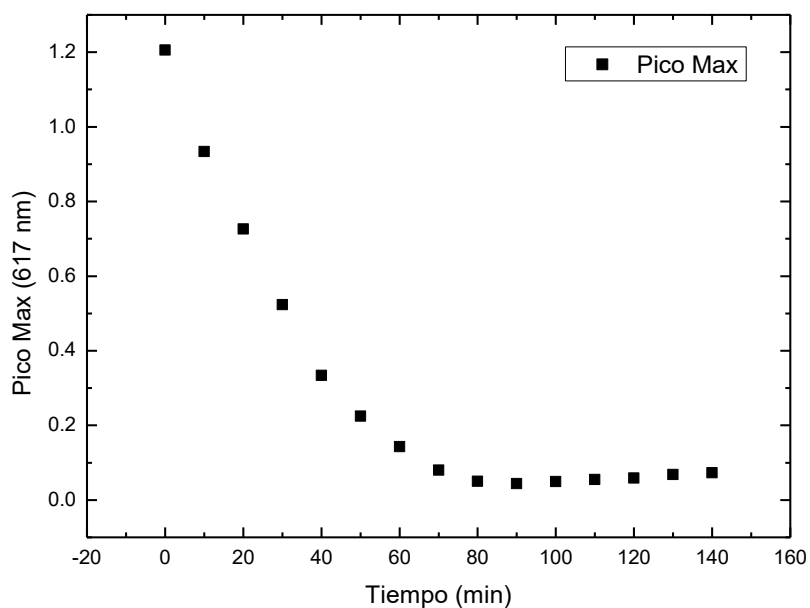
Grafica 8 Niveles de Absorbancia durante el tratamiento.

### Caso 5 litros de agua del grifo con 40 ml de Verde Malaquita

Para el caso de 5 litros, se obtuvo el espectro de absorción cada 10 min durante todo el tratamiento. El Verde Malaquita absorbe a un pico característico de 617 nm, que corresponde a la longitud de onda máxima de absorción. La grafica 9 y 10 muestran como la absorbancia va disminuyendo con respecto al tiempo de tratamiento; al minuto 80 existe una perdida significativa de coloración del 96.25% y es posible observar que el pico de absorbancia característico prácticamente desaparece. Esto ayuda a comprobar que se está cumpliendo el objetivo del experimento ya que la disminución en la absorbancia sugiere que los grupos trifenilmetanos responsables del color Verde Malaquita se rompieron al aumentar el tiempo del tratamiento.



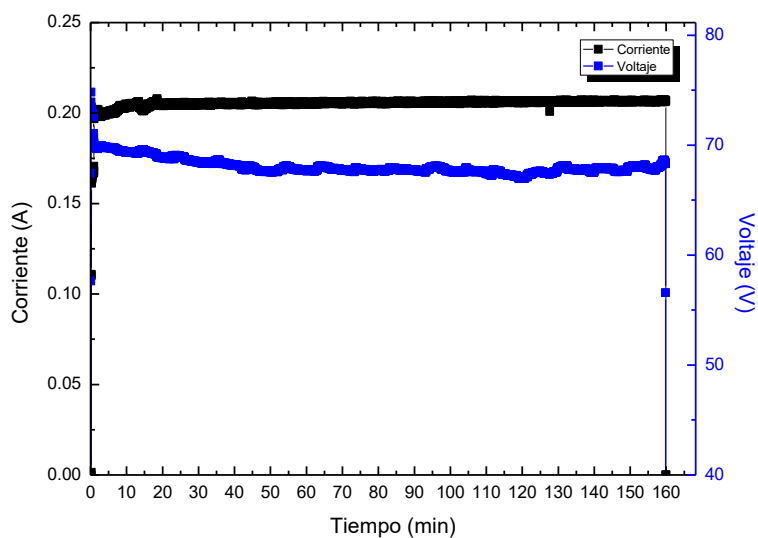
Grafica 9 Espectro de Absorbancia durante el tratamiento.



Gráfica 10 Niveles de Absorbancia durante el tratamiento.

### 3.1.3 Corriente y Voltaje

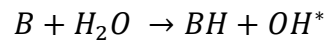
Los parámetros de corriente y voltaje se monitorearon durante todo el tiempo de interacción del plasma con la solución. La grafica 5 muestra el comportamiento constante del voltaje y la corriente suministrados durante todo el experimento. Se observan picos a causa de la toma de muestras cada 10 min.



Gráfica 11 Corriente y Voltaje medidos durante la interacción.

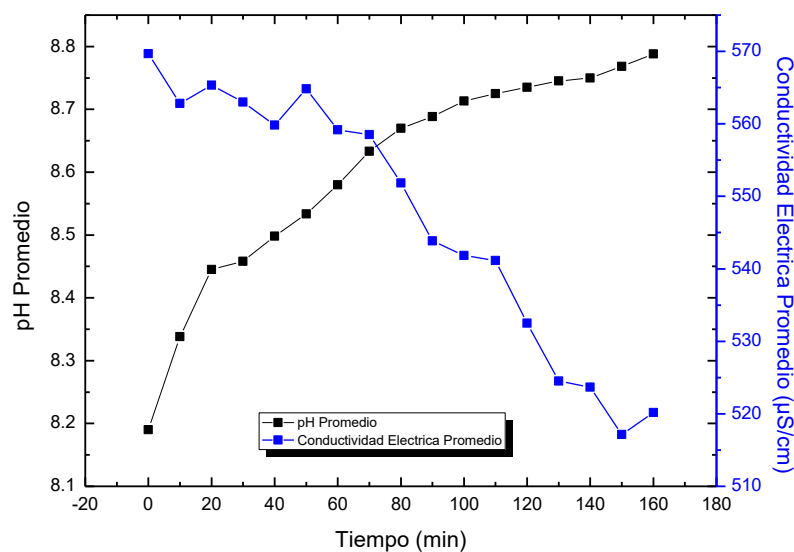
### 3.1.4 pH, Conductividad Eléctrica y Temperatura

Para el análisis de pH y conductividad eléctrica, se tomaron mediciones cada 10 min durante todo el procedimiento tomando en cuenta que la temperatura es un factor importante para la constante de disociación del agua (grafica 7), esto con la finalidad de medir la acidez o la alcalinidad de una solución. El pH con valor 7 es neutro, por debajo de 7 es ácido y, por encima de ese valor, es base. El pH de la solución es siempre arriba de 8 por lo tanto nuestra solución es base. Al aplicarse la descarga tipo corona hace que la solución se vuelva más alcalina por la interacción de los radicales  $OH^*$ . Esto es a que toda sustancia que está en disolución acuosa cede iones  $OH^*$ .



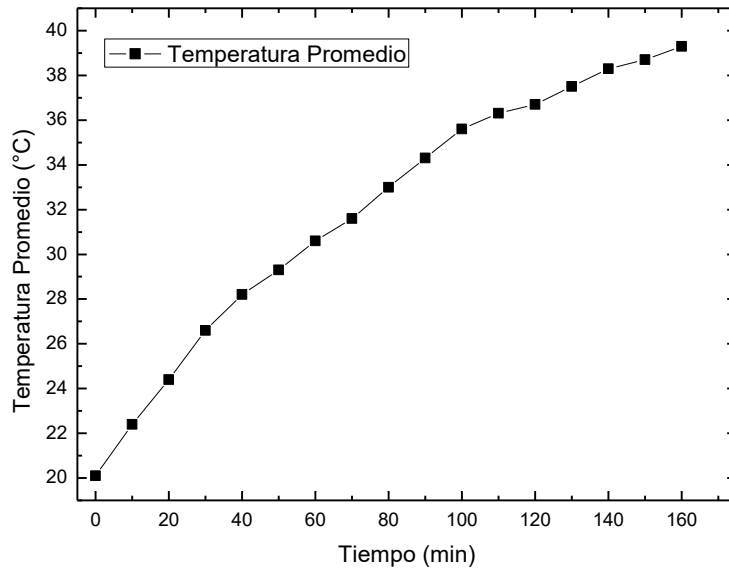
La conductividad eléctrica es la medida de su capacidad para conducir la corriente eléctrica ya que esto nos proporción una medida de su contenido de minerales solidos disueltos, ya que las sales, al estar disueltas y por tanto disociadas, dejan iones en la disolución, y estos serán responsables de la conductividad eléctrica. La conductividad eléctrica al principio de la solución es de  $579 \frac{\mu S}{cm}$  y con el transcurso del tiempo de prueba termina disminuyendo en  $515 \frac{\mu S}{cm}$ .

#### Caso 10 litros de agua del grifo con 40 ml de Verde Malaquita



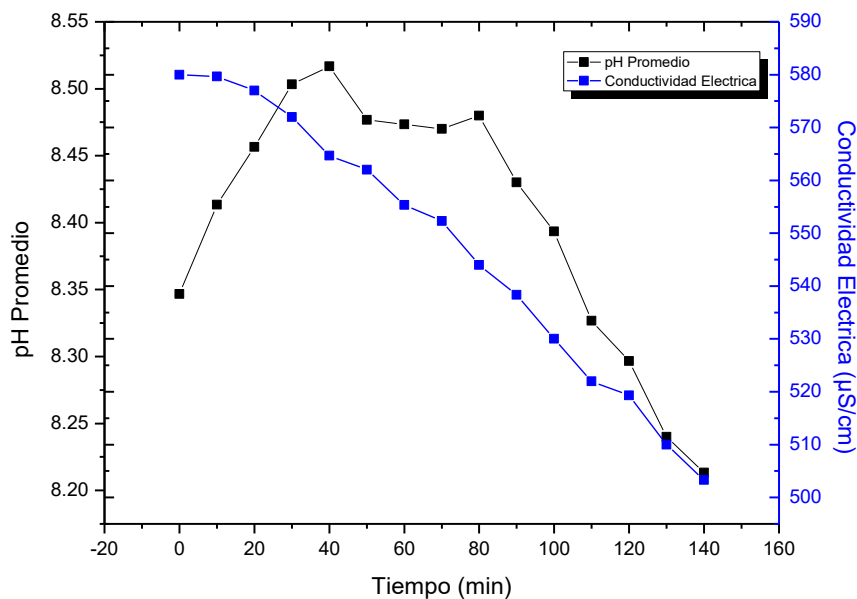
Grafica 12 Conductividad Eléctrica y pH de la solución.

En la gráfica 9 se puede observar que durante el tiempo que duro el procedimiento de degradación de la solución el pH iba en aumento mientras la Conductividad Eléctrica iba disminuyendo esto a que están relacionadas entre sí, ya que el pH aumenta cuando la concentración de sales en la solución disminuye.



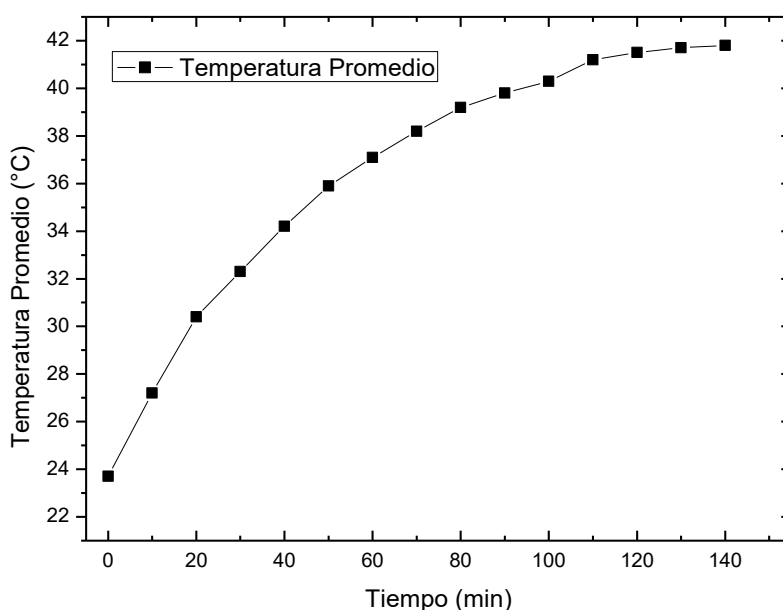
Gráfica 13 Temperatura durante la interacción.

### Caso 5 litros de agua del grifo con 40 ml de Verde Malaquita



Gráfica 14 Conductividad Eléctrica y pH de la solución.

En la gráfica 11 se puede observar que durante el tiempo que duro el procedimiento de degradación de la solución el pH iba en aumento mientras la Conductividad Eléctrica iba disminuyendo, pero en el minuto 80 en donde se completa la degradación del colorante (ya visto en la gráfica 7 b)), el pH va disminuyendo al igual que la conductividad eléctrica, esto se debe a que el número de iones libres de hidrógeno (H+) en la sustancia disminuye por el aumento de los OH.



Grafica 15 Temperatura durante la interacción.

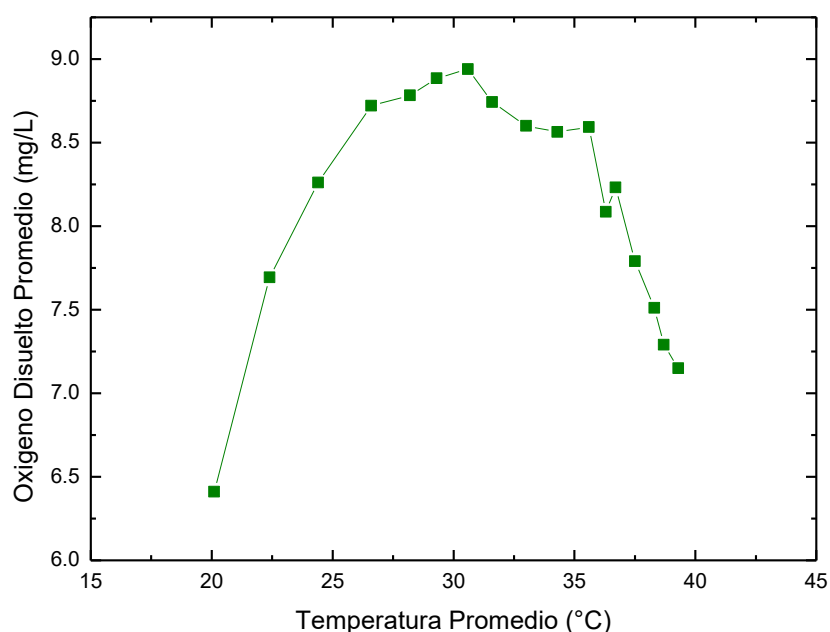
### 3.1.5 Oxígeno Disuelto

El oxígeno disuelto es la cantidad de oxígeno que está disuelto en el agua. El nivel de oxígeno disuelto puede ser un indicador de cuán contaminada está el agua. Generalmente, un nivel más alto de oxígeno disuelto indica agua de mejor calidad. Si los niveles de oxígeno disuelto son demasiado bajos, algunos peces y otros organismos no pueden sobrevivir. Además, la cantidad de oxígeno que puede disolverse en el agua depende de la temperatura también. El agua más fría puede guardar más oxígeno en ella que el agua más caliente.

El oxígeno disuelto ayuda a medir la cantidad de oxígeno consumido al degradar el colorante verde malaquita de la solución.

### Caso 10 litros de agua del grifo con 40 ml de Verde Malaquita

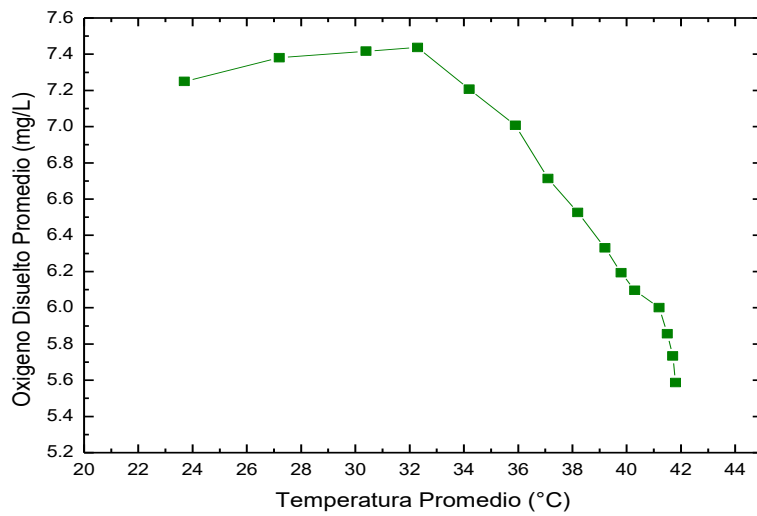
La curva de consumo de oxígeno suele ser al principio débil y después se eleva rápidamente hasta un máximo sostenido y de ahí baja obteniendo un crecimiento y decaimiento del oxígeno disuelto. Esto se debe al proceso de oxidación de los nitritos y de las sales que se lleva a cabo durante la práctica cumpliendo la función de la degradación del colorante verde malaquita.



Gráfica 16 Oxígeno Disuelto durante la interacción.

### Caso 5 litros de agua del grifo con 40 ml de Verde Malaquita

El comportamiento del consumo de oxígeno suele ser al principio alto y después se decae hasta un mínimo sostenido. Esto se debe a que la cantidad de oxígeno que puede disolverse en el agua depende de la temperatura. El agua más fría puede guardar más oxígeno en ella que el agua más caliente, y la temperatura en este caso es más alta que en el caso de 10 litros.



Grafica 17 Oxígeno Disuelto durante la interacción.

### 3.1.6 Degradación

Como se observa en las siguientes imágenes tomadas durante el procedimiento de degradación del colorante Verde Malaquita, se deduce que se cumple con el objetivo general de determinar el efecto de un plasma atmosférico tipo corona sobre la degradación del colorante trifenilmetánico verde básico 4 o Verde Malaquita.

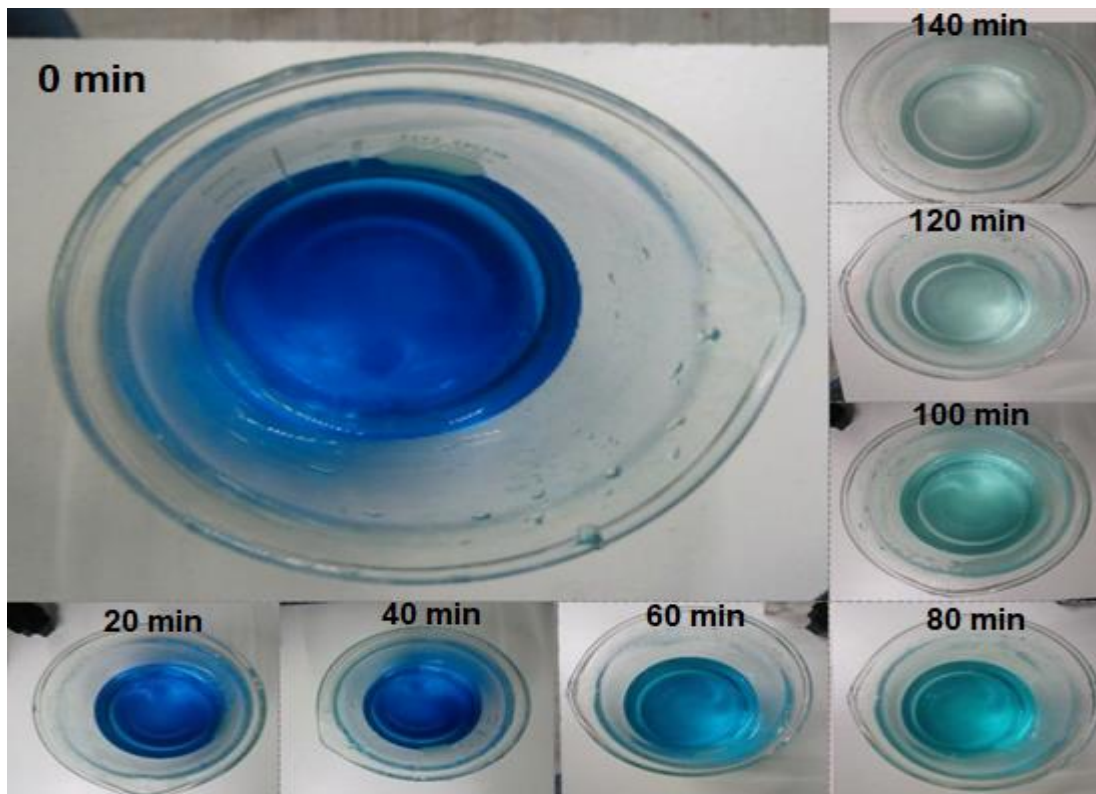
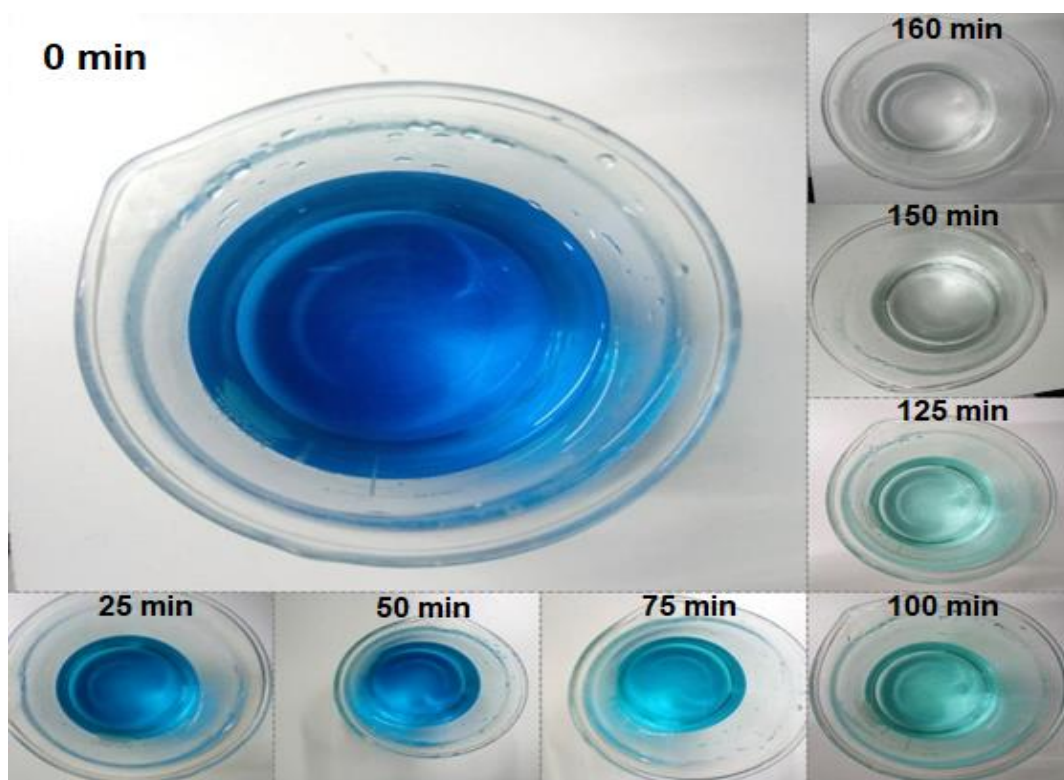


Figura 30 Degradación del Verde Malaquita en el caso de 5 litros de agua del grifo con 40 ml de Verde Malaquita Intensificado.



En la figura 30 en la imagen más grande se observa una muestra de la solución con 5 litros de agua y 40 ml de verde malaquita en el tiempo 0, antes de que interactuara con el plasma; de acuerdo fue transcurriendo el tiempo de la interacción del plasma con la solución, se observaron notables cambios físicos en las muestras que se tomaron en los minutos 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140. En los minutos 140 se observa que se cumplió con el objetivo más importante degradar el colorante hasta un 96.25%.



*Figura 31 Degradación del Verde Malaquita en el caso de 10 litros de agua del grifo con 40 ml de Verde Malaquita Intensificado.*

En la figura 31 en la imagen más grande se observa una muestra de la solución con 10 litros de agua y 40 ml de verde malaquita en el tiempo 0, antes de que interactuara con el plasma; de acuerdo fue transcurriendo el tiempo de la interacción del plasma con la solución, se observaron notables cambios físicos en las muestras que se tomaron en los minutos 25, 50, 75, 100, 125, 150 y 160. En los minutos 160 se observa que se cumplió con el objetivo más importante degradar el colorante hasta un 96.25%.

## Conclusiones

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

- Se adecuó un sistema experimental que permitió generar el plasma tipo corona a presión atmosférica.
- Se obtuvieron espectros ópticos de emisión, encontrando como principales especies H $\alpha$ , H $\beta$ , N<sub>2</sub>, OH, O\*, CO, a partir de esto también se obtuvieron las transiciones y energías correspondientes. La presencia de los radicales •OH es importante ya que son los encargados de reaccionar con las moléculas del colorante logrando romper los dobles enlaces de nitrógeno, decolorando la solución.
- La caracterización física y química muestra que el proceso es eficiente, en cuanto a la remoción del colorante siendo de un 96.25%, además es importante mencionar que no producen residuos sólidos que requieran otro tratamiento.
- Se logró comparar parámetros físicos y químicos tanto iniciales como finales obteniendo la siguiente información:

Parámetros Físicos y Químicos	Condición inicial	Condición Final
Ph	8.07	8.78
Demanda de oxígeno	6.41 mg/L	7.345 mg/L
Conductividad eléctrica	569.66 $\mu$ S/cm	520.16 $\mu$ S/cm
Espectro de absorción	0.613 nm	0.002 nm
Temperatura	20.1 °C	39.3 °C
Voltaje	1000 V	1000 V
Corriente	200 mA	200 mA

Tabla 8 Condiciones iniciales y finales de la solución.

- Los valores de pH y conductividad eléctrica se midieron antes y después de cada tratamiento, con un pH inicial de 8.07 y un pH final de 8.78 y esto indica que el pH de la solución se hizo más básica, tomando en cuenta la norma oficial mexicana, el agua residual desechada debe ser con un pH básico.
- 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 auxocromós, por la acción de los hidroxilos del plasma.

La ventaja de utilizar un reactor a flujo es que puede aumentar el volumen y por consiguiente también la eficiencia energética a comparación de otros tratamientos, con el fin de poderlo llevar a aplicaciones en la industria.

## Referencias

- [1] “Estudio físico sobre la interacción de plasmas atmosféricos con colorantes textiles: caso negro ácido 194”, María José Rodríguez Albarrán.
- [2] Plasma: el cuarto estado de la material, Teresa de los Arcos de Pedro; Isabel Tanarro Onrubia.
- [3] Wollenberg et al., 2000; Christensen et al., 2006; Hernando et al., 2007.
- [4] Rintamaki et al., 2005; Zilberg & Tamar, 2006.
- [5] Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos, Miriam Janet Gil, Adriana María Soto, Jorge Iván Usma, Omar Darío Gutiérrez.
- [6] Aplicación de hongos filamentosos para la remoción simultánea de metales y colorantes, Juliana Settimi Noronha Ribeiro.
- [7] Vallés Abarca, J. (2003). Descargas eléctricas en plasmas y gases: aplicaciones. Universidad de Alicante.
- [8] <https://www.thierry-corp.com/mx/plasma/recursos/conceptosfundamentales/plasma-a-presion-atmosferica/>
- [9] Introduction to Plasma Physics, Robert J Goldston and Paul H Rutherford, Plasma Physics Laboratory Princeton University.
- [10] Plasma: Cuarto Estado De La Materia.
- [11] Plasmas fríos moleculares en el Universo y en el laboratorio, Isabel Tanarro.
- [12] Modelado de un sistema de vacío mediante la analogía con una red eléctrica
- [13] Tratamiento De Hidrogeles Biocompatibles Mediante Plasma A Presión Atmosférica, María Gutiérrez Martín.
- [14] Construção de um reator de plasma descarga corona para eliminação de compostos orgânicos voláteis, marina medeiros machado, Marília Medeiros Machado, Ana Regina De Aguiar Dutra, Elisa Helena Siegel Moecke E Anelise Leal Vieira Cubas, unidade de articulação acadêmica produção, construção e agroindústria, universidade do sul de santa catarina, 88137-100 palhoça – sc, Brasil.
- [15] Plasma Knowledge: Corona Discharge, Thierry.
- [16] Técnicas de alta tensión, MSC. Ing. Holger Meza Delgado

- [17] Procesos Avanzados De Oxidación Para La Eliminación De Contaminantes  
Xavier Domènech, Wilson F. Jardim Y Marta I. Litter.
- [18] A. Thorne, U. Litzén, S. Johansson, Springer Verlag, (1999).
- [19] Capitulo 3.- Descargas Eléctricas En Gases: Concepto, Clasificación y Fenomenos Asociados, Trabajo Fin de Master, Universidad de Sevilla.
- [20] Química Orgánica Industrial, La industria de los colorantes y pigmentos, Ascensión Sanz Tejedor.
- [21] Barber, E. J. W. (1991). *Prehistoric Textiles*. Princeton University Press. ISBN 069100224X.
- [22] Remoción del colorante trifenilmetánico verde básico 4 por cultivos mixtos microbianos usando agave tequilero como bioportador, Laura Catalina Castillo Carbajal.
- [23] Procedimiento para la eliminación de colorantes orgánicos de efluentes industriales, Abengoa Wate.
- [24] Verde de malaquita: características, preparación, aplicaciones, toxicidad, Lifeder.
- [25] Prevención Y Tratamiento De Enfermedades De Los Peces. GESAMP Reports and Studies No. 65. Rome, FAO, 1997.)
- [26] Contaminación generada por colorantes de la industria textil, Adriana Cortazar Martínez, Claudia Coronel Olivares, Adelfo Escalante Lozada, César González Ramírez.
- [27] Ocean Optics, Inc., "Reflection/ Backscattering Probes".  
[www.oceanoptics.com/Products/reflectionprobres.asp](http://www.oceanoptics.com/Products/reflectionprobres.asp)
- [28] <http://www.testequipmentdepot.com>
- [29] [https://www.cedesa.com.mx/bkprecision/multimetros/digitales-banco/5491B/?gclid=CjwKCAiAmNbwBRBOEiwAqcwwpf2JcsEPUQaZY5xHOp55GSihz1bld5TUK9Y1MUciUfltfqann7inaBoCd-MQAvD\\_BwE](https://www.cedesa.com.mx/bkprecision/multimetros/digitales-banco/5491B/?gclid=CjwKCAiAmNbwBRBOEiwAqcwwpf2JcsEPUQaZY5xHOp55GSihz1bld5TUK9Y1MUciUfltfqann7inaBoCd-MQAvD_BwE)
- [30] <https://latam.hach.com/espectrofotometros/dr3900-espectrofotometro-de-laboratorio-para-analisis-de-agua/family>
- [31] Vyhnánková, E., Kozáková, Z., Krčma, F. and Hrdlička, A. (2014). Influence of electrode material on hydrogen peroxide generation by DC pinhole discharge. *Open Chemistry*, 13(1).
- [32] Cuatro Ensayos Ecotoxicologicos Para Evaluar Lindano y Clorpirifos, José Iannacone, Lorena Alvaríño, Cecilia Caballero y Javier Sánchez.