



Universidad Autónoma del Estado de México

Facultad de Ciencias

**Espectroscopia Raman y de absorción para el
análisis del efecto de un plasma para el tratamiento
de aguas residuales**

Tesis que para obtener el grado de

Maestra en Ciencias (Física)

Presenta

Fís. María José Rodríguez Albarrán

Comité tutorial

Dr. Pedro Guillermo Reyes Romero

Dr. Aarón Gómez Díaz

Dra. Josefina Vergara Sánchez



Junio 2021

Índice

RESUMEN	4
INTRODUCCIÓN	5
HIPÓTESIS	7
OBJETIVOS	8
GENERAL	8
ESPECÍFICOS	8
1 MARCO TEÓRICO	9
1.1 PLASMAS.	9
1.2 CLASIFICACIÓN.	9
1.3 DESCARGA ELÉCTRICA EN GASES.....	10
1.4 REACCIONES EN UN PLASMA POR DESCARGA ELÉCTRICA.....	11
1.4.1 PROCESO DE IONIZACIÓN.	12
1.4.2 PROCESO DE EXCITACIÓN.....	13
1.4.3 PROCESO DE DISOCIACIÓN	14
1.4.4 PROCESO DE RECOMBINACIÓN	15
1.4.5 GENERACIÓN DE ESPECIES OXIDANTES.....	16
1.5 ESPECTROSCOPIA ÓPTICA DE EMISIÓN	18
1.6 ABSORBANCIA.....	20
1.7 ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	22
2 METODOLOGÍA	25
2.1 SISTEMA BATCH.	25
2.2 SISTEMA A FLUJO.....	26
2.3 PREPARACIÓN DE LA MUESTRA Y MONTAJE EXPERIMENTAL.....	27
2.4 MONITOREO DE LA DESCARGA Y DE LA MUESTRA	28

3 RESULTADOS.....	29
3.1 ROJO BÁSICO 46 BATCH.....	29
3.1.1 CORRIENTE Y VOLTAJE (COLORANTE RB46, SISTEMA BATCH).....	29
3.1.2 pH Y CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA (COLORANTE RB46, SISTEMA BATCH)	31
3.1.3 COT, DQO (COLORANTE RB46 SISTEMA BATCH).....	32
3.1.4 TURBIDEZ (COLORANTE RB46, SISTEMA BATCH).....	35
3.1.5 ABSORCIÓN (COLORANTE RB46, SISTEMA BATCH).....	36
3.1.6 OES (COLORANTE RB46, SISTEMA BATCH).....	39
3.2 ROJO BÁSICO 46 A FLUJO	40
3.2.1 CORRIENTE Y VOLTAJE (COLORANTE RB46, SISTEMA A FLUJO)	40
3.2.2 pH Y CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA (COLORANTE RB46, SISTEMA A FLUJO)	41
3.2.3 COT Y DQO (COLORANTE RB46, SISTEMA A FLUJO)	42
3.2.4 TURBIDEZ (COLORANTE RB46, SISTEMA A FLUJO)	44
3.2.5 ABSORCIÓN (COLORANTE RB46, SISTEMA A FLUJO)	45
3.2.6 RESULTADOS OES A FLUJO (COLORANTE RB46, SISTEMA A FLUJO).....	46
3.3 VIOLETA BÁSICO I BATCH	47
3.3.1 CORRIENTE Y VOLTAJE (COLORANTE VBI, SISTEMA BATCH)	47
3.3.2 pH, CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA (COLORANTE VBI, SISTEMA BATCH)	49
3.3.3 OXÍGENO DISUELTO (COLORANTE VBI, SISTEMA BATCH)	50
3.3.4 TURBIDEZ (COLORANTE VBI, SISTEMA BATCH)	51
3.3.5 ABSORCIÓN (COLORANTE VBI, SISTEMA BATCH)	51
3.3.6 OES (COLORANTE VBI, SISTEMA BATCH)	52
3.4 VIOLETA BÁSICO I A FLUJO	55
3.4.1 CORRIENTE Y VOLTAJE (COLORANTE VBI, SISTEMA A FLUJO)	55
3.4.2 pH Y CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA (COLORANTE VBI, SISTEMA A FLUJO)	56
3.4.3 OXÍGENO DISUELTO (COLORANTE VBI, SISTEMA A FLUJO)	57
3.4.4 TURBIDEZ (COLORANTE VBI, SISTEMA A FLUJO).....	58
3.4.5 ABSORCIÓN (COLORANTE VBI, SISTEMA A FLUJO).....	58
3.4.6 OES (COLORANTE VBI, SISTEMA A FLUJO).....	60
3.5 COLORANTE ROJO DISPERSO 302 A FLUJO.....	61
3.5.1 CORRIENTE Y VOLTAJE (COLORANTE RD302, SISTEMA A FLUJO).....	62
3.5.2 pH Y CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA (COLORANTE RD302, SISTEMA A FLUJO).....	63
3.5.3 OXÍGENO DISUELTO (COLORANTE RD302, SISTEMA A FLUJO)	64

3.5.4	TURBIDEZ (COLORANTE RD302, SISTEMA A FLUJO)	65
3.5.5	ABSORCIÓN (COLORANTE RD302, SISTEMA A FLUJO)	65
3.5.6	OES (COLORANTE RD302, SISTEMA A FLUJO)	66
3.5.7	ESPECTROSCOPIA RAMAN (COLORANTE RD302, SISTEMA A FLUJO).....	67
RESUMEN DE RESULTADOS		69
CONCLUSIONES.....		72
REFERENCIAS		74
ÍNDICES		78
ÍNDICE DE TABLAS.....		79

Resumen

En la actualidad, la búsqueda de soluciones eficientes, innovadoras y sustentables dirigidas a las problemáticas socioambientales ha cobrado mayor relevancia en el ámbito científico; de esta manera es importante el estudio experimental de plasmas atmosféricos y los beneficios que estos brindan de forma directa a la industria. Uno de los principales problemas asociados a la industria, en específico la textil, está relacionado con el proceso de teñido de telas, para esto se utilizan grandes cantidades de agua que termina contaminada, esta se desecha en ríos y mares sin ningún tratamiento que contenga el impacto ambiental que provoca.

El presente trabajo expone cómo la aplicación de un plasma atmosférico interaccionando con una muestra de agua con colorante textil provoca la degradación de los contaminantes textiles, eliminando los efectos negativos que estos provocan cuando es desechada a los afluentes. Para determinar que el agua pierde las características contaminantes después de aplicado el tratamiento, se realiza un diagnóstico de la muestra mediante Espectroscopía Raman, de Absorción y Espectroscopia Óptica de Emisión, con el objetivo de señalar cuales son las especies moleculares que se generan y los elementos resultantes. Así mismo, para la caracterización del plasma y de la muestra, se midieron los siguientes parámetros: corriente, voltaje, temperatura, pH, conductividad eléctrica, volumen, Demanda Química de Oxígeno (DQO), Carbono Orgánico Total (COT) y turbidez. Dentro del análisis estadístico, es conveniente medir la correlación entre el tiempo de tratamiento y la constante de velocidad de degradación.

Introducción

El trabajo de un científico es tratar de explicar la existencia y comportamiento de los fenómenos físicos que ocurren en el universo, y de esta forma darle una explicación o solución a problemáticas que afectan a los seres vivos en los ámbitos económico, ambiental y social. Por ello existen diferentes campos especializados que permiten proponer métodos eficientes para la solución de problemas. En el caso particular, una situación crítica que merece atención es la contaminación ambiental, teniendo un enfoque en el agua por ser una fuente vital para el desarrollo y sobrevivencia de los seres vivos.

La industria textil es una de las que más consume agua en su área, además de acuerdo con la ONU, este sector produce el 20% de las aguas residuales mundiales y el 10% de las emisiones globales de carbono [1]; los contaminantes que se encuentran en los afluentes de agua textil contienen principalmente concentraciones de compuestos orgánicos e inorgánicos no biodegradables como metales, tintes, pesticidas, fenoles, fosfatos y surfactantes. Así mismo, las aguas contaminadas contienen altas concentraciones de sólidos suspendidos totales, los valores de Demanda Biológica de Oxígeno (DBO) son superiores a los estándares, existe alta concentración de Demanda Química de Oxígeno (DQO) y altos niveles de Sólidos Disueltos Totales (TDS, por sus siglas en inglés). Abarcando todos estos aspectos la problemática genera muerte de peces, los niveles altos de TDS suelen aumentar la salinidad y alterar el equilibrio del pH de los cuerpos de agua, causan enfermedades a los humanos, fomentan la velocidad de eutrofización e impiden la acción fotosintética de las plantas [2,3]. En su mayoría, la industria textil utiliza colorantes tipo azo (característicos por tener un doble enlace de Nitrógeno en la estructura molecular) para el teñido de telas, aunque existen otros tipos de colorantes, clasificados por su estructura molecular y por la aplicación que se le da a cada uno.

Las moléculas de los colorantes están constituidas por tres grupos funcionales: 1) cromóforo, responsable de la absorción de la luz, es decir, el que da la propiedad de color y contienen enlaces como: N=O, -NO₂, -N=N-, -C=O, C=S, -C=N y (CH-CH)_n, 2) auxocromos que dan afinidad por la fibra e intensifican el color y 3) solubilizador, dándole afinidad a diversos solventes teniendo presencia de iones como: $-SO_3^-Na^+$, $-NH_3^+Cl^-$, $-SO_2^-NH_2^+$ y $-O^+Na^+$ [4,5]. Para el tratamiento de aguas residuales textiles se emplean diferentes métodos físicos, químicos o biológicos, entre estos se encuentran los procesos avanzados de oxidación (PAO's), que han demostrado grandes avances en la degradación de contaminantes, los principales: Fenton, Fotofenton, UV/H₂O₂, Ozono/H₂O₂, Ozono/UV/H₂O₂, Ozono/UV, Ozono/TiO₂/Electrón irradiación, Ozono/TiO₂/UV,

Ozono/Ultrasonido, Fotocatálisis; y algunos métodos convencionales: lodos activados, filtración, adsorción, por mencionar algunos [6].

En el universo, existen esencialmente 4 estados de la materia: sólido, líquido, gas y plasma, este cuarto estado representa el 99% de la materia visible en el universo, que, por definición, un plasma es un gas ionizado, el cual tiene la misma cantidad de partículas libres cargadas positiva y negativamente, como electrones y diversos tipos de iones [7,8]. Algunas de sus aplicaciones están reflejadas en la tecnología de materiales [9,10], fuentes de luz, celdas solares [11], descontaminación del agua [12], aplicaciones médicas y procesos químicos avanzados [13].

Hoy día, se puede utilizar un plasma como método de degradación de aguas residuales el cual ha demostrado ser eficiente y en su mayoría no genera residuos contaminantes que requieran otro tipo de tratamiento [14]. En la interacción del plasma con el agua, se lleva a cabo el proceso de disociación por impacto electrónico, esto quiere decir que la molécula del agua se descompone en iones de Hidrógeno, radicales $\bullet\text{OH}$ y electrones libres, dichos radicales $\bullet\text{OH}$ que interactúan con los dobles enlaces de Nitrógeno de la molécula del colorante, estos se rompen y se genera la degradación.

Haciendo un estudio sobre los tratamientos de los diferentes métodos de degradación de aguas residuales antes mencionados, resultan ser no tan eficientes ya que necesitan de otro método para la remoción total del contaminante, generan más residuos o son de elevado costo [15].

En el presente trabajo se exhiben los resultados obtenidos al realizar un análisis de diferentes parámetros físicos y químicos que permiten analizar la evolución de una muestra de agua con colorante textil tipo azo al interactuar con un plasma tipo corona; los parámetros medidos fueron: corriente, voltaje, Espectroscopia Óptica de Emisión (OES, por sus siglas en inglés), pH, conductividad eléctrica, temperatura macroscópica, Absorción, espectroscopia Raman, turbidez, Oxígeno disuelto, Carbono Orgánico Total y Demanda Química de Oxígeno, haciendo tratamiento a tres colorantes, Rojo Básico 46 (RB46), Violeta Básico I (VBI) y Rojo Disperso 302 (RD302), en sistemas a flujo constante y sistema Batch.

Los resultados muestran el comportamiento de la degradación del colorante y es posible estudiar la eficacia del método por plasmas atmosféricos al determinar el costo energético para diferentes sistemas experimentales, comprobando que es viable la implementación de un sistema a flujo para el tratamiento de volúmenes mayores a 1000 mL.

Hipótesis

La interacción de plasmas atmosféricos con soluciones de agua con colorante textil es eficaz para su degradación y decoloración. Esto se debe a la producción de radicales $\bullet\text{OH}$, generados por la disociación del agua al ser impactado por un electrón, los cuales interactúan con los cromóforos característicos de cada tipo de colorante descomponiendo la molécula del colorante.

Objetivos

General

- Degradar y decolorar aguas residuales textiles, mediante la interacción de plasmas atmosféricos, haciendo el diagnóstico mediante el uso de técnicas espectroscópicas.

Específicos

- Aplicación de técnicas espectroscópicas: Raman, absorción y OES.
- Generar un plasma a presión atmosférica tipo corona.
- Caracterizar la descarga eléctrica mediante la medición de parámetros como: corriente, voltaje, OES
- Caracterizar la muestra mediante la medición de pH, conductividad eléctrica, temperatura, volumen, COT, DQO y turbidez.

1 MARCO TEÓRICO

1.1 Plasmas.

La mayor parte de la materia visible en el espacio se encuentra en estado de agregación como plasma, también conocido como el cuarto estado de la materia, definiéndolo como un gas ionizado quasineutral y que presenta un comportamiento colectivo. En un principio este término lo introdujo Irving Langmuir para describir la parte neutra de una descarga de gas. Posteriormente David A. Frank-Kamenetzki identificó el plasma como el cuarto estado de la materia, aunque la idea original se le atribuye a Michael Faraday ya que en 1809 especuló sobre un estado radiante de la materia el cual asoció con los fenómenos luminosos producidos por corrientes eléctricas que fluyen a través de un gas.

Para formar un plasma se necesita tener sometidos a los átomos o moléculas de un gas a una fuente externa de energía considerando radiación ultravioleta, rayos x, calor o campo eléctrico; al generarse el plasma, existe un proceso llamado ionización en la que los átomos o moléculas pierden electrones pasando a un estado superior de energía, existiendo asimismo el proceso de disociación, obteniendo iones positivos electrones y en algunos casos iones negativos [16,17].

1.2 Clasificación.

En primera instancia, los plasmas pueden ser clasificados en térmicos o no térmicos, diferenciándolos si el sistema está en equilibrio termodinámico, logrando así identificar que los plasmas térmicos están en equilibrio termodinámico y en los no térmicos las especies se encuentran a diferentes temperaturas. Esto designa a la segunda clasificación, fríos o calientes; los plasmas calientes tienen la particularidad de estar ionizados casi en su totalidad y sus partículas se mantienen en equilibrio térmico, teniendo temperaturas electrónicas mayores a 10 electronvolt (eV). Los plasmas fríos se caracterizan en base al porcentaje de gas que se ioniza, esto es del 1 al 10% de su totalidad con una temperatura electrónica del orden de 8.61×10^{-2} eV [16]. Debido a la gran diferencia de masas entre las especies presentes (iones, electrones y átomos neutros), la mayor movilidad es asociada a los electrones por lo que responderán fácilmente a la aplicación de campos eléctricos. Los electrones tendrán una mayor energía cinética que oscila entre 1 y 10 eV.

La energía de los electrones puede ser descrita en términos de funciones de distribución, siendo de tipo Maxwell dadas por:

$$f(E) = \frac{2\sqrt{E}}{\sqrt{\pi}(kT)^{3/2}} \exp(-E/kT) \quad (1)$$

Donde E es la energía de los electrones, k es la constante de Boltzmann y T la temperatura.

1.3 Descarga eléctrica en gases

Los científicos Langmuir, Tonks y colaboradores empezaron con la investigación de descargas en gases inspirada por la necesidad de desarrollar tubos de vacío que pudieran transportar grandes corrientes por lo que el tubo tenía que ser llenado de gases ionizados [16]. Esta investigación se realizó con descargas luminosas débilmente ionizadas y columnas positivas con $kT_e \simeq 2 \text{ eV}$ y $10^{14} < n_e < 10^{18} \text{ m}^{-3}$, siendo T_e la temperatura electrónica. De esta manera se descubrió el fenómeno de escudamiento, en la que la envoltura que rodea al electrodo se puede ver como una capa oscura. Actualmente se puede encontrar el fenómeno de escudamiento en arcos de soldadura, luces de neón y fluorescentes, descargas de rayos, entre otros.

El paso de una corriente eléctrica de magnitud del orden de miliAmpere (mA) por un gas es conocido como descarga o ruptura eléctrica del gas, siendo el paso de un comportamiento no conductor a conductor. Si la corriente que circula se incrementa, existe un escenario en el que entre los dos electrodos aparecen distintos espacios o zonas emisoras de luz y zonas oscuras. La complejidad de este fenómeno se debe a los diversos factores de los que depende, como la composición del gas, la presión, la geometría y material de los electrodos y las características eléctricas (diferencia de potencial y la corriente). Dependiendo de la fuente de energía que alimenta el plasma, existirán las descargas de corriente continua (cc) o corriente directa (cd), corriente alterna de baja frecuencia (ca) y descargas de radiofrecuencia (rf).

El tipo de descarga depende de la magnitud suministrada de corriente-voltaje, así como de la presión a la que es generada. El arco eléctrico y descarga luminiscente (Figura 1) se generan a presiones bajas, esta última es dividida en normal y anormal, en la descarga luminiscente normal existe una distribución mayor de campo eléctrico en el cátodo y genera la multiplicación electrónica necesaria para poder mantener la descarga (punto D-G). En la zona F a G la corriente tiene comportamiento constante y la intensidad varía por el área transversal. Se denomina descarga luminiscente anormal cuando el aumento del área disminuye la capacidad de incrementar la intensidad (punto G-H'); en el punto H' la corriente es muy intensa de tal manera que el cátodo produce una intensa emisión termoiónica y pasa por una transición inestable denominada luminiscencia-arco correspondiente al punto I. El tipo de descarga Townsend se puede manifestar a presiones bajas y a presión atmosférica, pero a presiones bajas no genera luminiscencia.

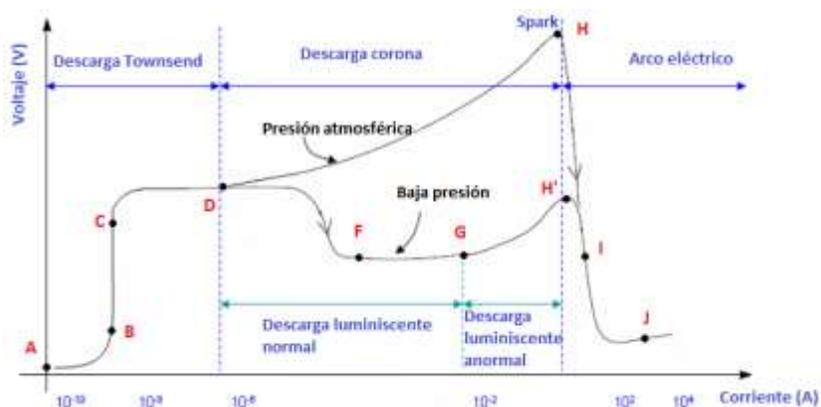


Figura 1. Clasificación de descargas eléctricas por presiones y corriente-voltaje [17].

En el punto H está presente la descarga de chispa también conocida como Spark, en donde es creado un canal ionizado que une ambos electrodos. Cuando la descarga Spark es muy intensa produce una alta emisión termoiónica pasando al arco eléctrico, del punto I al J, conocido como arco eléctrico no térmico, el punto J es denominado arco térmico porque el plasma se acerca al equilibrio termodinámico [17]. La descarga tipo Corona se efectúa con bajas corrientes, los parámetros oscilan entre 10^{-6} y 10^{-2} Amperes y 600 a 1000 Volts, respectivamente. El flujo de electrones viaja entre dos electrodos (ánodo y cátodo), el campo eléctrico cerca de uno o ambos electrodos debe ser más fuerte que en el resto del gas. Las características de los electrodos pueden ser puntas afiladas, con bordes o alambres con diámetro pequeño. Las fuentes con las que se puede generar son fuentes pulsadas, fuentes de corriente continua, entre otras [18].

1.4 Reacciones en un plasma por descarga eléctrica

Para que exista el proceso de degradación y decoloración de las aguas residuales textiles, en el plasma deben ocurrir diferentes reacciones físicas y químicas que son indispensables para promover la producción de especies oxidantes como los $\bullet\text{OH}$, O_3 , H_2O_2 , principalmente. En la presencia de un plasma generado por descargas eléctricas es posible la formación de burbujas asociadas a la aplicación de voltaje entre dos electrodos en el que existe un gas fluyendo entre ellos (aire, N_2 , O_2 , entre otros), de igual forma por el calor generado en la presencia de un campo eléctrico (burbujas térmicas). [19].

Durante la descarga eléctrica en gases, pueden ocurrir diferentes procesos entre las especies involucradas, siendo principalmente o los que tienen una mayor contribución aquellos debidos a impacto electrónico, en la tabla 1 se ejemplifican algunos de los procesos [20].

Tabla 1: Procesos atómicos y moleculares durante una descarga eléctrica [20]

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

1.4.1 Proceso de Ionización.

El proceso de ionización tiene lugar entre las colisiones de los electrones con las moléculas y átomos del medio, cuando se mueven a través de este, se expresa como se muestra en la tabla 1. La ionización depende de la energía con la que los electrones chocan con la molécula. La energía que adquiere el electrón está expresada de la siguiente manera:

$$\Delta E_{\text{electrón}} = e \cdot E \cdot \lambda_e \quad (2)$$

Donde,

e , es la carga del electrón.

E , es el campo eléctrico.

λ_e , es el camino libre que recorre el electrón.

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

$$p = N \cdot kT \quad (3)$$

Donde,

p , es la presión del gas.

N , es la densidad del gas.

k , es la constante de Boltzmann.

T , es la temperatura del gas.

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

$$\Delta E_{\text{electrón}} \approx \frac{E}{p} \quad (4)$$

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

El proceso de ionización se produce por la transferencia de la energía de la partícula cargada incidente a los electrones atómicos de la molécula contra la que colisiona. Un átomo excitado puede ser fuente de ionización secundaria, al desprender energía cuando vuelve a su estado neutral

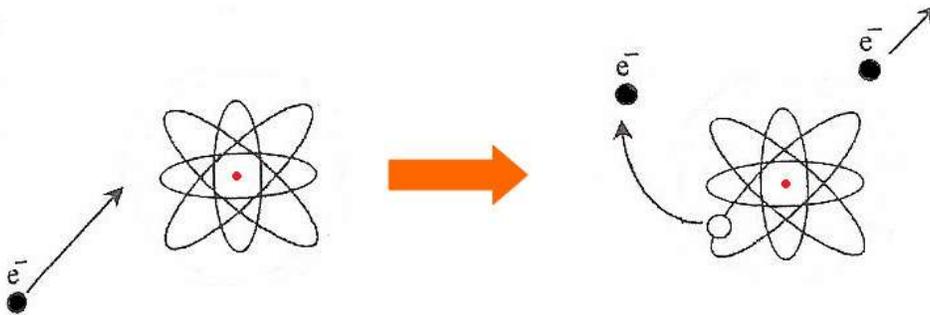


Figura 2. Proceso de ionización [20]

1.4.2 Proceso de excitación

Los cambios entre los estados de energía, transiciones atómicas y moleculares internas, ocurren por la absorción o emisión de un fotón (Figura 3) que por definición es una onda electromagnética con una energía $\Delta E = \hbar\omega$, siendo ω la frecuencia angular relacionada con el cambio de energía ΔE .

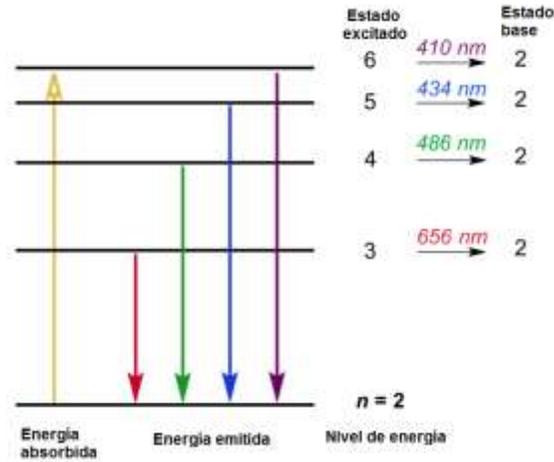


Figura 3. Niveles de Energía en la absorción y emisión para átomos de Hidrógeno [21]

De acuerdo con lo anterior en la colisión de una partícula incidente con un electrón, la energía transferida es insuficiente para producir ionización, el electrón no puede ser expulsado del átomo, pero si puede subir a una órbita de mayor energía. El electrón excitado retornará en un tiempo muy corto al nivel de partida, devolviéndose la energía en forma de radiación electromagnética [21].

1.4.3 Proceso de disociación

Es un proceso secundario que se lleva a cabo al hacer interaccionar una molécula con un electrón, dependiendo de la energía de enlace de la molécula, pueden ocurrir diferentes tipos de disociación observadas en la figura 4. En las colisiones a o a' , el estado base de AB es excitado llevándolo a un estado repulsivo de AB, siendo la energía umbral requerida ϵ_{UR} igual a la energía de a ϵ_a y $\epsilon_{a'}$, para la colisión a' . La energía después de la disociación corresponde a $\epsilon_a - \epsilon_{Dis}$ y $\epsilon_{a'} - \epsilon_{Dis}$ que se comparte entre los productos de disociación (A y B). Como se requiere poca energía para la colisión a y la disociativa, los fragmentos neutros se generan mediante este proceso de disociación, si los fragmentos interaccionan con la superficie de algún sustrato, puede afectarla químicamente.

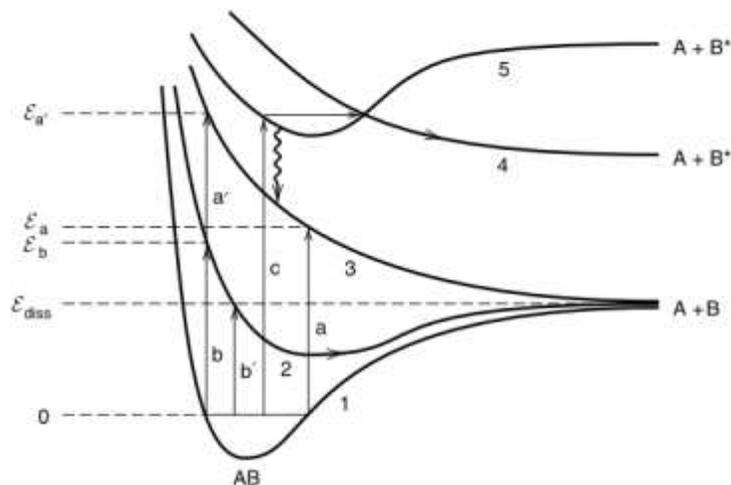


Figura 4. Procesos de disociación para colisiones de electrones con moléculas [22]

En la colisión b , el estado base AB se excita a un estado atractivo de AB a una energía ϵ_b que excede la energía ϵ_{Dis} de enlace de la molécula, teniendo la disociación con una energía $\epsilon_b - \epsilon_{Dis}$. En la colisión b' , la energía de excitación $\epsilon_{b'} = \epsilon_{Dis}$ y los fragmentos tienen bajas energías. En la colisión c , el átomo es excitado llegando un estado excitado ligado AB (5), que posteriormente se irradia al estado AB no ligado (3), que luego se disocia, en donde el umbral de energía requerido es alto. La colisión c también puede conducir a la disociación de un estado excitado por una transferencia sin radiación del estado 5 al estado 4 cerca del punto donde los dos estados se cruzan:



En donde los fragmentos pueden estar en estados excitados [22].

1.4.4 Proceso de recombinación

La recombinación de iones mediante el impacto de un electrón es un mecanismo en el cual un electrón es capturado por un ion después de la colisión. Principalmente existen dos tipos de recombinación, radiativa y dielectrónica. La recombinación radiativa es un proceso no resonante y es de modo directo, mientras que la dielectrónica es de modo resonante e indirecto, en ambos procesos el exceso de energía y momento de la recombinación son liberados en forma de radiación electromagnética [23].

El diagrama de energía potencial se muestra en la figura 5, en donde la molécula AB^+ puede tener diferentes caminos. La diferencia de nivel de energía entre los estados depende del potencial de ionización de B , del número cuántico principal del estado excitado B^* y la energía de la afinidad electrónica.

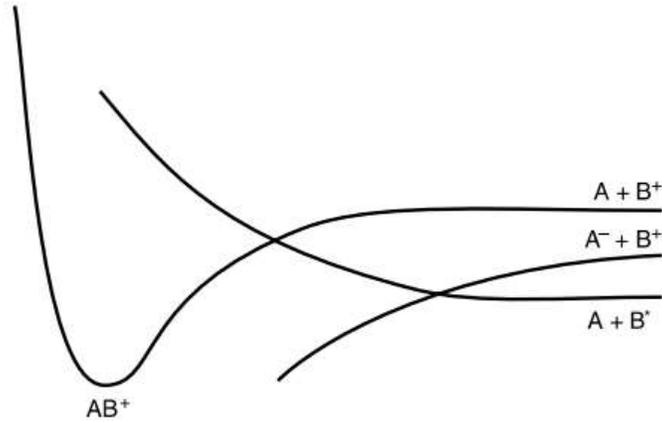


Figura 5. Recombinación de iones positivos y negativos [22]

1.4.5 Generación de especies oxidantes

Las reacciones físicas y químicas se deben a electrones de alta energía en el plasma, dado que la energía de estos electrones es capaz de superar la energía de disociación o ionización de las moléculas de agua [24-25]. En consecuencia, la disociación o ionización de las moléculas de agua pueden ocurrir a través de colisiones de electrones, dando como resultado la formación de $\cdot H$, $\cdot OH$, entre otros, como se muestran en las reacciones 6, 7 y 8 [24-26]:



En donde * indica que son electrones de alta energía; esta energía es capaz de superar la energía de ionización o disociación de las moléculas del agua.

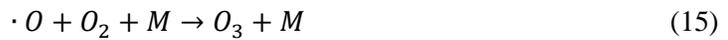
Una vez que se generan los radicales pueden reaccionar entre ellos provocando especies como:





La reacción de los electrones en agua es diferente a la que se lleva en un ambiente de aire húmedo, en el que los electrones tienen una energía cinética muy alta y pueden reaccionar con el vapor de agua para generar otras especies reactivas a diferencia que en el agua algunos electrones se convierten en electrones libres que participan como reductores en reacciones químicas.

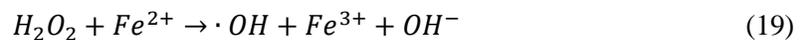
Los $\cdot OH$ no son las únicas especies reactivas presentes, existen otras como los O_3 . En el proceso de la obtención de un plasma mediante descargas eléctricas, los $\cdot O$ se genera fácilmente después de la excitación y disociación de moléculas de oxígeno al impactar con los electrones, posteriormente los O_3 se generan por la reacción del radical $\cdot O$ con O_2 .



El H_2O_2 puede ser parte del proceso de eliminación de contaminantes. Pero dado que el potencial de oxidación del H_2O_2 no es muy alto, la contribución a la degradación de los contaminantes suele ser bastante débil. Por lo general, el H_2O_2 se puede descomponer en $\cdot OH$ a través de varios caminos, como colisiones de electrones (16), haciendo reacción con O_3 (17) y fotólisis UV (18) [27, 28].



Para mejorar la eficiencia de degradación de contaminantes, se pueden añadir diferentes catalizadores para descomponer el H_2O_2 y generar radicales $\cdot OH$ en el plasma como se muestra en las siguientes ecuaciones [29, 30].



Además de las reacciones ya mencionadas, es importante tomar en cuenta las que se generan en el plasma en la parte gaseosa. En donde el ion positivo H_2O^+ gaseoso puede reaccionar con H_2O para producir $\bullet OH$. La energía de H_2O^+ es muy alta y, por lo tanto, existe mayor producción de $\bullet OH$, por lo que se pueden formar grandes cantidades de H_2O_2 mediante la recombinación de $\bullet OH$.

En la descarga tipo corona también se forman iones negativos como O_3^- y O_2^- sobre la superficie del agua y estas especies pueden conducir a la formación de O , O_3 y $\bullet OH$ (22, 23, 24, 25) [31,32]. Además, la combinación de iones y especies neutras generadas en el plasma en fase gaseosa son responsables de los cambios en el pH de la solución [32].



1.5 Espectroscopia Óptica de Emisión

Un método de análisis para entender algunos procesos y la naturaleza de la descarga es la Espectroscopia Óptica de Emisión (OES, por sus siglas en inglés), con esto es posible saber las reacciones atómicas y moleculares que se llevan a cabo en el plasma.

De acuerdo con los trabajos de Bunsen y Kirchhoff, cada elemento tiene energías de enlace bien definidas para cada uno de sus componentes, de esta manera cada átomo tiene líneas espectrales específicas. Balmer fue el encargado de dar la primera interpretación de los espectros, descrita con la siguiente ecuación, que interpreta las diferentes líneas de emisión del Hidrógeno [33].

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (26)$$

Donde $n_1 > n_2$. Los números $n_1 = 1, 2$ y 3 representan las series de Lyman, Balmer y Paschen, respectivamente. Relacionado estos números a los niveles energéticos en sus órbitas alrededor del núcleo, de acuerdo con el modelo atómico de Bohr, los átomos están en estados estacionarios y cada uno de estos estados corresponden a un conjunto de electrones que orbitan alrededor del núcleo, teniendo energías bien definidas $E_0, E_1, E_2, E_3, \dots$ en donde E_0 se le considera estado base y a partir de E_1

estados excitados. Un electrón puede pasar de un estado estacionario a otro por la absorción o emisión de un fotón de frecuencia ν :

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} \quad (27)$$

En donde:

h es la constante de Planck

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

Si se considera que en el sistema está un solo electrón de valencia girando alrededor del núcleo, la energía puede estar expresada como:

$$E = \frac{2\pi Z^2 e^2 \mu}{n^2 h^2} \quad (28)$$

En donde:

μ es la masa reducida

n el número cuántico principal

El momento orbital angular se representa:

$$|L| = \frac{h}{2\pi} \times \sqrt{l(l+1)} \quad (29)$$

Siendo l el número cuántico orbital, con valores de 0, 1, 2, ..., $(n-1)$; en donde $l=0^*$ para una órbita circular y $l=1, 2$ para órbitas elípticas.

Todos los electrones de un átomo difieren en sus estados energéticos, los cuales pueden ser caracterizados por los distintos números cuánticos de acuerdo con la notación m, n, l ; donde $l = 0, 1, 2, \dots$ y los correspondientes símbolos dados por los términos s (sharp), p (principal), d (diffuse), f (fundamental); n el número cuántico principal, m la multiplicidad ($m = 2s + 1$) y j el número cuántico interno total.

La técnica espectroscópica OES, analiza el flujo de fotones emitidos por átomos o moléculas, en función de la longitud de onda en la transición de un estado excitado a uno de menor energía; observando la emisión de las longitudes de onda se puede conocer la composición elemental de un plasma [34,35]. También se pueden determinar parámetros como temperatura vibracional, rotacional, electrónicas y densidad electrónica.

El espectro de radiación electromagnética es la clasificación del conjunto de las ondas electromagnéticas y constituye un espectro continuo que se extiende desde las ondas radioeléctricas hasta la radiación gamma. La parte del espectro electromagnético que se estudia en este tipo de técnica es la visible (380-780 nm) y parte de la ultravioleta (190-379 nm), Figura 6, debido a la energía alcanzada y la longitud de onda que emite cada elemento [36].

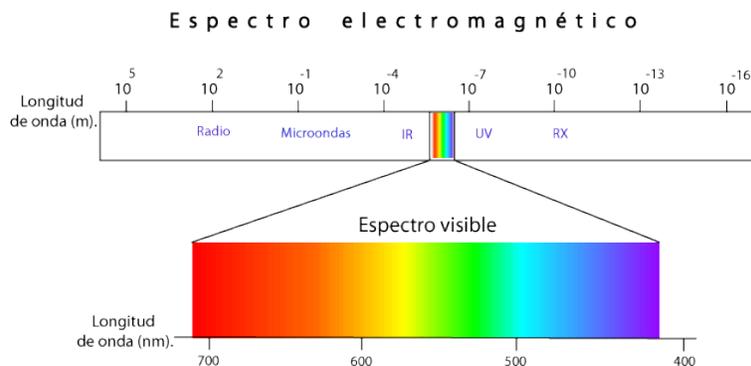


Figura 6. Espectro electromagnético [37]

1.6 Absorbancia

En el proceso de análisis por espectroscopia de absorción, un haz de radiación electromagnética atraviesa una muestra, parte de la radiación atraviesa sin tener pérdida de intensidad, pero a ciertas longitudes de onda, la intensidad de la radiación es más débil, a esto se le conoce como absorción, consiste en la absorción de un fotón por un átomo o una molécula, experimentando una transición de un estado de menor energía a un estado de mayor energía (excitado). El tipo de transición depende de la energía del fotón. El proceso en el que se absorbe radiación electromagnética y el número de fotones que atraviesan una muestra disminuye, se le conoce como absorbancia. La absorción ocurre solo cuando la energía del fotón, $h\nu$, coincide con la diferencia de energía, ΔE , entre dos niveles de energía. Existen diferentes tipos de absorción, por radiación electromagnética o radiación ultravioleta o visible; para la absorción de radiación electromagnética de una muestra existe un mecanismo por el cual el campo eléctrico o magnético de la radiación interactúa con la muestra. En el caso de la radiación ultravioleta y visible, la absorción de un fotón cambia la energía de los electrones de valencia de la solución. Además, la energía del fotón, $h\nu$, debe ser igual a la diferencia de energía, ΔE , entre dos de los estados de energía cuantificados de la muestra. En la figura 7 se muestra un espectro de absorción en el que las líneas E_0 y E_1 representan el estado electrónico básico (más bajo) de la

solución y su primer estado electrónico excitado; superpuesta a cada nivel de energía electrónica hay una serie de líneas que representan los niveles de energía vibracional.

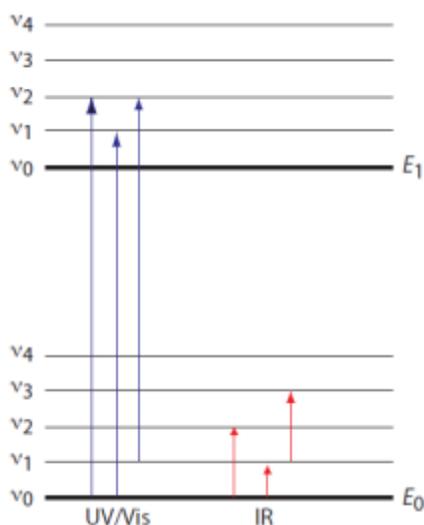


Figura 7. Transiciones entre niveles de Energía [38].

Existen diferentes tipos de transiciones entre niveles de energía cuantificados, estos explican la mayoría de los espectros UV / Vis moleculares. La tabla 2 describe los intervalos de longitud de onda aproximados para estas transiciones y grupos funcionales o moléculas asociados a estas transiciones. Las transiciones $n \rightarrow \pi^*$ y $\pi \rightarrow \pi^*$ involucran grupos funcionales característicos de soluciones colorantes, que incluyen en su estructura molecular los enlaces cromóforos [38].

Tabla 2. Transiciones asociadas a los grupos funcionales de cromóforos.

Transición	Intervalo de longitud de onda (nm)	Enlaces
$\sigma \rightarrow \sigma^*$	< 200	C-C, C-H
$n \rightarrow \sigma^*$	160-260	H ₂ O, CH ₃ OH, CH ₃ Cl
$\pi \rightarrow \pi^*$	200-500	C=C, C=O, C=N, C≡C
$n \rightarrow \pi^*$	250-600	C=O, C=N, N=N, N=O

A medida que la luz atraviesa una muestra, su potencia disminuye mientras se absorbe parte de ella. Esta disminución de la radiación se describe cuantitativamente mediante dos términos: transmitancia y absorbancia. La transmitancia es la relación entre la potencia de la fuente de radiación que sale de la muestra, P_T , y la que incide en la muestra P_0 ,

$$T = \frac{P_T}{P_0} \quad (30)$$

Multiplicando la transmitancia por 100, se obtiene el porcentaje de transmitancia, % T , que varía entre 100% cuando no hay absorción y 0% si la absorción es completa.

En la ecuación anterior no importan los diferentes mecanismos que impiden que un fotón emitido por la fuente llegue al detector. En la absorción, varios fenómenos contribuyen a la disminución de la radiación, incluida la reflexión y absorción por el recipiente de la muestra, la absorción por otros componentes de la matriz de la muestra y la dispersión de la radiación. Para compensar esta pérdida de potencia de la radiación, se utiliza este método en un blanco. De tal manera que existe un método alternativo para expresar la disminución de la radiación electromagnética es la absorbancia, A , que se define como:

$$A = -\log T = -\log \frac{P_T}{P_0} \quad (31)$$

La absorbancia es la unidad más común para expresar la atenuación de la radiación porque es una función lineal de la concentración de la solución [38].

1.7 Espectroscopia Raman

Una de las principales técnicas de dispersión utilizada para la identificación molecular es la dispersión Raman, la cual utiliza una sola frecuencia de radiación para irradiar la muestra y es la radiación dispersada por la molécula la que se detecta, siendo de energía diferente al haz incidente; este tipo de dispersión no requiere que la radiación de incidencia coincida con la diferencia de energía entre los estados base y de excitación. En la dispersión Raman, la luz interactúa con la molécula y distorsiona (polariza) la nube de electrones alrededor de los núcleos para formar un estado de corta duración llamado estado virtual, el cual no es estable y por lo tanto el fotón incidente irradia rápidamente. Si el choque es inelástico y se pierde o gana energía, la molécula no necesariamente volverá al mismo estado, puede ser que regrese a un estado rotacional o vibracional distinto, siendo así pueden ocurrir diferentes casos.

Si en la dispersión solo se ve involucrada la nube electrónica, los fotones se dispersarán con cambios de frecuencia muy pequeños, este proceso de dispersión se considera una dispersión elástica y es el proceso dominante, también conocida como dispersión Rayleigh. Dado que los estados virtuales no son estados reales de la molécula, sino que se crean cuando el láser interactúa con los electrones y

causa polarización, la energía de estos estados está determinada por la frecuencia de la fuente de luz utilizada. El proceso de Rayleigh será el más intenso, ya que la mayoría de los fotones se dispersan de esta manera y no implica ningún cambio de energía, en consecuencia, la frecuencia tiene la misma energía o estado.

El proceso de dispersión Raman desde el estado vibracional base conduce a la absorción de energía por parte de la molécula y su promoción a un estado excitado vibracional de energía más alta, esto se llama dispersión de Stokes, sin embargo, debido a la energía térmica, algunas moléculas pueden estar presentes en un estado excitado, diferente del estado base. La dispersión de estos estados al estado base se denomina dispersión anti-Stokes e implica la transferencia de energía al fotón dispersado [39].

La dispersión Raman puede implicar transiciones rotacionales de las moléculas y producen dispersión. La figura 8 indica el fotón de energía ligeramente superior a la separación de energía de los dos niveles que se están dispersados, con el exceso de energía liberada en forma de un fotón de menor energía. Dado que son dos fotones, la regla de selección es $\Delta J = \pm 2$ para transiciones Raman rotacionales. También representa una línea Raman producida por la interacción de un fotón con una molécula diatómica, en el cual los niveles de energía de rotación dependen del momento de inercia. El estado electrónico superior de la molécula puede tener diferentes niveles de energía vibracional y rotacional, el estado superior está en estado rotacional J , con una dispersión asociada con un fotón entrante con energía igual al estado $J+2$.

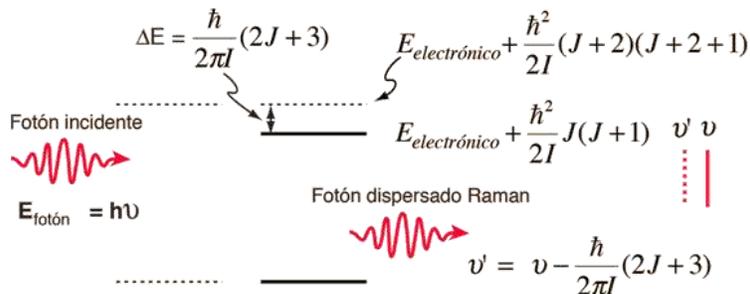


Figura 8. Dispersión Raman [40].

Dado que el efecto Raman depende de la polarizabilidad de la molécula, para moléculas que no tienen momento dipolar neto, estas no producen un espectro rotacional puro. Este proceso puede proporcionar información sobre el momento de inercia y por consiguiente la estructura de la molécula.

El espectro Raman se representa como lo muestra la figura 9, se expresa el eje x con el número de onda que se relaciona con la longitud de onda medida en cm^{-1} , como lo muestra la siguiente ecuación:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \quad (32)$$

Donde λ es la longitud de onda de la luz incidente.

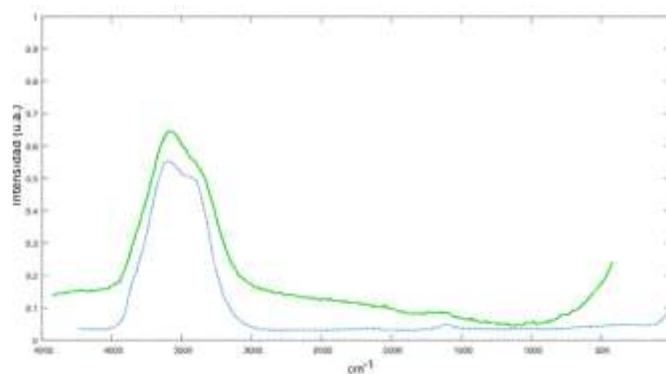


Figura 9. Espectro Raman agua destilada y agua potable [41].

Para el análisis de los espectros, la información molecular se obtiene analizando los niveles de energía vibracionales característicos de los átomos del enlace. Estos niveles tienen frecuencias de resonancia características, las cuales son función de la masa de las moléculas y la fortaleza de sus enlaces.

Tabla 3. Identificación de bandas de enlaces

Intervalo de frecuencia (cm ⁻¹)	Banda asignada	Observaciones
2700-3100	C – H vibraciones libres de alquilo	Intensidad media en Raman
2230	C ≡ N estirado	Banda fuerte en Raman
2190-2300	C ≡ C triple banda estirada	Muy fuerte en Raman
2100-2140	C ≡ C triple banda estirada	Muy fuerte en Raman
1650-1750	C = O estirado	Las cetonas aparecen en la sección con menor longitud de onda, los aldehídos aparecen en la sección con mayor longitud de onda
1600-1675	C = C estirado	Muy fuerte en Raman
1580-1620	C = C estirado	Muy fuerte en Raman
990-1010	Anillo aromático modo breathing	Aparece en 992 cm ⁻¹ para bencenos y alrededor de 1004 cm ⁻¹ para toluenos
650-850	C = Cl estirado	Fuerte en Raman

2 Metodología

El experimento se realizó en el Laboratorio de Física Avanzada de la Facultad de Ciencias de la Universidad Autónoma del Estado de México, desarrollando el método experimental bajo dos sistemas de interacción, tipo Batch y a flujo así tratando diferentes volúmenes de muestra, realizando cada experimento a temperatura ambiente y a presión atmosférica. La descarga se generó con una fuente regulada de corriente continua Keysight N8937A que aporta un voltaje máximo de 1500 V, una corriente máxima de 30 A y suministrando una potencia de 15000 W.

2.1 Sistema Batch.

El sistema experimental tipo Batch se utilizó para contener muestras de colorante con un volumen máximo de 1000 mL, el cual es de manejo fácil y seguro. En la figura 10 se muestran las partes de este sistema, consiste en un vaso de precipitado (8) el cual contiene la muestra de colorante, el vaso tiene incluido un electrodo en la parte inferior que es conectado a tierra física (9) y se mantiene sobre una plataforma ajustable (4) para poder manipular la altura del electrodo superior (6) posicionado a una distancia que quede sobre la superficie del agua, este electrodo es conectado al alto voltaje (3) y es manipulado mediante un maneral (10); el vaso contiene una tapa (5) con diferentes funcionalidades, evitar la evaporación del agua que así mismo se controla con un condensador (1) y sujetador de un sensor de temperatura (2) para monitorear su comportamiento. Como parte de la estructura que mantiene la plataforma movable y la guarda acrílica (15), en la parte superior se existe una plataforma fija (12) sostenida con 4 guías (11) y resortes (13). Finalmente, en la guarda se adaptó una ventana para tener soporte de la fibra óptica (14).

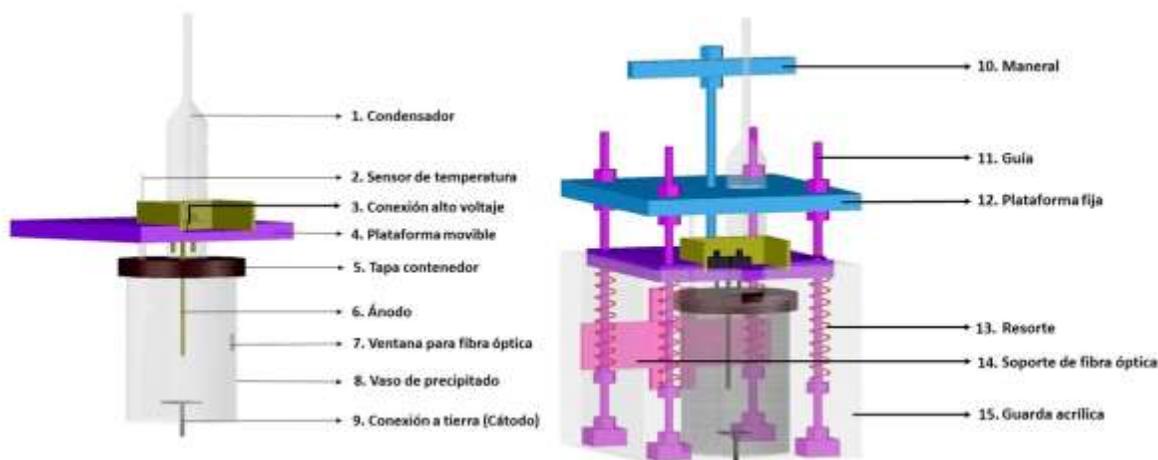


Figura 10. Sistema experimental Batch [42].

2.2 Sistema a flujo

El sistema a flujo (Figura 11) principalmente consiste en un tubo de vidrio siendo el canal por donde pasa la solución de colorante, este tubo tiene adherido en la parte inferior una lámina de aluminio la cual es conectada a tierra física (5). El plasma se genera haciendo uso de una fuente regulada de alto voltaje, la cual suministra corriente y voltaje a 4 electrodos de tungsteno (4), equidistantes, de tal forma que el proceso de interacción tiene cuatro puntos de contacto con la muestra en su trayectoria dentro del tubo, estos electrodos son manipulables con un maneral (1) con el fin de variar la distancia de separación entre la superficie del agua y el electrodo y así generar la descarga tipo Corona. Los 4 electrodos tienen una protección para alto voltaje (3) con el fin de ser seguro el manejo de los electrodos. Las cajas están fijas mediante barrenos (7) lográndose la manipulación de la altura mediante la posición de los resortes (6).

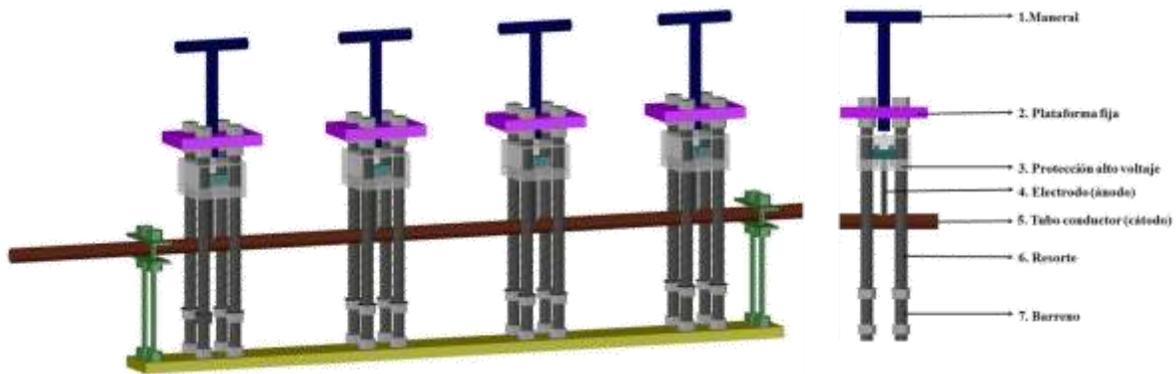


Figura 11 Sistema a flujo constante

En cada sistema se utilizaron diferentes parámetros de generación de descarga, además de utilizar diferentes colorantes mencionados anteriormente, en la Tabla 4 se muestran los parámetros utilizados para cada colorante.

Tabla 4. Condiciones experimentales de los diferentes tratamientos.

Colorante	Tipo de sistema	Volumen (mL)	Corriente (mA)	Voltaje (V)	Tiempo máximo de exposición (min)
VBI	Batch	500 ± 0.25	130 ± 0.2%	1000 ± 0.2%	60 ± 0.003
VBI	Flujo	5000 ± 0.25	300 ± 0.2%	1000 ± 0.2%	60 ± 0.003
RB46	Batch	500 ± 0.25	130 ± 0.2%	1000 ± 0.2%	100 ± 0.003
RB46	Flujo	5000 ± 0.25	300 ± 0.2%	1000 ± 0.2%	120 ± 0.003
RD302	Flujo	10000 ± 0.25	300 ± 0.2%	1000 ± 0.2%	80 ± 0.003

2.3 Preparación de la muestra y montaje experimental

La elaboración de la muestra de agua con colorante para los diferentes tipos, se realizaron bajo las mismas condiciones ambientales de Laboratorio, utilizando la misma concentración a 0.1 mM, esta concentración se determinó a base del peso molecular del colorante y el volumen a utilizar para cada sistema y añadiendo el mismo catalizador FeSO_4 . Para los colorantes RB46 y VBI se utilizó agua destilada como base para tener un control sobre los parámetros de pH y conductividad eléctrica, una vez teniendo este control, para el colorante RD302 se utilizó agua de grifo, con el fin de poder aplicar este método de degradación a aguas con características cercanas a las desechadas por las empresas.

De forma más detallada, para evitar contaminación, en cada tratamiento se realiza un proceso de limpieza con agua destilada tanto del material utilizado en la elaboración de la muestra y del sistema experimental. En la elaboración de la muestra, se pesa el colorante en una báscula analítica, el peso es determinado de acuerdo con la concentración que se quiera utilizar y depende del peso molecular de cada colorante. El colorante es diluido en 100 mL de agua (RB46 y VBI agua destilada, RD302 agua de grifo) que posteriormente se agrega a un matraz volumétrico, se añade un catalizador Sulfato ferroso (FeSO_4) y la solución es aforada a 500 mL esto es correspondiente al sistema Batch. La solución es colocada en el vaso de precipitado, se coloca la tapa y se ajustan los instrumentos necesarios para poder medir los diferentes parámetros, corriente, voltaje, OES y temperatura en tiempo real. Se ajusta el electrodo superior de tal forma que quede a una distancia de separación de 7 mm sobre la superficie del agua. El electrodo inferior es conectada tierra física y en el superior el alto voltaje, el cual es proporcionada con una fuente regulada así mismo son conectados los medidores de corriente y voltaje. Una vez ajustado el vaso y los electrodos, es colocada la fibra óptica apuntando al área en donde se encuentra la descarga, los datos son recopilados mediante un software, guardando en cierto intervalo de tiempo, así como muestras del colorante.

En el sistema a flujo debido a que es un volumen mayor, no es posible aforarlo, pero se utilizan vasos de precipitado para medir el volumen utilizado, se mezcla el colorante de forma equitativa en la medición del agua. Posteriormente se coloca el recipiente en una mesa elevadora para manipular el flujo manejado, la solución es circulada con una bomba hidráulica, la fuente es conectada al sistema, los electrodos superiores están conectados en serie.

2.4 Monitoreo de la descarga y de la muestra

Para poder caracterizar y tener en cuenta los parámetros bajo los cuales se genera la descarga y su evolución cuando interacciona con la muestra de colorante, la descarga se monitorea durante todo el proceso de tratamiento mediante multímetros digitales BK PRECISION 5491B y el software 2831E & 5491B Multimeter. El monitoreo del plasma se hace mediante un espectrómetro OCEAN Flame-T-UV-VIS con las siguientes características: resolución óptica entre 0.1 y 10.0 nm, detecta en un intervalo de 190-1100 nm y una fibra óptica, se capturaron datos mediante el software OCEAN VIEW para el análisis de las señales emitidas y guardadas, igualmente durante la exposición del plasma.

Dentro de los parámetros para el monitoreo de la evolución de la muestra a diferentes tiempos de tratamiento, se midieron inicialmente el pH, conductividad eléctrica, oxígeno disuelto, utilizando un potenciómetro HACH HQ40d y sondas digitales IntelliCAL turbidez mediante un Turbidímetro HACH 2100Q y absorción con un espectrofotómetro HACH DR6000 con una resolución de 0.1 nm y con un intervalo de detección de 190-1100 nm. Estos parámetros se midieron bajo las condiciones iniciales en las que se midieron los valores iniciales (temperatura ambiente). Las muestras fueron colectadas en ciertos intervalos de tiempo para los diferentes sistemas y colorantes. Para medir la absorción de la muestra se utiliza un tubo de cuarzo que es lavado previamente con agua destilada para no contaminar la muestra, antes de hacer la medición es necesario tener un blanco que es la base de la solución (agua destilada). En la medición de pH, conductividad eléctrica y oxígeno disuelto de igual manera se limpian las sondas con agua destilada. Además de analizar la muestra mediante espectroscopia Raman con un microscopio Raman modelo Senterra II marca Burker con una resolución espectral de 4 cm^{-1} .

3 Resultados

En el presente capítulo se muestran los resultados obtenidos después de la interacción del plasma con la solución de los diferentes colorantes y sistemas experimentales. Los parámetros medidos son pH, conductividad eléctrica, oxígeno disuelto, COT, DQO, turbidez, absorción, OES, corriente, voltaje y espectroscopia Raman. Las interacciones se llevaron a cabo en un sistema tipo Batch y a flujo para el colorante RB46 y VBI, en el caso del colorante RD302 solo se hizo a flujo ya que es importante el manejo de mayores concentraciones y tomando como previos trabajos que la degradación a volúmenes de menor magnitud es eficiente. Para cada diferente tiempo de exposición de los colorantes, se tomaron muestras cada 10 minutos en el caso de los colorantes VBI y RD302, con respecto al RB46 los intervalos fueron de 20 minutos para Batch y 15 minutos para el sistema a flujo.

3.1 Rojo Básico 46 Batch

Los resultados presentes en esta sección muestran el comportamiento del colorante RB46 al ser expuesto con un plasma tipo corona en un sistema Batch con las siguientes características: volumen 500 mL de agua con colorante textil RB46 a una concentración de 0.1 mM, adicionando 0.1 mM de catalizador para facilitar el proceso de degradación, midiendo parámetros finales en intervalos de 20 minutos a un tiempo máximo de interacción de 100 minutos. Es necesario mencionar que las muestras finales presentan sólidos suspendidos debido al tipo de colorante y a la presencia de un catalizador con tendencia a precipitarse en el fondo del recipiente, por lo tanto, se optó por realizar las mediciones a muestras con sólidos precipitados y muestras agitadas para evitar depósitos de sólidos en el fondo del recipiente.

3.1.1 Corriente y Voltaje (colorante RB46, sistema Batch)

El plasma tipo corona es generado con una corriente de 130 mA y un voltaje entre 600 V y 1 kV. Estos parámetros son medidos durante todo el tiempo de descarga, mostrando que la descarga es autosostenida manteniendo este comportamiento en los diferentes intervalos de interacción (Figura. 12 y 13)

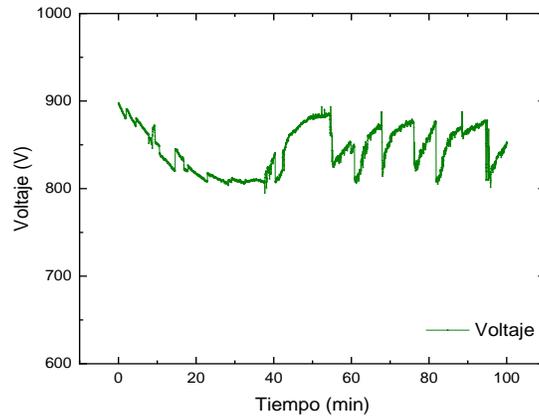


Figura 12. Voltaje RB46 Batch

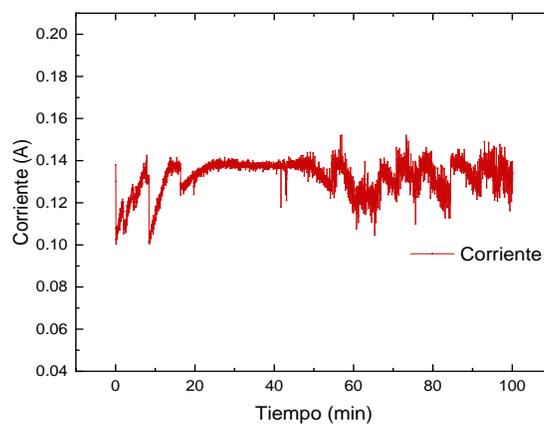


Figura 13. Corriente RB46 Batch

El proceso de ionización se da en la interfaz líquido-aire, suministrando 1 kV por una fuente de alto voltaje, se observa una disminución que oscila entre 730 y 709 V, esto se debe por la energía requerida para realizar la descarga eléctrica, de tal manera que la corriente aumentó a 130 mA. En los primeros 20 minutos, se observa un incremento en el voltaje a 746 V asociado a un aumento en la conductividad eléctrica de la solución. El aumento en la conductividad provoca que el flujo de electrones en la solución suceda con una cantidad menor de energía. Se observan fluctuaciones de la corriente y el voltaje de alrededor de 130 mA y 887 V, respectivamente, esto es consecuencia de un aumento de temperatura de la muestra, alcanzando 90° C, lo que provocó evaporación del agua, disminuyendo el volumen de la muestra y, en consecuencia, un cambio en la distancia de separación entre la interfaz líquido-aire y el ánodo. Las pérdidas por evaporación no sobrepasaron el 10% dentro del tiempo máximo de interacción. Para evitar estas variaciones y mantener la corriente en un valor constante, se manipuló la distancia del electrodo superior. Por lo que es posible que la descarga fuera autosostenida durante todo el proceso de interacción.

3.1.2 pH y conductividad eléctrica (colorante RB46, sistema Batch)

Para el monitoreo de los cambios de la muestra se mide conductividad eléctrica y pH, notando que la interacción del plasma con las muestras afectó estos parámetros. El comportamiento del pH es un factor relevante para la generación de los radicales $\bullet\text{OH}$, siendo que soluciones ácidas contienen mayor concentración de H^+ favoreciendo las reacciones moleculares. La muestra presenta un comportamiento ácido durante todo el proceso, con un pH inicial de 5.3 y 5.0, mezclado y sin mezclar respectivamente, Figura 14. A los 20 minutos de tratamiento, disminuye el pH a un valor de 3.6 y 3.7 respectivamente. La variación no fue significativa con los tiempos de tratamiento posteriores, alcanzando un final de 3.5 en ambos casos.

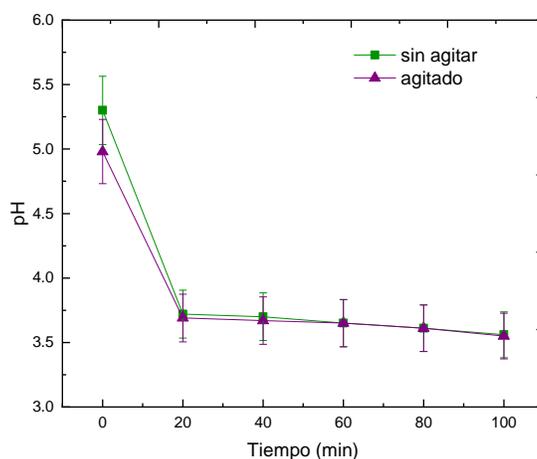


Figura 14. pH del RB46 en muestras agitadas y sin agitar

Los resultados indican comportamientos similares en ambos casos, lo que indica que los sólidos suspendidos no presentan una influencia en las propiedades finales de la solución. Esta degradación está relacionada con la capacidad de oxidar de los radicales $\bullet\text{OH}$ en condiciones ácidas [43]. La Figura 15 muestra los valores de la conductividad eléctrica en todos los tiempos de tratamiento, el comportamiento fue similar en las muestras mezcladas y sin mezclar, notando que la conductividad eléctrica aumenta de 320.7 y 328.6 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a 696.9 y 721.2 $\mu\text{S}/\text{cm}$, respectivamente, a los 20 minutos, y posteriormente alcanzan un valor máximo de 967.82 y 959.74 $\mu\text{S}/\text{cm}$, respectivamente, al final del tratamiento.

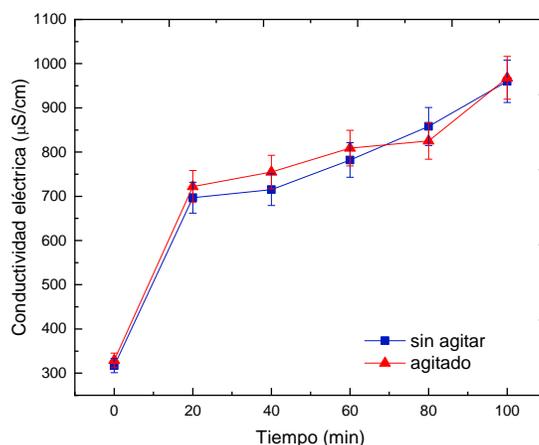


Figura 15. CE del RB46 en muestras agitadas y sin agitar

3.1.3 COT, DQO (colorante RB46 sistema Batch)

Cada uno de estos parámetros permite cuantificar la calidad del agua y la viabilidad de poder desecharlas a los afluentes sin que esto implique un problema para el ambiente. A partir de la ecuación 33 se obtiene la constante de velocidad de eliminación del COT y DQO para describir el estudio cinético de la solución.

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_f}\right) = kt \quad (33)$$

En donde C_0 es la concentración inicial, C_f es la concentración final, t es el tiempo de tratamiento y k es la constante de la velocidad de degradación [44-45].

k indica que tan rápido es el proceso de remoción de DQO, COT y turbidez comparando las concentraciones iniciales contra las finales. De acuerdo con los resultados, la interacción del plasma con el colorante provoca la degradación, de esta manera la concentración del colorante disminuye conforme transcurre el tiempo, por lo que la energía requerida para el proceso de degradación ya no es la misma que la necesaria con la concentración inicial, en consecuencia, la constante k disminuye de acuerdo con el tiempo de tratamiento. Fue posible caracterizar el porcentaje de degradación en términos de COT, DQO (Figuras 16, 17), mediante las siguientes ecuaciones [46].

$$R_{DQO}(\%) = \frac{(DQO_i - DQO_f)}{DQO_i} \times 100 \quad (34)$$

$$R_{COT}(\%) = \frac{(COT_i - COT_f)}{COT_i} \times 100 \quad (35)$$

En la tabla 5 se muestran los valores de las constantes de velocidad k igualmente para muestras agitadas y sin agitar. Notando que para ambos casos disminuye y que en la magnitud no se tiene variación en estos casos.

Tabla 5. Comparación de la constante k en muestras agitadas y sin agitar del RB46.

Tiempo (min)	k COT sin agitar (min^{-1})	k COT agitado (min^{-1})	k DQO sin agitar (min^{-1})	k DQO agitado (min^{-1})
20	0.034657359	0.022976616	0.016725669	0.018903307
40	0.027465307	0.016046347	0.016367022	0.018272188
60	0.018310205	0.010697565	0.012984827	0.012835137
80	0.013732654	0.008023174	0.010228879	0.006737456
100	0.012809338	0.006418539	0.006737291	0.0063908
	r^2	r^2	r^2	r^2
	-0.96429666	-0.9641661	-0.97764817	-0.96050213

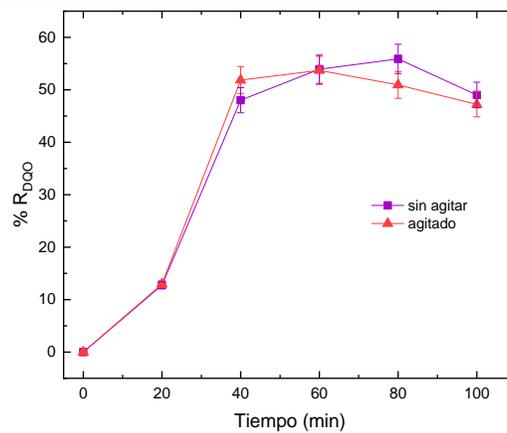


Figura 16. Porcentaje de degradación del DQO

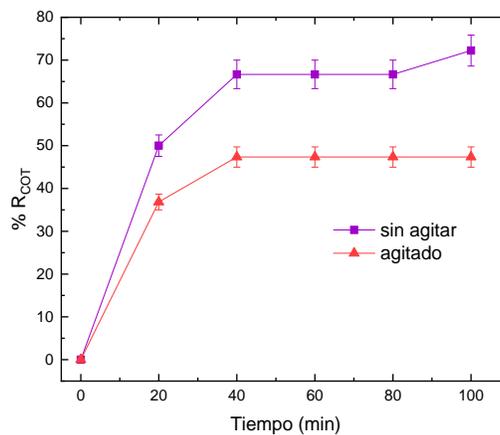


Figura 17. Porcentaje de degradación del COT

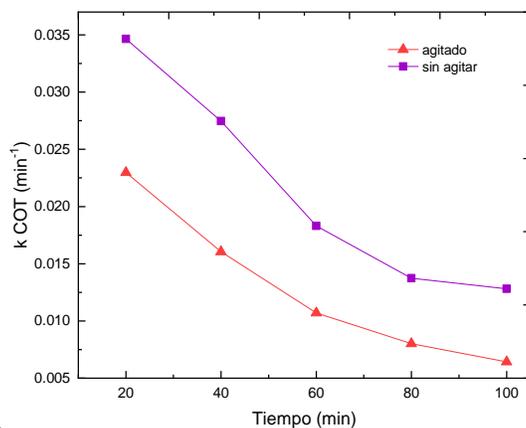


Figura 18. Comparación de la constante k de COT

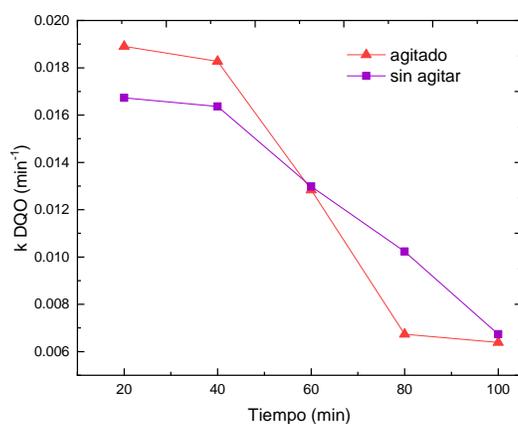


Figura 19. Comparación de la constante k de DQO

El carbono orgánico total representa la concentración de compuestos orgánicos presentes en una muestra. Una concentración alta de COT facilita la actividad microbiana favoreciendo la formación de productos tóxicos o no deseados. La Figura 17 muestra el comportamiento en muestras agitadas y sin agitar, con un valor inicial de alrededor de 20 mg/L, observado que disminuye respecto al tiempo de tratamiento. Además, en la muestra sin mezclar, el valor de COT fue menor durante la degradación, recordando el uso del catalizador FeSO_4 por el cual se produce un sedimento, en consecuencia, al tomar la muestra para determinar el COT, el líquido en la parte central de la solución presenta una menor cantidad de contaminante, logrando una degradación del 72.22% del colorante a un tiempo de 100 minutos. Con respecto a la medición de COT después de agitar y mezclar el sedimento, se encontró que la solución tenía un valor de remoción de 47.36%. Estos resultados demuestran que este es un tratamiento muy eficaz para eliminar el color en la solución. Posterior a la aplicación de este procedimiento es necesario hacer uso de métodos de filtración para eliminar los sedimentos y asegurar la eliminación completa del sedimento que se genera.

Mientras tanto, en términos de DQO, al igual que en el experimento anterior, el valor medido disminuyó en función del tiempo de tratamiento, con un inicial de 108 y 102 mg/L, agitado y sin agitar, respectivamente, llegando a un porcentaje final de 47.22% y 49.01% respectivamente. Para ambos casos, los resultados de DQO indican que, si bien el color de la solución ya se había eliminado, estaban presentes subproductos demandantes de O₂ y que contenían carbono. Por lo que no se puede garantizar una remoción completa de DQO; una técnica secundaria para la remoción es la ozonización.

El valor de la constante de velocidad de degradación (k) disminuyó a medida que aumentaba el tiempo de interacción de la descarga corona con la muestra de agua con colorante. Los coeficientes de correlación (r^2) entre estas dos variables se obtuvieron a partir de los valores de la constante de velocidad y del tiempo de tratamiento. Estos indican que tan bien se ajustan los datos experimentales al modelo teórico, en este caso existe una correlación fuertemente inversa, por lo tanto, cuando la variable t aumenta, en consecuencia, la variable k disminuye, como se muestra en las Figuras 18 y 19, con respecto al tiempo de tratamiento.

3.1.4 Turbidez (colorante RB46, sistema Batch)

La turbidez es una propiedad óptica que causa la luz al ser dispersada y absorbida en lugar de ser transmitida sin cambios en la dirección del nivel de flujo a través de la muestra, a mayor intensidad de dispersión de la luz, la turbidez será mayor. El turbidímetro contiene un detector de luz dispersa localizada a 90° del haz incidente, se conoce como nefelómetros. La medición se realizó de acuerdo con el método 180.1 de la EPA, con una precisión de $\pm 2\%$ en el intervalo de 0 a 1000 Unidades Nefelométricas de Turbidez (NTU).

Dado que la turbidez es una medida del grado de transparencia del agua, es importante para el monitoreo de la calidad del agua.

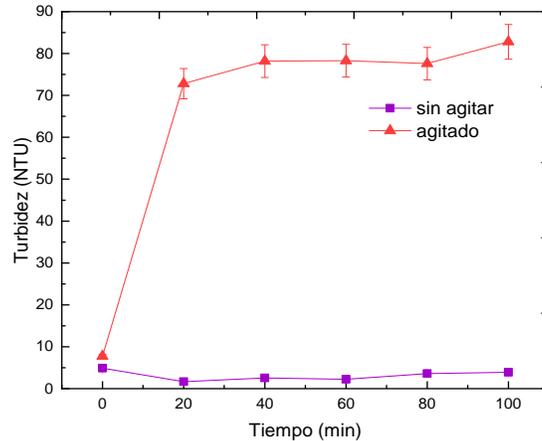


Figura 20. Comportamiento de la turbidez del RB46

Las partículas en suspensión difunden la luz solar y absorben el calor, lo que puede provocar un aumento de temperatura y una reducción de la luz transmitida en el agua. Se mide la cantidad de luz que se dispersó cuando se dirige hacia una muestra de agua. Tomando los valores iniciales de las muestras siendo de 4.87 y 7.77 NTU agitado y sin agitar, respectivamente, (Figura 20). En este parámetro fue importante ver la diferencia entre las muestras mezcladas y sin mezclar, ya que existían sedimentos; para las muestras sin agitar, los valores finales en cada intervalo fueron 1.69, 2.57, 2.26, 3.61 y 3.9 NTU a 20, 40, 60, 80 y 100 minutos, respectivamente. Por otro lado, cuando se agita la muestra, los valores finales fueron: 72.8, 78.2, 78.3, 77.6 y 82.8 NTU a los 20, 40, 60, 80 y 100 minutos, respectivamente. Notando que en comparación con la muestra sin agitar los valores ascendieron con mayor medida. Es recomendable filtrar las muestras para evitar tener sedimentos.

3.1.5 Absorción (colorante RB46, sistema Batch)

La decoloración de la muestra se determinó mediante espectroscopía de absorbancia. Monitoreando el parámetro durante los diferentes tiempos de exposición de la muestra. El colorante RB46 absorbe a una longitud de onda $\lambda = 520$ nm, que corresponde al pico máximo. Para cuantificar la dependencia de la decoloración, se obtuvieron espectros de absorción en dos diferentes situaciones, el primero, dejar la muestra en reposo durante 24 horas después de la interacción con el plasma (Figura 21). En el segundo se mezcló la muestra durante un minuto, Figura 23. Observando que decrecen los picos a los diferentes tiempos de tratamiento. Se realizaron estos procedimientos debido a que se había formado una mayor densidad en el fondo del reactor, que difería en color del resto de la muestra. Además, se cuantificó el porcentaje de remoción de color mediante la ecuación 36 [47]. Las Figuras 22 y 24 muestran el porcentaje de remoción para cada caso.

$$R_{color}(\%) = \frac{(ABS_i - ABS_f)}{ABS_i} \times 100 \quad (36)$$

En donde ABS_i es la absorbancia inicial y ABS_f es la absorbancia final.

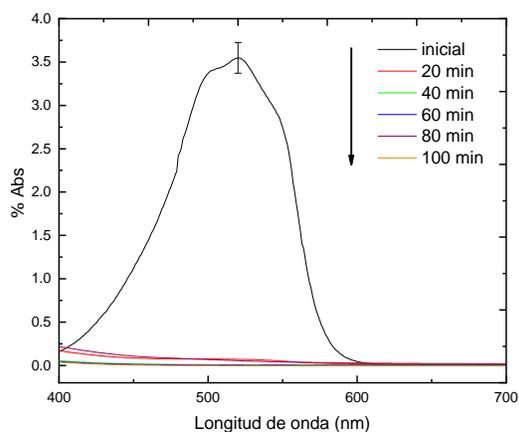


Figura 21. Absorbancia del RB46 sin agitar

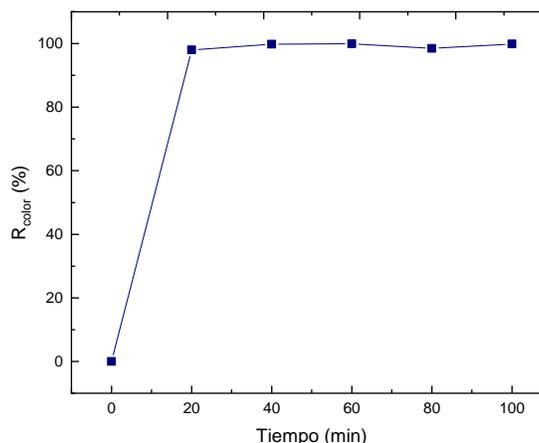


Figura 22. Porcentaje de Remoción en muestras sin agitar

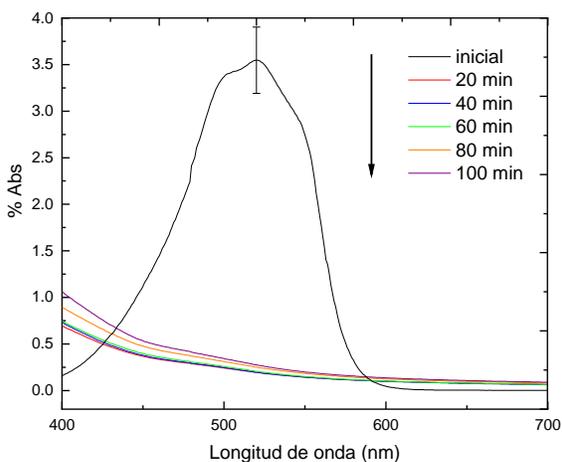


Figura 23. Absorbancia del RB46 agitadas

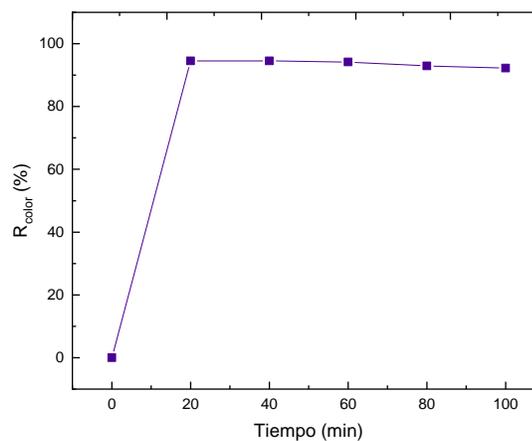


Figura 24. Porcentaje de Remoción en muestras agitadas

La disminución de los picos de absorción se debe a la descomposición de los cromóforos, para este caso dobles enlaces de Nitrógeno, presentes en la estructura molecular del colorante (Figura 25), que son responsables del color. En el tiempo a 20 minutos, se presenta una disminución del 98.02% en la absorbancia, con respecto al valor inicial. Es notable la disminución de este pico en corto tiempo porque los enlaces cromóforos son más débiles que los aromáticos que componen la molécula del colorante.

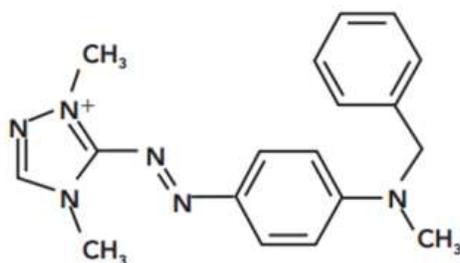
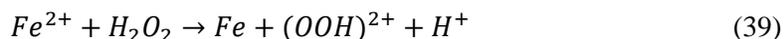
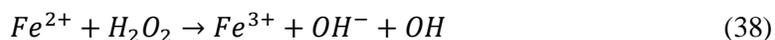


Figura 25. Estructura molecular del RB46.

Con respecto a la muestra sin mezclar, el porcentaje de remoción alcanzó el 99.88% a los 100 minutos. Cuando se agitó la muestra, se observa el mismo comportamiento decayendo significativamente la decoloración en los primeros 20 minutos de tratamiento, lo que equivale a una disminución del 94.51%. Tras los siguientes tiempos de interacción, el porcentaje máximo de degradación al final fue del 92.23%. Esto implica que, en tiempos superiores a los 40 minutos, no es necesario exponer la muestra al plasma. El principal responsable de oxidar los cromóforos del colorante es el radical hidroxilo, generado por la interacción del plasma con el agua, siendo la especie oxidante más abundante, aunado a la utilización de iones de Fe, generan otras especies oxidantes que ayudan al proceso de degradación.



Después del tratamiento en todos los tiempos de interacción, se observan precipitaciones del colorante con diferentes tonalidades dependiendo el tiempo de exposición, esto es por la precipitación del catalizador FeSO_4 .



Figura 26. Decoloración del RB46 en el sistema Batch.

3.1.6 OES (colorante RB46, sistema Batch)

Para caracterizar la descarga tipo corona se hace uso de OES, esto permite la identificación de las especies presentes en el plasma y saber las posibles reacciones atómicas y moleculares que se llevan a cabo.

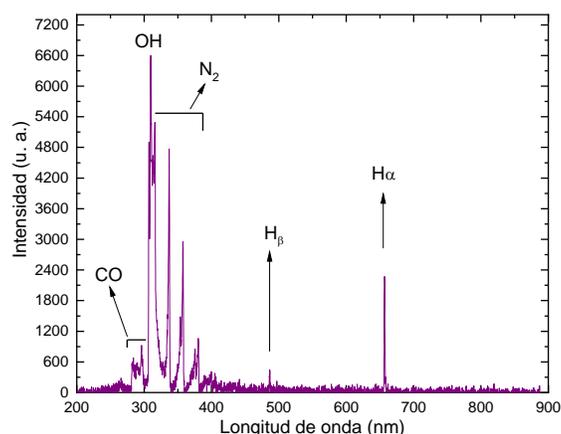


Figura 27. OES del RB46

El área de estudio es el plasma que se forma en el electrodo superior de forma cónica y termina en la superficie del agua, la ionización se genera en la interfaz líquido-aire. En este tipo de descarga eléctrica se observan especies como CO, OH, N₂, H_β y H_α (Figura 27). El monóxido de carbono (CO; 282.72, 283.30, 296.85, 297.8 nm) está asociada a la transición electrónica $b^3\Sigma^+ - a^3\Pi$, el N₂ (315.93, 337.13, 353.67, 357.69, 371.05, 375.54, 380.49 nm) pertenecientes al segundo sistema positivo 2PS con la transición electrónica ($C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$). La presencia de grupos o bandas en 316 y 380 nm (OH) se relaciona con la luminiscencia en la columna positiva de la descarga eléctrica. Otra especie presente son los Hidrógenos H_β y H_α (486.13 y 656.79 nm), cuyos procesos de ionización van de $n = 2$ a $n = 4$ y $n = 2$ a $n = 3$, respectivamente. En la tabla 6 se muestran los elementos formados en el proceso de interacción del agua con el plasma, con las especies observadas dependiendo de la composición de la atmósfera donde se generó el plasma. Es importante observar los radicales •OH, en las líneas de emisión a 307.16 y 309.78 nm, ya que están relacionados con las propiedades de oxidación de la solución. La presencia de CO muestra que se lleva a cabo el proceso de mineralización.

Tabla 6. Especies encontradas mediante OES.

Especie	Longitud de onda teórica (nm)	Longitud de onda experimental (nm)	Transición
CO	282.72	281.98	$b^3\Sigma^+ - a^3\Pi$
CO	283.30	284.12	$b^3\Sigma^+ - a^3\Pi$
CO	296.85	296.3	$b^3\Sigma^+ - a^3\Pi$
CO	297.8	297.1	$b^3\Sigma^+ - a^3\Pi$
OH	307.16	307.17	$A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$
OH	309.78	309.72	$A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$
N ₂	315.93	315.88	$C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$
N ₂	337.13	337.24	$C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$
N ₂	353.67	353.86	$C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$
N ₂	357.69	357.64	$C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$
N ₂	371.05	371.24	$C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$
N ₂	375.54	375.62	$C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$
N ₂	380.49	380.41	$C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$
H _{β}	486.13	486.44	$n = 2 a n = 4$
H _{α}	656.79	656.98	$n = 2 a n = 3$

3.2 Rojo básico 46 a Flujo

Sistema a flujo tratando un volumen de 5 litros, sacando muestra en un intervalo de 15 minutos llegando a un tiempo máximo de interacción de 120 minutos.

3.2.1 Corriente y Voltaje (colorante RB46, sistema a flujo)

En el sistema a flujo se suministró una potencia de 300 Watts, el voltaje y corriente suministrada corresponde a 1000 V y 300 mA, respectivamente, Figura 28. Observando que disminuye a 872.03 V, siendo 228 V la energía necesaria para generar la descarga, además a medida que se van bajando los 4 electrodos, existe un cambio en voltaje y corriente, en el caso de la corriente comienza con 0.19 A partir de tener generadas las descargas en los 4 puntos de interacción, estos parámetros se mantienen constantes durante todo el tiempo de exposición. Los valores oscilan entre 770 y 805 V y

0.19 y 0.21 A. Mostrando que las descargas se mantienen sin necesidad de utilizar alguna otra fuente de energía.

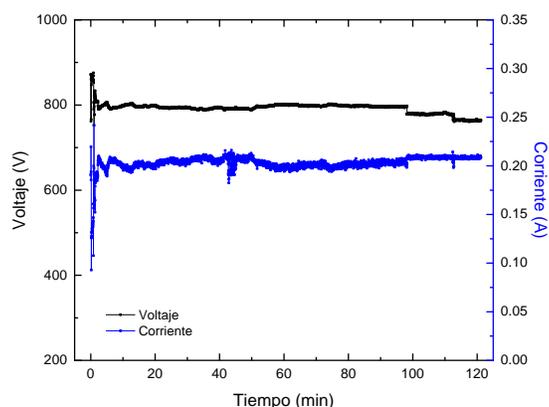


Figura 28. Comportamiento Corriente-Voltaje del RB46 en el sistema a flujo

3.2.2 pH y Conductividad eléctrica (colorante RB46, sistema a flujo)

El proceso de medición de estos parámetros se realizó una vez que la muestra llegó a temperatura ambiente con el fin de realizar el análisis bajo las mismas condiciones iniciales. La Figura 29 muestra el comportamiento de ambos parámetros en los diferentes intervalos de tratamiento, los valores iniciales fueron de 3.32 para pH y 546 $\mu\text{S}/\text{cm}$ correspondiente a la conductividad eléctrica. Los valores finales a un tiempo máximo de exposición de 120 minutos son 4.42 y 284 $\mu\text{S}/\text{cm}$ respectivamente. De acuerdo con el análisis realizado, la muestra se mantiene en una solución ácida, una diferencia notable con el sistema Batch es que para este caso el pH aumenta con respecto al tiempo debido a la mayor producción de iones positivos (H^+) por consecuencia la conductividad eléctrica disminuye.

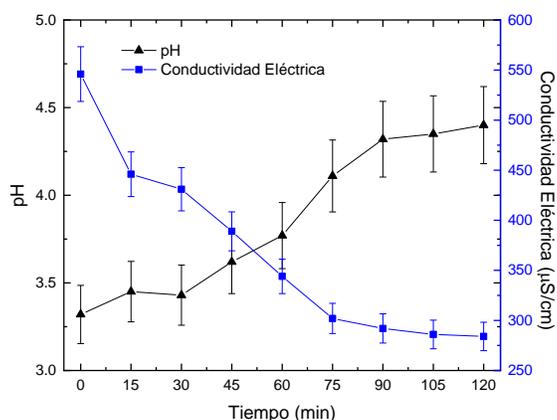


Figura 29. pH y CE del RB46 en un sistema a flujo

3.2.3 COT y DQO (colorante RB46, sistema a flujo)

Haciendo uso de la ecuación (36) antes descrita, se calcula la velocidad de remoción para las variables de COT, DQO y Turbidez, además el porcentaje de remoción en el caso de COT y DQO. Es importante la comparación de estos parámetros ya que como el sistema es a flujo, se toma mayor volumen, por lo que se puede ver la viabilidad del método aplicado.

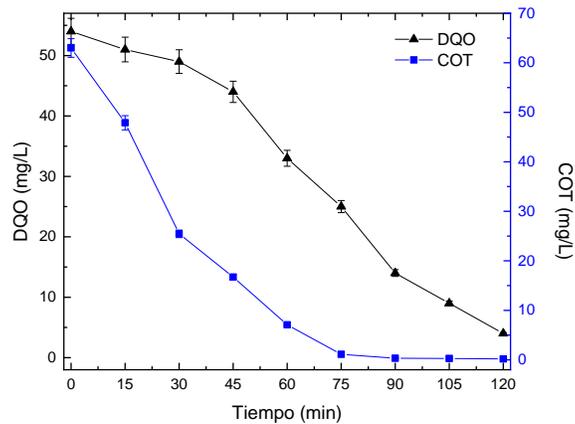


Figura 30. Comportamiento DQO-COT del RB46

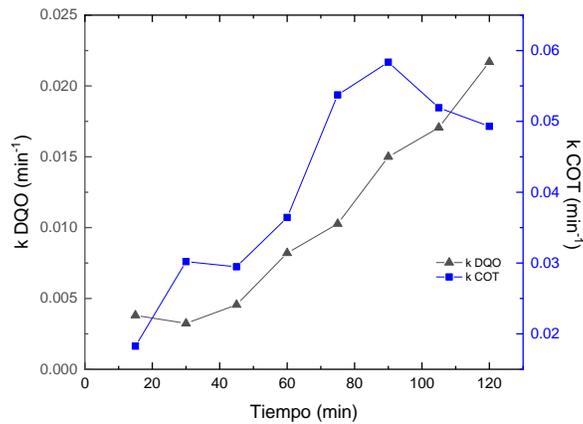


Figura 31. Constante k para DQO y COT

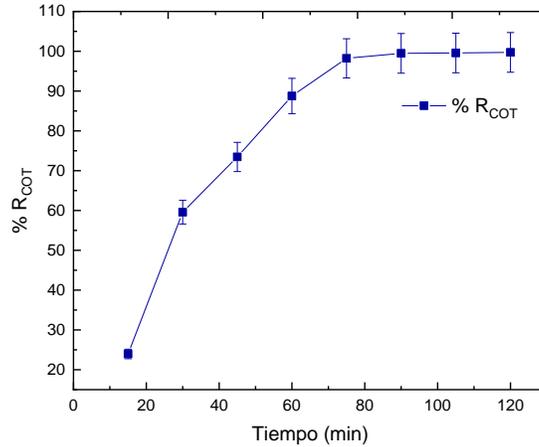


Figura 32. Porcentaje de remoción del COT

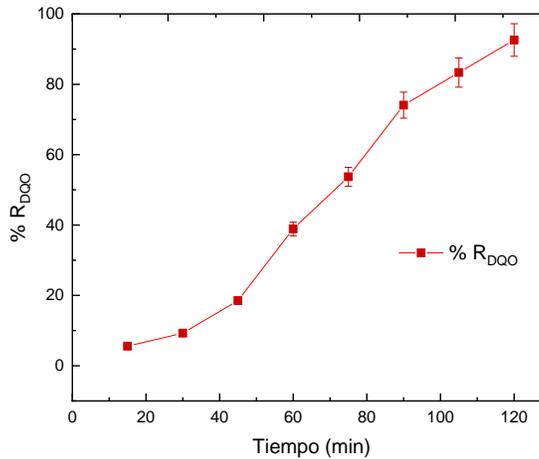


Figura 33. Porcentaje de remoción del DQO

El comportamiento para este sistema experimental, muestra buenos resultados al tener una disminución en COT y DQO, comenzando con valores iniciales de 62.99 mg/L y 54 mg/L hasta un final de 0.17 mg/L y 4 mg/l respectivamente (Figura 30). En comparación con los valores permisibles (16 mg/L y 700 mg/L) los resultados se encuentran muy por debajo de la norma [48-49]. Los resultados del porcentaje de Remoción (Figura 32 y 33) de acuerdo con las ecuaciones 34 y 35, muestran una disminución del 99.73% para el COT y de 92.59% para DQO al tiempo máximo de interacción, correspondiente a 120 minutos, lo que indica que las especies oxidantes presentes en la interacción reaccionan con la molécula del colorante, logrando la degradación de esta solución.

3.2.4 Turbidez (colorante RB46, sistema a flujo)

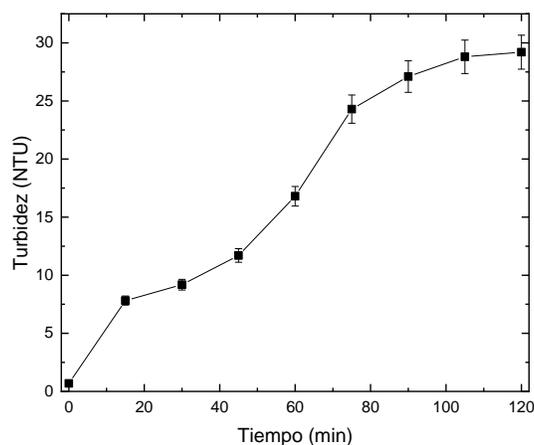


Figura 34. Turbidez del colorante RB46

El volumen tratado fue de 5000 mL, aunado a esto, la descomposición del colorante es de forma diferente en el sistema Batch, ya que para este sistema se generan más sólidos disueltos, siendo necesaria la filtración de este para evitar tener sedimentos. Un punto importante es que estos sólidos no son especies contaminantes, esto verificado con los valores de COT y DQO. Debido a los sólidos suspendidos, se ve afectado el parámetro de turbidez. EL valor inicial fue de 0.69 NTU, llegando a un final de 29.2 NTU (Figura 34). La tabla 7 muestra los valores de la constante de velocidad de degradación (k) de DQO y COT, al igual que el coeficiente de correlación con respecto a las variables tiempo (t) y la velocidad de degradación, notando que en este caso dado que es un sistema a flujo y el catalizador empezó a sedimentarse, la constante aumenta, por lo que se tiene una correlación directa, dándole una interpretación, conforme el tiempo de tratamiento aumenta, la degradación es más rápida.

Tabla 7. Valores calculados de la constante k y el coeficiente de correlación

Tiempo (min)	k DQO (min ⁻¹)	k COT (min ⁻¹)
15	0.00381056	0.01827128
30	0.00323879	0.03019558
45	0.00455099	0.0294749
60	0.00820794	0.03642837
75	0.01026811	0.05372863
90	0.01499919	0.05835154
105	0.01706438	0.05192676
120	0.02168908	0.04929111
	r ²	r ²
	0.97185587	0.87420834

3.2.5 Absorción (colorante RB46, sistema a flujo)

Las figuras 35 y 36 muestran el comportamiento de la absorbancia en función del tiempo de interacción, la molécula del colorante RB46 tiene cromóforos característicos de los colorantes tipo azo (-N=N-), que son los que no permiten el paso de luz, es decir, absorben la luz en longitudes específicas en la muestra.

La remoción de color (Figura 36) indica que se perdió el 98.13% de colorante, esto se debe a que las especies oxidantes rompieron el doble enlace. Por un lado, es notable que la decoloración existe con este tipo de procesos, pero dado el incremento de volumen, existen más sólidos disueltos en la muestra y la sedimentación del catalizador.

De acuerdo con los resultados, a un tiempo de 15 minutos se observa el cambio en la coloración de la muestra, esto indica que los radicales hidroxilos oxidan con mayor facilidad los cromóforos. AL final la absorción es mínima en estas muestras y a partir de 45 minutos no se ven cambios significativos en este porcentaje de remoción de color.

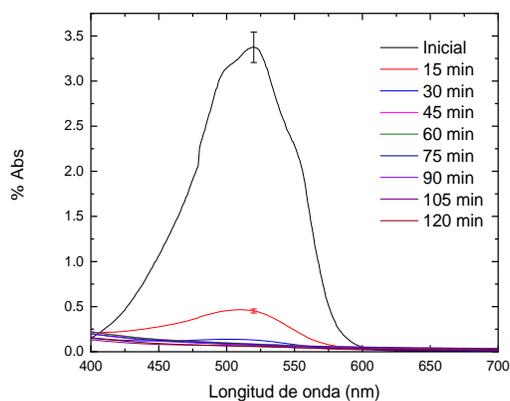


Figura 35. Absorción del RB46

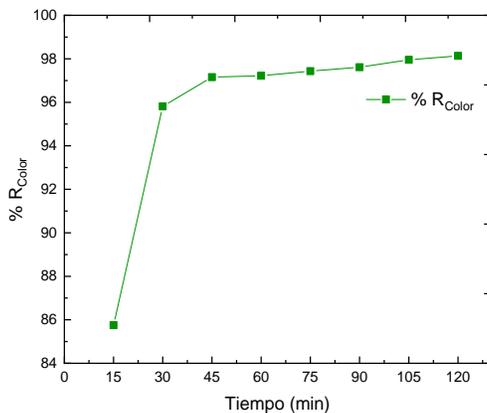


Figura 36. Porcentaje de remoción de color del RB46

3.2.6 Resultados OES a flujo (colorante RB46, sistema a flujo)

El espectro óptico de emisión, Figura 37, muestra la banda de OH correspondientes a las longitudes de onda de 305 nm a 312 nm, asociadas a la transición $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$, dado que el plasma se genera en la interfaz líquido-aire, es de esperar que estén presentes especies de N_2 , ubicados en las longitudes de onda 315.81 nm, 337.05 nm y 357.17 nm con la transición $C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$, así mismo se encuentran H_α y H_β , a las longitudes de onda, 656.13 nm y 486.16 nm. Otra especie oxidante son los oxígenos presentes en una longitud de onda de 776.5 nm y 844.07 nm. Mientras la muestra va evolucionando, las especies encontradas se mantienen, pero no sus intensidades.

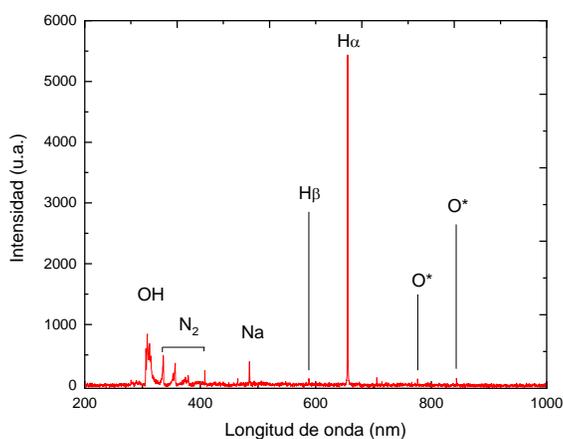


Figura 37. OES del RB46 a flujo

3.3 Violeta Básico I Batch

En el siguiente apartado se muestran los resultados obtenidos al hacer interaccionar el plasma tipo corona con una solución del colorante VBI, tratado en un sistema a flujo y teniendo el uso de un catalizador. El tratamiento se realizó a un volumen de 500 mL y un tiempo máximo de exposición de 60 minutos. La tabla 8 muestra la evolución de los parámetros químicos medidos para caracterizar la muestra.

Tabla 8. Parámetros iniciales y finales del VBI

Tiempo (min)	pH	Conductividad eléctrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Oxígeno disuelto (mg/L)	Turbidez (NTU)	Absorción (U.A.)
0	4.14 \pm 0.53	245.90 \pm 39.82	6.52 \pm 0.23	5.36 \pm 1.55	2.59 \pm 0.37
10	3.95 \pm 0.084	382.5 \pm 27.47	6.82 \pm 0.10	5.03 \pm 3.79	0.37 \pm 0.18
20	3.99 \pm 0.14	414.5 \pm 37.45	6.90 \pm 0.27	3.77 \pm 3.94	0.07 \pm 0.045
30	3.95 \pm 0.09	430.4 \pm 42.81	7.09 \pm 0.35	2.02 \pm 1.44	0.05 \pm 0.045
40	3.84 \pm 0.19	425 \pm 28.85	7.39 \pm 0.55	1.67 \pm 1.35	0.085 \pm 0.095
50	4.62 \pm 1.25	406.8 \pm 99.64	7.74 \pm 0.2	1.22 \pm 1.59	0.027 \pm 0.008
60	4.08 \pm 0.21	449.2 \pm 55.44	7.74 \pm 0.2	0.65 \pm 0.44	0.038 \pm 0.005

3.3.1 Corriente y Voltaje (colorante VBI, sistema Batch)

Como ya se ha mencionado anteriormente, se suministró una potencia de 130 Watts, con el objetivo de demostrar que el método es aplicable para diferentes colorantes orgánicos. Para este caso fue importante observar el comportamiento en los diferentes tiempos, esto sirve para observar en que intervalo, las características químicas de la muestra empiezan a cambiar. En la figura 38, se muestra el comportamiento para el colorante VBI a los diferentes tiempos de tratamiento. Notando que el comportamiento de la corriente es de forma creciente, esto por el cambio de las propiedades (conductividad eléctrica) que experimenta la muestra, teniendo una corriente inicial de 0.055 A, alcanzando una máxima de 0.11 A.

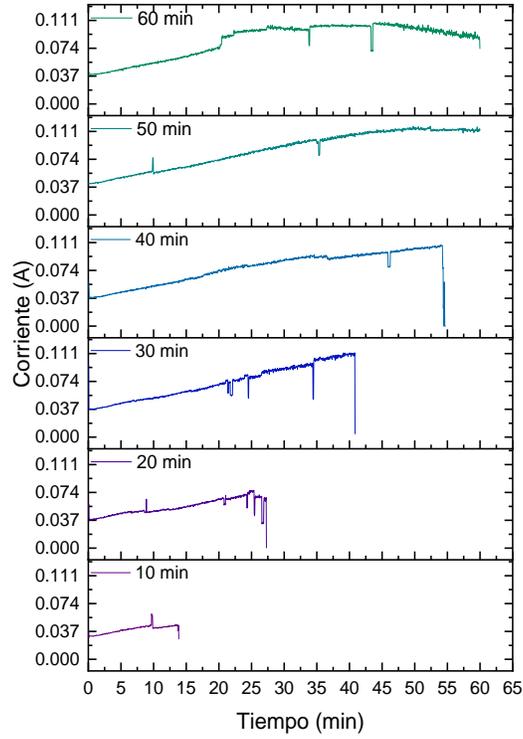


Figura 38. Corriente a los diferentes tiempos de interacción del colorante VBI

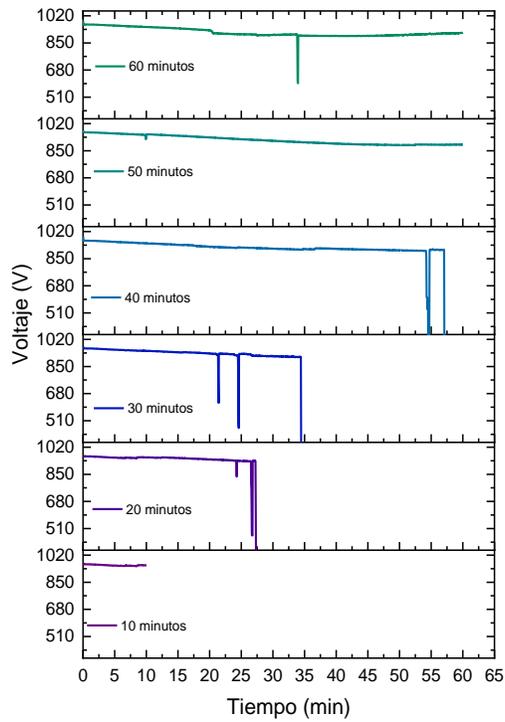


Figura 39. Voltaje a diferentes tiempos de interacción del VBI

Debido a que la temperatura aumenta conforme pasa el tiempo de tratamiento, la muestra empieza a evaporarse, sin embargo, esta evaporación no provoca una pérdida mayor al 10 % del volumen inicial, es por ello que se identifican cambios en voltajes y en ocasiones pérdida de la descarga, ya que se tenía que ajustar la distancia de separación del electrodo y la superficie de la solución. El voltaje se mantuvo prácticamente constante durante los diferentes intervalos (Figura 39), este parámetro establecido en 900 y 960 V. Estos resultados indican que la energía suministrada es la suficiente para mantener la descarga en diferentes intervalos de tiempo.

3.3.2 pH, conductividad eléctrica (colorante VBI, sistema Batch)

Recordando que los valores de pH dependen de la concentración de iones de H^+ que existe en la solución, se puede dar una interpretación al comportamiento de este parámetro. Para este caso del colorante, la solución se mantuvo ácida (Figura 40) con un valor inicial de 4.14 ± 0.53 , llegando a un final de 4.08 ± 0.21 . Notando que las propiedades químicas del agua no difieren tanto al valor inicial. Esto se debe a la producción de iones de Hidrógeno. De modo que, se aprecia el aumento de la conductividad eléctrica asociada a la disminución del pH porque la concentración de iones es mucho mayor, en consecuencia, la solución puede transportar cargas eléctricas con mayor facilidad. Teniendo que la conductividad eléctrica (Figura 41) inicial es de $245.90 \pm 39.82 \mu S/cm$ y llegando a una final de $449.2 \pm 55.44 \mu S/cm$. Ambos parámetros finales corresponden a un tiempo de 60 minutos.

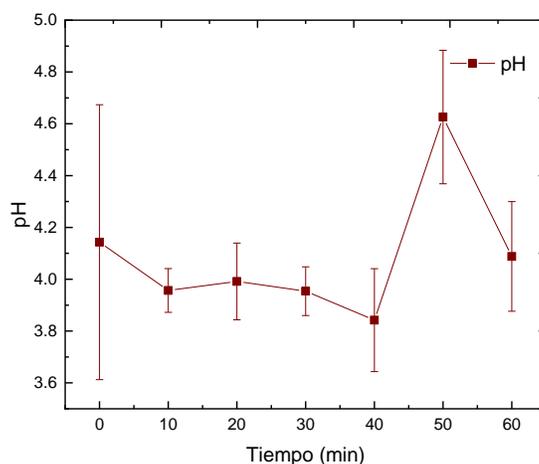


Figura 40. Comportamiento del pH del VBI

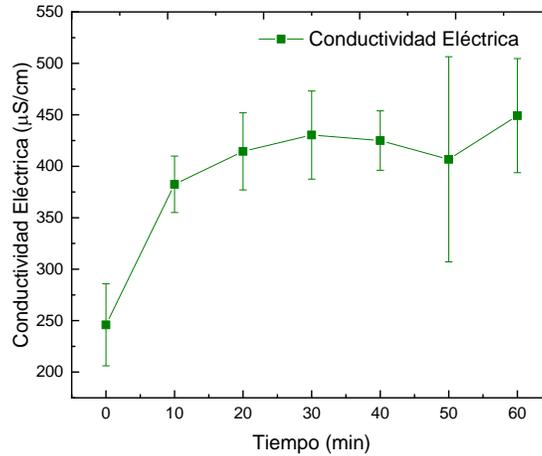


Figura 41. Comportamiento de la CE del VBI

3.3.3 Oxígeno disuelto (colorante VBI, sistema Batch)

Medir la cantidad de oxígeno disuelto en el agua es importante dado que los organismos acuáticos necesitan de oxígeno disuelto para su supervivencia. Este parámetro varía en función de la temperatura, y tener bajos niveles se debe al aumento de la temperatura en el agua, florecimiento de algas, desechos humanos, entre otros. De forma general la concentración de Oxígeno en el agua no debe ser menor a 6 mg/L. Observando los valores obtenidos finales después de la interacción del plasma, estos valores van en aumento con respecto al valor inicial, lo que demuestra que el método es amigable con el ambiente y favorece el desecho de estas aguas tratadas a los afluentes. Se tiene un valor inicial de 6.52 ± 0.23 mg/L llegando a un final de 7.74 ± 0.2 mg/L, Figura 42, que de acuerdo con las normas oficiales para el desecho de aguas residuales este valor debe de ser mayor a 6 mg/L.

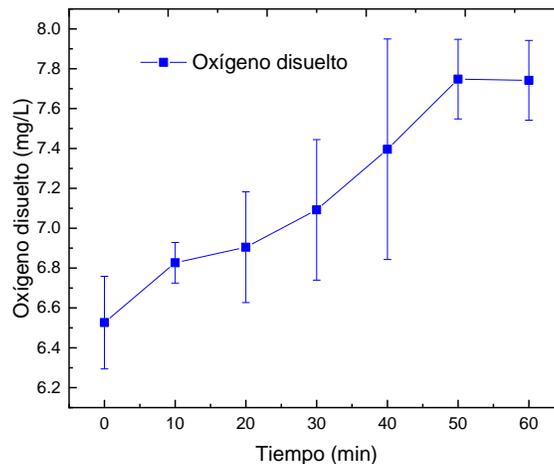


Figura 42. Oxígeno disuelto del VBI

3.3.4 Turbidez (colorante VBI, sistema Batch)

El valor inicial de la turbidez es de 5.36 ± 1.55 NTU, conforme la muestra se queda más tiempo expuesta al plasma, la turbidez va disminuyendo (Figura 43), teniendo en cuenta que la turbidez es una medida de sólidos suspendidos en el agua, el método aplicado no genera sólidos, notando la degradación del colorante al llegar a un valor final de 0.65 ± 0.44 NTU, que, con respecto a la norma oficial para el desecho de aguas residuales, no debe rebasar de 5 NTU. Además, se calculó la constante de velocidad de degradación para la turbidez obteniendo una inicial de 0.0063 min^{-1} y un final de 0.035 min^{-1} a 60 minutos de interacción con un coeficiente de correlación de 0.86 siendo una relación directa.

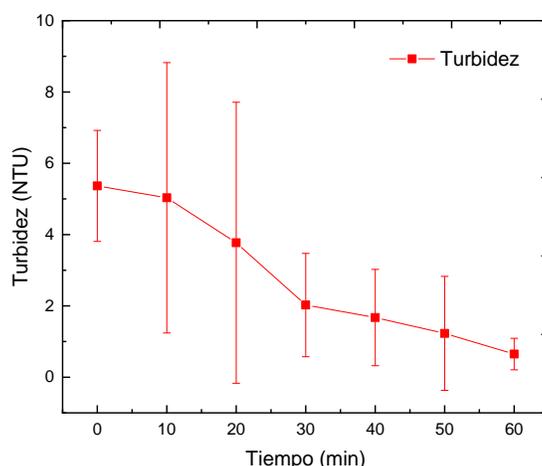


Figura 43. Disminución de la Turbidez del VBI

3.3.5 Absorción (colorante VBI, sistema Batch)

El colorante violeta básico I, absorbe a un pico máximo ubicado en la longitud de onda de 584 nm. De acuerdo con los resultados de absorbancia (Figura 44), se determinó el porcentaje de remoción de color (Figura 45), de manera que, al tiempo máximo de interacción, la remoción fue del 98.51%, esto se puede observar en la Figura 45, que la intensidad de color disminuye. La decoloración se efectúa por la interacción de los radicales $\bullet\text{OH}$ generados por el plasma, con la molécula del colorante, esta se va descomponiendo en función del tiempo. La incertidumbre asociada a los espectros de absorción es del 5% con respecto al valor experimental.

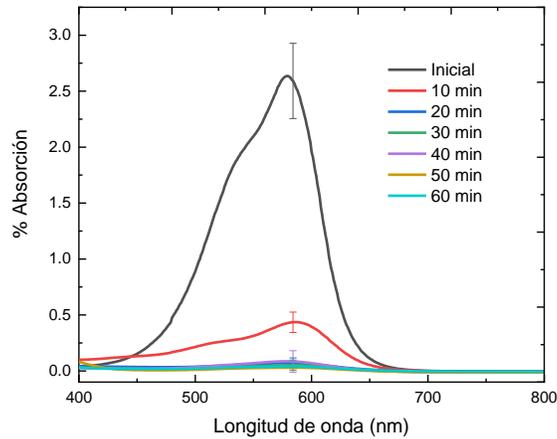


Figura 44. Disminución del pico de absorbancia del VBI

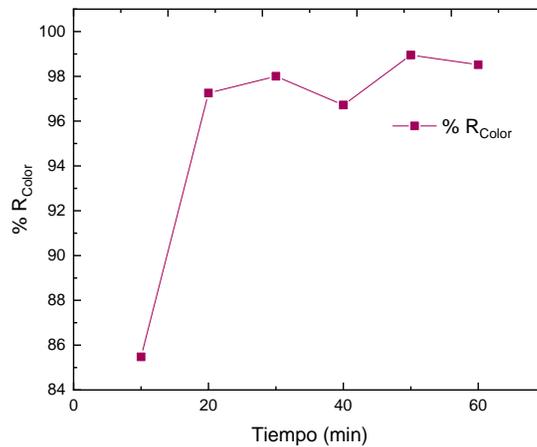


Figura 45. Porcentaje de remoción de color del VBI

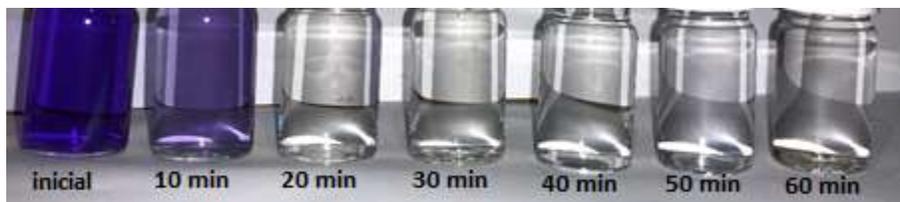


Figura 46. Muestras a los diferentes tiempos de interacción del VBI, (inicial extremo izquierdo; 60 minutos extremo derecho)

3.3.6 OES (colorante VBI, sistema Batch)

Para cada uno de los diferentes tiempos de interacción, se tomaron OES, esto con la finalidad de observar las especies que se generaban en el plasma al transcurrir el tiempo. En la Figura 47 se identifican las especies generadas al inicio de la descarga, observando que se generan OH y N₂, en la Figura 48 se observa el espectro tomado a 60 minutos de interacción, en la cual ya existen especies como H_α, H_β y O. La diferencia entre ellos es la intensidad de las especies y elementos, en específico

de los OH, H_α y H_β aumenta la intensidad, esto se debe a la contribución del vapor de agua que existe al tener un aumento de temperatura en la muestra. En la tabla 9 se muestran las transiciones asociadas a cada especie analizada.

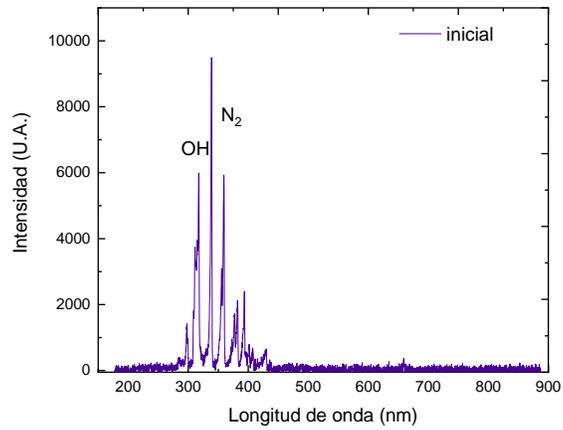


Figura 47. OES inicial del VBI

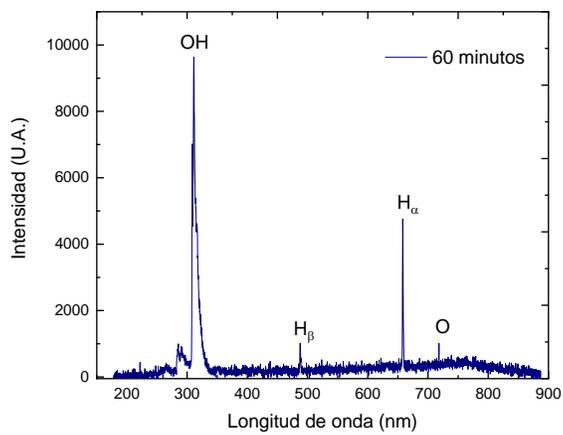


Figura 48. OES final del VBI

Tabla 9. Espectroscopia Óptica de Emisión del VBI

Elemento	Longitud de onda experimental (nm)	Longitud de onda teórica (nm)	Transición
OH	307.597	307.8	$A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$
OH	310.148	308.9	$A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$
N₂	338.08	337.13	$C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$
N₂	358.2	357.69	$C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$
N₂	392.88	392.5	$C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$
N₂	399.09	399.84	$C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$
N₂	409.13	409.505	$C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$
N₂	420.14	420.007	$C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$
N₂	436.75	435.629	$C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$
N₂	443.08	443.511	$C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$
N₂	460.99	460.148	$C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$
H_β	487.051	486.133	$n = 2 \text{ a } n = 4$
Na	590.035	589.593	$2p^63s - 2p^63p$

3.4 Violeta Básico I a flujo

Con el objetivo de comparar los dos sistemas experimentales y comprobar que el método de plasmas atmosféricos funciona para concentraciones o volúmenes mayores, se utilizó el sistema a flujo para el colorante VBI, utilizando una concentración de 0.1 mM de colorante, en este caso lo que se incrementó fue la solución del catalizador, dado que es un volumen mayor, la cantidad de FeSO_4 no era la suficiente para aumentar la velocidad de reacción del proceso de degradación. La tabla 10 muestra los valores iniciales y finales de los parámetros medidos a la muestra.

Tabla 10. Valores iniciales y finales de los parámetros químicos de la muestra

Tiempo (min)	pH	Conductividad eléctrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Oxígeno disuelto (mg/L)	Turbidez (NTU)	Absorción (U.A.)
0	4.326 ± 0.12	475.8 ± 81.10	6.606 ± 0.043	3.08 ± 0.64	2.61 ± 0.12
10	4.396 ± 0.078	482.2 ± 62.33	6.444 ± 0.15	8.25 ± 3.29	0.15 ± 0.20
20	4.438 ± 0.035	460.6 ± 54.78	6.34 ± 0.19	6.75 ± 2.99	0.06 ± 0.091
30	4.446 ± 0.037	444 ± 52.04	6.408 ± 0.21	6.904 ± 4.22	0.03 ± 0.023
40	4.47 ± 0.04	411 ± 45.07	6.268 ± 0.25	5.10 ± 4.51	0.02 ± 0.017
50	4.512 ± 0.021	376.4 ± 33.30	6.388 ± 0.19	8.38 ± 6.72	0.03 ± 0.018
60	4.638 ± 0.087	313.6 ± 39.58	6.368 ± 0.23	10.34 ± 4.96	0.027 ± 0.012

3.4.1 Corriente y voltaje (colorante VBI, sistema a flujo)

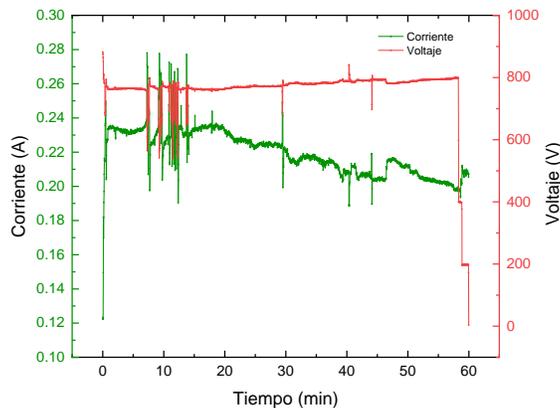


Figura 49. Comportamiento Corriente-Voltaje del colorante VBI a flujo

La figura 49 muestra el comportamiento de la corriente y voltaje desde el tiempo 0 hasta 60 minutos, la descarga es autosostenida, se mantiene en una corriente de 0.20 A y 0.23 A, y el voltaje alrededor de 800 V. Los resultados exponen que el comportamiento del plasma en diferentes sistemas es similar

en el sentido que existen variaciones por la evaporación del agua debido a un aumento de temperatura, además que, sin importar si los parámetros correspondientes a pH y conductividad eléctrica tengan diferente comportamiento que, en el sistema Batch, la corriente y el voltaje siguen manteniéndose constante, después de estabilizarse. Debido a que no existen cambios significativos respecto a los valores iniciales de la muestra, existe menor perturbación para mantener la descarga.

3.4.2 pH y conductividad eléctrica (colorante VBI, sistema a flujo)

A diferencia del sistema Batch, el pH va en aumento, por lo que la conductividad eléctrica disminuye. Esto se debe por el tipo de sistema que se utiliza; el tipo Batch es un sistema cerrado, de tal manera que la producción de interacciones entre las especies presentes en el agua es mayor, siendo que, para volúmenes más grandes, el flujo es continuo y no interaccionan de la misma forma, es decir se mantiene un sistema continuo en el que las especies tienen menor interacción entre ellas. La solución se mantiene ácida y los parámetros en ambos sistemas oscilan entre un pH de 4. Y la conductividad eléctrica entre $300 \mu\text{S}/\text{cm}$ y $500 \mu\text{S}/\text{cm}$. Ambos comportamientos se muestran en las Figuras 50 y 51, con sus incertidumbres asociadas para cada parámetro, considerando que el error porcentual no sobrepasa del 10% del valor experimental. Lo que muestra que el experimento es reproducible.

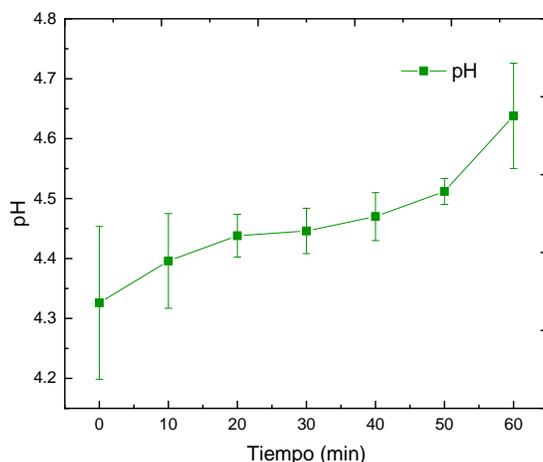


Figura 50. Comportamiento del pH del VBI a flujo

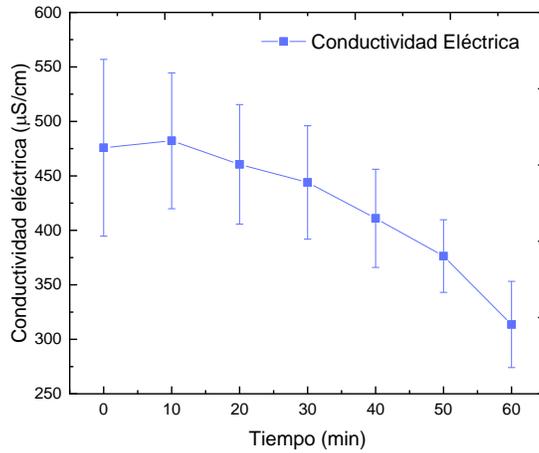


Figura 51. Comportamiento de la CE del VBI a flujo

3.4.3 Oxígeno disuelto (colorante VBI, sistema a flujo)

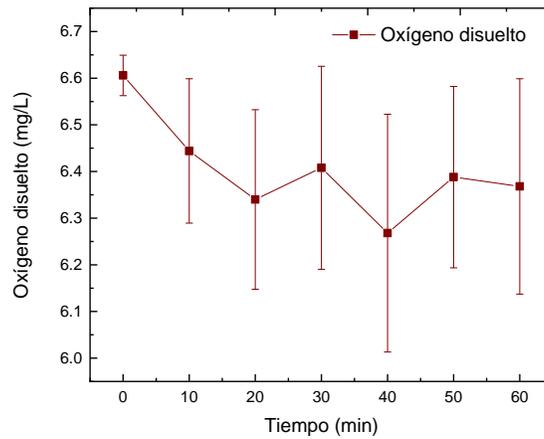


Figura 52. Oxígeno disuelto del VBI en el sistema a flujo

El oxígeno disuelto se mantiene con un valor constante durante todo el tiempo de tratamiento (Figura 52), oscilando en un valor de 6.606 ± 0.043 mg/L y 6.368 ± 0.23 mg/L. Estos resultados demuestran que el método es eficiente en el aspecto ambiental, ya que se le puede dar una aplicación al agua resultante después del tratamiento.

3.4.4 Turbidez (colorante VBI, sistema a flujo)

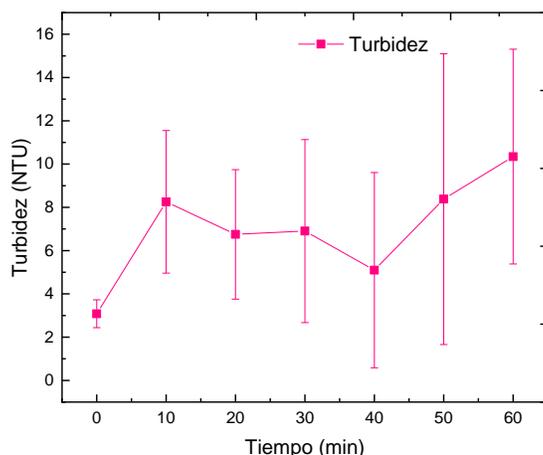


Figura 53. Comportamiento de la turbidez del VBI a flujo

La turbidez (Figura 53) tuvo un comportamiento ascendente, debido a la descomposición del catalizador, ya que se utilizó una concentración más elevada que en el sistema flujo, sin embargo, si se dejan sedimentar los residuos generados, fácilmente se pueden filtrar, el agua se torna transparente sin notar sedimentos. El valor inicial es de 3.08 ± 0.64 NTU y un final de 10.34 ± 4.96 NTU. Para este tipo de colorante sería posible utilizar menor cantidad de catalizador, pero requeriría mayor tiempo de interacción. Por ello se optó utilizar dicha concentración de catalizador. Para determinar la concentración final, se hicieron mediciones a diferentes concentraciones, partiendo con una concentración inicial basándose en trabajos publicados con anterioridad. Esto con el fin de utilizar la menor cantidad de catalizador en el sistema, pero a diferencia que en el sistema Batch, el tiempo de degradación para el sistema a flujo si aumenta.

3.4.5 Absorción (colorante VBI, sistema a flujo)

Debido a la generación de agentes reactivos, como los radicales, el H_2O_2 , y O_3 , es posible la degradación, decoloración y mineralización de la muestra contaminante. Llegando a un 98.93% de remoción de color (Figura 54). Es apreciable la disminución de la coloración en la Figura 55, observando que a 20 minutos de interacción la transmitancia final es mayor que la inicial.

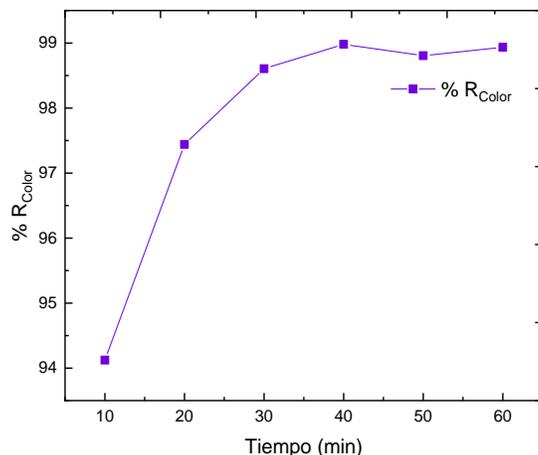


Figura 54. Remoción de color del VBI en un sistema flujo

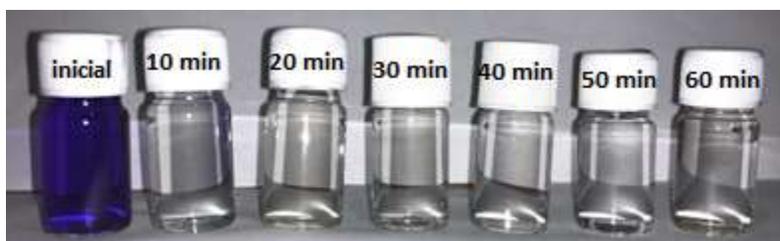


Figura 55. Evolución del cambio de color del VBI a flujo

La figura 56 muestra la disminución del pico máximo de absorción del colorante VBI, localizado a 584 nm. Al igual que en los casos anteriores, los cromóforos se rompen decolorando la muestra. De manera general la molécula del colorante se descompone, dado que se rompen los enlaces de la molécula del colorante y en ciertas ocasiones llegando a la mineralización.

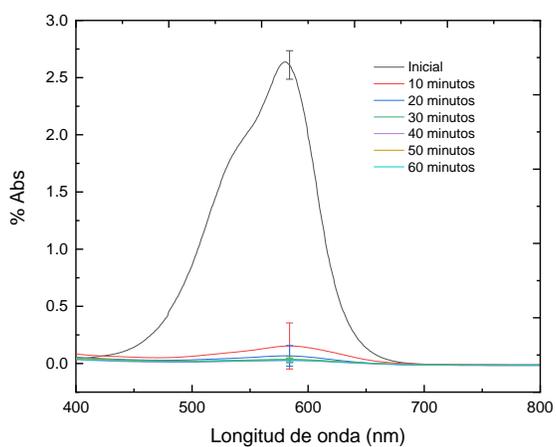


Figura 56. Absorbancia del colorante VBI en un sistema a flujo

3.4.6 OES (colorante VBI, sistema a flujo)

Para el análisis espectroscópico y el estudio de la evolución de la descarga con respecto al tiempo, se tomaron datos por cada intervalo de tratamiento, notando que para los diferentes tiempos se mantienen las mismas especies, a diferencia que la intensidad aumenta o disminuye en los diferentes tiempos (Figura 57); las especies presentes son: OH, N₂, H_α, H_β y O*, las transiciones asociadas se muestran en la tabla 11.

Se observa que para las longitudes de onda asociadas a las especies de OH, la intensidad de estas líneas aumenta en las interacciones con mayor tiempo de exposición. Existe más producción de estas especies por la contribución del vapor de agua. El N₂ abarca una banda que va desde los 315.03 nm a los 420.14 nm, la de mayor intensidad se encuentra en 338.72 nm para los diferentes tiempos, algunas de ellas se mantienen en el mismo intervalo de intensidad y en una minoría, ciertas longitudes disminuyen de intensidad. Esto por la contribución del vapor de agua que interviene en esta interfaz del medio ionizado (aire). Las especies de H_α y H_β encontrados en las longitudes de onda 656.48 nm y 486.05 nm respectivamente, aparecen a los 10 minutos de tratamiento, esto por la producción de iones de Hidrógeno en la solución y las resultantes al disociarse la molécula del agua. Los O* solo se presentan al inicio de la descarga por la ionización del aire, ubicados en 718.14 nm y 777.48 nm.

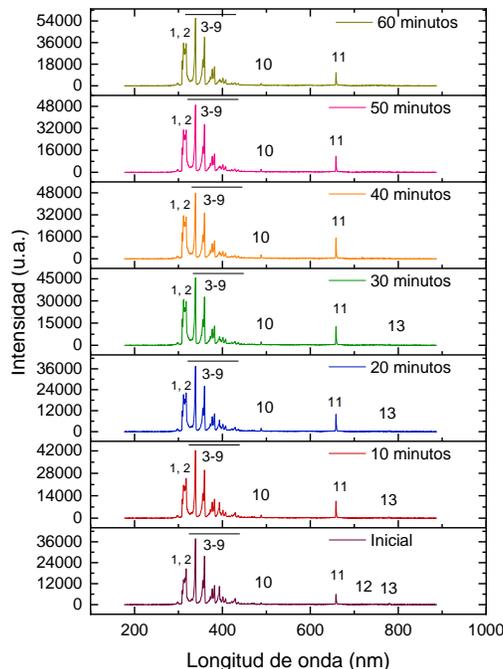


Figura 57. Espectroscopia Óptica de Emisión del VBI a flujo

Tabla 11. OES analizado del colorante VBI

Número	Elemento	Longitud de onda experimental (nm)	Longitud de onda teórica (nm)	Transición
1	OH	307.597	307.8	$A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$
2	OH	310.148	308.9	$A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$
3	N ₂	315.03	315.93	$C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$
4	N ₂	338.72	337.13	$C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$
5	N ₂	358.2	357.69	$C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$
6	N ₂	392.88	392.5	$C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$
7	N ₂	399.09	399.84	$C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$
8	N ₂	409.13	409.505	$C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$
9	N ₂	420.14	420.007	$C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$
10	H _β	486.05	486.133	$n = 2 \ a \ n = 4$
11	H _α	656.48	589.593	$2p^6 3s - 2p^6 3p$
12	O*	718.14	718.20	$2s^2 2p^2 (^3p) 3d - 2s^2 2p^2 (^3p) 4p$
13	O*	777.48	777.90	$b^1\Sigma_g^+ - X^3\Sigma_g^-$

3.5 Colorante Rojo Disperso 302 a flujo

En el caso de este colorante, solo se hizo el tratamiento en un sistema a flujo, y a las únicas muestras que se analizaron con espectroscopia Raman debido a la detención de actividades en instituciones por situación de pandemia. El tiempo máximo de interacción fue de 80 minutos, además utilizando una concentración equivalente a 1 mM y haciendo uso de un catalizador FeSO₄. En la tabla 11 se registran los valores obtenidos de pH, conductividad eléctrica, oxígeno disuelto y turbidez. Dado que el sistema experimental es a flujo constante, el comportamiento de algunos de estos parámetros son diferentes que los observados en el sistema Batch, esto se atribuye al volumen de tratamiento, la temperatura que alcanza este sistema y por la concentración de catalizador que se utilizó. Además, que específicamente para este colorante se generaron más residuos sólidos al final del tratamiento, debido al manejo de concentraciones mayores de colorante, por lo que también altera estos parámetros.

Tabla 12. Parámetros iniciales y finales del colorante RD302

Tiempo (min)	pH	Conductividad eléctrica ($\mu\text{S/cm}$)	Oxígeno disuelto (mg/L)	Turbidez (NTU)
0	6.87 \pm 0.23	871 \pm 21.69	5.48 \pm 0.23	21.85 \pm 3.33
10	6.93 \pm 0.38	807.75 \pm 21.83	5.42 \pm 0.20	20.62 \pm 4.91
20	6.88 \pm 0.22	790.25 \pm 20.17	5.87 \pm 0.29	16.47 \pm 4.89
30	6.53 \pm 0.41	775.25 \pm 18.73	6.14 \pm 0.33	17.41 \pm 13.01
40	6.38 \pm 0.64	760 \pm 15.42	6.22 \pm 0.36	9.79 \pm 9.85
50	6.47 \pm 0.59	762.75 \pm 17.63	6.42 \pm 0.26	5.23 \pm 2.95
60	6.63 \pm 0.64	764 \pm 16.49	6.18 \pm 0.68	3.93 \pm 2.08
70	6.66 \pm 1.01	762.75 \pm 17.85	6.48 \pm 0.25	3.95 \pm 1.61
80	6.93 \pm 1.05	766.25 \pm 13.02	6.75 \pm 0.53	5.19 \pm 1.51

Es importante la investigación sobre este colorante en específico ya que no se encuentra información acerca de su estructura molecular, ni el tipo de colorante que es, además del peso atómico y la longitud de absorción.

3.5.1 Corriente y Voltaje (colorante RD302, sistema a flujo)

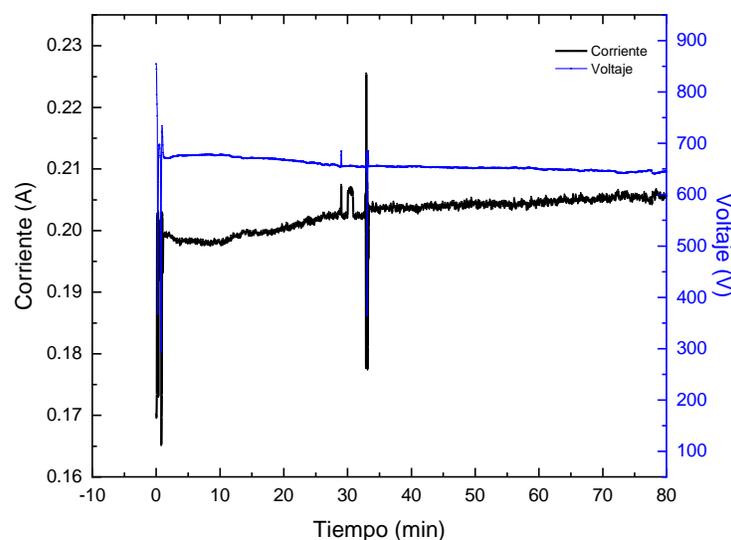


Figura 58. Comportamiento Corriente-Voltaje con respecto al tiempo de tratamiento

Al igual que en los diferentes casos de los colorantes anteriores, para este tipo de colorante, la descarga se comporta de manera constante (Figura 58), es decir, la energía suministrada es suficiente para generarla. Debido al calentamiento y al cambio en el pH y conductividad eléctrica, mantener la descarga en las 4 puntas resultó ser complicado para los primeros 5 minutos de exposición, después

se logró estabilizar al posicionar los electrodos a una distancia que permitiera mantener las 4 descargas, manteniéndose con valores constantes en 650 V y 0.20 A. En el tiempo correspondiente a 30 minutos se observa una variación, debido al cambio de conductividad eléctrica, en este tiempo la muestra tiene un aumento en la conductividad eléctrica que se mantiene constante, de tal forma que fue necesario manipular la distancia de separación de los electrodos, esto es posible por tener un aparato experimental que permite el fácil manejo de los diferentes apartados que componen el sistema, mostrando ser eficiente.

3.5.2 pH y conductividad eléctrica (colorante RD302, sistema a flujo)

Para este caso la conductividad eléctrica disminuye con respecto al tiempo de tratamiento, dado que existe menos concentración de iones de H^+ por consecuencia el pH esta aumentado, como lo muestra la (Figura 59), manteniéndose como una solución ácida. En este caso existe menos producción de iones de hidrógeno y de acuerdo con la teoría, la conductividad eléctrica (Figura 60) disminuye con este cambio de pH.

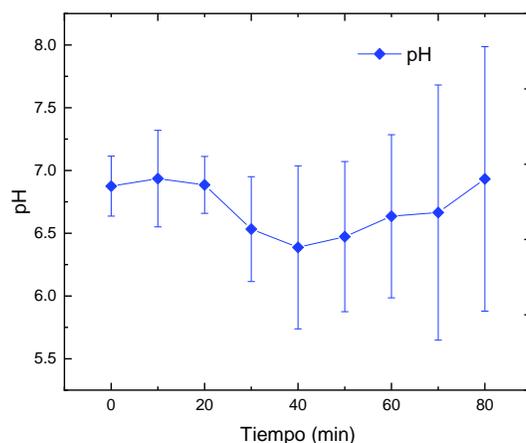


Figura 59. Comportamiento del pH para el colorante RD302

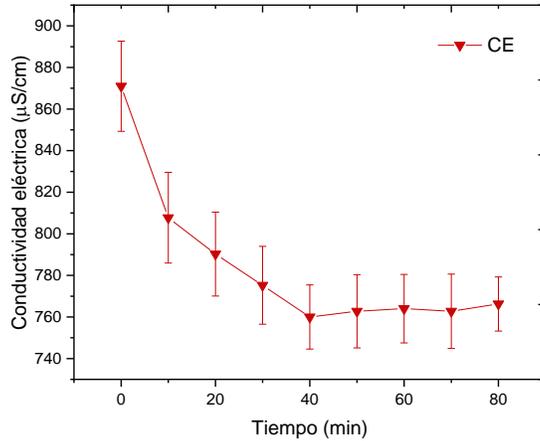


Figura 60. Comportamiento de CE para el colorante RD302

El valor inicial del pH es de 6.87 ± 0.23 y tiene un final de 6.93 ± 1.05 , este cambio de pH no es muy significativo ya que no aumenta más del 10% con respecto al inicial, por lo tanto, no se está alterando esta propiedad de la solución. En la conductividad eléctrica si se presenta un cambio al tener un valor inicial de $871 \pm 21.69 \mu\text{S/cm}$ y llegando a un final de $766.25 \pm 13.02 \mu\text{S/cm}$.

3.5.3 Oxígeno disuelto (colorante RD302, sistema a flujo)

Los resultados de Oxígeno disuelto son favorables al aumentar sus valores, con un inicial de $5.48 \pm 0.23 \text{ mg/L}$ y llegando a un final de $6.75 \pm 0.53 \text{ mg/L}$ (Figura 61). Siendo un resultado que biológicamente admite una mejor calidad del agua para ser desechada a los afluentes dados los valores máximos permisibles para el desecho de aguas residuales.

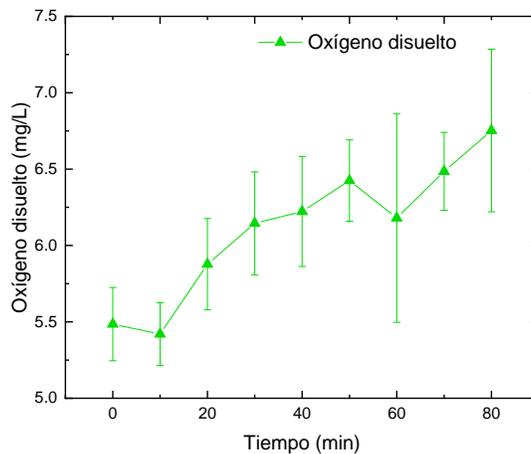


Figura 61. Valores de Oxígeno disuelto del colorante RD302

3.5.4 Turbidez (colorante RD302, sistema a flujo)

La turbidez, Figura 62, muestra una disminución en función del tiempo de tratamiento, logrando observar que la cantidad de partículas suspendidas tienen un 76% menos que su valor inicial; permitiendo que el agua tratada sea vertida a los afluentes sin causar daño.

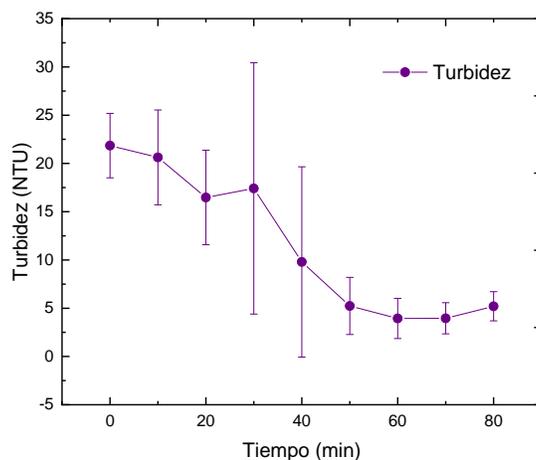


Figura 62. Cambio de Turbidez en función del tiempo de tratamiento

3.5.5 Absorción (colorante RD302, sistema a flujo)

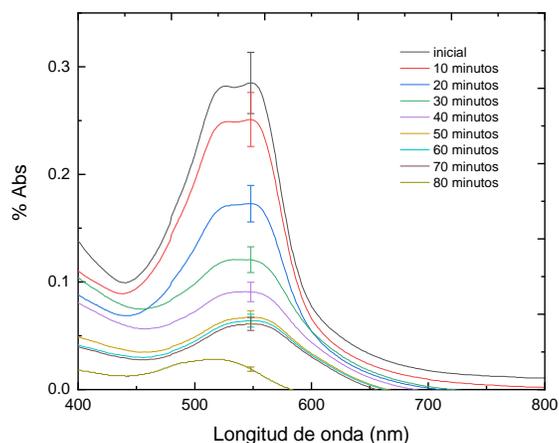


Figura 63. Disminución del pico de absorción del RD302

La remoción del color se observa mediante el análisis de las muestras usando espectroscopia de Absorción, a los diferentes tiempos de interacción del plasma con la muestra (Figura 63), teniendo como resultado un descenso del pico máximo de absorción reportada a una longitud de onda de 547.98 nm, la disminución fue de un 81.75% respecto al valor inicial. La Figura 64 muestra la disminución del porcentaje de absorción, se observa un decrecimiento respecto al tiempo de tratamiento, en menor razón a partir del minuto 50 hasta el tiempo final, siendo que a este tiempo se está generando el proceso de mineralización provocando que ya no existan más contaminantes por degradar.

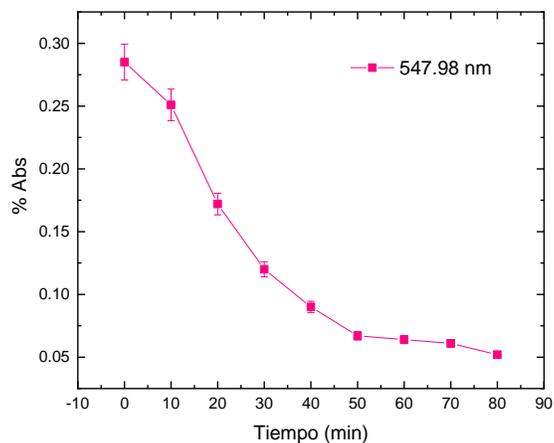


Figura 64. Porcentaje de Absorción del RD302

Esta disminución indica que el plasma al interactuar con la molécula del colorante la disocia debido a la formación de radicales hidroxilos ($\bullet\text{OH}$), los cuales son altamente oxidante, logrando romper los cromóforos característicos de este colorante. Esto se puede apreciar en la Figura 65.



Figura 65. Decoloración del RD302 en función del tiempo de tratamiento

3.5.6 OES (colorante RD302, sistema a flujo)

Se muestran los espectros ópticos de emisión (OES) obtenidos del plasma generado en la interfaz líquido-aire, las especies presentes observadas son $\bullet\text{OH}$ en 307.597, 310.148 nm, N_2 en 338.08, 358.2, 392.88, 399.09, 409.13, 420.14, 436.75, 443.08, 460.99 nm, Na en 590.035 nm, H_α en 657.356 nm y H_β en 487.051 nm. Destaca la observación de los radicales $\bullet\text{OH}$, quienes, al interactuar con la molécula del colorante rompen los enlaces de la molécula RD302 provocando su descomposición. Los OES se tomaron en los 4 puntos de interacción, pero al comparar las especies son las mismas en las 4 descargas.

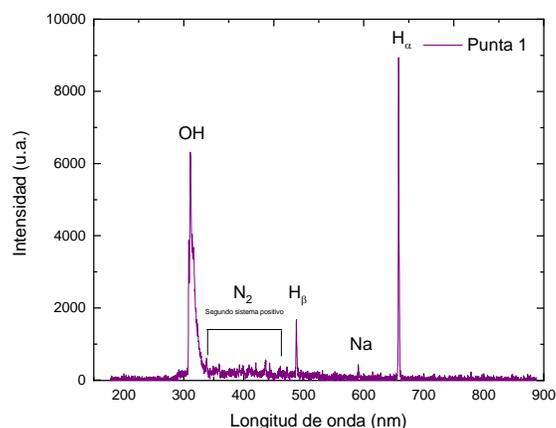


Figura 66. OES del RD302

Tabla 13. Especies encontradas en el OES del colorante RD302

Elemento	Longitud de onda experimental (nm)	Longitud de onda teórica (nm)	Transición
OH	307.597	307.8	$A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$
OH	310.148	308.9	$A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$
N ₂	338.08	337.13	$C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$
N ₂	358.2	357.69	$C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$
N ₂	392.88	392.5	$C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$
N ₂	399.09	399.84	$C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$
N ₂	409.13	409.505	$C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$
N ₂	420.14	420.007	$C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$
N ₂	436.75	435.629	$C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$
N ₂	443.08	443.511	$C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$
N ₂	460.99	460.148	$C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$
H _β	487.051	486.133	$n = 2 a n = 4$
Na	590.035	589.593	$2p^63s - 2p^63p$

3.5.7 Espectroscopia Raman (colorante RD302, sistema a flujo)

Para la medición de esta espectroscopia se hizo mediante diferentes métodos, analizando el residuo generado al término del tratamiento y haciendo uso de nanopartículas de Plata, esta técnica es conocida como Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS por sus siglas en inglés) que incrementan en mayor cantidad la respuesta Raman, al incidir luz sobre ellas generan un plasmón de superficie, el cual favorece el esparcimiento Raman de las moléculas presentes. Esto con el fin de poder analizar el

agua después del tratamiento. Dado que este tipo de espectroscopia es más eficiente en sólidos y algunos enlaces no son visibles en este intervalo, se optó por tomar en cuenta los resultados del residuo ya que daban más información que las muestras líquidas.

Teniendo en cuenta que la fórmula molecular del colorante rojo disperso 302 está dando por $C-H_2-O.H_2-O_3-S.2Na$. El espectro Raman observado (Figura 67) puede explicarse en términos de las vibraciones fundamentales esperadas. A la banda Raman polarizada fuerte entre 967 y 933 cm^{-1} se les asigna Na_2SO_3 , mientras que se observan cuatro picos característicos estables en 873 , 1275 , 1401 y 1511 cm^{-1} . Las frecuencias de vibración del plano externo del anillo $C-H$ se asocian al pico 873 cm^{-1} . Los picos más intensos y fuertes para los modos de estiramiento $=C-N$ y $=N-N$ se encuentran en 1275 y 1401 cm^{-1} , respectivamente. La banda de absorción típica a 1511 cm^{-1} se debe a la vibración del esqueleto del anillo de benceno. En la Figura 67, se observan los picos característicos que pertenecen al colorante RD302, mientras que los espectros para el residuo obtenido después del tratamiento con plasma del colorante muestran que las intensidades de los picos característicos casi desaparecen, de lo que se puede inferir que la concentración del colorante en el residuo es mínima.

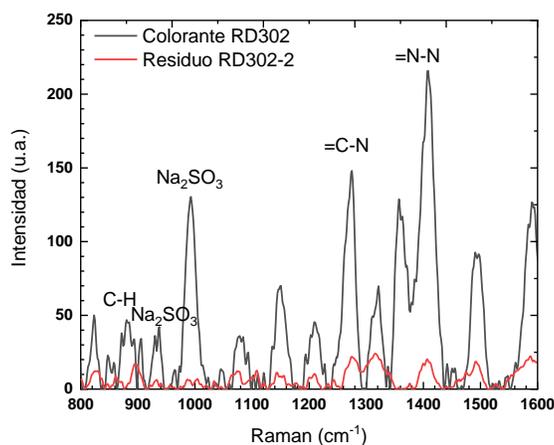


Figura 67. Espectroscopia Raman del RD302 en comparación con el residuo

Resumen de Resultados

En esta sección se realizará un contraste entre los datos obtenidos por un sistema a flujo y un sistema Batch cuando son expuestos a un plasma atmosférico.

Tabla 14. Comparación de los resultados de pH para los diferentes colorantes y sistemas

Colorante	Sistema	pH
RB46	Flujo	<ul style="list-style-type: none"> - Presenta un comportamiento creciente - Se mantiene con propiedades de una solución ácida
	Batch	<ul style="list-style-type: none"> - Presenta un comportamiento decreciente - Permanece con propiedades de una solución ácida - Agitar la muestra no presenta cambios significativos en los valores finales
VBI	Flujo	<ul style="list-style-type: none"> - Mantiene un comportamiento constante, establecido entre 4.32 y 4.63 - Por los valores de pH, la solución es ácida
	Batch	<ul style="list-style-type: none"> - Se mantiene prácticamente constante oscilando entre los valores 4.14 y 3.85 - La solución se mantiene en condiciones ácidas
RD302	Flujo	<ul style="list-style-type: none"> - Presenta un valor más alto con respecto a los anteriores, con un inicial de 6.87 y un final de 6.93

Los resultados de pH aunque en la mayoría de los tratamientos los cambios de valor no sobrepasan más del 10% de su valor inicial, es importante discutir el comportamiento que tiene en los diferentes sistemas experimentales, es notable que en el sistema Batch este parámetro disminuye y en el sistema a flujo aumenta; el cambio es asociado a la producción de ácido nitroso, además pueden intervenir diferentes factores como la temperatura de la muestra, en el sistema Batch se alcanza una temperatura de 90°C y a flujo una de 50°C; otro factor es el tipo de electrodos que se utilizó.

El comportamiento de conductividad eléctrica está asociado a los cambios de pH; sabiendo que estos son inversos, los resultados concuerdan con este principio, en los diferentes sistemas se tiene mayor o menor concentración de iones positivos (H⁺) o iones negativos (OH⁻).

Tabla 15 Comparación de los resultados de Conductividad eléctrica para los diferentes colorantes y sistemas

Colorante	Sistema	Conductividad eléctrica
RB46	Flujo	<ul style="list-style-type: none"> - Disminuye con respecto al tiempo de tratamiento - A partir de 75 minutos de tratamiento, este parámetro se mantiene constante
	Batch	<ul style="list-style-type: none"> - Mantiene una tendencia ascendente - Agitar la muestra no presenta cambios significativos en los valores finales
VBI	Flujo	<ul style="list-style-type: none"> - Disminuye con respecto al tiempo de tratamiento
	Batch	<ul style="list-style-type: none"> - El comportamiento es de forma ascendente.
RD302	Flujo	<ul style="list-style-type: none"> - Disminuye con respecto al tiempo de tratamiento

Tabla 16 Comparación de los resultados de OES para los diferentes colorantes y sistemas

Colorante	Sistema	OES
RB46	Flujo	- Las especies encontradas son: OH, N ₂ , Na, H _β , H _α y O*
	Batch	- Las especies encontradas son: CO, OH, N ₂ , H _β y H _α
VBI	Flujo	- Las especies encontradas son: OH, N ₂ , H _β , H _α y O*
	Batch	- Las especies encontradas fueron: OH, N ₂ , H _β , H _α y O*
RD302	Flujo	- Las especies encontradas fueron: OH, N ₂ , H _β y H _α

Tabla 17 Comparación de los resultados de turbidez para los diferentes colorantes y sistemas

Colorante	Sistema	Turbidez
RB46	Flujo	- Se generan más sólidos suspendidos, lo que ocasiona que los valores de turbidez aumenten, tomando un valor inicial de 0.69 NTU, llegando a un final de 29.2 NTU
	Batch	- Al agitar la muestra, este parámetro se ve afectado por la formación de sólidos en el agua. - El valor disminuye de 4.48 NTU a 3.9 NTU (soluciones sin agitar) - EL valor aumenta de 7.77 NTU a 82.8 NTU
VBI	Flujo	- Se generan más sólidos suspendidos - El valor final es de 10.34 NTU
	Batch	- El valor final para este caso es de 0.65 NTU - La muestra final no presenta sólidos suspendidos
RD302	Flujo	- Presenta un valor inicial alto de turbidez, siendo de 21.85 NTU, llegando a un final de 5.2 NTU

Tabla 18 Comparación de los resultados de Absorción para los diferentes colorantes y sistemas

Colorante	Sistema	Absorción
RB46	Flujo	- El porcentaje de remoción del color a 15 minutos de tratamiento fue del 85.75% - La máxima remoción fue de 98.13%, con respecto al valor inicial
	Batch	- El pico máximo de absorción a los 20 minutos de tratamiento disminuye un 98.02% y 94.51% en soluciones sin agitar y agitadas
VBI	Flujo	- El porcentaje de remoción a 20 minutos fue del 97.44% - La remoción final fue de 98.93%
	Batch	- El pico máximo de absorción disminuye 97.25% a un tiempo de 20 minutos - Al tiempo máximo de interacción que corresponde a 60 minutos, el porcentaje de remoción es del 98.51%
RD302	Flujo	- La disminución del porcentaje de absorción a 20 minutos fue del 39.64% - La disminución final a 80 minutos de tratamiento fue de 81.75%

Tabla 19 Comparación de los resultados de Oxígeno disuelto para los colorantes VBI y RD302 en los distintos sistemas

Colorante	VBI		RD302
Sistema	Flujo	Batch	Flujo
Oxígeno disuelto	- Disminuye la concentración de Oxígeno con respecto al tiempo (-0.238 mg/L)	- Incrementa la concentración de oxígeno (+1.22 mg/L)	- Aumenta la concentración de Oxígeno con un inicial de 5.48 mg/L a un final de 6.75 mg/L

Como monitoreo de la calidad del agua, se midieron los siguientes parámetros: Oxígeno disuelto, COT, DQO, las comparaciones para los diferentes sistemas se muestran en las tablas 19 y 20.

Tabla 20 Comparación de los resultados de COT y DQO del RB46 en los diferentes sistemas

RB46	Flujo	Batch
COT	- La disminución es del 99.73%, teniendo un inicial de 62.99 mg/L al tiempo máximo de tratamiento que fue de 120 minutos	- Existe un porcentaje de remoción del 72.22% sin agitar la muestra y del 47.36% agitando la muestra - Al agitar las muestras si presenta cambios considerables en el valor de remoción final, el cual varía un 24.86% con respecto a la muestra sin agitar
DQO	- El porcentaje de disminución fue del 92.59% con un valor inicial de 54 mg/L, a un tiempo máximo de interacción de 120 minutos	- Agitar la muestra no presenta cambios significativos en los valores finales - El porcentaje de remoción para la muestra sin agitar final fue de 49.01% - Y para muestras agitadas del 47.22%

Conclusiones

Haciendo una comparación entre los diferentes sistemas a flujo y Batch, con diferentes tipos de colorantes, se comprueba la eficiencia del método utilizando, logrando un avance, con el propósito de aplicar el plasma atmosférico a volúmenes mayores y en condiciones a nivel industrial.

En ambos sistemas se mantuvo una solución ácida para los tres colorantes, existe una notable diferencia entre los sistemas. El pH para sistemas Batch disminuye debido a que existe una mayor concentración de iones de H, debido a las interacciones en el sistema (agua), al ser un sistema cerrado y no recirculante, las especies siguen reaccionando con ellas mismas. En el caso del sistema a flujo, siendo un sistema abierto y con flujo constante, existe menor concentración de interacciones ya que no está en contacto con un área fija. Haciendo notar que en sustancias ácidas la producción de especies reactivas es más fácil. Los valores finales de pH de los colorantes RB46, VBI y RD302 son de: 3.5 (Batch), 4.42 (flujo), 4.08 (Batch), 4.63 (flujo) y 6.93, respectivamente.

De manera general, los resultados de Oxígeno disuelto son buenos, ya que esta concentración no disminuye después del tratamiento. Para el desecho de aguas residuales textiles, el parámetro no debe ser menor a 6 mg/L dado que la mayoría de los organismos del ecosistema acuática, necesitan de concentración de Oxígeno mayor a este número para el desarrollo de estos. Los valores finales obtenidos para los colorantes VBI (Batch), VBI (flujo) y RD302 fueron: 7.74 mg/L, 6.36 mg/L y 6.75 mg/L, respectivamente.

El uso de catalizador ayuda a la producción de especies oxidantes como los $\bullet\text{OH}$, O_3 , H_2O_2 , por mencionar las más importantes, así mismo el plasma al estar en contacto con el agua genera radicales hidroxilos que pueden reaccionar con ellas mismas y generar mayor cantidad de especies reactivas, de tal modo que se facilita la degradación de los contaminantes. Es más notorio la presencia de $\bullet\text{OH}$ ya que estas especies requieren de menor energía para su producción.

Los parámetros indispensables para definir la calidad del agua son mediciones de Demanda Química de Oxígeno y Carbono Orgánico Total, la remoción de COT para los diferentes sistemas fue del 99.73% en sistema a flujo; en el sistema Batch del 72.22% y 47.36% dado que las mediciones se hicieron en muestras sin agitar y agitadas, respectivamente. Con respecto a DQO el porcentaje fue del 92.59% a flujo y del 49.01% y 47.22% en el sistema Batch. Estos resultados solo se describen para el colorante RB46.

Así mismo es importante medir la absorción de luz de las aguas ya que al desecharlas sin remover el color, pueden impedir la acción fotosintética de las plantas, es por ello que se mide absorbancia y esta

es característica de cada colorante, esto se debe por los tipos de cromóforos que tenga cada estructura del colorante, los más utilizados son los tipos azo característicos por ser dobles enlaces de Nitrógeno (-N=N-). Aunado a su estructura enlaces aromáticos que hacen que sea más difícil de degradar el colorante. La disminución de la absorbancia para el colorante RB46 fue del 99.88% para el sistema Batch y del 98.13% para el sistema flujo. En cuanto al colorante VBI la disminución fue del 98.51% en el sistema tipo Batch y 98.93 a flujo. Debido a ajenas, para el colorante RD302 solo se trató muestra en el sistema a flujo tenido una disminución en absorbancia del 81.75%.

Para la caracterización de la descarga se midieron OES para todas las interacciones, corroborando que, en el uso de diferentes sistemas y diferentes contaminantes, el plasma no cambia, encontrando especies como CO (284.10, 289.77 nm), N₂ (315.93, 337.13, 353.67, 357.69, 371.05, 375.54, 380.49 nm), radicales •OH (307.16, 309.78 nm), H_β y H_α (486.13, 656.79 nm) y O*(777nm, 844.07 nm). Así mismo los valores de corriente y voltaje al mantenerse constantes, se asegura que es una descarga autosostenida por lo tanto no requiere de una fuente externa para mantenerla.

Es importante sobresaltar la presencia de CO, ya que esto prueba el proceso de mineralización utilizando este método.

En el caso particular del colorante RD302, se analizó la muestra mediante espectroscopia Raman, realizando dos análisis, uno mediante NPs de Ag, notando que este tipo de análisis no es adecuado para muestras líquidas, por lo que se optó comparar el colorante en polvo con el residuo resultante después del tiempo máximo de interacción. Los enlaces característicos de este colorante muestran una disminución de más del 50 % después de la exposición con el plasma. En proyectos posteriores se sugiere analizar las muestras líquidas mediante espectroscopia de transmisión de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR, por sus siglas en inglés) que es un complemento de Raman.

Con los resultados mostrados anteriormente, es factible decir que el método experimental cumple con el objetivo principal del trabajo que es decolorar y degradar colorantes textiles. A nivel laboratorio, ha sido posible el incremento del volumen de la muestra tratada, manteniendo un costo energético relativamente bajo, lo que garantiza la viabilidad del uso de plasmas atmosféricos para la descomposición de contaminantes.

Referencias

- [1] <https://expansion.mx/vida-arte/2019/06/26/la-fabricacion-de-ropa-genera-el-20-de-las-aguas-residuales-del-mundo>
- [2] Salazar, R., Garcia-Segura, S., Ureta-Zañartu, M. and Brillas, E. (2011). Degradation of disperse azo dyes from waters by solar photoelectro-Fenton. *Electrochimica Acta*. 56(18), pp.6371-6379.
- [3] R. Sebastiano, N. Contiello, S. Senatore, P. Righetti, A. Citterio. (2012). Analysis of commercial Acid Black 194 and related dyes by micellar electrokinetic chromatography. *Dyes and Pigments* 94. (2), pp. 258-265.
- [4] Klaus Hunger. (2007). *Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications*. Alemania: John Wiley & Sons.
- [5] Ayadi, Insaf, Souissi, Yasmine, Jlassi, Ines, Peixoto, Francisco, Mnif, Wissem. (2016). Chemical Synonyms, Molecular Structure and Toxicological Risk Assessment of Synthetic Textile Dyes: A Critical Review. *Journal of Developing Drugs*. (5) pp. 57.
- [6] A. Cortazar Martínez, C. González Ramírez, J. Castro Rosas, C. Coronel Olivares, J. Escalante Lozada, J. Villagómez Ibarra. (2011). *Avances en impacto Tecnológico y Toxicología ambiental*. pp. 115-125.
- [7] Paul M. Bellan, *Fundamentals of Plasma Physics*. (2008). Cambridge University Press.
- [8] Annemie Bogaerts, Tomas Kozak, Koen van Laer, Ramses Snoeckx. (2015). Plasma-based conversion of CO₂: Current status and future challenges. *Faraday Discuss*. pp. 183-217.
- [9] P. G. Reyes, A. Gómez, H. Martínez, O. Flores, C. Torres, J. Vergara. (2016). Characterization of Ethanol Plasma Glow Discharge. Decomposition in Several Species and Solid Film Formation. (44). Issue 12, 2995-3000,
- [10] A. Gómez, H. Martínez, M. Calixto-Rodríguez, D. Avellaneda, P. G. Reyes, O. Flores, (2013). Modification of optical and electrical properties of chemical bath deposited SnS using O₂ plasma treatments. (275) pp. 273-277.
- [11] R. Kenneth Marcus. *Glow discharge spectroscopies*. (1993). 1st edition Springer Science+Business Media New York, NY, 1-3.
- [12] Richard Payling, Delwyn Jones, Arne Bengtson. (2010). *Glow Discharge Optical Emission Spectrometry*. 1st edition Wiley, Michigan, 38.
- [13] R. Kenneth Marcus, José A. C. Broekaert. (2003). *Glow Discharge Plasmas in Analytical Spectroscopy*. John Wiley & Sons, England, 1-3.
- [14] J. Vergara, C. Torres, A. Gómez, P. G. Reyes, H. Martínez. (2015). Degradación De Contaminantes Textiles Por Plasmas, Influencia del pH. (1) pp. 1-4,
- [15] M. Morimoto, K. Shimizu, K. Teranishi, and N. Shimomura. (2015). Indigo carmine solution treatment by nanosecond pulsed power with a dielectric barrier electrode. *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* (22), no. 4, pp. 1872–1878.

- [16] Alexander Piel. (2010). Plasma Physics An Introduction to Laboratory, Space, and Fusion Plasmas. Alemania: Springer.
- [17] Francis E Chen. (1974). Introduction to plasma physics and controlled fusion. California: Plenum press New York and London.
- [18] Descargas eléctricas en gases: concepto, clasificación y fenómenos asociados, Universidad de Sevilla.
- [19] Yang CAO, Guangzhou QU, Tengfei LI, Nan JIANG, Tiecheng WANG. (2018). Review on reactive species in water treatment using electrical discharge plasma: formation, measurement, mechanisms and mass transfer. Plasma Science and Technology, 20, 17.
- [20] Procesos físicos fundamentales en la ionización y ruptura de gases, Universidad de Sevilla.
- [21] W. Shore., B. (1990). The Theory of Coherent Atomic Excitation, Vol. 1, Simple Atoms and Fields. Lawrence Livermore National Laboratory.
- [22] Lieberman, M. and Lichtenberg, A. (1994). Principles of plasma discharges and materials processing. New York: Wiley.
- [23] Harry, J. (2013). Introduction to plasma technology. [Place of publication not identified]: Wiley-VCH.
- [24] Tiecheng Wang, Hanzhong Jia, Xuetao Guo, Tianjiao Xia, Guangzhou Qu, Qihong Sun, Xianqiang Yin. (2018). Evaluation of the potential of dimethyl phthalate degradation in aqueous using sodium percarbonate activated by discharge plasma. Chemical Engineering Journal. (346) pp. 65-76.
- [25] A.A. Joshi, B.R. Locke, P. Arce, W.C. Finney. (1995). Formation of hydroxyl radicals, hydrogen peroxide and aqueous electrons by pulsed streamer corona discharge in aqueous solution. Journal of Hazardous Materials. (41), Issue 1, pp. 3-30.
- [26] Huijuan Wang, Jie Li, Xie Quan, Yan Wu. (2008). Enhanced generation of oxidative species and phenol degradation in a discharge plasma system coupled with TiO₂ photocatalysis. Applied Catalysis B: Environmental. (83), Issues 1–2, pp. 72-77.
- [27] Tiecheng Wang, Guangzhou Qu, Qihong Sun, Dongli Liang, Shibin Hu. (2015). Formation and roles of hydrogen peroxide during soil remediation by direct multi-channel pulsed corona discharge in soil. Separation and Purification Technology. (147) pp. 17-23.
- [28] Zhang, J., Xu, H., Chen, H. et al. (2003). Study on the formation of H₂O₂ on TiO₂ photocatalysts and their activity for the photocatalytic degradation of X-GL dye. Res. Chem. Intermed. (29) pp. 839–848.
- [29] Jibiao Zhang, Zheng Zheng, Yinni Zhang, Jingwei Feng, Jihong Li. (2008). Low-temperature plasma-induced degradation of aqueous 2,4-dinitrophenol, Journal of Hazardous Materials. (154), Issues 1–3, pp. 506-512.
- [30] Jamroz, P, Dzimitrowicz, A, Pohl, P. (2017). Decolorization of organic dyes solution by atmospheric pressure glow discharge system working in a liquid flow-through mode. Plasma Process Polym.

- [31] Lecuiller M, Julien R and Pucheault J. (1972). Superoxide and ozone production by corona discharge. *J. Chim. Phys.*
- [32] A. Goldman, M. Goldman, A. Roos, N. Kaabouch. (1992). Plasma - surface interaction phenomena induced by corona discharges. Application to aerosols detection and to diagnosis on surface layers. *Pure Appl. Chem.* 64 759.
- [33] A. M. Howatson. (1970). *Descargas eléctricas en gases*; Ed. URMO.
- [34] Donnelly, V. (2004). Plasma electron temperatures and electron energy distributions measured by trace rare gases optical emission spectroscopy. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 37(19), pp. R217-R236.
- [35] Laux, C., Spence, T., Kruger, C. and Zare, R. (2003). Optical diagnostics of atmospheric pressure air plasmas. *Plasma Sources Science and Technology*, 12(2), pp.125-138.
- [36] Physics.nist.gov. (2018). NIST: Atomic Spectra Database Lines Form. [Online] Available at: https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html [Accessed 17 May 2018].
- [37] https://www.aulaalic.es/fotografia-photoshop/t_4_7.htm
- [38] David Harvey, *Analytical Chemistry; Spectroscopic Methods*; pp. 543-666.
- [39] Ewen Smith, Geoffrey Dent. (2005). *Modern Raman Spectroscopy- A Practical Approach*; Edit John Wiley & Sons.
- [40] Stephen T. Thornton, Andrew Rex. (2006). *Modern Physics For Scientists and Engineers*. United States: Cengage Learning.
- [41] Daniel C. Harris, Michael D. Bertolucci. (1989). *Symmetry and Spectroscopy an introduction to vibrational and electronic spectroscopy*; New York.
- [42] Vergara Sanchez, J., Torres Segundo, C., Montiel Palacios, E., Gomez Diaz, A., Reyes Romero, P. and Martinez Valencia, H. (2017). Degradation of Textile Dye AB 52 in an Aqueous Solution by Applying a Plasma at Atmospheric Pressure. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 45(3), pp.479-484.
- [43] Houria Ghodbane, Anton Yu. Nikiforov, Qualid Hamdaoui, Pieter Surmont, Frederic Lynen, Gert Willems. (2014). Non-thermal plasma degradation of anthraquinonic dye in water: Oxidation pathways and effect of natural matrices. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*. 17-2, 372-384.
- [44] E-S.Z. El-Ashtoukhy, N.K. Amin. (2010). Removal of acid green dye 50 from wastewater by anodic oxidation and electrocoagulation—A comparative study. *Journal of Hazardous Materials*. 179, 113–119.
- [45] Ashok Kumar Chopra, Arun Kumar Sharma. (2013). Removal of turbidity, COD and BOD from secondarily treated sewage water by electrolytic treatment. *Appl Water Sci*; 3:125–132.

[46] Fatiha Abdelmalek, Mouffok R. Ghezzar, Mohamed Belhadj, Ahmed Addou, Jean-Louis Brisset. (2006). Bleaching and Degradation of Textile Dyes by Nonthermal Plasma Process at Atmospheric Pressure. *Ind. Eng. Chem. Res.*; 45, 23-29.

[47] Katia Madi, Idris Yahiaoui, Farida Aissani-Benissad, Christophe Vial, Fabrice Audonnet, Lidia Favier. (2019). Basic red dye removal by coupling electrocoagulation process with biological treatment. *Environmental Engineering and Management Journal*. (18) No. 3, 563-573.

[48] Marina, A. U. (21 de Mayo de 2013). Gobierno de México. Obtenido de <https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/166774/NMX-AA-030-1-SCFI-2012.pdf>

[49] Quesada, J. R. (19 de Junio de 2003). Diario Oficial de la Federación. Obtenido de <http://www.dof.gob.mx/normasOficiales/3394/semarnat/semarnat.htm>

Índices

Figura 1. Clasificación de descargas eléctricas por presiones y corriente-voltaje [17].....	11
Figura 2. Proceso de ionización [20].....	13
Figura 3. Niveles de Energía en la absorción y emisión para átomos de Hidrógeno [21]	14
Figura 4. Procesos de disociación para colisiones de electrones con moléculas [22].....	15
Figura 5. Recombinación de iones positivos y negativos [22].....	16
Figura 6. Espectro electromagnético [37]	20
Figura 7. Transiciones entre niveles de Energía [38]......	21
Figura 8. Dispersión Raman [40]......	23
Figura 9. Espectro Raman agua destilada y agua potable [41].....	24
Figura 10. Sistema experimental Batch [42]......	25
Figura 11 Sistema a flujo constante	26
Figura 12. Voltaje RB46 Batch.....	30
Figura 13. Corriente RB46 Batch.....	30
Figura 14. pH del RB46 en muestras agitadas y sin agitar.....	31
Figura 15. CE del RB46 en muestras agitadas y sin agitar	32
Figura 16. Porcentaje de degradación del DQO.....	33
Figura 17. Porcentaje de degradación del COT	33
Figura 18. Comparación de la constante k de COT	34
Figura 19. Comparación de la constante k de DQO.....	34
Figura 20. Comportamiento de la turbidez del RB46	36
Figura 21. Absorbancia del RB46 sin agitar	37
Figura 22. Porcentaje de Remoción en muestras sin agitar.....	37
Figura 23. Absorbancia del RB46 agitadas	37
Figura 24. Porcentaje de Remoción en muestras agitadas	37
Figura 25. Estructura molecular del RB46.....	38
Figura 26. Decoloración del RB46 en el sistema Batch.....	38
Figura 27. OES del RB46.....	39
Figura 28. Comportamiento Corriente-Voltaje del RB46 en el sistema a flujo	41
Figura 29. pH y CE del RB46 en un sistema a flujo	41
Figura 30. Comportamiento DQO-COT del RB46	42
Figura 31. Constante k para DQO y COT	42
Figura 32. Porcentaje de remoción del COT	43
Figura 33. Porcentaje de remoción del DQO	43
Figura 34. Turbidez del colorante RB46.....	44
Figura 35. Absorción del RB46.....	45
Figura 36. Porcentaje de remoción de color del RB46.....	45
Figura 37. OES del RB46 a flujo	46
Figura 38. Corriente a los diferentes tiempos de interacción del colorante VBI	48
Figura 39. Voltaje a diferentes tiempos de interacción del VBI	48
Figura 40. Comportamiento del pH del VBI.....	49
Figura 41. Comportamiento de la CE del VBI.....	50
Figura 42. Oxígeno disuelto del VBI	50
Figura 43. Disminución de la Turbidez del VBI.....	51
Figura 44. Disminución del pico de absorbancia del VBI	52

Figura 45. Porcentaje de remoción de color del VBI.....	52
Figura 46. Muestras a los diferentes tiempos de interacción del VBI, (inicial extremo izquierdo; 60 minutos extremo derecho).....	52
Figura 47. OES inicial del VBI.....	53
Figura 48. OES final del VBI.....	53
Figura 49. Comportamiento Corriente-Voltaje del colorante VBI a flujo.....	55
Figura 50. Comportamiento del pH del VBI a flujo.....	56
Figura 51. Comportamiento de la CE del VBI a flujo.....	57
Figura 52. Oxígeno disuelto del VBI en el sistema a flujo.....	57
Figura 53. Comportamiento de la turbidez del VBI a flujo.....	58
Figura 54. Remoción de color del VBI en un sistema flujo.....	59
Figura 55. Evolución del cambio de color del VBI a flujo.....	59
Figura 56. Absorbancia del colorante VBI en un sistema a flujo.....	59
Figura 57. Espectroscopia Óptica de Emisión del VBI a flujo.....	60
Figura 58. Comportamiento Corriente-Voltaje con respecto al tiempo de tratamiento.....	62
Figura 59. Comportamiento del pH para el colorante RD302.....	63
Figura 60. Comportamiento de CE para el colorante RD302.....	64
Figura 61. Valores de Oxígeno disuelto del colorante RD302.....	64
Figura 62. Cambio de Turbidez en función del tiempo de tratamiento.....	65
Figura 63. Disminución del pico de absorción del RD302.....	65
Figura 64. Porcentaje de Absorción del RD302.....	66
Figura 65. Decoloración del RD302 en función del tiempo de tratamiento.....	66
Figura 66. OES del RD302.....	67
Figura 67. Espectroscopia Raman del RD302 en comparación con el residuo.....	68

Índice de tablas.

Tabla 1: Procesos atómicos y moleculares durante una descarga eléctrica [20].....	12
Tabla 2. Transiciones asociadas a los grupos funcionales de cromóforos.....	21
Tabla 3. Identificación de bandas de enlaces.....	24
Tabla 4. Condiciones experimentales de los diferentes tratamientos.....	26
Tabla 5. Comparación de la constante k en muestras agitadas y sin agitar del RB46.....	33
Tabla 6. Especies encontradas mediante OES.....	40
Tabla 7. Valores calculados de la constante k y el coeficiente de correlación.....	44
Tabla 8. Parámetros iniciales y finales del VBI.....	47
Tabla 9. Espectroscopia Óptica de Emisión del VBI.....	54
Tabla 10. Valores iniciales y finales de los parámetros químicos de la muestra.....	55
Tabla 11. OES analizado del colorante VBI.....	61
Tabla 12. Parámetros iniciales y finales del colorante RD302.....	62
Tabla 13. Especies encontradas en el OES del colorante RD302.....	67
Tabla 14. Comparación de los resultados de pH para los diferentes colorantes y sistemas.....	69
Tabla 15 Comparación de los resultados de Conductividad eléctrica para los diferentes colorantes y sistemas.....	69
Tabla 16 Comparación de los resultados de OES para los diferentes colorantes y sistemas.....	70
Tabla 17 Comparación de los resultados de turbidez para los diferentes colorantes y sistemas.....	70
Tabla 18 Comparación de los resultados de Absorción para los diferentes colorantes y sistemas ...	70

Tabla 19 Comparación de los resultados de Oxígeno disuelto para los colorantes VBI y RD302 en los distintos sistemas	71
Tabla 20 Comparación de los resultados de COT y DQO del RB46 en los diferentes sistemas	71

Desalination and Water Treatment - Decision on Manuscript ID TDWT-2020-1398.R1**Desalination and Water Treatment <onbehalf@manuscriptcentral.com>**

Lun 25/01/2021 08:52 AM

Para: Pedro Guillermo Reyes Romero <pgrr@uaemex.mx>**CC:** Maria Jose Rodriguez Albarran <mjrodriguez@uaemex.mx>; Aaron Gomez Diaz <agomez@uaemex.mx>; Pedro Guillermo Reyes Romero <pgrr@uaemex.mx>; Palomares Amado Jose Carlos <jpalomaresa974@alumno.uaemex.mx>; vergara@uaemex.mx <vergara@uaemex.mx>; cesar.torres@uaemex.mx <cesar.torres@uaemex.mx>; hsaldarriaga@uaemex.mx <hsaldarriaga@uaemex.mx>; hm@icf.unam.mx <hm@icf.unam.mx> 1 archivos adjuntos (40 KB)

Attached standard file: * DWT-Copyright-form.doc;

25-Jan-2021

Ref.: TDWT-2020-1398.R1

"Influence of physical and chemical parameters in the treatment of Basic Red dye 46 by atmospheric plasma"

Desalination and Water Treatment

Dear Dr Reyes Romero:

We are pleased to accept your paper for publication in Desalination and Water Treatment. You will receive the proofs in about 8 weeks after you return the signed copyright form.

Attached please find the copyright form. Please email the signed form promptly to deswaterjournal@gmail.com.

Thank you for your contribution to Desalination and Water Treatment and we look forward to receiving further submissions from you.

In a separate email you will receive a payment order for the publication fee of Euro 150. We appreciate if you pay the fee promptly. If you are interested in having your paper published open access, please contact us for details.

With best wishes !

Miriam Balaban
Editor, Desalination and Water Treatment

www.deswater.com

Influence of physical and chemical parameters in the treatment of Basic Red dye 46 by atmospheric plasma

Maria José Rodríguez Albarrán^a, Aarón Gómez Díaz^a, Pedro Guillermo Reyes Romero^{a,*}, José Carlos Palomares Amado^a, Josefina Vergara Sánchez^b, César Torres Segundo^b, Hugo Albeiro Saldarriaga Noreña^c, Horacio Martínez Valencia^d

^aLaboratorio de Física Avanzada, Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma del Estado de México, Instituto Literario No. 100 Col. Centro, Toluca, Estado de México, C.P. 50000, México, emails: pgrr@uaemex.mx (P.G.R. Romero), mjrodriguez@uaemex.mx (M.J.R. Albarrán), agomez@uaemex.mx (A.G. Díaz), jpalomares974@alumno.uaemex.mx (J.C.P. Amado)

^bLaboratorio de Análisis y Sustentabilidad Ambiental, Escuela de Estudios Superiores de Xalostoc, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Xalostoc, Ayala, Morelos, C.P. 62715, México, emails: vergara@uaem.mx (J.V. Sánchez), cesar.torres@uaem.mx (C.T. Segundo)

^cCentro de Investigación Químicas, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Av. Universidad 1001, C.P. 62209, Cuernavaca, México, email: hsaldarriaga@uaem.mx

^dLaboratorio de Espectroscopia, Instituto de Ciencias Físicas, Universidad Nacional Autónoma de México, A.P. 48-3, Cuernavaca, Morelos, C.P. 62251, México, email: hm@icf.unam.mx

Received 27 October 2020; Accepted 25 January 2021

ABSTRACT

The pollution of natural effluents caused by the fabric dyeing process and inefficient treatment is an environmental problem that affects many sectors, such as agriculture. This work shows the results of the degradation process by plasma at atmospheric pressure of Basic Red 46 organic dye at an initial concentration of 0.1 mM in a volume of 500 mL in aqueous solution, adding FeSO₄ in acid solution as an accelerating agent of the degradation process. During the treatment, the change in pH, electrical conductivity, total organic carbon, chemical oxygen demand, and turbidity are monitored as a function of the treatment time. The absorption spectrum was obtained every 20 min, during the 100 min of treatment, achieving a removal of the dye greater than 90% in the first 20 min. In addition, the optical spectrum of plasma emission was analyzed, identifying the presence of species such as CO, OH, N₂, H_α, and H_β mainly. The chemical and electrical cost of the treatment was studied, finding that the highest cost lies in the use of chemical agents in the treatment (approximately 70 dollars per m³) while the electrical cost is less than 2 dollars.

Keywords: Plasma; Degradation; TOC; Energy efficiency; Dye

1. Introduction

The increase in the global population has resulted in a corresponding demand for freshwater. This allowed making harder access to freshwater to homes, hindered by geographic factors like distance between the reservoirs or water tributaries and the cities, in consequence, the

need to solve a huge list of natural and technical difficulties. Besides, climate change is contributing to the shortage of drinking water, in terms of the shorter periods of rain, which can be so intense that the soil cannot absorb the water, or in terms of the lack of rain, that supplies the tributaries. While an alteration physical and chemical condition of fresh drinking water requires only a few

* Corresponding author.

seconds, returning them to an appropriate state for consumption requires a quite time-consuming process. The water pollution sources are numerous and include human activities related to personal and domestic use, industrial activity, especially that oil or textiles refer to lack of control in the management of pharmaceutical waste from the general population, and the activity of farming industry, which often involves inefficient methods with open channels where many evaporated water is lost. Azo-type dyes are especially toxic, mutagenic, and carcinogenic when dissolved in water causing serious environmental issues.

The main feature of azo type dye is the presence of chromophores on these; also, this type could contain one or more aromatic rings inside its molecular structure making it difficult to degrade [1,2]. An example of the azo type dye is the BR46 dye. All these specific areas require a specific wastewater treatment, which makes the whole process problematic. In short, the issue of water stress has to be addressed using new technologies and techniques that involve advanced oxidation processes that target each problem, given conditions in terms of pH, electrical conductivity (EC), turbidity, dissolved solids, chemical oxygen demand (COD), total organic carbon (TOC), and absorbance tend to be different. Also, each process must be efficient and economically viable, that is, no more waste should be generating that requires alternative treatment or storage. These are all essentially scientific challenges that need to be addressed [3].

The use of plasmas at atmospheric pressure has proven to be an excellent physical tool for wastewater treatment, especially in terms of textile dyes [4,5]. Plasmas can be largely classified as thermal or non-thermal; with the first characterized by having thermodynamic equilibrium, that is not the case with the latter. Plasmas could be classified into two, cold and hot. The hot plasmas have the particularity of almost completely ionizing while their particles remain in thermal equilibrium, with electron temperatures greater than 10 eV. Meanwhile, the main characteristic of cold plasmas is that the temperature of their electrons does not exceed 10 eV, while the degree of ionization is generally less than 10%. Also, the ions and heavy particles temperatures are different, which provides many advantages in terms of their application. Furthermore, plasmas could be classified as spontaneous/self-sustained or non-spontaneous/non-self-sustained. In the case of the former, once the medium is ionized, the plasmas do not need additional external energy to maintain their state, while in the case of the latter, these require continuous changes in terms of electric power, since their degree of ionization and stability cannot be maintained for long period. In both types of discharge, ionization phenomena occur, that is, the atoms and molecules lose their electrons either due to a heat source or through photoionization [6].

In terms of the electrical discharges used in the present experiment, the plasma is generated by a regulated direct current power supply. This process generates two reactions, one mainly in the air ($e^- + \text{Air} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2 + \text{H}_\alpha + \text{H}_\beta + e^-$) and one in the luminous part of the corona plasma in the water. Nitrogen (N_2), oxygen (O), and hydrogen (H) bands were observed through optical emission spectroscopy, which involves determining the electron temperature

via the Boltzmann equation and the ionic density via the Saha–Boltzmann equation. In the liquid phase, another main reaction occurs that produces free radicals, H, ions, and free electrons ($\text{plasma} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{H}^+ + e^-$). Here, the $\cdot\text{OH}$ radicals are responsible for the processes that lead to the discoloration and degradation of the solution, which manifest themselves in the form of bubbles (Fig. 1). The present work focuses on the interactions of a cold, non-thermal, self-sustained, corona-type plasma at atmospheric pressure in the interface between a liquid sample of Basic Red 46 (BR46) and air. The degradation of the dye is found to determine physical variables such as current, voltage, optical emission spectra, and absorption spectra, as well as chemical variables such as pH, EC, total TOC, COD, dissolved solids, and turbidity, as well as the determination of the rate constant for to kinetic study of the sample. Overall, the interaction of the corona with the sample produces $\cdot\text{OH}$ free radicals, which are responsible for the degradation process.

2. Experimental setup

The experimental system used for the degradation process of the Basic Red 46 organic dye is shown in Fig. 2 [4]. It consisted of both moving and fixed parts. A 500 mL beaker (8) containing the sample was close using an airtight lid (5) with ISO seals and three crosspieces. The beaker was placed in the center of a rectangular chamber with no base and an upper mobile lid (4) constructed from translucent acrylic (16). Optical emission spectroscopy was used to characterize the plasma. We placed an optical fiber on a side of the chamber/beaker fixed with a special setup. Fiber connected to an Ocean Optics spectrometer (FLAME-T-UV-Vis). A mobile cover (13) incorporating three ports with ISO neoprene seals was attached. Here, a tube-like condenser (1) with a diameter of 3 cm and a length of 10 cm connected to condense the formation of steam when the sample was heated, which ensured that the volume loss was less than 10%. A thermometer placed in the port (2) to monitor the temperature of the system, while a rod of tungsten (10 cm in length and 0.2 cm in diameter) served as an electrode (anode) (6) through which high voltage was applied (3) to generate the plasma. This electrode was lower using a ratchet (10) and guide support (12) held by four guides (11) and by springs (14) that stabilized the anode coupling such that it takes place at the appropriate distance where the plasma zone, which was 0.5 cm from the surface of the liquid and the tip of the electrode, occurred. The beaker had a tungsten electrode (cathode) (9) placed at the base (3 cm in length and 0.2 cm in diameter), which was immersed in the solution at all times. The electrodes used were both tungsten, one of which had a 111.5 mm long anode and a 23 mm long cathode, while both had a water contact area of 4.71 mm². The resulting voltage and current generated the plasma. The discharge into the atmosphere, the liquid interface was achieved through dispersing a flow of electrons through a high-voltage source (KEYSIGHT N8937A), which was monitored throughout the discharge process via a Tektronix TDS 3014B (United States), while the current was simultaneously measured using a multimeter (BK Precision 5491B).

A sample of BR46 was prepared at a concentration of 0.1 mM using 9,800 mL of distilled water (pH = 5.3) and

200 mL of FeSO_4 . The solution was stirred to obtain a homogeneous solution before 500 mL samples were extracted for treatment at different times. The process was conducted at room temperature, while the baseline and the after-treatment parameters, including pH, EC, and volume, were continuously monitored. Following the treatment, we ensured that the samples were not exposed to natural light since any interaction with natural light could have resulted in more colorant degradation than generated via the plasma treatment. The plasma was generated at a constant voltage of 1.0 kV and a constant current of 130 mA. To monitor the decomposition of the dye at different times, a spectrophotometer (DR3600 HACH, United States) was used alongside reagents for the COD and TOC. The entire analysis was performed in the Laboratory of Analysis and Environmental Sustainability (UAEMOR).

2.1. Solution analysis

2.1.1. pH and EC measurements

The pH and the EC of the solution were determined using a HACH HQ40d (United States) with a precision of ± 0.002 for pH and ± 0.5 for EC, while the range was $1 \mu\text{S}/\text{cm}$ – $200 \text{ mS}/\text{cm}$. Measurements were performed both before and after the plasma treatment. The initial conditions in the laboratory were determined to be room temperature, which

remained constant. Following the treatment, we cooled the samples via thermal equilibrium to room temperature. It is important to take measurements before and after to study the behavior of the sample, how these changes affect the rest of the measured parameters.

2.1.2. COD and TOC

We analyzed the dye degradation process in the samples in terms of COD and TOC. We used the COD test to measure the oxygen equivalent of the organic material wastewater that can be oxidized chemically using dichromate in an acid solution, while the TOC test determined the organic carbon levels in an aqueous sample. The color removal of the BR46 solution was monitored quantitatively by measuring the decrease in absorbance at $\lambda_{\text{max}} = 520 \text{ nm}$ using a spectrophotometer. The COD was determined using the methodology described in the Standard Methods of Environmental Protection Agency (EPA): Method 410.4 (EPA, 1993).

Using a spectrophotometer HACHDR6000 UV-vis (United States), we could determine the absorption peaks of each of the samples treated by the plasma. The kinetics of the degradation was determined in terms of COD and absorbance for all the samples and all the different treatment times. For the TOC and COD measurements were used vials of low-range HACH (United States). The degradation efficiency was calculated using the relationship between the COD and the color removal rates were calculate according to the following equations [7]:

$$R_{\text{COD}} (\%) = \frac{(\text{COD}_i - \text{COD}_f)}{\text{COD}_i} \times 100$$

$$yR_{\text{TOC}} (\%) = \frac{(\text{TOC}_i - \text{TOC}_f)}{\text{TOC}_i} \times 100$$
(1)

where COD_i and COD_f are the COD values before and after treatment, respectively, with the same applying for the TOC values, and:

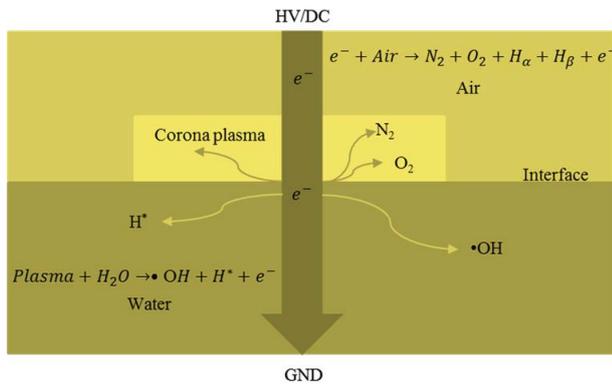


Fig. 1. Principal reactions corona-type plasma.

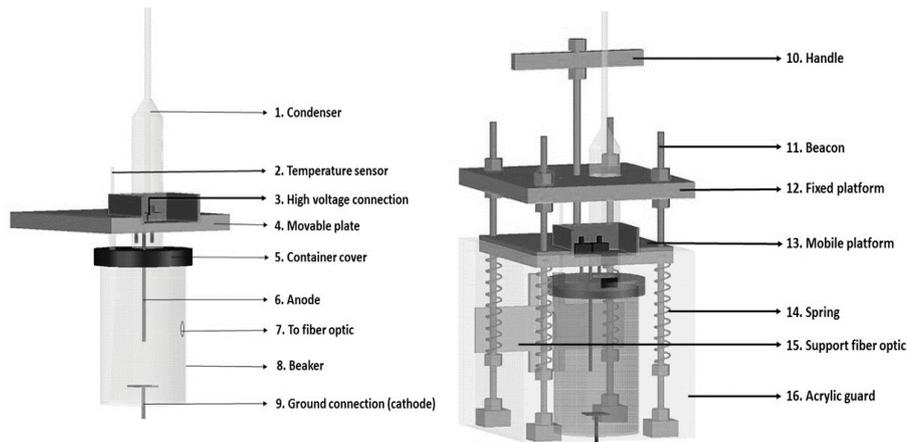


Fig. 2. Experimental system type batch.

$$R_{\text{color}} (\%) = \frac{(ABS_i - ABS_f)}{ABS_i} \times 100 \quad (2)$$

where ABS is the maximum peak on the absorbance spectrum in the interval of the visible length wave, and ABS_i and ABS_f are the ABS values before and after treatment, respectively [2].

2.1.3. Turbidity

The turbidity resulting from the treatment of the samples with the plasma was determined via a HACH 2100Q turbidimeter (United States), which uses the turbidimetric determination between a nephelometric primary signal of scattered light (90°) and the transmitted scattered light signal. The measurement was performed according to EPA Method 180.1, with an accuracy of $\pm 2\%$ in the range of 0–1,000 NTU. This parameter is important in the identification of dissolved solids when the plasma is decomposing the dye molecule and later the elimination of these, this leads to the analysis of the quality of the resulting water.

2.1.4. Ultraviolet-visible spectroscopy

We used a HACH DR6000 spectrophotometer (United States) to determine the absorption spectra of the dye in an aqueous solution. This had a maximum absorption wavelength of 520 nm, with measurements performed on both the untreated samples and the samples exposed to the plasma at time intervals of 20 min up to a maximum of 100 min.

2.2. Plasma characterization

2.2.1. Optical emission spectrometry

The plasma optical emission spectra in the dye degradation were obtained using an Ocean Optics FLAME-T-UV-vis spectrometer with a resolution of 0.1–10 nm and an optical fiber with an efficiency of 90% in the visible spectrum. Optical-emission-spectroscopy values were obtained in a range of 200–850 nm. Subsequent analysis of the plasma spectra was conducted regarding the National Institute of Standards and Technology (NIST) database. By obtaining this analysis, the hypothesis raised about hydroxyl radicals can be verified, in addition to obtaining the species generated during discharge and thus calculating the temperature and electron density.

2.2.2. Electron temperature

To describe the Plasma, the electron temperature was determined. This parameter could be determined from the optical emission spectra. In this case, the intensities of several spectral lines with different threshold excitation energies were employed to determine the electron temperature by assuming that the population of the emission levels followed the Boltzmann distribution [8] and that the system had a local thermodynamic equilibrium in a small fraction. We used the following equation to calculate the electron temperature:

$$T_e = \frac{E_m(2) - E_m(1)}{k} \left[\ln \left(\frac{I_1 \lambda_1 g_m(2) A_m(2)}{I_2 \lambda_2 g_m(1) A_m(1)} \right) \right]^{-1} \quad (3)$$

where $E_m(i)$ are the energies of the upper levels of the lines, k is the Boltzmann constant, $g_m(i)$ is the statistical weight of the upper levels, and $A_m(i)$ are their corresponding transition probabilities. Values are taken from NIST's atomic spectra database lines [9]. I_1 and I_2 are the relative line intensities of the lines in question, while λ_1 and λ_2 are the wavelengths of the lines, which were experimentally measured.

2.2.3. Electron density

In addition to the electron temperature, it was possible to obtain the value of the electron density of the plasma used in the treatment. Electron density refers to the average value per unit volume of the electrons present in the plasma, which are responsible for most of the processes taking place in the discharge. In this case, the electron density was calculated according to the Saha–Boltzmann equation:

$$n_e = 6 \times 10^{21} (T_e)^{\frac{3}{2}} \left(\exp \left[-\frac{E_i}{kT_e} \right] \right) \quad (4)$$

where T_e is the electron temperature, E_i is the ionization energy of the species, and k is the Boltzmann constant [10–12].

3. Results

3.1. Conditions for plasma generation

The corona plasma was generated with a current of 130 mA and a voltage of between 600 V and 1 kV. The results of the current and voltage measurements obtained during the entire duration of the electric discharge production and its interaction with the BR46 dye samples are shown in Fig. 3a (current) and Fig. 3b (voltage). Measurements performed using BK Precision 5491B multimeters with an accuracy of 0.2%. The ionization process in the interface began with a voltage of 1 kV supplied by a regulated power supply, while a decrease of between 730 and 709 V was observed. This decrease was due to the energy required to carry out the electrical break, at which point, the current suddenly increases to an average of 130 mA, which was due to the requirement of having energetic electrons that generate the ionization process of the medium. In the first 20 min, which the time is taken for the first sample, the applied voltages decreased to a minimum value of 746 V.

This correlated with the behavior of the EC, which, in the same time range, exhibited an increase in value, while the current remained constant. After the initial 20 min treatment, the voltage exhibited a behavior change, increasing to 771 V, at which point, the conductivity began to decrease (at approximately 40 min), while the current and the voltage experienced fluctuations of around 130 mA and 887 V, respectively. With this energy supply, the sample reached a temperature of 90°C , which caused a change in the level of the sample, and, consequently, a change in the separation distance between the liquid–air interface and the anode. To avoid these variations and to maintain the current at a constant value, the anode height was changed manually (Fig. 2, point 10), which resulted in the aforementioned fluctuations. Because of this movement, it is possible that

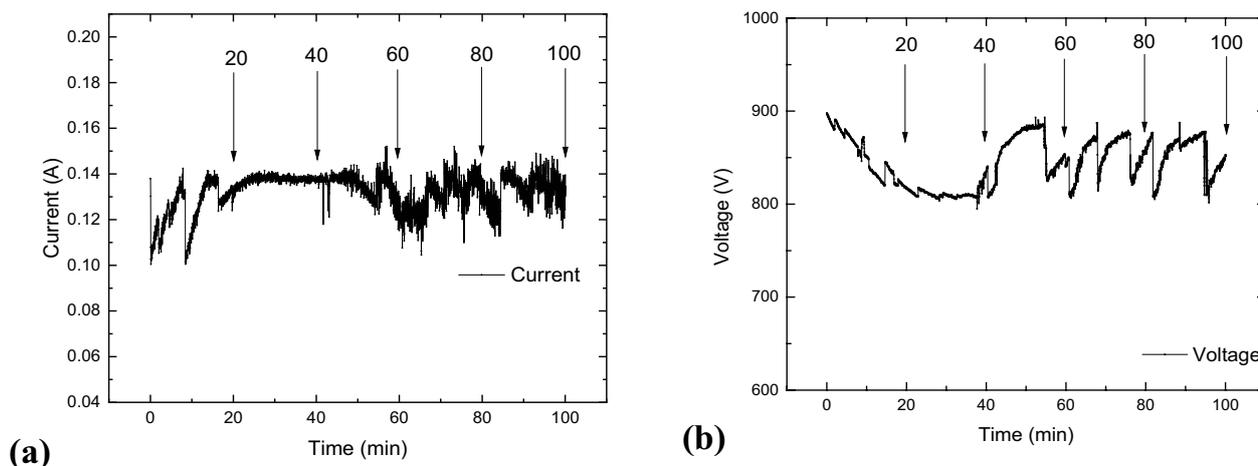


Fig. 3. (a) DC current and (b) DC voltage for plasma generation.

the discharge was self-sustaining throughout the entire process. The losses due to evaporation did not exceed 10% within the maximum interaction time.

3.2. Absorbance spectra

The discoloration of the sample was determined via absorbance spectroscopy. We measured and monitored the degradation of the BR46 during the sample treatment period. The absorbance observed at wavelength $\lambda = 520$ nm, which corresponded with the maximum of the absorbance characteristic peak for this textile dye, accounted for the functioning behavior during the treatment period. To quantify the dependence on the discoloration, absorption spectra were obtained using two methods, the first of which involved leaving the sample to stand for 24 h following the plasma process. You can see the results of this method in Figs. 4 and 5. Meanwhile, the second method involved mixing the sample for one minute, with the observed spectra presented in Figs. 6 and 7. These two methods for the absorbance measurements were selected since a denser region had formed at the bottom of the reactor, which differed in color from the rest of the sample. Figs. 4–7 show the visible regions of the spectra, where it was possible to observe the spectral evolution of the BR46 solution for 0, 20, 40, 60, 80, and 100 min of plasma treatment.

Regarding the absorbance peak that corresponded to 20 min of treatment, a behavior observed demonstrated that the dye had changed its molecular structure until rapid degradation occurred in both the mixed and unmixed samples. The disappearance of the peaks in the absorbance band at 520 nm shown in Figs. 4–7, suggests that the double bonds of the azo group (Fig. 8), responsible for the red color of the dye, were broken. Within the first 20 min, which represented a 98.02% decrease in absorbance, compared to an untreated sample.

To determine the efficiency in the degradation, the samples were exposed to the plasma for longer periods. Here, the behavior was found to be similar at 40, 60, 80, and 100 min. Following treatment at all interaction times, precipitations of the dye with different tonalities were

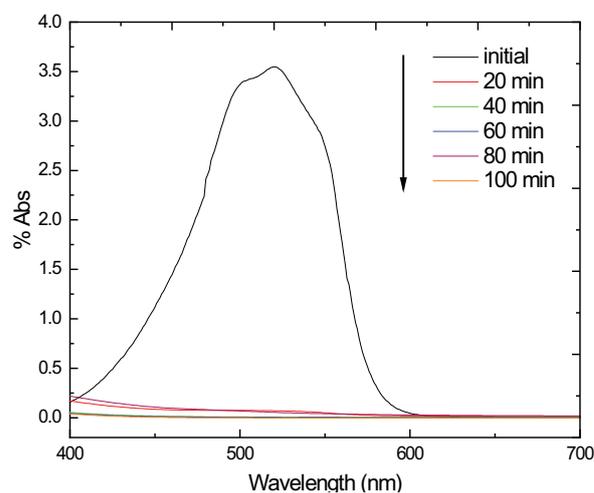


Fig. 4. Absorbance spectra for an unmixed sample, with a maximum peak of 520 nm.

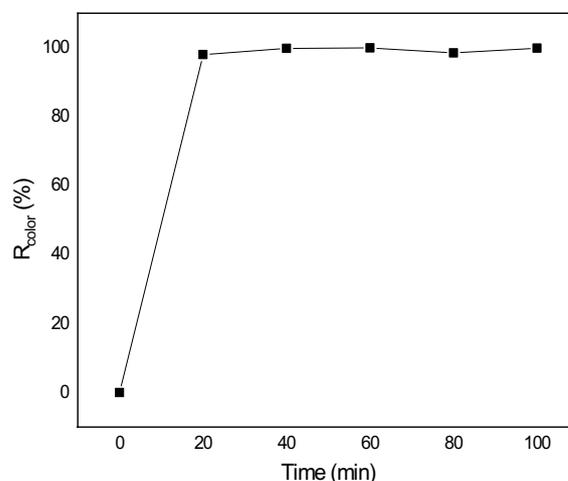


Fig. 5. Removal percentage in terms of decrease in the absorption peak for an unmixed sample.

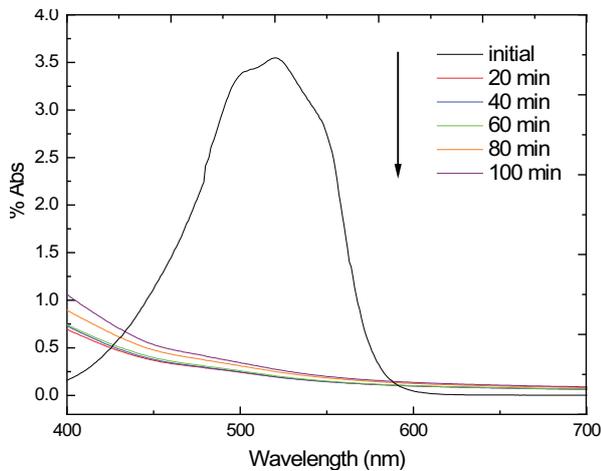


Fig. 6. Absorbance spectra for a mixed sample, with a maximum peak of 520 nm.

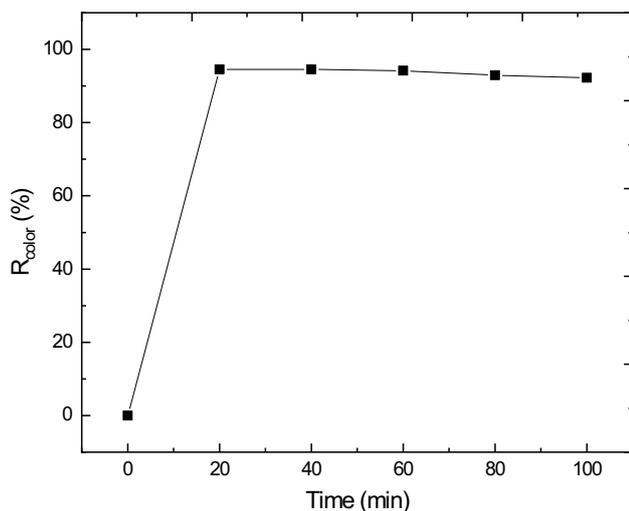


Fig. 7. Removal percentage in terms of decrease in the absorption peak for a mixed sample.

observed according to the duration of the process, which can be attributed to the precipitation that resulted from the addition of the oxidizing agent (iron oxide). The precipitation was not observed under the same physical conditions in Acid Black 52 samples in other works [4,13]. Regarding the unmixed sample, the removal percentage value decreased until it reached 99.88% at 100 min, while new species did not form due to the recombination among the dye components (Fig. 4). When the sample was agitated (Fig. 6), the same behavior as that exhibited by the sample at rest was observed, with the discoloration decaying significantly in the first 20 min of treatment, amounting to a 94.51% decrease in absorption. Following the subsequent interaction times, the maximum degradation percentage at the end was 92.23%. This implies that at times greater than 40 min, it is not necessary to expose the sample to the plasma. The discoloration of the sample can be explained as

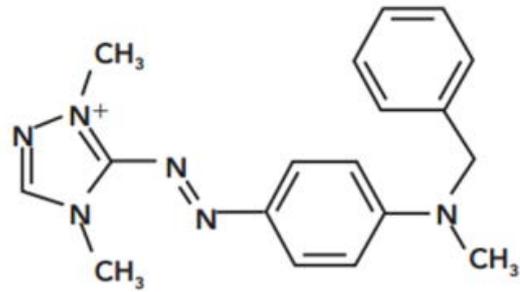
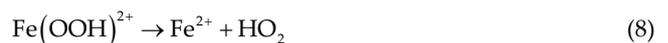
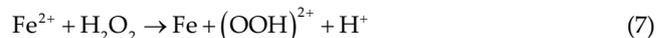


Fig. 8. Molecular structure of BR46 [C₁₈N₆H₂₁]⁺.

follows. Concerning BR46, the peak absorption at 520 nm was associated with the double N bond, while the soft absorption spectra without the presence of peaks were due to the effects of dispersion and not to the absorption that was dependent on the suspended particles in the solution. This demonstrates that the chromophores were lost, therefore, the absorption decreased with the subsequent decrease in absorbance peaks. The principal responsible for oxidizing the chromophores of the dye is mainly the hydroxyl radical, the plasma generates these OH in a short time, being the most abundant oxidizing species, in addition to using Fe ions other species are generated that contribute to the decomposition of the molecule of the dye, according to:



where R is used to describe the reacting organic compound [14].

3.3. pH and EC behavior

You can see the pH and the EC behaviors with the treatment time in Figs. 9 and 10, respectively. The interaction of the plasma with the samples affected the pH and the EC due to the presence of free particles in the sample. Here, all the samples with and without mixing were analyzed. The pH behavior is a relevant factor here since the pH is an important variable in the generation of the $\cdot\text{OH}$ radicals responsible for degrading the organic components. The pH was acidic throughout the process, with the mixed and unmixed cases initially set at 5.3 and 5.0, respectively. We observed at 20 min of treatment, a pH of 3.6 and

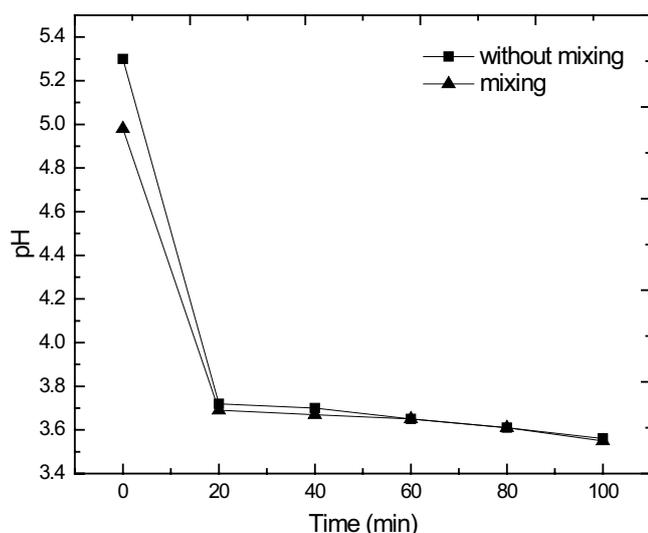


Fig. 9. pH behavior of the samples with and without mixing.

3.7, respectively. The variation was not significant with the subsequent treatment times, with the value ultimately reaching 3.5 in both cases. This allowed us to determine the optimal value in each treatment time, with a pH of 3.65 regarded as optimal for the 20 min treatment regarding the degradation of the dye.

The treated samples had a BR46 concentration of 0.1 mM and an initial volume of 500 mL with 1.0 mM of FeSO_4 under acidic conditions. The results indicate similar behaviors in both cases and demonstrate that there was no pH dependence in the treatment form, indicating that the non-thermal plasma performed efficiently in the degradation of the dye. This degradation can be linked to the oxidative capacity of the $\cdot\text{OH}$ radicals under acidic conditions [15]. Fig. 10 shows the values of the EC at all exposure times. Here, the behavior was similar in both the mixed and unmixed samples, with the EC rapidly increasing from 320.7 and 328.6 $\mu\text{S}/\text{cm}$ to 696.9 and 721.2 $\mu\text{S}/\text{cm}$, respectively, at 20 min, and subsequently increasing to the maximum values of 967.82 and 959.74 $\mu\text{S}/\text{cm}$, respectively, by the end of the treatment.

3.4. TOC, COD, and turbidity

According to the data obtained in terms of TOC, COD, and turbidity, the elimination rate of BR46 would describe as follows:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_f}\right) = kt \quad (12)$$

where C_0 is the initial concentration in mg/L, C_f is the final concentration in mg/L, t is the treatment time in min, and k is the degradation rate constant in min^{-1} [16,17].

The absorption results for the mixed sample indicate that at 20 min, the color removal percentage was 94.51%, while at the maximum treatment time (100 min); the removal percentage was 92%. Meanwhile, in the unmixed sample, the removal percentage at 20 min was 98.02%,

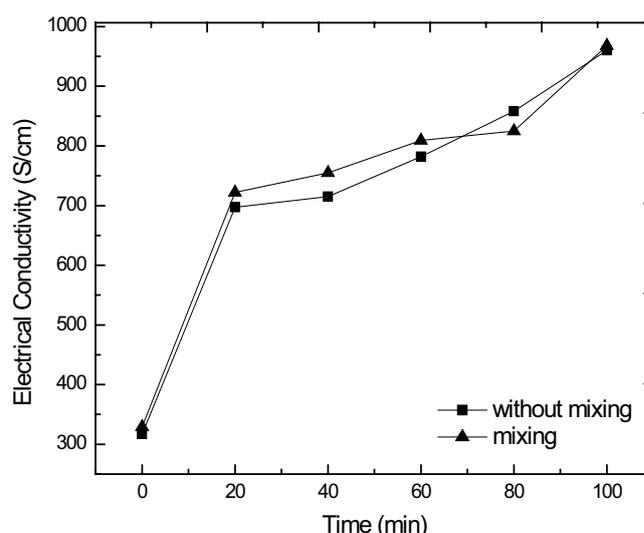


Fig. 10. EC behavior of the samples with and without mixing.

while at 100 min, it was 99.88%. The constant k relates to the speed of reaction and represents how fast a process or reaction takes place, in this case, the breaking of the dye molecules, which occurred when interaction with the electrons of the plasma took place.

Thus, the same concentration of this element no longer existed, and the energy required to carry out this process was no longer the same as that required with the initial lower concentration, which means the constant k decreased following the treatment time. Because of this, it was possible to characterize the percentage of degradation through the TOC, COD, and turbidity values, which can be observed in Figs. 11a–c, respectively. Here, the values of the velocity constant k for TOC, COD, and turbidity were obtained for both the mixed and unmixed samples, with the results presented in Table 1. In both cases, the k values exhibited similar behaviors and magnitudes.

The TOC value in the solution indicates the number of dye carbons in the system and in the resulting solution following the process of removing the contaminant. Fig. 11d shows the determined behavior of the TOC in both the mixed and unmixed samples, with an initial value of around 20 mg/L observed before it gradually decreased as a function of the treatment time. Also, it was observed that in the unmixed sample, the TOC value was lower during the degradation via the plasma process involving the use of the FeSO_4 salt as a catalyst. Here, dye sediment was produced, and, consequently, when taking the sample to determine the TOC via the HACH method (United States), the liquid in the central part of the solution had a lower amount of contaminant. As the graph indicates, 72.22% of the dye removed in 100 min.

The remainder of the sample treated was pure sedimentation or mineralization solution. Regarding the TOC measurement after shaking and mixing the sediment, the solution was found to have a 47.36% removal value. These results indicate that the treatment was effective for removing the color from the mixture, while another physical method, such as decantation, must be used to

Table 1
Constant k values for TOC, COD, and turbidity (with and without mixing)

Time (min)	k TOC without mixing (min^{-1})	k TOC with mixing (min^{-1})	k COD without mixing (min^{-1})	k COD with mixing (min^{-1})	k turbidity without mixing (min^{-1})	k turbidity with mixing (min^{-1})
20	0.034657359	0.022976616	0.016725669	0.018903307	0.05291827	0.11187229
40	0.027465307	0.016046347	0.016367022	0.018272188	0.0159797	0.05772499
60	0.018310205	0.010697565	0.012984827	0.012835137	0.01279549	0.03850462
80	0.013732654	0.008023174	0.010228879	0.006737456	0.00374233	0.02876622
100	0.012809338	0.006418539	0.006737291	0.0063908	0.00222117	0.02366158
	$r^2 - 0.96429666$	$r^2 - 0.9641661$	$r^2 - 0.97764817$	$r^2 - 0.96050213$	$r^2 - 0.87110228$	$r^2 - 0.90568085$

remove the precipitate and to ensure the complete removal of the BR46 dye from the solution.

Meanwhile, in terms of COD, much like in the previous experiment, the measured value decreased as a function of treatment time (Fig. 11e), starting at 108 and 102 mg/L, with and without mixing, respectively, before achieving a decrease value of 49.01% and 47.22%, respectively. In both cases, the COD results indicated that while the color of the solution had already been removed, O_2 -demanding by-products were present, which, as indicated by the TOC behavior, contained carbon. Therefore, complete mineralization of the BR46 dye was not achieved.

The degradation rate constant value (k) decreased as the interaction time of the corona discharge increased with the colorant-containing water sample. The correlation coefficients (r^2) between these two variables were obtained from the velocity constant and treatment time values. The coefficients indicate how well the results were, with a coefficient close to 1 indicating a strong correlation and a coefficient close to 0 indicating a weak correlation. The results indicated a strong inverse correlation, hence, when the variable t increased, the variable k decreased accordingly as shown in Figs. 11d and e.

3.5. Turbidity

Turbidity is a measure of the number of suspended particles in water, such as suspended sediment, organic matter, or other pollutants. Suspended particles diffuse sunlight and absorb heat, which can cause an increase in temperature and a reduction in the light transmitted in the water. Here, the amount of light that was scattered when directed toward a water sample was measured. The turbidity of the textile wastewater was found to be 4.87 and 7.77 NTU before treatment for mixing and without mixing respectively (Fig. 12). Here, the turbidity was determined at each treatment time in two different ways, the first of which involved leaving the sample to rest following interaction with the plasma since small amounts of sediment were found to have formed. The values were 1.69, 2.57, 2.26, 3.61, and 3.9 NTU at 20, 40, 60, 80, and 100 min, respectively. Meanwhile, the second means involved vigorously shaking the sample following treatment while not allowing the water to rest. Here, the values were 72.8, 78.2, 78.3, 77.6, and 82.8 NTU at 20, 40, 60, 80, and 100 min, respectively. As the concentration of different ions, dyes, and other polluting agents increases, water becomes more

turbid and polluted. Thus, turbidity is a good parameter for measuring the degree of pollution in water.

3.6. Optical emission spectroscopy

The plasma was observed like a conical glow starting at the upper electrode and ending at the surface of the water, which was due to the use of air atmosphere at atmospheric pressure. In this type of electrical discharge, there is a high generation of active species such as CO, OH, N_2 , H_β , or H_α . The evidence of the formation of these species comes from the observation of the emission optical spectra. Fig. 13 shows the lines and bands associated with carbon monoxide (CO: 282.72, 283.30, 296.85, and 297.8 nm), which is associated with the electronic transitions $b^3\Sigma^+ - a^3\Pi$ and N_2 (315.93, 337.13, 353.67, 357.69, 371.05, 375.54, and 380.49 nm) belonging to the 2PS or second positive system ($\text{C}^3\Pi_u - \text{B}^3\Pi_g$). Regarding the positive groups or bands present between 316 and 380 nm, their appearance is related to the luminescence in the positive column of the electric discharge. Specifically, the positive bands were due to the neutral molecule, while the negative groups were due to the individually positively charged molecular ions. The 2PS system corresponds with a transition between the electronic states $\text{C}^3\Pi_u - \text{B}^3\Pi_g$. This band dominated the spectral region at around 300–490 nm, as shown in Fig. 13.

Generally, we found this band in N_2 discharges or atmospheric discharge plasmas, with the latter possible to obtain in a laboratory. Using a simplified collisional radiative model, the reactions were observed and are listed in Table 1. H_β and H_α hydrogens (486.13 and 656.79 nm), the ionization processes of which go from $n = 2$ to 4 and $n = 2$ to 3, respectively [18], are related to the excitation energy of the radiated decay. We show the elements formed in the interaction process in Table 2, with the observed species depending on the composition of the atmosphere where the plasma is generated. Here, the experimental system contained water and air vapor (N_2 and O). Unlike the emergence of highly reactive species, such as the $\cdot\text{OH}$ radicals observed in the emission lines at 307.16 and 309.78 nm, which are related to the oxidation properties of the solution, these elements were formed by the interaction of the plasma with the dye.

To determine the temperature of the applied plasma in the degradation process of the dye, the H_α and H_β values were to consider and substituted into Eq. (3), which resulted in a value of 0.786 eV. Meanwhile, considering the value obtained from the electron temperature and the H ionization

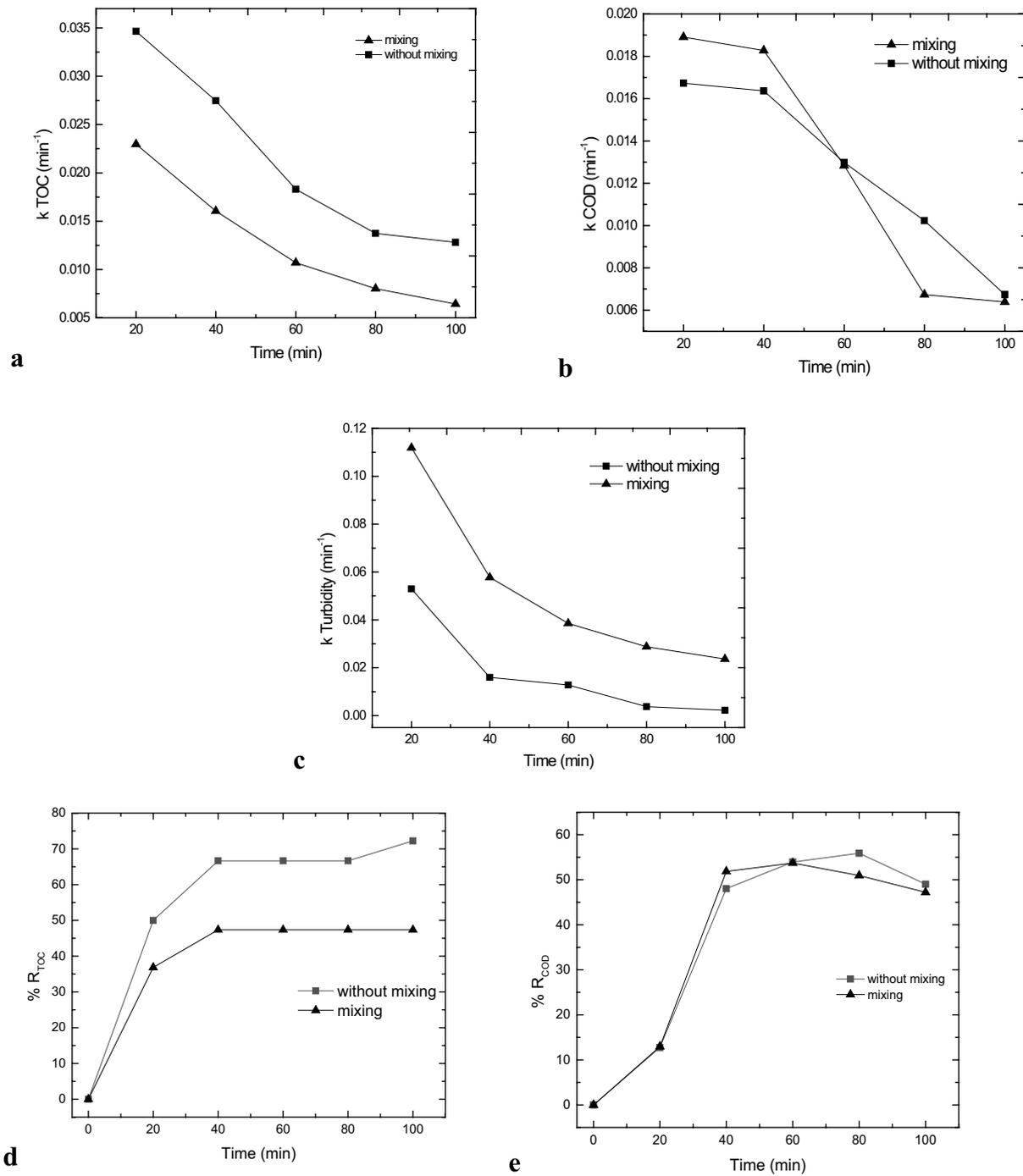


Fig. 11. (a) TOC, (b) COD, (c) turbidity, (d) %TOC, and (e) %COD of the BR46 dye.

energy using Eq. (4), the value obtained from the electron density of the plasma was $1.609 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$.

3.7. Electrical and chemical costs

An important parameter to consider is the economic cost of the treatment. In this work, only the electric consumption is of relevance because we can ignore, for example, the electrode-wear costs since, given that no process of electrolysis

was involved, there was minimal wear in this work. Thus, the electric cost can be calculated according to Eq. (13) [19]:

$$\text{Electrical cost} = a \times \frac{U \times I \times t_{\text{treatment}}}{v} \quad (13)$$

where U is the voltage discharge (V), I is the current (A), $t_{\text{treatment}}$ is the time needed to degrade the sample (h), v is the volume of the sample (m^3), and a is related to the cost

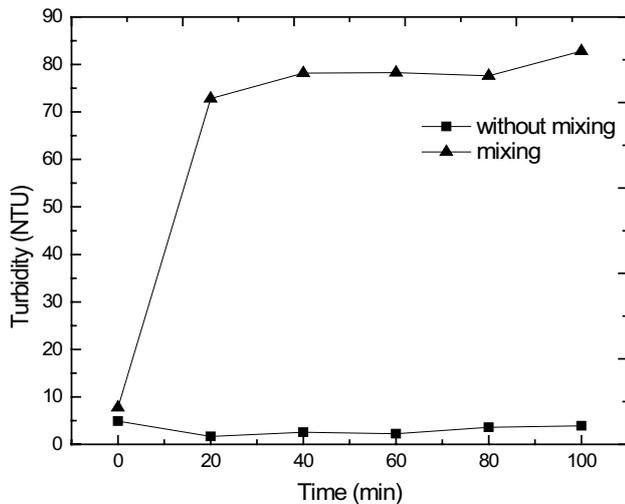


Fig. 12. Turbidity of the sample with and without mixing.

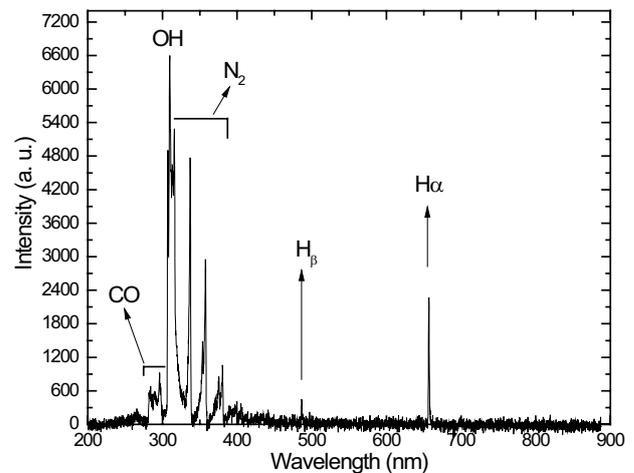


Fig. 13. Optical spectrum of plasma emission in the air–liquid interface.

Table 2
Electronic transitions [8]

Element	Theoretical wavelength (nm)	Experimental wavelength (nm)	Energy (eV)	Transition
CO	282.72	281.98	Third positive system	$b^3\Sigma^+ - a^3\Pi$
CO	283.30	284.12	Third positive system	$b^3\Sigma^+ - a^3\Pi$
CO	296.85	296.3	Third positive system	$b^3\Sigma^+ - a^3\Pi$
CO	297.8	297.1	Third positive system	$b^3\Sigma^+ - a^3\Pi$
OH	307.16	307.17	–	$A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$
OH	309.78	309.72	3064 Å system	$A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$
N ₂	315.93	315.88	Second positive system	$C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$
N ₂	337.13	337.24	Second positive system	$C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$
N ₂	353.67	353.86	Second positive system	$C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$
N ₂	357.69	357.64	Second positive system	$C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$
N ₂	371.05	371.24	Second positive system	$C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$
N ₂	375.54	375.62	Second positive system	$C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$
N ₂	380.49	380.41	Second positive system	$C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$
H _β	486.13	486.44	10.19884–2.74854	$n = 2, a, n = 4$
H _α	656.79	656.98	10.19884–2.08750	$n = 2, a, n = 3$

in USD/kWh. Given a current of 130 mA, a discharge voltage of 1 kV, and a volume of 500 mL, the related costs could be calculated as shown in Table 3, per the treatment time.

The use of chemical agents in the treatment of water with organic contaminants increases the cost substantially; In this work, 10 L of contaminated water were used, needing to use only 200 mL of the reactive agent used as an accelerator of the reaction (FeSO₄ in acid solution), however, extrapolating the values for 1 m³, it would be necessary to use 20 L of catalyst, approximately 278 g of iron sulfate with an approximate cost of \$60, 110 mL sulfuric acid that would cost approximately \$2 and distilled water \$10 which would give a total of approximately \$72.

Comparing these data with those reported in Table 3, it is possible to identify that the highest cost in the treatment would be in the consumption of chemical reagents and

Table 3
Electrical cost (USD per cubic meter of water treatment)

Treatment time (min)	Energy consumption (kWh/m ³)	Electrical cost (USD/m ³)
20	8.58	0.35
40	17.16	0.70
60	26	1.07
80	33.8	1.39
100	43.16	1.99

not in the electrical consumption, which makes the use of plasma more convenient as an effective treatment for elimination of organic contaminants compared to the Fenton or

Table 4

Comparison of the study parameters in the degradation of the dye in this and some previous studies

Dye	C_0	Time to achieve 90% treatment efficiency	Plasma treatment type	Reference
RB 46	32.1 mg/L	669.2 s	Atmospheric plasma 130 W	This work
RB 46	20.0 mg/L	393.0 s	DBD 30–50 kV	[20]
AO 7	20.0 mg/L	>1,500 s	DBD 12 kV	[21]
AO 142	20.0 mg/L	>4,800 s	12.5 kV	[22]

photo-Fenton process, among others, where a greater amount of chemical reagents is used.

The comparison of the study parameters in the RB46 dye degradation process with some previous studies is presented in Table 4.

When making a comparison with the degradation of dyes with plasmas in the literature, it is possible to identify, for example, the work carried out by Tichonovas in 2013, where using a DBD reactor it was possible to degrade 90% of the RB 46 dye in 393.0 s, however, the amount of energy used is a lot since it uses between 30 and 50 kV for the generation of plasma, and its initial concentration is less than the one studied in this work 20.0 mg/L, this same initial concentration is used in the degradation of Acid Orange 7 and Acid Orange 142 studied by Iervolino in 2020 and Fahmy in 2020, respectively. In the first case for AO 7, a DBD reactor is used with a smaller studied volume (100 mL) compared to the volume of this study, and the time to achieve 90% removal is more than double. In the case of AO 142, a batch type reactor is used with a treatment volume of 100 mL, but the time required to have a good degradation is very large compared to the results shown in this work.

4. Conclusions

This work showed the results of the interaction process involving a corona plasma and liquid samples of BR46. The electric discharge was self-sustaining; the voltage was, on average, 719.5 V, and the current was 130 mA. These values produced some physical effects, including an increase in temperature from 19°C to 91°C, and the formation of reactive species such as CO (284.10, 289.77 nm), N₂ (315.93, 337.13, 353.67, 357.69, 371.05, 375.54, and 380.49 nm), •OH radicals (307.16 and 309.78 nm), and H_β and H_α (486.13 and 656.79 nm). Here, the •OH radicals caused the breaking of the double bonds of the dye.

The plasma temperature was determined to be 0.786 eV and the electron density $1.609 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. We studied the effects that the physical parameters of plasma have on the discoloration and degradation of BR46 dye, which, here, dissolved in 500 mL solutions of water. In the absorption spectroscopy analysis, the disappearance of the absorption peak at 520 nm observed at 20 min of interaction, decreasing to 94.51% and reaching a maximum of 99.88% absorbance at 100 min. Due to the formation of clusters, it was found that the turbidity reached a maximum value of 82.8 NTU, while when mixing the solution again, no coloration observed, meaning the formation of the clusters could be attributed to the catalytic agent. The pH and the

EC of the solutions were determined, with an initial pH of 5.3 ± 0.3 increasing to 3.5 in both the mixed and unmixed samples. Here, the optimal pH value for each treatment time could be determined, with a pH of 3.65 determined to the optimal value for the degradation of the dye in a 20 min treatment time. The rate of degradation in the acidic medium (pH 2 and 4) was explained by the fact that the •OH radicals were eliminated by the hydroxide ions in the basic solutions. As for EC, the fastest increase was observed in the first 20 min of treatment in both the mixed and unmixed samples (320.7 and 328.6 $\mu\text{S/cm}$ to 696.9 and 721.2 $\mu\text{S/cm}$, respectively), while this had increased to maximum values of 967.82 and 959.74 $\mu\text{S/cm}$, respectively, by the end of the treatment. The corona discharge generated with a current of 130 mA, a discharge voltage of 1 kV, and a volume of 500 mL. Here, the related costs depending on the treatment time 20, 40, 60, 80, and 100 min were determined to be 0.35, 0.7, 1.07, 1.39, and 1.99 USD/m³, respectively, this aspect is significant given the efficiency of the degradation process using atmospheric plasma.

Acknowledgments

This research was supported by PRODEP DSA/103.5/15/6986, PRODEPCA-5511-6/18-8304, PROMEP103.5/13/6626, PII-43/PIDE/2013 UAEM, IN102916, CONACyT 268644, and UAEM 4307/2017/CI. CONACYT CVU 963501 Graduate Scholarship.

References

- [1] R.O. Alves de Lima, A.P. Bazo, D.M.F. Salvadori, C.M. Rech, D. de Palma Oliveira, G. de Aragão Umbuzeiro, Mutagenic and carcinogenic potential of a textile azo dye processing plant effluent that impacts a drinking water source, *Mutat. Res. Genet. Toxicol. Environ. Mutagen.*, 626 (2007) 53–60.
- [2] K. Madi, I. Yahiaoui, F. Aissani-Benissad, C. Vial, F. Audonnet, L. Favier, Basic red dye removal by coupling electrocoagulation process with biological treatment, *Environ. Eng. Manage. J.*, 18 (2019) 563–573.
- [3] J.E. Foster, Plasma-based water purification: challenges and prospects for the future, *Phys. Plasmas*, 24 (2017) 055501, 1–16, doi: 10.1063/1.4977921.
- [4] J. Vergara, C. Torres, E. Montiel, A. Gómez, P.G. Reyes, H. Martínez, Degradation of textile dye AB 52 in an aqueous solution by applying a plasma at atmospheric pressure, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, 45 (2017) 479–484.
- [5] C. Torres-Segundo, J. Vergara-Sánchez, P.G. Reyes-Romero, A. Gómez-Díaz, M.J. Rodríguez-Albarrán, H. Martínez-Valencia, Effect on discoloration by nonthermal plasma in dissolved textile dyes: acid black 194, *Rev. Mex. Ing. Quim.*, 18 (2019) 939–947.

- [6] J. Vallés Abarca, Descargas Eléctricas en Plasmas y Gases: Aplicaciones, Universidad de Alicante, España, 2003.
- [7] F. Abdelmalek, M.R. Ghezzar, M. Belhadj, A. Addou, J.L. Brisset, Bleaching and degradation of textile dyes by nonthermal plasma process at atmospheric pressure, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45 (2006) 23–29.
- [8] G.G. Raju, Collision cross sections in gaseous electronics part I: what do they mean?, *IEEE Electr. Insul. Mag.*, 22 (2006) 5–23.
- [9] Available at: <https://www.nist.gov/>
- [10] V.K. Unnikrishnan, K. Alti, V.B. Kartha, C. Santhosh, G.P. Gupta, B.M. Suri, Measurements of plasma temperature and electron density in laser-induced copper plasma by time-resolved spectroscopy of neutral atom and ion emissions, *Pramana*, 74 (2010) 983–993.
- [11] H.R. Griem, *Principles of Plasma Spectroscopy*, Cambridge University Press, United Kingdom, 1997.
- [12] J. Feng, Z. Wang, Z. Li, W. Ni, Study to reduce laser induced breakdown spectroscopy measurement uncertainty using plasma characteristic parameters, *Spectrochim. Acta, Part B*, 65 (2010) 549–556.
- [13] A. Gómez, J. Torres, J. Vergara, C. Torres, P.G. Reyes, H. Martínez, H. Saldarriaga, Physical-chemical characterization of the textile dye Azo Ab52 degradation by corona plasma, *AIP Adv.*, 7 (2017) 105304, 1–11, doi: 10.1063/1.4993181.
- [14] A.S. Stasinakis, Use of selected advanced oxidation processes (AOPs) for wastewater treatment—A mini review, *Global NEST J.*, 10 (2008) 376–385.
- [15] H. Ghodbane, A.Y. Nikiforov, Q. Hamdaoui, P. Surmont, F. Lynen, G. Willems, Non-thermal plasma degradation of anthraquinonic dye in water: oxidation pathways and effect of natural matrices, *J. Adv. Oxid. Technol.*, 17 (2014) 372–384.
- [16] E.-S.Z. El-Ashtoukhy, N.K. Amin, Removal of acid green dye 50 from wastewater by anodic oxidation and electrocoagulation—A comparative study, *J. Hazard. Mater.*, 179 (2010) 113–119.
- [17] A.K. Chopra, A.K. Sharma, Removal of turbidity, COD and BOD from secondarily treated sewage water by electrolytic treatment, *Appl. Water Sci.*, 3 (2013) 125–132.
- [18] R.W.B. Pearse, A.G. Gaydon, *The Identification of Molecular Spectra*, Chapman and Hall, England, 1984.
- [19] D. Ghosh, C.R. Medhi, H. Solanki, M.K. Purkait, Decolorization of crystal violet solution by electrocoagulation, *J. Environ. Prot. Sci.*, 2 (2008) 25–35.
- [20] M. Tichonovas, E. Krugly, V. Racys, R. Hippler, V. Kauneliene, I. Stasiulaitiene, D. Martuzevicius, Degradation of various textile dyes as wastewater pollutants under dielectric barrier discharge plasma treatment, *Chem. Eng. J.*, 229 (2013) 9–19.
- [21] G. Iervolino, V. Vaiano, G. Pepe, P. Campiglia, V. Palma, Degradation of Acid Orange 7 azo dye in aqueous solution by a catalytic-assisted, non-thermal plasma process, *Catalysts*, 10 (2020) 1–18.
- [22] A. Fahmy, A. El-Zomrawy, A.M. Saeed, A.Z. Sayed, M.A.E. El-Arab, H. Shehata, J. Friedrich, Degradation of organic dye using plasma discharge: optimization, pH and energy, *Plasma Res. Express*, 2 (2020) 1–32.