



**Máster**

**Interuniversitario en Plasma, Laser y  
Tecnologías de Superficie**

**Trabajo Fin de  
Máster**

**Tratamiento de Aguas Mediante  
Descargas de Microondas**

**M<sup>a</sup> Carmen García Márquez**

**Septiembre**



**UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA**



MEMORIA DEL TRABAJO FIN DE MÁSTER

Curso Académico: 2015/2016

Convocatoria: Segunda

Universidad: UNIVERSIDAD DE  
CÓRDOBA

Título del Trabajo: Tratamiento de Aguas Mediante Descargas de Microondas

Estudiante: M<sup>a</sup> Carmen García Márquez

Tutor(es): M<sup>a</sup> Carmen García Martínez  
Antonio Rodero Serrano

Fecha: 9 de diciembre de 2016.

El estudiante

Fdo: M<sup>a</sup> Carmen García Márquez.

V<sup>o</sup>B<sup>o</sup> Tutor(es)

Fdo: M<sup>a</sup> Carmen García Martínez.

Fdo: Antonio Rodero Serrano.

## 1. Índice

1. Índice.....	1
2. Resumen.....	2
3. Introducción.....	4
4. Objetivos.....	29
5. Materiales y Método.....	30
6. Resultados y Discusión.....	40
7. Conclusiones.....	53
8. Bibliografía.....	56

## 2. Resumen

En este trabajo hemos estudiado el uso de un plasma no térmico mantenido por microondas (MW) a 2.45 GHz para el tratamiento de agua coloreada. Este estudio comenzó con la caracterización del plasma. De este modo, utilizando técnicas de Espectroscopía de Emisión Óptica (OES), se midieron los parámetros característicos de dicho plasma de MW para diferentes condiciones experimentales de flujo de gas.

A partir del ensanchamiento de líneas atómicas y de la simulación de espectros vibro-rotacionales de especies diatómicas, pudo obtenerse la temperatura del gas en el plasma. Por otra parte, suponiendo la existencia de un Equilibrio Termodinámico Local parcial (ETLp) en el plasma y aplicando la técnica del diagrama de Boltzmann, se estimó su temperatura electrónica, muy superior a la del gas. De este modo, pudo comprobarse que era un *plasma de dos temperaturas*. A partir del ensanchamiento Stark de la línea atómica  $H_{\beta}$  de la serie Balmer del Hidrógeno se determinó asimismo la densidad electrónica de este plasma, que varió entre  $0.5 \cdot 10^{13}$  y  $3 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ . Finalmente, los espectros de emisión permitieron conocer las distintas especies excitadas del plasma y la dependencia de sus poblaciones relativas con las condiciones experimentales. Entre estas especies se incluyen los átomos excitados de argón, de oxígeno, de hidrógeno, moléculas de nitrógeno y especies OH.

Por otra parte, se estudió el efecto de este plasma en el proceso de descomposición del colorante azul de metileno en una disolución acuosa. La aplicación de este plasma sobre la superficie del agua, dio lugar a la generación de peróxidos en el agua (presumiblemente debida a la formación previa de radicales hidroxilo) y a cambios en las propiedades del líquido como pH, temperatura y conductividad, lo que a su vez favoreció la descomposición del colorante. Se comprobó que el grado de descomposición dependió del tiempo de tratamiento, volumen de disolución tratado, concentración inicial de colorante y flujo de gas argón empleado. Estos cambios en las propiedades del agua escalaban con la densidad de especies de argón excitadas en el plasma, evidenciando así que estas especies juegan un papel importante en el proceso de degradación.

## Summary

In this work we have studied the use of a non-thermal plasma sustained by microwaves (MW) at 2.45 GHz for the treatment of colored water. Characterization of this plasma was the first step in this study. In this way, the characteristic parameters of this MW plasma sustained under different flow rate conditions were measured using Optical Emission Spectroscopy techniques.

From both the broadening of some atomic lines and the simulation of vibro-rotational spectra of diatomic species, the gas temperature of the plasma was determined. On the other hand, assuming the plasma was in partial Local Thermodynamic Equilibrium (pLTE), and applying the Boltzmann-plot technique, its electron temperature was estimated, being much higher than the gas one. Thus, it was found that this one was a *two-temperatures plasma*. Also, the electron density of this plasma was determined from the Stark broadening of the H $\beta$  Hydrogen Balmer series line, and having values ranging from  $0.5 \cdot 10^{13}$  and  $3 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ . Finally, emission spectra enabled us to identify different excited species in the plasma and the dependency of their relative population densities on the experimental conditions. These species include argon, hydrogen and oxygen excited atoms, nitrogen molecules and OH diatomic species.

On the other hand, the effect of this plasma on the degradation progress of dye methylene blue in aqueous solution was studied. Application of this plasma on the water surface triggered hydrogen peroxide formation in liquid and changes on its pH, temperature and conductivity, thus enhancing dye degradation. It was shown that the degree of degradation depended on the time of treatment, sample volume, initial dye concentration and argon flow rate in the plasma. These changes scaled to the density of argon excited species in the plasma, revealing the outstanding role of these species in the degradation process.

### 3. Introducción

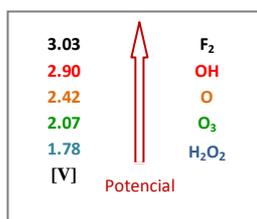
El agua es esencial para la vida, el desarrollo humano y económico. Las aguas contaminadas por ausencia o inadecuado tratamiento son una de las peores amenazas para la salud y el desarrollo humano, además de suponer una creciente presión sobre los ecosistemas. Por ello se hace necesario el desarrollo de mejores y más eficaces tecnologías en la descontaminación de las aguas, que deben contemplar el compromiso entre alta eficacia (en especial frente a contaminantes complejos y refractarios) y bajos costes de tratamiento, particularmente necesarios en países en desarrollo y emergentes.

En este sentido las *tecnologías de oxidación avanzada* basadas en la aplicación de los denominados procesos de oxidación avanzados (AOPs, del inglés Advanced Oxidation Processes) se están consolidando como una de las opciones más eficaces y versátiles en el tratamiento de efluentes contaminados, especialmente los de origen industrial.

Las aguas contaminadas por la actividad humana, pueden en general ser procesadas eficientemente por plantas de tratamiento biológico, por floculación-precipitación, por adsorción con carbón activado u otros adsorbentes, por tratamientos químicos convencionales (oxidación térmica, cloración, ozonización, ...). Sin embargo, en algunos casos estos procedimientos resultan inadecuados para alcanzar el grado de pureza exigido por la legislación vigente debido a la alta toxicidad del efluente tratado o para el uso posterior del efluente tratado.

#### 3.1. Procesos de Oxidación Avanzada (AOPs)

Los Procesos de Oxidación Avanzada AOPs son procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes y se caracterizan por estar muy favorecidos termodinámicamente, con una velocidad de oxidación incrementada por la participación de especies con elevado poder de oxidación, fundamentalmente el radical hidroxilo  $\text{OH}\cdot$  (después del flúor es el oxidante más energético) o bien, mediante un aporte de energía para la destrucción de los contaminantes [1].

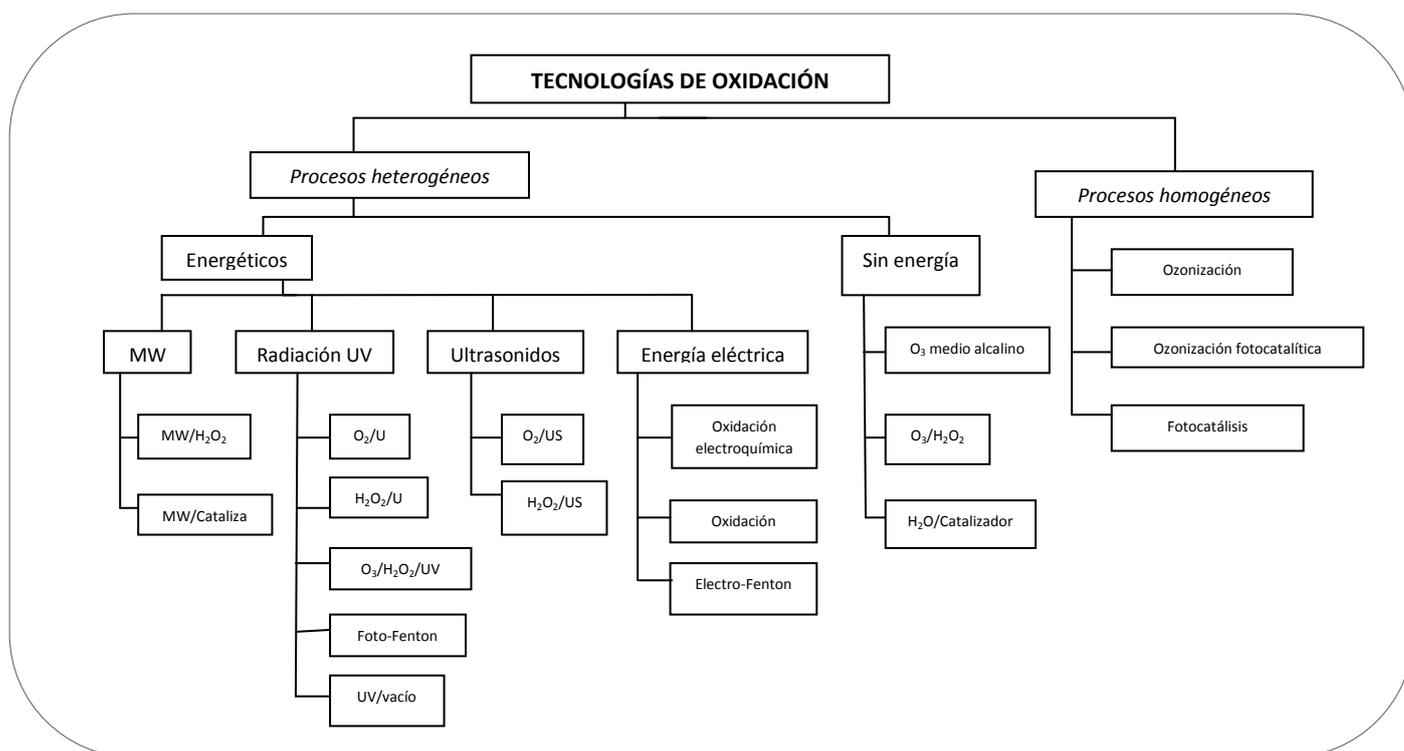


El radical OH posee un alto potencial redox (2.9eV) de manera que es capaz de destruir e incluso mineralizar cualquier contaminante orgánico. Este tipo de reacciones se caracterizan por su no-selectividad y por las altas velocidades de reacción  $10^6$ - $10^{12}$  veces más rápido que oxidantes alternativos como el  $O_3\bullet$ .

Se ha comprobado la eficiencia de AOPs en la destrucción de hidrocarburos halogenados, compuestos aromáticos (benceno, fenol, tolueno) compuestos orgánicos volátiles, detergentes, tintes o pesticidas y contaminantes inorgánicos.

Los radicales hidroxilos se generan in situ por la aplicación directa o por la combinación de agentes oxidantes como el ozono, el peróxido de hidrógeno, la radiación ultravioleta o sales férrico/ferrosas.

Los principales AOPs los podemos clasificar:



Las ventajas de estas nuevas tecnologías sobre los métodos convencionales se basan en que no solo cambian de fase al contaminante sino que lo transforman químicamente, normalmente se consigue la mineralización completa, no suelen generar lodos, son útiles para el tratamiento de contaminantes refractarios y a bajas concentraciones (ppb), consumen menos energía que tradicionales y eliminan efectos nocivos sobre la salud de determinados oxidantes como el cloro.

Las principales reacciones químicas implicadas en la generación de radicales hidroxilo y otros agentes reductores aparecen descritas a continuación.

### 1. Ozonización en medio alcalino

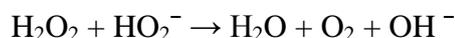
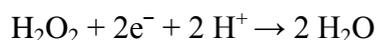
El ozono puede reaccionar de forma directa con un sustrato orgánico a través de una reacción lenta y selectiva (1) o de una reacción radicalica favorecida en medio alcalino, rápida y no selectiva (2) [2-3].



El ozono es un poderoso oxidante y eficiente bactericida, aplicado desde hace mucho tiempo para la desinfección de aguas potables, decoloración de caolín y de pulpa de celulosa y en general como tratamiento de efluentes acuosos extremadamente contaminados [4]. El ozono se transforma sólo en  $\text{O}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  y el tratamiento no es tan contaminante como otros métodos tradicionales que utilizan cloro o ácido crómico.

### 2. $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$

La ozonización puede transformar los contaminantes en compuestos más refractarios al reactivo [5-6]. Se logra una mejoría agregando agua oxigenada: ácido débil, poderoso oxidante y un compuesto inestable que dismuta a una velocidad máxima a valores de pH iguales a su  $\text{pK}_a = 11.6$ .



La sinergia que resulta del uso combinado de varios oxidantes produce destrucción adicional de materia orgánica. La combinación de peróxido de hidrógeno y ozono, combina la oxidación selectiva y directa del ozono con la reacción rápida y poco selectiva de los radicales  $\text{OH}\cdot$ .

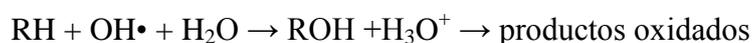
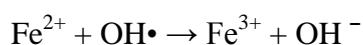
El  $\text{H}_2\text{O}_2$  puede iniciar la descomposición del  $\text{O}_3$  por transferencia de electrones. La reacción genera  $\text{OH}\cdot$  consumiendo  $\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{O}_3$ .



El proceso se acelera a pH alcalino y es muy efectivo para compuestos organoclorados.

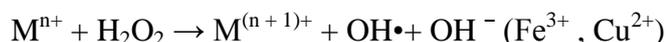
### 3. Reacción de Fenton

Los ensayos Fenton demostraron que las soluciones de peróxido de hidrógeno y sales ferrosas eran capaces de oxidar compuestos orgánicos [7-8]. Se formaba OH• que podía reaccionar luego por dos vías, la oxidación de Fe(II) (reacción improductiva) y el ataque a la materia orgánica:



El proceso es potencialmente útil para destruir contaminantes ya que es muy efectivo para la generación de radicales OH•, pero un exceso de Fe<sup>2+</sup> puede atraparlos e incluso el mismo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> o el radical perhidroxilo OH• + HO<sub>2</sub>• → O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O.

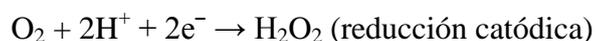
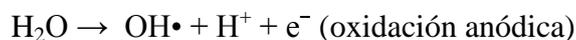
Se cree que la destrucción de residuos por el reactivo Fenton es simplemente un proceso catalizado Fe<sup>3+</sup>/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Por ello, estas reacciones ocurren también con iones de metales de transición como el Cu<sup>2+</sup>: las conocidas como reacciones tipo Fenton.



El proceso Fenton resulta efectivo para degradar compuestos alifáticos y aromáticos clorados, nitro-aromáticos, colorantes tipo azo, clorobenceno, PCP, fenoles, fenoles clorados y formaldehído. Son pocos los compuestos que no pueden ser atacados por este reactivo entre ellos la acetona, el ácido acético, el oxálico, las parafinas y los compuestos organoclorados.

### 4. Oxidación electroquímica

La aplicación de corriente eléctrica (2-20A) entre dos electrodos en agua produce reacciones químicas primarias, con la generación de OH• que oxida luego a la materia orgánica [9]:



La eficiencia se puede mejorar agregando  $\text{Fe}^{2+}$ , proceso conocido como electro-Fenton. Si usamos un ánodo de sacrificio de Fe, que provee cantidades estequiométricas de Fe para la reacción de Fenton, el proceso se conoce como peroxicoagulación.

### 5. Radiólisis y procesos con haces de electrones

Estos procesos se basan en la exposición de las aguas a tratar con electrones altamente reactivos, iones, radicales y neutros así como a radiación (rayos X o gamma) [10]. Cuando el haz de electrones penetra en el agua éstos pierden energía por colisiones no elásticas con las moléculas de agua y generan especies activas:



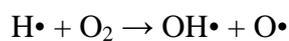
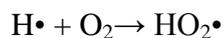
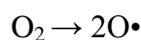
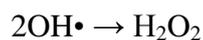
Los electrones y los  $\text{H}\cdot$  son reductores fuertes, que atacan a la materia orgánica por mecanismos diferentes. Por su parte los  $\text{OH}\cdot$  actúan como oxidantes, como en otros AOPs.

Se trata de un método muy apropiado para el tratamiento de compuestos orgánicos volátiles en aguas subterráneas, residuales, potables y lixiviados. Atacan principalmente a compuestos halogenados como los bifenilos policlorados, difícilmente oxidables y atacables por  $\text{OH}\cdot$ . El método no genera residuos, lodos u otros desechos que necesiten tratamiento posterior, ni compuestos tóxicos como las dioxinas. Como contrapartida, si la dosis de radiación es baja, se pueden formar formaldehidos, ácidos orgánicos y compuestos volátiles resistentes. El proceso requiere alto consumo eléctrico, no siendo efectivo económicamente para concentraciones elevadas de contaminantes.

### 6. Descarga electrohidráulica-Ultrasonido

Esta técnica usa ultrasonido de alta potencia (15 KHz hasta 1 MHz) y se aprovecha la cavitación electrohidráulica, es decir, el crecimiento y colapsado cíclico de burbujas de gas [2]. El gas implota y se alcanzan temperaturas y presiones locales muy altas (4000-10000 K y 100-1000 atm en el centro de las burbujas colapsadas). La degradación de materia orgánica por sonólisis ocurre a través de tres procesos: reacciones de  $\text{H}_2\text{O}$  supercrítica, pirólisis directa y reacciones con los radicales generados por la reacción térmica o por las reacciones derivadas de la presencia de  $\text{O}_2$ :





La técnica es económicamente competitiva y simple, y la degradación se completa en tiempos pequeños (minutos a horas). Muy buena para tratar sustratos volátiles, ya que la combustión se realiza directamente dentro de las burbujas calientes colapsantes. Se aplica para abstraer el cloro del clorobenceno, para descomponer hidrocarburos alifáticos y alifáticos clorados ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$ ), para degradar p-nitrofenol, TNT, para descomponer y decolorar colorantes azo, para degradar surfactantes, para descomponer totalmente el  $\text{H}_2\text{S}$ , degradar el metiliterbutilo, etc. Se mejora agregando  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$  o  $\text{Fe}^{2+}$  y por eliminación de  $\text{O}_2$  y operación en atmósfera inerte (Ar).

Combinando la sinergia entre sonólisis y ozonólisis se ha conseguido la degradación de surfactantes, azobenceno y colorantes relacionados (incluyendo el aumento de eficiencia a través de la adición del reactivo Fenton).

### 7. Oxidación en agua sub/y supercrítica (Wet Air Oxidation)

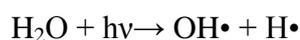
En el proceso que opera en condiciones subcríticas; se trabaja a presiones entre 1-2 MPa y temperaturas entre 150-370 °C. El mecanismo involucra la carbonización primaria de los sustratos orgánicos y su posterior reacción con los  $\text{OH}\cdot$  producidos en la transformación catalítica del  $\text{O}_2$  disuelto en la superficie del centro carbonoso [11]. El nitrógeno, los halógenos y el azufre son también mineralizados:

La oxidación con agua supercrítica usa agua en condiciones de presión y temperatura superiores que las del punto crítico, entre 450 y 700 °C y presiones cercanas a los 25 MPa. En estado supercrítico el agua se comporta como un fluido cuya viscosidad, densidad y constante dieléctrica son relativamente bajas. En estas condiciones, disminuye el número de uniones puente hidrógeno, aumenta la solubilidad de los compuestos orgánicos y gases y disminuye la solubilidad de los electrolitos. Por ello, este método posee características que lo convierten en un excepcional sistema de tratamiento, con una eficiencia de oxidación mayor del 99.99 % en tiempos de contacto muy breves (5-60 segundos) y no requiere ningún tratamiento adicional de los productos gaseosos. Debido a la alta solubilidad del  $\text{O}_2$  en el agua supercrítica, no

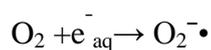
existen problemas de transferencia de masa. Como además la tensión superficial es nula, el O<sub>2</sub> penetra en los poros más pequeños y puede oxidar cualquier sustancia orgánica.

#### 8. Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV)

Se utiliza radiación con una longitud de onda menor a la UV-C (UV de onda corta,  $\lambda < 190$  nm) que producen la degradación de la materia orgánica en fases condensadas o gaseosas o la fotólisis del agua que produce radicales hidroxilo, átomos de hidrógeno y electrones acuosos [6]:

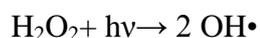


A partir de los radicales primarios se generan rápidamente HO<sub>2</sub>• y O<sub>2</sub><sup>-</sup>•:

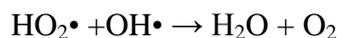
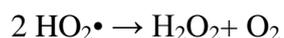
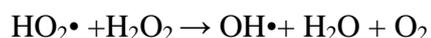
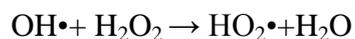


#### 9. UV/peróxido de hidrógeno

La fotólisis del peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) se realiza utilizando lámparas de vapor de mercurio de media o baja presión [2-10]:

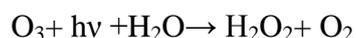


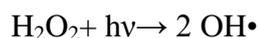
En exceso de peróxido y con altas concentraciones de OH• tienen lugar reacciones competitivas que producen un efecto inhibitorio para la degradación. Los OH• son susceptibles de recombinarse o de reaccionar de acuerdo con el siguiente esquema:



#### 10. UV/O<sub>3</sub>

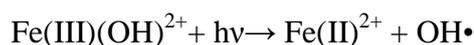
Combinación de los métodos UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:





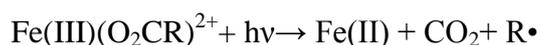
### 11. Foto-Fenton

La reacción de Fenton aumenta su eficacia por irradiación luminosa debido a varios factores, entre ellos la reacción adicional:



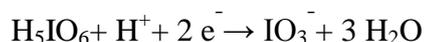
### 12. Ferrioxalato y otros complejos Fe(III)

En presencia de ligandos orgánicos, como por ejemplo ácidos carboxílicos, el Fe(III) puede formar complejos estables o pares iónicos asociados que exhiben bandas de transferencia de carga del ligando al metal en el espectro UV-visible [10]. Son fotoquímicamente activos y generan Fe(II) por irradiación:



### 13. UV/ peryodato

El ácido ortoperiódico ( $\text{H}_5\text{IO}_6$ ) y el ion peryodato ( $\text{IO}_4^-$ ) son oxidantes fuertes:



La irradiación de soluciones de peryodato con luz UV corta genera radicales ( $\text{IO}_3^\cdot$ ,  $\text{OH}\cdot$ ,  $\text{IO}_4^\cdot$ ) y otras especies oxidantes ( $\text{IO}_3^-$ ,  $\text{O}_3$ ). El ataque a contaminantes orgánicos se vuelve así menos selectivo pero más eficiente.

### 14. Fotocatálisis heterogénea (UV/ $\text{TiO}_2$ )

Se basa en la absorción de energía radiante (visible o UV) por un fotocatalizador heterogéneo, que normalmente es un semiconductor sólido. Las reacciones de destrucción de los contaminantes tienen lugar en la región interfacial entre el catalizador y la solución. El avance en las tecnologías basadas en Ciencias de los Materiales lo convierten en una técnica prometedora para superar algunos inconvenientes asociados a los AOPs que se utilizan hoy en día. Por ejemplo, la fotocatálisis con óxido de titanio ampliamente utilizada para el tratamiento de aguas, solo se puede llevar a cabo utilizando radiación UVA para conseguir la fotoactivación. Como la radiación solar que alcanza la superficie de la Tierra posee sólo una 3.5% de UVA, sería interesante

aumentar el rango de absorción de la misma por parte del TiO<sub>2</sub> hasta la región del visible sin perder su actividad fotocatalítica. Esto se puede conseguir dopando el TiO<sub>2</sub> con elementos no metálicos tales como N, S, B, C y Se entre otros.

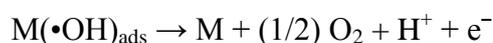
### 15. Mineralización electroquímica (EM). Diamante dopado con Boro

La mineralización electroquímica de contaminantes orgánicos se trata de una novedosa técnica para el tratamiento de aguas cuya concentración de contaminantes sea moderada esto es, la demanda química de oxígeno (COD) < 5g/l [6-12]. Esta técnica presenta la gran ventaja de no trabajar con productos químicos ya que utiliza corriente eléctrica para eliminar los contaminantes con ánodos de elevado potencial de oxidación.

El proceso consiste en hacer pasar la corriente de agua (a potenciales mayores de 1.23 V respecto al electrodo estándar de hidrógeno) sobre un ánodo activo M, en el que ocurre la adsorción de radicales hidroxilo (M(•OH)<sub>ads</sub>) que luego participarán en la mineralización de los contaminantes orgánicos (R) disueltos en el agua.



n: n° de electrones que intervienen en el proceso. Este proceso compite con:



El potencial de oxidación a partir del cual ocurre la oxidación en el ánodo está directamente relacionado con el sobrepotencial debido al exceso de oxígeno y la entalpía de adsorción de los radicales hidroxilos sobre la superficie del ánodo. Uno de los electrodos más utilizados es el de IrO<sub>2</sub>. La interacción entre radicales OH• y éste es tan fuerte que se forma el óxido de mayor estado de oxidación IrO<sub>3</sub> que interviene tanto en el proceso de oxidación de la materia orgánica como en la evolución en la cantidad de oxígeno.

Una de las principales desventajas de los AOPs es la demanda energética que implican la mayoría de ellos, lo que los convierte en ocasiones en una alternativa costosa, especialmente cuando se pretende la oxidación total (mineralización) de los contaminantes. La optimización de costes se está abordando desde diferentes enfoques como pueden ser la utilización de la oxidación como pretratamiento, la utilización de luz solar como fuente de energía o la utilización de catalizadores de última generación, con mayor ciclo de vida. Sin embargo, en ocasiones la optimización viene de la mano

de la combinación con tecnologías ya existentes, como la utilización de oxidación avanzada como pretratamiento a una oxidación biológica convencional.

### **3.2. Procesos de oxidación avanzada (AOPs) asistida por plasma no térmico**

Hemos visto que existe una extensa variedad de AOPs para generar radicales hidroxilo. Pero también presentan inconvenientes: algunos son lentos ya que implican una serie de reacciones en cadena y otros, como el mecanismo de ozonólisis presenta el inconveniente de la inestabilidad del O<sub>3</sub>. Los métodos AOPs asistidos por plasmas no térmicos se convierten en una alternativa muy atractiva para mejorar resultados y eficiencia permitiendo a su vez eliminar contaminantes químicos y biológicos tanto en estado: sólido, líquido como gas [13-14].

Los plasmas no térmicos generados a presión atmosférica mediante descargas en gases consisten en una mezcla de especies muy reactivas: partículas cargadas (electrones e iones), radicales, átomos y moléculas excitadas, ondas de choque, ultrasonidos, radicales y radiación UV cada uno de los cuales da lugar de manera simultánea a procesos de oxidación avanzada, que actúan sinérgicamente. En estos plasmas la temperatura del gas es muy inferior a la de los electrones e incluso a veces inferior a la temperatura ambiente, y si se generan de forma pulsada, puede controlarse el tiempo durante el que el plasma está en contacto con el agua, al objeto de que no se produzca un excesivo calentamiento del agua.

Algunas consideraciones físicas permiten entender por qué el plasma es considerado actualmente como uno de los métodos más efectivos para el tratamiento de aguas. Cuando se produce el plasma la temperatura del agua experimenta un acusado aumento ( $dT/dt= 10^9\text{K/s}$ ) y además, debido al espacio limitado dentro del agua en el que se genera, el plasma no puede expandirse libremente dando lugar a un elevado aumento de la presión del sistema,  $10^5\text{-}10^7$  MPa y dado el bajo coeficiente de expansión del agua se generan ondas de choque. Por otra parte, si el plasma se genera utilizando descargas de alto voltaje estas llevan asociadas campos eléctrico y magnético muy intensos capaces de generar en ella especies oxidantes como O•, OH•, O<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Los distintos parámetros del plasma influyen en la eficacia del proceso de eliminación de los contaminantes [15]. Así el aumento en el valor del potencial aplicado

produce un aumento de la intensidad del campo eléctrico y en consecuencia se crean más especies activas. Por otra parte, cuando se usan electrodos, la distancia entre ellos también influirá en el proceso, ya que al disminuir la distancia entre electrodos aumenta la intensidad del campo eléctrico, el plasma se genera más fácilmente y se comunica mayor energía en la disolución aumentando la capacidad del mismo para eliminar contaminantes.

El tipo de gas utilizado para generar el plasma es también un factor importante ya que dará lugar a distintos productos intermedios con diferente poder ionizante, no será lo mismo utilizar oxígeno, argón o aire.

El valor del pH de la disolución también influye ya que por ejemplo, los radicales  $\text{OH}\cdot$  se forman por descomposición del  $\text{O}_3$  a elevado pH (soluciones alcalina), pero éste se mantiene estable cuando el pH baja (soluciones ácidas).

Otro parámetro a considerar es la conductividad de la disolución. En general bajas conductividades favorecerán el proceso, de manera que una elevada conductividad puede evitar, por ejemplo, que se formen filamentos (conocidos más comúnmente como “streamers”) formándose menos radicales  $\text{OH}\cdot$ . Además una mayor conductividad da lugar campos eléctricos menos intensos disminuyendo así la cantidad de especies activas generadas.

Por último, la adición de determinados reactivos como el reactivo Fenton ( $\text{Fe}^{2+}$ ), dióxido de titanio  $\text{TiO}_2$  o peróxido de hidrógeno  $\text{H}_2\text{O}_2$  aumenta la eficacia del tratamiento con plasma.

### **3.3. Tipos de plasmas para el tratamiento del agua**

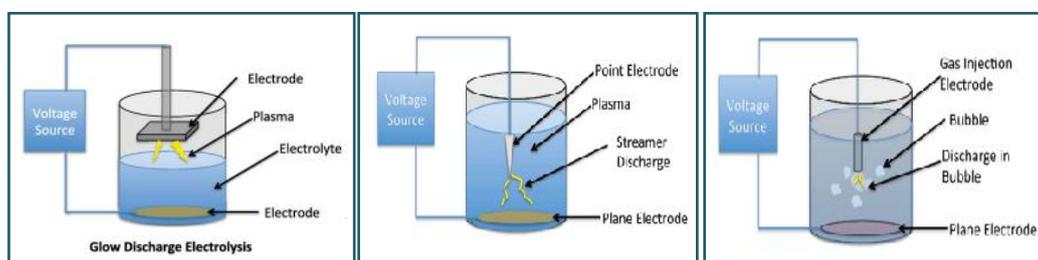
De forma general, el uso del plasma en procesos de tratamiento de contaminantes de las aguas se puede llevar a cabo de manera indirecta o de manera directa [16]. De este modo, son ejemplos de usos indirectos la generación de ozono a partir de gases (preferentemente oxígeno puro) usando descargas de barrera dieléctrica DBD, que posteriormente se hace pasar a través del agua para oxidar a los contaminantes orgánicos, bacterias y otras especies biológicas, o la utilización de radiación UV emitida por el plasma para llevar a cabo procesos fotoquímicos y fotolíticos.

La aplicación directa de descargas al agua para su descontaminación presenta en general ventajas adicionales respecto a los procesos indirectos por varias razones entre las que destacan la generación *in situ* de diferentes especies reactivas, la generación simultánea de radiación UV, la aparición de zonas donde se produce un aumento local de presión y temperatura alcanzando valores críticos para determinados procesos (como la generación de ondas de choque); en determinadas descargas, la generación de elevados campos eléctricos que entre otras, pueden producir deformaciones y daños en las membranas celulares resultando en la inactivación de microorganismos.

La reactividad inducida directamente en el agua se puede llevar a cabo mediante la formación del plasma sobre la superficie, o bien, generándolo directamente en el interior de la fase acuosa, pudiendo esta última producirse con la presencia de burbujas (el plasma se genera en el interior de ellas) o bien mediante la generación de streamers en agua. Figura 1.

En ambos casos el plasma interactúa con el líquido en la zona correspondiente a la interfase líquido-vapor. Las reacciones que ocurren en ella y la difusión de los productos desde la fase gaseosa hasta la líquida determinarán como se lleva a cabo la interacción con los contaminantes.

De este modo, la interacción del plasma con el líquido induce la reactividad, de manera que dicha interacción se puede producir por difusión directa desde la fase gaseosa hacia el líquido o por la interacción directa del plasma con el líquido. En el primer caso el plasma se genera sobre la superficie del líquido y en el segundo la descarga ocurre dentro del líquido mismo.



**Figura 1.** Descargas en agua y en contacto con agua.

La generación del plasma sobre el líquido básicamente puede llevarse a cabo tres formas distintas:

*i) Glow discharge electrolysis (electólisis con descarga luminiscente)*

En este caso se genera una descarga eléctrica entre la superficie del líquido y un electrodo externo, una corriente fluye por la solución electrolítica ocurriendo en consecuencia una serie de reacciones químicas tanto en el líquido como en la fase gas.

*ii) Descarga de barrera dieléctrica (DBD)*

En este caso el plasma también se genera próximo a la superficie del líquido. Las especies reactivas producidas en la fase gas interactúan con la superficie del líquido.

*iii) Gliding arc discharge (descarga de arco luminiscente)*

Se genera un arco eléctrico entre dos electrodos divergentes entre los que fluye un gas a elevada velocidad. La descarga asciende a la vez que se expande entre los electrodos para finalmente extinguirse. El agua se introduce junto con el gas en forma de microgotas (spray). Los radicales y partículas del plasma producidas en la descarga interactúan así con los contaminantes del agua descomponiéndolos. Experimentalmente se ha puesto de manifiesto que este mecanismo es de los más eficientes en el tratamiento de aguas.

Por otra parte, el otro método de interacción del plasma con el líquido conocido como método de inyección directa implica aplicar un pulso rápido de elevado voltaje entre los electrodos sumergidos dando lugar a un campo eléctrico suficientemente intenso como para dar lugar al “breakdown” (ruptura dieléctrica) y la formación de microburbujas sobre el electrodo debido probablemente al calentamiento que se induce y la desorción de gas desde la superficie. De este modo, la descarga se forma en el interior de la burbuja generándose los radicales tanto dentro como en la superficie de la misma. Se han propuesto dos teorías distintas para explicar el mecanismo de breakdown: el proceso electrónico y el de ruptura térmica. Según la teoría electrónica los electrones son acelerados bajo la influencia del campo eléctrico aplicado, tanto éstos como las moléculas pueden colisionar y dar lugar a la ionización. Se genera en consecuencia un proceso de avalancha de electrones libres que da lugar a la ruptura de las moléculas de agua. La otra teoría es la térmica, según la cual se forman burbujas por la vaporización del líquido debido al calentamiento local en la región entre los electrodos donde existe un elevado campo eléctrico. La descarga generada a presión atmosférica en la interfase gas-líquido da lugar a la formación de streamers que se

propagan en el interior de la burbuja. La burbuja puede crecer hasta que se rompe y los streamers pueden recorrer una distancia de hasta centímetros dentro del agua. Si la duración de los pulsos de alto voltaje es lo suficientemente larga como para permitir que el streamer viaje de un extremo a otro entre los electrodos, entonces éste cambia a descarga: arco eléctrico (spark). La uniformidad del streamer mejorará al disminuir el voltaje aplicado y aumentar la distancia entre electrodos o la conductividad del agua.

La corta duración de la descarga en forma de streamers ( $\approx ns$ ) limita la transmisión de calor a las partículas pesadas del plasma y al líquido del medio, asegurando así una descarga no térmica y eficiente al no existir mucha disipación de potencia.

Estas disposiciones de trabajo que implican el uso de electrodos presentan inconvenientes. Por una parte los electrodos dentro del agua dan lugar a problemas de contaminación debido a la erosión del electrodo, limitando el tiempo de vida de los mismos. Además para originar la ruptura dieléctrica es necesario que el campo eléctrico sea intenso lo que implica trabajar con distancias entre electrodos pequeñas. Actualmente, para eliminar el inconveniente derivado del electrodo sumergido se está estudiando un método de trabajo en el que la descarga ocurra en burbujas libres separadas del electrodo [16]; lo que requiere un gran acoplamiento entre el campo eléctrico y la burbuja así como la generación de una gran cantidad de ellas en el líquido. Los streamers tras la descarga inducen descargas en burbujas adyacentes por fotoionización, dando lugar a multitud de descargas de breakdown en gran cantidad de burbujas, lo que se traduce en mayores volúmenes de procesado.

Finalmente, también nos podemos encontrar configuraciones híbridas, que combinan la generación simultánea de la descarga en el gas sobre la superficie del líquido y directamente dentro del mismo.

### **Reactores y eficiencias**

Respecto al tipo de reactor utilizado para generar el plasma se ha comprobado experimentalmente que existen diferencias de hasta cinco órdenes de magnitud en cuanto a los valores de la eficiencia en energías usando un tipo u otro [17]. Las reacciones químicas generadas entre las especies activas en el plasma y los compuestos orgánicos dan lugar a productos intermedios que compiten con dichos contaminantes

para dar lugar a subsecuentes reacciones químicas. La naturaleza y concentración de estos productos intermedios evidentemente estará relacionada con el tipo plasma generado que dependerá a su vez del tipo de reactor y los gases de trabajo.

El modo de generar el plasma (AC, DC o pulsado) sobre la superficie del líquido o en el interior del mismo está directamente relacionado con el tipo de electrodo y dónde lo situemos respecto a la fase líquida o gaseosa. En general los procesos químicos más eficientes en cuanto a cantidad de especies reactivas generadas y destrucción de contaminantes por unidad de potencia se dan en reactores que utilizan las descargas en la fase gaseosa acopladas a películas delgadas de líquido que se hacen circular por las paredes del reactor o en forma de microgotas (inyección del agua en forma de spray). La explicación para ello se basa en que generar el plasma en fase gaseosa requiere mucha menos energía que la necesaria para generarlo directamente en la fase líquida ya que en este caso, parte de la energía se utiliza en crear microburbujas e inhomogeneidades locales donde luego ocurrirá la descarga, siendo necesarios por tanto grandes voltajes para que ocurra el breakdown. Además, en este caso la energía también se utiliza en procesos mecánicos como elevar la presión o generar ondas de choque. A pesar de que no hay todavía muchos estudios realizados al respecto, parece que esta tendencia puede cambiar si se llevan a cabo descargas del orden de nanosegundos directamente en la fase líquida.

Estudios realizados comparando los resultados obtenidos en diferentes tipos de reactores muestran el siguiente orden en cuanto al rendimiento energético para las distintas configuraciones:

- A) Descarga DC pulsada > descarga DC AC.
- B) Descarga corona pulsada > descarga pulsada de barrera dieléctrica > descarga DC.
- C) El plasma generado en atmósfera de oxígeno > aire > líquido.
- D) Soluciones como finas gotas en zona del plasma > lámina fina > lámina de mayor grosor.

El hecho de que las mayores eficiencias se consigan utilizando descargas corona pulsadas se debe a que aplicamos pulsos muy cortos de elevado voltaje.

Los mejores resultados con eficiencias hasta cuatro veces mayores se consiguen en disposiciones híbridas en las que aparecen streamers-sparks, porque además de todos los procesos ya explicados que entran en juego cuando generamos el plasma en contacto con el agua contaminada, en las reacciones químicas que implican la eliminación de los contaminantes es de vital importancia la generación de radiación UV. Streamers y chispas eléctricas (sparks discharges) son fuente de radiación UV, las chispas son más eficientes en la generación de radiación UV y  $\text{H}_2\text{O}_2$  y por tanto llevan asociado mayor rendimiento energético en cuanto a generación de radicales  $\text{OH}\cdot$ .

La adición de burbujas de oxígeno en la zona de descarga del reactor también da lugar a mayores eficiencias al proporcionar mayor cantidad de especies activas como  $\text{O}\cdot$  y  $\text{O}_3$  además de  $\text{OH}\cdot$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$ . En principio, pudiera parecer lo contrario porque las moléculas de agua compiten con las de oxígeno para generar peróxido de hidrógeno y ozono, sin embargo el ozono disuelto en agua da lugar también a radicales  $\text{OH}\cdot$  adicionales por medio de una serie de reacciones en cadena.

La burbujas de argón y nitrógeno también aumentan la producción de radicales  $\text{OH}\cdot$  aunque no produzcan  $\text{O}_3$  ya que contribuyen a que el plasma se genere mejor. En general inyectar burbujas (oxígeno, aire o argón) a través de la disolución durante la descarga corona pulsada mejora la eficiencia del proceso.

En los reactores híbridos el aumento de la eficiencia se atribuye al hecho de que si bien la producción de peróxido de hidrógeno en la fase líquida no varía, en fase gaseosa se genera ozono que se disuelve en el agua y da lugar a radicales hidroxilo adicionales. El rendimiento energético relativo (REE) aumenta cuando diseñamos la cámara de reacción de manera que podamos volver a introducir los gases resultantes de la fase líquida en forma de burbujas. Lo que por otra parte evidencia que la mayor pérdida de especies reactivas se produce en la fase gaseosa.

Otros factores que también aumentan el rendimiento energético son disminuir la distancia entre el electrodo y la superficie libre del agua ya que es más pequeña la distancia que tienen que recorrer las especies reactivas para difundirse desde la fase vapor a la líquida.

Se ha observado que se produce un aumento considerable de la eficiencia energética cuando hacemos fluir una fina capa del líquido a tratar por las paredes

interiores de un electrodo cilíndrico debido a la mayor relación volumen-superficie existente en una lámina fina de líquido y a la menor distancia que tienen que difundirse los contaminantes para alcanzar la interfase líquido-gas desde el interior del líquido. La eficiencia aumenta aún más cuando cambiamos el gas de trabajo en el interior del electrodo de aire a oxígeno, por la mayor la eficiencia en cuanto a la generación de especies activas en el plasma.

En un reactor de descarga corona pulsada la eficiencia aumenta también cuando introducimos el líquido a tratar en forma de micro-gotas (spray) se cree que es debido a una distribución más uniforme del líquido dentro del plasma.

La electrólisis asistida con descargas tipo glow es el mecanismo que presenta menores eficiencias energéticas, ya que las corrientes continuas DC de elevado voltaje implican mayor disipación de energía en forma de calor en el líquido que estamos tratando requiriéndose además del uso de sistemas de enfriamiento. En estas disposiciones si trabajamos con radiofrecuencias y microondas aumentamos la eficiencia energética.

Con descargas AC tipo “Gliding arc” y usando aire húmedo sobre la superficie del líquido a tratar no se consigue mejorar la eficiencia pero si cuando se inyecta oxígeno en el aire y aún más cuando trabajamos con pulsos de corriente continua DC, ya que en cada pulso DC es mayor la eficiencia de la potencia suministrada respecto a la obtenida con AC.

En las descargas de barrera dieléctrica la eficiencia aumenta cuando pasamos de trabajar con corriente alterna AC a trabajar con pulsos de corriente continua DC y aún más, cuando la solución a tratar se introduce en forma de spray y añadiendo oxígeno en la cámara de trabajo. En principio pudiera parecer que la causa este aumento es debido a una mayor eficiencia en la formación y difusión del ozono sin embargo parece ser que el aumento de eficiencias estará más relacionado con la función que desempeñan otras especies presentes en el sistema, ya que estamos trabajando en condiciones de vapor de agua saturado que reduce significativamente la producción de ozono y además la reacción del ozono con los compuestos orgánicos es más lenta que la reacción de estos contaminantes con los radicales libres.

### **3.4. Tratamiento asistido por plasma de distintos contaminantes del agua**

Los contaminantes emergentes (o microcontaminantes) [18] se denominan así porque todavía no están completamente regulados, son compuestos de diverso origen y naturaleza, cuya presencia y consecuencias en el medio ambiente han pasado durante mucho tiempo inadvertidas al estar presentes en concentraciones muy pequeñas (ng/l- $\mu$ g/l). Estudios recientes han demostrado que son muy perjudiciales para el hombre y el medio ambiente, poniendo de manifiesto que existe relación entre la exposición a estos contaminantes y variaciones en el metabolismo de los organismos, problemas en el crecimiento y fertilidad, así como feminización en varios tipos de organismos.

Uno de los principales problemas de este tipo de contaminantes radica en el hecho de que en las actuales plantas de tratamiento de aguas residuales no consiguen eliminarlos, al estar diseñadas para eliminar materia orgánica y nutrientes en mayores concentraciones (g/l). Por ello, los contaminantes emergentes se encuentran presentes en aguas superficiales, aguas subterráneas y de consumo humano. Además la degradación primaria de algunos de estos compuestos en las plantas de tratamiento de aguas residuales o en el propio medio ambiente, genera productos más persistentes y de mayor peligrosidad, ocurriendo además una sinergia entre compuestos que comparten los mecanismos de actuación dando lugar a productos indeseados.

A continuación, se muestran los resultados de estudios recientes que abordan el uso de plasmas en el tratamiento de algunos tipos de contaminantes emergentes.

#### ***3.4.1. Tratamiento de antibióticos.***

En los últimos años se ha demostrado que el tratamiento con plasma no térmico generado mediante descargas en líquido o en la interfase gas-líquido resulta muy efectivo para la eliminación antibióticos presentes en el agua, debido a la cantidad especies oxidantes que generan (radicales  $\text{OH}\cdot$ ,  $\text{O}\cdot$ ,  $\text{H}\cdot$  y moléculas  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ , etc.) [19].

La degradación de productos farmacéuticos usando descarga de tipo corona sobre agua [20] ha permitido la conversión de prácticamente el 100% de los productos después de tiempos de tratamiento de media hora de duración. Pero la potencia empleado en estas disposiciones es elevada 500W, dando lugar a eficiencias energéticas muy bajas.

Estudios recientes [21] han puesto de manifiesto la eliminación de ciertos antibióticos alcanzando el 90% en la eliminación de los mismos después de un hora de tratamiento usando una potencia de 1W, sugiriéndose la posibilidad de utilizar plasmas no térmicos como una alternativa a los AOPs más utilizados con eficiencias parecidas y sin la necesidad de añadir productos químicos adicionales.

Comparando la acción de plasmas no térmicos sobre diferentes tipos de antibióticos muy usados como amoxicilina, oxacilina y ampicilina usando un reactor de descarga de barrera dieléctrica DBD en configuración coaxial con la disolución fluyendo como una fina capa sobre el electrodo interno y la descarga ocurriendo en la interfase gas(oxígeno)-líquido se ha comprobado que los mecanismos de reacción son similares en todos los casos por lo tanto, las estructuras moleculares que se van generando en la degradación de los contaminantes es muy parecida pero la estabilidad observada de los mismos es diferente lo que se traduce en diferentes tiempos de tratamiento [22]. En todos los casos después de un periodo de como mucho 30 minutos la oxidación de los antibióticos está bastante avanzada ( $m/Z < 100$ ) con una liberación del carbono inicial del 25-30% en forma de  $CO_2$ .

La influencia de los carbonatos o bicarbonatos presentes en el agua en la generación de ozono y otros radicales no se ha puesto de manifiesto hasta ahora. Sin embargo el  $O_3$  juega un papel fundamental en los procesos de eliminación de restos de antibióticos del agua.

La potencia de salida influye sobre la generación de especies activas oxidantes, de manera tal que el proceso de degradación del antibiótico aumenta al aumentar ésta ya que los electrones ganan más energía debida al campo eléctrico; lo cual induce más fenómenos de ionización por colisión de moléculas de agua y oxígeno y se incrementan la cantidad de especies activas  $OH\cdot$ ,  $O\cdot$ ,  $H\cdot$ ,  $H_2O_2$ ,  $O_3$  en el medio.

La mayoría de los antibióticos presentan reactividad química diferente dependiendo de la acidez o alcalinidad del medio, por lo que el pH también influirá en los procesos de degradación de este tipo de contaminantes. Por otra parte, también disminuye la degradación al aumentar la concentración, para concentraciones elevadas la cantidad de especies intermedias de reacción aumenta y se produce competición entre éstas y el antibiótico en cuanto a su reacción con los radicales hidroxilo. La eficiencia de los procesos se puede aumentar añadiendo determinadas especies reactivas como

$\text{Fe}^{2+}$  que aumentan el poder de oxidación del  $\text{H}_2\text{O}_2$  por la mayor generación de radicales  $\text{OH}\cdot$  mediante la reacción de Fenton.

### ***3.4.2. Tratamiento de pesticidas.***

El hecho de que los productos resultantes de la agricultura no se pueden vender si contienen exceso de residuos de pesticidas, muy utilizados actualmente para aumentar la resistencia de las cosechas, ha llevado durante las últimas décadas al desarrollo de nuevos métodos para su eliminación. Actualmente se están empezando a utilizar tecnologías basadas en plasmas no térmicos [23] como alternativa a los métodos tradicionales: campos eléctricos pulsados, ultrasonidos, luz pulsada, ozono, etc., aunque hasta la fecha sólo un número limitado de estudios han puesto de manifiesto la efectividad de los mismos en la degradación de algunos pesticidas concretos usando plasmas no térmicos inductivos acoplados con radio frecuencias aumentando aún más la eficiencia cuando son generados en atmósfera de  $\text{Ar}/\text{O}_2$ .

Sin embargo donde realmente se está poniendo especial interés, es en aplicar los plasmas no térmicos para eliminar plaguicidas en comida empaquetada. Al generarse el plasma dentro del material empaquetado, las especies activas se mantienen durante un cierto periodo de tiempo dentro del empaquetado consiguiéndose un mayor efecto antimicrobiano.

### ***3.4.3. Microorganismos.***

La desinfección del agua tiene como objetivo garantizar la calidad de la misma desde el punto de vista microbiológico asegurando que sea inocua para la salud del consumidor. Los procesos tradicionales de floculación, sedimentación y filtración eliminan el mayor porcentaje de microorganismos patógenos del agua pero su eficiencia no llega al 100%. En términos prácticos, la desinfección implica eliminar del agua los microorganismos existentes capaces de producir enfermedades, en la mayoría de los casos se trata de procesos selectivos y se destruyen todos los organismos presentes en el agua [24].

Los factores que influyen en la desinfección son:

- Los microorganismos presentes y su comportamiento. La resistencia de sus membranas determinará su reacción con un desinfectante.

- La naturaleza y concentración del agente desinfectante. El tipo y número de especies activas intermedias determinará el tiempo de tratamiento.

- La temperatura del agua. En general un aumento de temperatura favorece el proceso de desinfección, aunque para contaminantes gaseosos disminuye la solubilidad.

- La naturaleza y calidad del agua. La materia en suspensión puede proteger a los microorganismos de ser atacados e incluso puede reaccionar con los agentes desinfectantes dando lugar en ocasiones a derivados que pueden ser incluso tóxicos.

- El pH, valores muy altos o muy bajos constituyen condiciones adversas. La acción de un desinfectante estará fuertemente influenciada por el valor de pH a una misma T y tiempo de contacto.

- El tiempo de contacto. A mayor tiempo de contacto mayor probabilidad de destrucción de microorganismos.

Se ha demostrado que los radicales libres, ozono, electrones, moléculas excitadas, radiación ultravioleta y ondas de choque que se producen directamente en el líquido por efecto de las descargas permiten desactivar (matar) microorganismos.

Los mecanismos de acción que conducen a la eliminación del microorganismo son actualmente objeto de estudio. Los microorganismos son destruidos por la radiación UV cuando penetra a través de la célula y es absorbida por el ácido nucleico lo que provoca una reordenación de la información genética e induce la formación de tiamina interfiriendo en la capacidad reproductora de la célula.

Sin embargo, comparando la cinética de radiación UV en lámparas de vapor de mercurio a bajas presiones y los plasmas fríos de las descargas, algunos investigadores concluyen que la radiación UV no es el único ni el principal agente de desactivación de los microorganismos en la descarga. Una posible explicación puede ser que la radiación UV desactiva las células solamente si su longitud de onda se encuentra dentro del “rango germicida” (220-280 nm) y si la dosis ( $\text{watts}\cdot\text{s}/\text{cm}^2$ ) es suficientemente grande.

De este modo, diversos autores Regulo López Callejas, Raúl Valencia Alvarado, et al. [25] han demostrado que el efecto de las descargas corona en el proceso de descontaminación, es causado por una combinación de fenómenos físicos y químicos, y proponen dos nuevos mecanismos de desactivación de microorganismos debido al

efecto del campo eléctrico de la descarga: el *rompimiento eléctrico de la membrana celular* y la *electroporación*.

*El rompimiento eléctrico.* La membrana puede considerarse como un capacitor lleno con un dieléctrico. El potencial eléctrico en la membrana celular es de unos 10 mV, en promedio. Un incremento en el campo eléctrico externo, como el provocado por la acción de un plasma, origina incrementos de este potencial y tensiones en la membrana. El rompimiento de la membrana ocurre si se alcanza un voltaje crítico de rompimiento  $V_c$  ( $\approx 1V$ ). Se cree que el rompimiento causa la formación de poros transmembránicos que conducen a la descomposición de la membrana.

Por otra parte, la aplicación de un plasma origina un bombardeo con partículas cargadas sobre las células, y algunos investigadores sugieren que el efecto del mismo desempeña un papel muy importante en la ruptura de la membrana externa de las células bacterianas porque la acumulación de cargas en la superficie puede provocar una tensión en ésta y causar su ruptura.

*La electroporación.* Cuando la célula es expuesta a campos eléctricos pulsados de alto voltaje se desestabiliza temporalmente la capa de lípidos y proteínas de la membrana, de manera que ésta tiende a ser permeable a iones y moléculas pequeñas presentes en el medio externo que puede llevar a la muerte de los microorganismos.

Por otra parte, se ha observado que también es importante el daño dentro de la célula debido a las partículas energéticas del plasma [2]. Los fotones y las partículas con altas velocidades, atraviesan las células aumentando la energía de electrones y de especies químicas dentro de la célula, haciendo posible que algunas de estas especies ataquen el interior de la célula.

Finalmente, los plasmas no térmicos utilizados para tratar el agua están en contacto con el aire, y en su interacción con el agua dan lugar a la formación especies reactivas oxigenadas (ROS) y nitrogenadas (RNS) que parecen ser los agentes biocidas más eficientes ya que se ha puesto de manifiesto un aumento de la eficiencia cuando se trabaja con mezclas de oxígeno y aire [26-27].

Finalmente, la acción bactericida observada hasta 5h después del tratamiento con plasma se podría atribuir a la presencia de nanopartículas que proceden de la erosión de los electrodos. Numerosos estudios [28] evidencian que la presencia de nanopartículas

de metales dañan directamente las membranas celulares de las bacterias aumentando su permeabilidad, de manera que se liberan los componentes celulares y ocurre la muerte celular. Por otra parte las nanopartículas penetran a través de la pared celular y reaccionan con el oxígeno intracelular generando peróxido de hidrógeno que reacciona con el ión metálico vía reacción de Fenton y produciendo radicales  $\text{OH}\cdot$ .

Actualmente la nanotecnología se presenta como un campo prometedor desde el punto de vista del tratamiento de aguas contaminadas. Durante las últimas décadas utilizando la interacción de plasmas no térmicos con líquidos se han sintetizado numerosos nanomateriales que actúan como absorbentes, catalizadores, membranas catalizadoras, etc. Así como nanopartículas bioactivas como las de Ni que presenta comportamiento magnético, partir de descargas de plasma sobre un cátodo de Ni sumergido en disoluciones de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ . Sergiienko et al. and Shibata [29] trabajando con una descarga eléctrica entre electrodos de hierro o cobalto sumergidos en etanol sintetizaron nanocápsulas de carbono con núcleo de carburo de hierro o cobalto cristalino rodeadas de capas de grafito que presentaban un comportamiento ferromagnético, una diferencia de potencial de 55V DC era suficiente para generar el plasma usando ultrasonidos que generan burbujas por cavitación. Jwo et al. [29] han preparado nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  (5-15 nm) usando un plasma de arco pulsado en agua desionizada mantenida a 50 Torr y voltaje de sólo 100V.

#### ***3.4.4. Colorantes orgánicos.***

Por último, presentaremos el tratamiento de agua contaminadas con colorantes orgánicos, el cual será el objetivo del presente trabajo. Los colorantes orgánicos preocupan especialmente por su elevada estabilidad, complejidad, baja biodegradabilidad y potencial bioactividad sobre los ecosistemas. Los tratamientos físico-químicos tradicionales consiguen la decoloración de las aguas pero dan lugar a la formación de lodos y restos sólidos que requieren tratamientos posteriores.

Mediante el uso de AOPs se pretende garantizar la mineralización de dichos contaminantes convirtiéndolos en dióxido de carbono, agua e iones inorgánicos. Actualmente las nuevas tecnologías para la eliminación de los colorantes orgánicos se orientan hacia la utilización de plasmas no térmicos generados mediante descargas eléctricas en la interfase gas-líquido. Se observan elevadas concentraciones de ozono en la fase gas y de peróxido de hidrógeno en la fase líquida que darán lugar a los procesos

de oxidación de los contaminantes orgánicos. El pretratamiento con plasma permite descomponer a dichas sustancias en moléculas de menor tamaño, resultando especies químicas que se descomponen más fácilmente mediante tratamientos clásicos.

Experimentos llevados a cabo con cuatro colorantes orgánicos amarillo, rojo Congo, naranja de metilo y azul de metileno usando una descarga corona pulsada y como gas de trabajo oxígeno, ponen de manifiesto que ocurre una rápida descomposición de los colorantes salvo para el azul de metileno que posee una estructura química más compleja [30]. Por otra parte, usando como gas de trabajo argón el proceso de descomposición ocurre más lentamente al generarse menor cantidad de radicales libres  $\text{OH}\cdot$ .

Se han analizado los distintos factores físico-químicos que pueden afectar al mecanismo de degradación de los contaminantes usando azul de metileno que es el que se descompone más lentamente [31].

En descargas generadas sobre la superficie del agua, se ha observado que aumentando la longitud los filamentos (que se extienden desde el electrodo exterior hasta la superficie del líquido), éstos se hacen más gruesos y brillantes, pero disminuye su número. Es evidente que una mayor área de descarga da lugar a una distribución más uniforme de especies sobre la superficie del líquido. Se observa un incremento de la intensidad de corriente durante el tiempo de tratamiento con plasma y un aumento lineal de la temperatura; sin embargo las temperaturas alcanzadas no dan lugar a descomposición del colorante, aunque sí puede afectar a la cinética de la reacción. La conductividad de la disolución aumenta continuamente durante el tratamiento, mientras que se observa un descenso brusco del pH alcanzando el valor de 3.2 después de 15 min de tratamiento.

En el caso de descargas en aire o nitrógeno (o en contacto con ellos) el descenso en el valor del pH en principio se puede explicar por la formación de especies nitrogenadas que se disuelven en agua dando lugar a  $\text{NO}_2^-$  y  $\text{NO}_3^-$ . Pero ocurre una variación similar del valor de pH en ausencia de  $\text{N}_2$  lo que sugiere que la contribución a dicha variación se debe principalmente a los iones  $\text{H}^+$  y  $\text{OH}^-$ , al ácido fórmico procedente de reacciones de oxidación de cadenas laterales o al  $\text{SO}_4^{2-}$  generado por la ruptura de los enlaces C-S del heterociclo y en menor medida a los nitratos.

Parece que el  $O_3$  interviene en gran medida en el proceso de degradación del colorante aunque en procesos de ozonización sin la utilización de plasma se observa una descomposición más lenta, por lo que en realidad el mecanismo de reacción está determinado por la cantidad de especies activas que se generan al interactuar el plasma con el sistema, y no sólo el  $O_3$ , poniéndose de manifiesto la importancia de la sinergia plasma-agua tratada.

La adición de iones  $Fe^{2+}$  genera más radicales  $OH\cdot$  debido a la reacción con el  $H_2O_2$ , proceso Fenton, aumentando la eficiencia del proceso de descomposición de contaminantes orgánicos.

Utilizando una descarga tipo corona pulsada generada como burbujas de gas que se hacen pasar a través de la disolución de azul de metileno se analiza la influencia de la concentración inicial, el volumen tratado y la naturaleza del gas de trabajo [32]. Se observa que el rendimiento de degradación es decir, la cantidad de colorante descompuesto por unidad de energía gastada, disminuye para concentraciones de 50 y 100 mg/l a ir aumentando el grado de conversión, para una concentración inicial mayor a 150 mg/l el proceso de descomposición empieza más tarde y es más lento, por lo que para alcanzar resultados de conversión finales semejantes se necesitan mayores tiempos de tratamiento. Si la concentración inicial es menor 50 mg/l, al cabo de unos 20 min de tratamiento la disolución se vuelve prácticamente incolora, el proceso de descomposición es más eficiente en este caso. Para una concentración inicial de 12.5 mg/l se aprecia un valor máximo de descomposición que puede explicarse porque a concentraciones menores la conductividad aumenta y la descarga se favorece, aumentando así la cantidad de especies activas. Además, las especies oxidantes generadas tienen mayor probabilidad de colisionar con el azul de metileno aumentando en consecuencia la tasa de descomposición.

En relación a la cantidad de volumen, en general se consiguen mayores rendimientos de conversión para mayores volúmenes tratados.

La influencia del gas de trabajo utilizado se puede explicar atendiendo a la química de los procesos de descomposición de los colorantes orgánicos en los que intervienen especies como:  $e^-$ ,  $O\cdot$ ,  $H\cdot$ ,  $OH\cdot$ ,  $H^+$ ,  $OH^*\cdot$ ,  $Ar^*$ ,  $N_2^*$ .

En aire, son las moléculas de nitrógeno excitadas las que disocian a las moléculas de agua, formando los radicales  $\text{OH}\cdot$  que pueden reaccionar formando peróxido de hidrógeno. En general ocurre un descenso del ritmo de descomposición del colorante si utilizamos aire o argón en lugar de  $\text{O}_2$ ; con argón ligeramente superior que con el aire. Se explica porque con aire parte de la potencia suministrada se utiliza para disociar a las moléculas de nitrógeno, mientras que en atmósfera de oxígeno y argón toda se utiliza para generar las especies activas. La descomposición del azul de metileno es menor en argón que en oxígeno lo cual evidencia una importante contribución de los radicales  $\text{OH}\cdot$  y del  $\text{H}_2\text{O}_2$  en el proceso. En el caso de utilizar gas oxígeno en los gases que salen del sistema se detecta  $\text{CO}_2$  lo que refleja la total mineralización del colorante. También se detecta una cantidad menor de ozono cuando hacemos fluir el oxígeno a través de una disolución sin colorante lo que pone de manifiesto que el  $\text{O}_3$  también reacciona con los productos resultantes de la descomposición del colorante.

En los últimos años, se han empezado a utilizarlas descargas de microondas para el tratamiento de los contaminantes orgánicos ya que éstas presentan una elevada densidad de energía, aumentando la cantidad de especies oxidantes generadas, especialmente  $\text{OH}\cdot$  y por tanto, mayor tasa de descomposición. En este trabajo hemos estudiado el uso de un pequeño plasma jet de microondas colocado sobre la superficie del líquido (en configuración plasma sobre líquido), para la descomposición de azul de metileno.

#### **4. Objetivos**

El fin último de este trabajo ha sido estudiar el uso de un plasma no térmico mantenido por microondas (2.45 GHz) para el tratamiento de agua coloreada. Para conseguir dicho fin, se han planificado los siguientes objetivos específicos.

O.1. Diagnóstico del plasma de MW mediante técnicas de Espectroscopía de Emisión Óptica (OES).

O.2. Estudio de los cambios de las propiedades del agua tras el tratamiento con plasma.

O.3. Estudio de la destrucción del azul de metileno en agua.

O.4. Estudio de la correlación entre las propiedades del plasma (posdescarga) y los cambios que éste provoca en el agua.

## **5. Materiales y métodos**

### ***5.1. Generación del plasma inducido por microondas.***

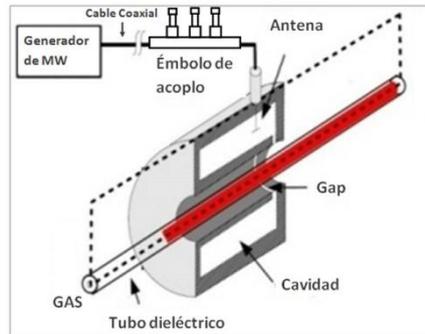
El sistema de generación de plasmas de microondas utilizado en este trabajo incluyó: Fuente de microondas, el dispositivo de acoplo (Surfatrón), cables coaxiales de conexión y pistones adicionales de acoplo.

***Generador o fuente de microondas.*** El *magnetron* es la parte fundamental de una fuente de microondas, se trata de un tubo de vacío que actúa como un oscilador, constituido por dos electrodos, un cátodo cilíndrico central rodeado por un ánodo también circular y provisto de cavidades oscilantes para conseguir las frecuencias de microondas, normalmente 2.45 GHz. El fundamento del magnetron es el movimiento describiendo círculos, de electrones desde el cátodo hacia el ánodo bajo la influencia de campos eléctricos y magnéticos. El proceso de generación de microondas empieza cuando se aplica un pequeño voltaje al filamento que se calienta emitiendo electrones. Los electrones son acelerados hacia el ánodo por un campo magnético ( $\approx 1000$  G) generado por dos imanes permanentes, colocados de modo que el campo resulta paralelo con al cátodo. Las hendiduras actúan como condensadores y las paredes de la cavidad como autoinducciones de modo que forman un circuito resonante a una frecuencia determinada por sus dimensiones.

***El Surfatrón.*** Es un dispositivo que permite transferir la energía de microondas al plasma para su mantenimiento en el interior de un tubo dieléctrico. El Surfatrón, genera y lanza ondas electromagnéticas (tipo plasma) que viajan por la interfaz dieléctrico-plasma, transfiriendo así la energía necesaria para mantener el gas ionizado.

El Surfatrón consiste en una estructura metálica coaxial, que constituye una cavidad resonante con un cilindro coaxial en su interior (ver Figura 2) [19]. La descarga formada es una columna de plasma que se extiende a un solo lado del dispositivo y en sentido hacia la salida del gas. Esta estructura dispone de una antena que se puede

introducir más o menos en la cavidad para conseguir una mayor eficiencia en la transferencia neta desde el acoplador a la columna de plasma. Esta sintonización, que es de tipo capacitivo, permite adaptar la impedancia del sistema acoplador-tubo-plasma de tal manera que la potencia HF reflejada hacia el generador sea mínima.



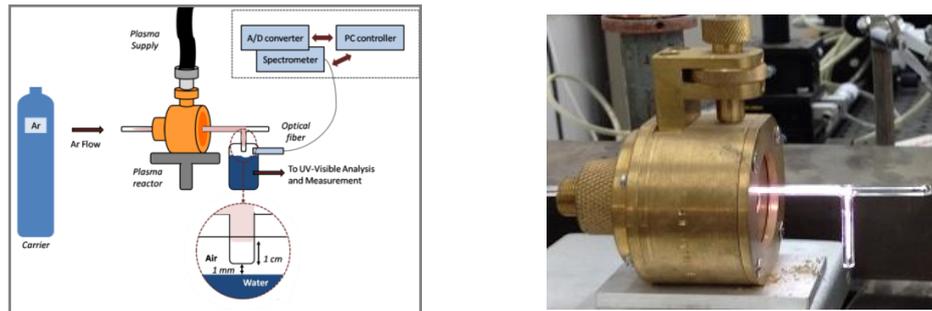
**Figura 2.** Surfatrón

**Cable coaxial.** Cable que permite la transmisión de energía de HF desde el generador al surfatrón, estando la potencia limitada en este tipo de dispositivo a 250 W.

**Émbolos de acoplo.** Sistema de acoplo adicional que permite maximizar transferencia de energía al plasma acoplando la unidad de plasma y la estructura de excitación con la unidad generadora de potencia-línea de transmisión; en estas condiciones de acoplo, la energía reflejada por el plasma es mínima.

En la Figura 3 se muestra el dispositivo que se utilizó para la generación del plasma. El Surfatrón permitió acoplar la energía suministrada por la fuente de microondas (2.45 GHz), trabajando ésta a una potencia máxima de 150 W en modo continuo. La alimentación del gas de trabajo (argón de pureza superior al 99.995%) se realizó usando un tubo de cuarzo de 1.5 y 4 mm de diámetro interno y externo, respectivamente. Utilizando los émbolos móviles acoplamos la impedancia del sistema para conseguir que la potencia reflejada al generador ( $P_r$ ) fuera despreciable ( $< 5\%$ ).

El Surfatrón fue diseñado para generar columnas de plasma cilíndricas dentro de un tubo dieléctrico lineal en modo de onda de superficie con simetría acimutal  $TM_{00}$  [33]. Sin embargo, en nuestro experimento se trabajó con un tubo en forma de T con el extremo cerrado para que la columna de plasma fluyera verticalmente hacia abajo y entrara en contacto con el agua a tratar. Los valores del flujo de argón (ajustado y calibrado con un controlador de flujo) fueron 350, 700 y 1400 sccm.



**Figura 3.** Dispositivo experimental generación plasma

## 5.2. *Diagnosis del plasma.*

Las técnicas de Espectroscopía de Emisión Óptica están basadas en el estudio de la radiación UV-visible-infrarrojo cercano emitida por el plasma. A partir del análisis de la radiación emitida por los átomos y moléculas excitadas del plasma y utilizando diferentes técnicas OES, es posible determinar algunos de los parámetros característicos del plasma, como son la *densidad electrónica*  $n_e$ , la *temperatura electrónica*  $T_e$ , la *temperatura de las partículas pesadas (neutros e iones)*  $T_{gas}$ , así como la densidad de las distintas especies excitadas. A continuación se detallan los aspectos fundamentales más básicos de cada una de estas técnicas.

### 5.2.1. *Técnicas de Espectroscopía de Emisión Óptica OES.*

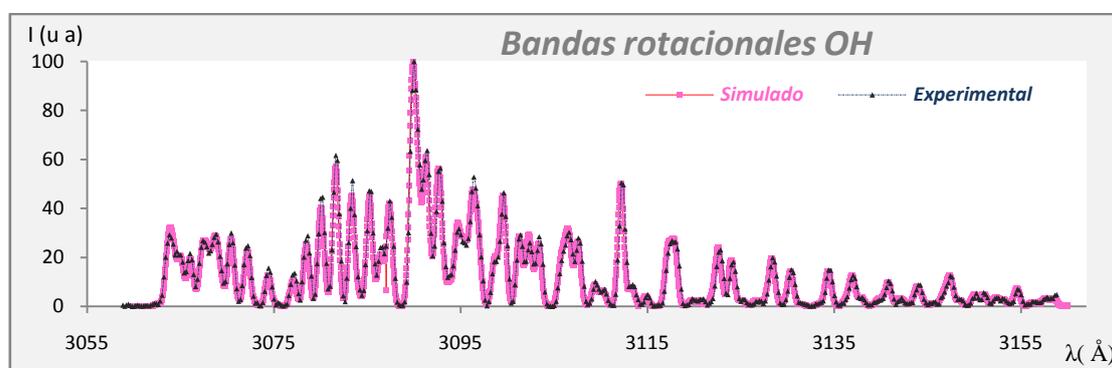
#### *Determinación de la temperatura del gas.*

##### *Estudio de bandas vibro-rotacionales.*

El espectro correspondiente a las bandas vibro-rotacionales de especies moleculares diatómicas como OH, O<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> permite determinar la temperatura de las partículas pesadas  $T_{gas}$ , debido a la transferencia de energía eficiente entre las partículas pesadas del plasma y los estados vibro-rotacionales de estas especies a través de colisiones, que tiene lugar en las condiciones de presión en las que estamos trabajando [16].

De este modo, en este trabajo se determinó la temperatura del gas a partir de la temperatura rotacional medida para la banda vibro-rotacional correspondiente a la especie diatómica OH (sistema 3060 Å). La especie OH existe en el plasma en cantidades muy pequeñas, dado que procede de impurezas del tubo y del aire que entra en contacto con el plasma por el extremo libre.

Para la determinación de la temperatura de gas, usamos el programa LIFBASE (versión 2.1.2.) SRI International, se trata de un programa de simulación espectroscópica para la emisión de moléculas diatómicas como OH, NO, CH, CN, ... El procedimiento seguido consistió en ir introduciendo en el programa los distintos parámetros correspondientes al plasma como la temperatura rotacional y vibracional, la resolución del sistema, las diferentes contribuciones al ensanchamiento, etc. y de esta manera hacer coincidir lo más posible, el perfil de la curva simulada con la obtenida experimentalmente. Los parámetros seleccionados en el programa cuando conseguimos que los perfiles de ambas gráficas prácticamente se superpusieran, serán los correspondientes a los de nuestro plasma, Figura 4.



**Figura 4.** Curvas experimental y simulada para el espectro de la banda rotacional del OH.

#### *Estudio del ensanchamiento van der Waals de líneas atómicas*

Por otra parte, mediante el uso de la espectroscopía molecular no siempre es fácil determinar la  $T_g$ . Así por ejemplo las bandas de emisión de especies como  $N_2$ ,  $N_2^+$ , CN, OH están con frecuencia solapadas. En los plasma de Ar/ $N_2$  la temperatura rotacional obtenida del análisis de transiciones vibro-rotacionales  $C^3\pi_u \rightarrow B^3\pi_g$  son difíciles de interpretar porque en estos plasmas existe una transferencia de energía muy eficiente entre los estados metaestables del argón ( $E \sim 11.5-11.8$  eV) y del nitrógeno. Además, en plasmas en contacto con líquidos o en burbujas de plasma, las emisiones correspondientes a los OH aparecen muy debilitadas por la elevada concentración de vapor de agua.

Por esta razón, en los últimos años se han puesto a punto nuevas técnicas OES para la determinación de la temperatura del gas, basadas en el estudio de los

ensanchamientos de determinadas líneas atómicas. De este modo, se ha demostrado que también es posible determinar la temperatura del gas mediante el *ensanchamiento van der Waals* de algunas líneas del argón. Las líneas Ar I 425.9, 522.1, 549.6 y 603.2 nm han sido empleadas con este propósito por algunos autores [34]. En este plasma, no obstante, la emisión de tales líneas fue muy débil por lo que se puso a punto una nueva técnica para determinar  $T_{gas}$  a partir de la línea Ar I 842.46, muy intensa.

Bajo las condiciones experimentales de nuestro plasma (presión atmosférica) podemos aproximar el perfil de las líneas detectadas a una función Voigt, caracterizada por su ensanchamiento  $W_V$ , que resulta de la convolución entre un perfil gaussiano  $W_G$  y uno lorentziano  $W_L$ .

Las líneas de emisión correspondientes a las especies presentes en el plasma sufren un desplazamiento y ensanchamiento debido a la interacción entre las partículas emisoras y las que las rodean [35]. Así se habla del ensanchamiento de presión que incluye el *ensanchamiento Stark* (desdoblamiento de la línea por la interacción con los campos eléctricos generados por las especies cargadas presentes en el plasma), el *ensanchamiento de van der Waals* (por la interacción entre el emisor y los dipolos inducidos en las especies que le rodean), y el *ensanchamiento de resonancia* (consecuencia de los acoplamientos entre niveles excitados del emisor y los fundamentales de especies que neutras que las rodean). Todos ellos dan lugar a una forma del perfil lorentziano. El *ensanchamiento Doppler* es debido al movimiento de las partículas emisoras y está relacionado con la velocidad de las mismas, originando un perfil gaussiano. El *ensanchamiento natural* es consecuencia del principio de incertidumbre de Heissenberg y el tiempo finito de residencia de la especie en los estados excitados aunque es muy pequeño ( $W_{natural} \approx 10^{-4}$  nm) y despreciable. El *ensanchamiento debido a autoabsorción* ha demostrado ser despreciable en el caso de nuestro plasma. Finalmente, el *ensanchamiento instrumental* es el provocado por el sistema óptico de medida y origina un perfil gaussiano.

Las relaciones entre las anchuras a mitad de altura (FWHM) correspondientes a los distintos ensanchamientos que sufre la línea están dadas por las expresiones:

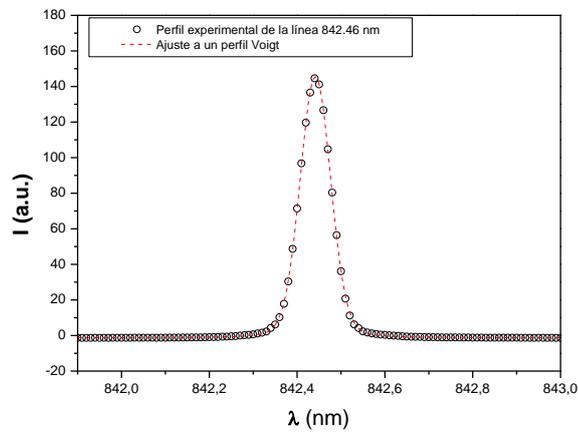
$$W_{gauss}^2 = W_{inst}^2 + W_{Doppler}^2$$

$$W_{Lorentz-total} = W_{Vdw} + W_{Stark} + W_{Res}$$

$$W_{voigt} = \left[ \left( \frac{W_{Lorentz-total}}{2} \right)^2 + W_{Gauss}^2 \right]^{1/2} + \frac{W_{Lorentz-total}}{2}$$

El ajuste mediante un algoritmo adecuado (módulo Peakfitting de Microcal ORIGIN) del perfil de la línea a una función Voigt nos permite determinar la FWHM total. Si se conoce la contribución de uno de estos tipos de efectos, por ejemplo gaussiano, podemos determinar el otro, lorentziano, a partir de la relación anterior.

De esta forma se ha determinado los ensanchamientos lorentzianos de la línea Ar I 842 nm. En la Figura 5 se puede observar el perfil de esta línea junto a su ajuste a una función Voigt.



**Figura 5.** Perfil de la línea Ar I 842.46 nm y su ajuste a una función Voigt.

Para esta línea, el ensanchamiento Doppler es despreciable ( $W_{Doppler} = 0,954 \times 10^{-4} \cdot T_g^{0,5}$ ), por lo que la parte gaussiana está dominada principalmente por el ensanchamiento instrumental, que para esta longitud de onda y para la rendija de 77  $\mu\text{m}$  utilizada en las medidas fue de 0.05884 nm.

Por otra parte, para esta línea de argón el ensanchamiento Stark también es despreciable, entonces el ensanchamiento lorentziano se puede atribuir al de van der Waals más una componente resonante. De este modo, despejando el ensanchamiento lorentziano-total (función del de Voigt y Gauss) se puede determinar la  $T_{gas}$  a partir de la expresión que relaciona a ambas:

$$W_L \approx W_R + W_{VDW} = \left( \frac{22.54}{T_{gas}} + \frac{1.89}{(T_{gas})^{0.7}} \right) (nm)$$

***El ensanchamiento Stark de líneas espectrales para la determinación de la densidad electrónica.***

La densidad electrónica  $n_e$  puede determinarse a partir del ensanchamiento Stark de las líneas  $H_\alpha$  y  $H_\beta$  de la serie Balmer del hidrógeno, especie presente en nuestro plasma debido a impurezas de la botella de argón y posiblemente el hidrógeno procedente del aire.

La interacción entre el campo eléctrico debido a partículas cargadas libres que rodean a los átomos y las moléculas presentes en el plasma produce el desdoblamiento de sus niveles energéticos desplazándolos con respecto al original. Esto no provoca en los espectros obtenidos experimentalmente la aparición de nuevas líneas, sino el ensanchamiento de las originales que dependerá de la densidad electrónica y también de la temperatura de los iones y la electrónica. Las líneas de la serie Balmer del hidrógeno ( $H_\alpha$ ,  $H_\beta$ ,  $H_\gamma$ ,) son las más utilizadas y fiables para la diagnosis por estar sus ensanchamientos bien calculados por modelos computacionales. Para estas líneas se han obtenido, tanto teórica como experimentalmente, numerosas expresiones que relacionan la densidad de electrones con el ensanchamiento que provocan [35]. El uso de las líneas de la serie de Balmer para el hidrógeno se considera como una de las alternativas más fiables para estimar la  $n_e$  en el margen de densidades comprendido entre  $10^{14} \text{cm}^{-3} < n_e < 10^{16} \text{cm}^{-3}$ , donde el efecto del desdoblamiento de la estructura fina no juega un papel importante. En este orden de densidades electrónicas la contribución del efecto Stark es muy superior al ensanchamiento de las líneas correspondientes a la estructura fina. Para densidades por debajo de  $5 \cdot 10^{12} \text{cm}^{-3}$  la contribución de la estructura fina comienza a aparecer.

De este modo, ajustando el perfil de la línea  $H_\beta$  a una función Voigt, y conocido el ensanchamiento instrumental, la temperatura de gas (y por tanto, los ensanchamientos Doppler, van der Waals) y teniendo en cuenta que en las condiciones de nuestro plasma el ensanchamiento resonante de esta línea es despreciable, puede determinarse el ensanchamiento Stark, y con él, la densidad electrónica, a partir de la expresión [35]:

$$H_{\beta} \quad n_e = 1.08510310^{16} W_{stark}^{1.49} n_e \text{ (cm}^{-3}\text{)}, W_{Stark} \text{ (nm)} \quad (0.03 > n_e > 3.16 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3})$$

Las expresiones para calcular los ensanchamientos Doppler y van der Waals de esta línea (en nm) [36] son:

$$W_{VDW}(H_{\beta}) = \frac{5.521}{T_g^{7/10}} \quad W_{doppler}(H_{\beta}) = 0,000347 \cdot T_{gas}^{0,5}$$

### ***Estimación de la temperatura electrónica. Método del Boltzmann-Plot.***

En los plasmas son los electrones las partículas que controlan la cinética interna de la descarga. El equilibrio de excitación y desexcitación de un átomo en un nivel energético, requiere de una energía que será concretamente  $K_B T_{exc}$ . Haciendo la suposición de que las poblaciones de las diferentes especies presentes en el plasma siguen la distribución de Boltzmann según una exponencial decreciente con la energía de excitación y que en el plasma que nos ocupa existe ETLp cuanto menos, el logaritmo de las poblaciones (proporcionales a la intensidad de las líneas espectroscópicas) por grado de degeneración presentes en cada uno de los niveles atómicos, es una función lineal decreciente de la energía de excitación del nivel, cuya pendiente es proporcional al inverso de la energía característica de equilibrio de excitación entre los niveles.

$$\log\left(\frac{I\lambda}{g_k A_{kj}}\right) = -\frac{E_K}{K_B T_e} \log e + \log C$$

El equilibrio de excitación se alcanza mediante procesos colisionales de excitación-desexcitación entre los átomos neutros y los electrones libres del plasma. En estos procesos los electrones libres imponen muy eficazmente su energía característica de equilibrio cinético,  $k_B T_e$ , a los electrones ligados de los niveles excitados, teniendo entonces que  $T_e \approx T_{exc}$ .

### ***Determinación de la densidad de especies excitadas.***

La densidad de las especies excitadas del plasma en un determinado estado excitado puede determinarse a partir de la intensidad de una línea espectral ópticamente delgada (no autoabsorbida) correspondiente a una transición que parta de dicho nivel (intensidad que viene dada por el área de la línea) y que puede expresarse como [37]:

$$I = \frac{hc}{4\pi} \frac{A_{pq}}{\lambda} n_p$$

donde  $\lambda$  es la longitud de onda de dicha transición,  $n_p$  la densidad de población del estado superior, y  $A_{pq}$  la probabilidad de transición entre los niveles  $p$  y  $q$ .

### ***5.2.2. Dispositivo experimental para la diagnosis OES***

La luz emitida por el plasma se condujo a través de una fibra óptica hasta un espectrómetro tipo Czerny-Turner. El espectrómetro estaba equipado con una rejilla holográfica de 1200 ranuras/mm y con un tubo fotomultiplicador (con sensibilidad en el margen espectral comprendido entre 300 y 900 nm) como detector. La apertura de las rendijas de entrada y salida se fijó en 77  $\mu\text{m}$ . De este modo la resoluciones con las que se midieron las distintas líneas fueron: Ar I 842 nm: 0.05584 nm;  $H_{\alpha}$ : 0.06163 nm;  $H_{\beta}$ : 0.06326 nm y OH: 0.06414 nm. El espectro de cada línea se midió tres veces, al objeto de obtener las distintas magnitudes físicas a partir de valores medios. La corrección de la diferente respuesta del dispositivo óptico para las distintas longitudes de onda fue determinada previamente mediante el uso de una lámpara de cinta de tungsteno calibrada.

La intensidad de las líneas atómicas (determinada a partir del área encerrada bajo la curva) así como los ensanchamientos correspondientes a la mitad del máximo FWHM de tales líneas se determinaron usando el programa Microcal Origin 6.0. Microsoft<sup>®</sup>.

Mediante el uso de una lente convergente de cuarzo y la fibra óptica se recogió la luz procedente de diferentes posiciones axiales del plasma ( $d_1 = 6\text{mm}$ ,  $d_2 = 11\text{mm}$ ,  $d_3 = 16\text{ mm}$  y  $d_4 = 26\text{mm}$ ).

### ***5.3. Análisis de las propiedades del agua.***

El plasma así generado fue utilizado para el tratamiento de agua desionizada coloreada. Como paso previo, se caracterizó dicha agua (aún sin el colorante) tras el tratamiento con el plasma. De este modo, se midieron tanto la cantidad de peróxidos que se formaron en el agua, como los cambios de su pH y conductividad, los cuales pondrán de manifiesto la capacidad de este plasma para la formación de especies oxidantes en agua, y en general, para inducir reactividad química en el agua.

Así pues, se utilizaron tiras (0.5–25 mg/L Mquant, Merck) basadas en un método colorimétrico para medir las especies  $H_2O_2$  que se formaron en el agua. Por otra parte, los cambios de pH y conductividad se midieron con un medidor digital Orion Star A329 (Thermo Scientific).

#### **5.4. Degradación del azul de metileno**

Como aplicación se estudió el grado de descomposición del colorante azul de metileno (MB) al tratar con plasma una disolución del mismo en agua desionizada. La distancia entre el final de la columna de plasma y el agua fue de aproximadamente 11 mm, de manera que la interacción entre el plasma y la muestra de agua contaminada ocurrió siempre a distancia (no existiendo contacto directo entre plasma y agua en ningún momento). Se utilizaron disoluciones acuosas de azul de metileno de concentraciones 5mg/L, 50 mg/L y 100 mg/L.

En el experimento se midió el grado de descomposición del colorante en función del tiempo de tratamiento y se comprobó que la temperatura del agua en ningún momento superó los 55 °C.

El grado de descomposición del azul de metileno se analizó mediante la técnica de espectroscopía de absorción UV-visible, trabajando el espectrofotómetro en el rango 250-800nm. Según la ley de Lambert-Beer, la absorbancia es directamente proporcional a la concentración de las moléculas de absorbente por lo se midió esta para distintos tiempos de exposición y poder así determinar el grado de descomposición del colorante en cada momento. La absorción máxima a 668 nm se empleó para calibrar las curvas.

El proceso de descomposición del colorante fue caracterizado mediante el parámetro grado de conversión, éste mide el porcentaje de colorante degradado y se define como:

$$\text{conv}(\%) = \frac{C_o - C}{C_o} \times 100$$

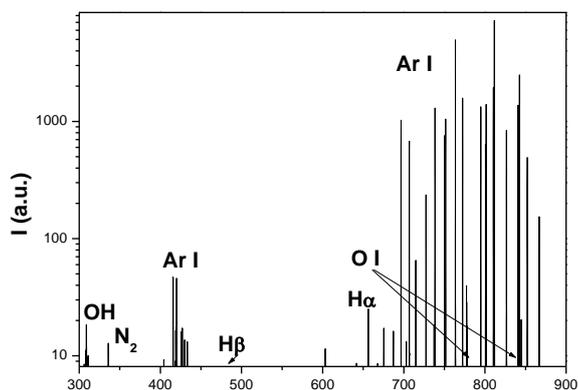
siendo  $C_o$  y  $C$  la concentración inicial y final del azul de metileno en la disolución.

## 6. Resultados y discusión

### 6.1. Determinación de las magnitudes características del plasma partir del análisis espectroscópico de líneas emitidas por el plasma.

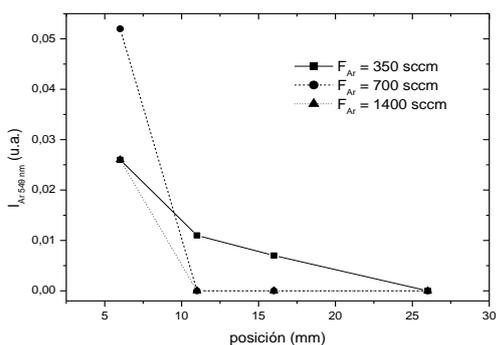
#### *Espectro de emisión atómica y especies presentes en el plasma*

La Figura 6 muestra el espectro de emisión de plasma del argón para un flujo de 350 sccm y potencia 150W en la posición 1. Se han detectado junto a diferentes líneas de excitación atómica del argón la presencia de líneas de hidrógeno ( $H_{\alpha}$  y  $H_{\beta}$ ), líneas de oxígeno (OI 844 nm, OI 777 nm), así como bandas vibro-rotacionales, como la banda de la especie OH (sistema 3060 Å). Se ha hecho un estudio de la distribución de estas especies en el plasma en función del flujo de gas soporte de la descarga, con vistas a determinar su influencia en el proceso de destrucción del colorante.

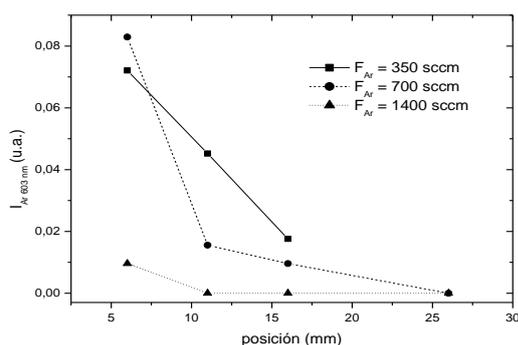


**Figura 6.** Espectro típico de emisión del plasma.

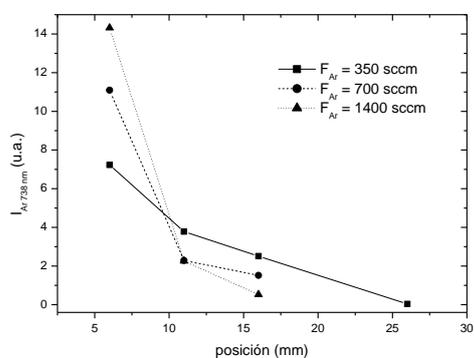
Las figuras 7-12 muestran la variación con la posición de las líneas Ar I 549, 603, 738, 840, 842 y 852 nm. Puede verse que, en general, la intensidad de estas líneas en la posición 1 aumenta con el flujo, siendo mayor a un flujo de 1400 sccm. Este aumento es debido a la sobrepresión, y el consecuente aumento de neutros, que se genera en este punto cuando se aumenta la presión. A medida que nos desplazamos a lo largo de la columna, y nos alejamos del excitador, las intensidades disminuyen drásticamente, siendo esta disminución más acusada para el caso del flujo de 1400 sccm, donde el tamaño de la columna es más pequeño, lo que se achaca a la mayor entrada de aire.



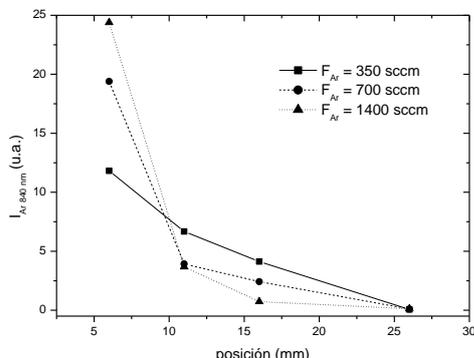
**Figura 7.** Intensidad línea Ar 549 con el flujo y posición de la medida.



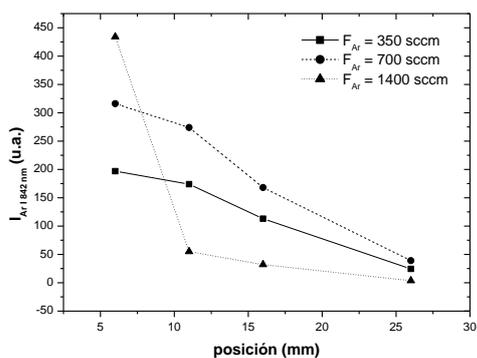
**Figura 8.** Intensidad línea Ar 603 con el flujo y la posición de medida.



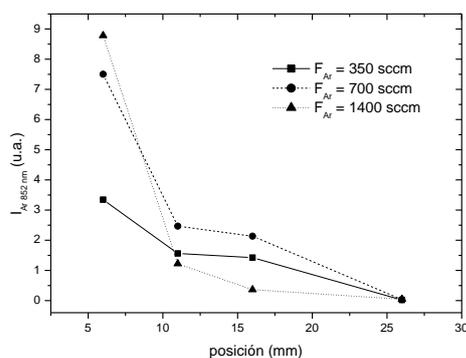
**Figura 9.** Intensidad línea Ar 738 con el flujo y posición de la medida.



**Figura 10.** Intensidad línea Ar 840 con el flujo y posición de la medida.



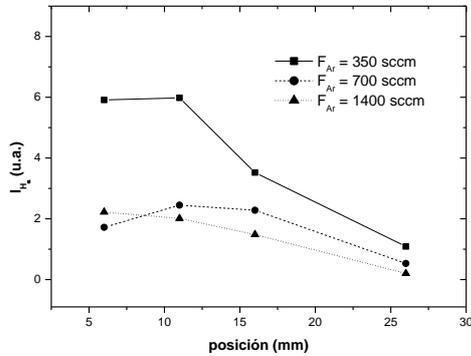
**Figura 11.** Intensidad línea Ar 842 con el flujo y posición de la medida.



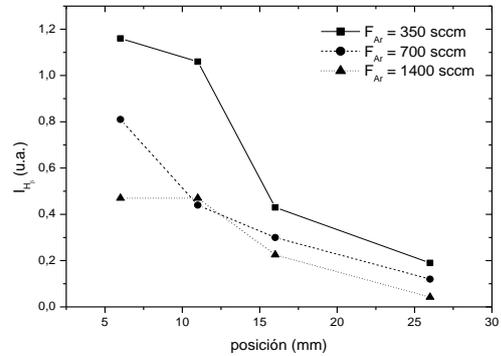
**Figura 12.** Intensidad línea Ar 852 con el flujo y posición de la medida.

Un estudio semejante se ha realizado con las especies procedentes del aire, como el oxígeno, con sus conocidas propiedades oxidantes, y el hidrógeno. En las figuras 13-16 se ha representado los valores obtenidos para las líneas  $H_{\alpha}$ ,  $H_{\beta}$ , O I 844 nm y O I 877 nm, respectivamente. En este caso se observa que la máxima intensidad se obtiene en la posición 1 para las condiciones de 350 sccm, por las condiciones mayores de densidad

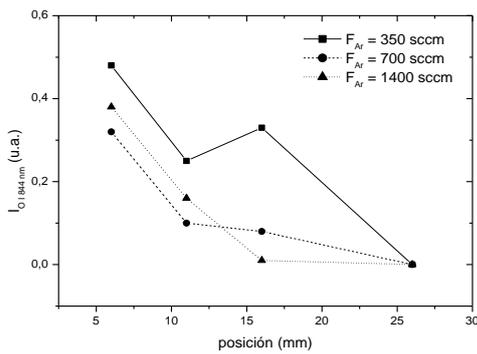
electrónica y temperaturas en ese punto, como veremos más tarde. Sin embargo, vemos que la caída no es constante, se puede ver un aumento en las zonas intermedias, debido esto a que la entrada de aire se produce por el final del tubo.



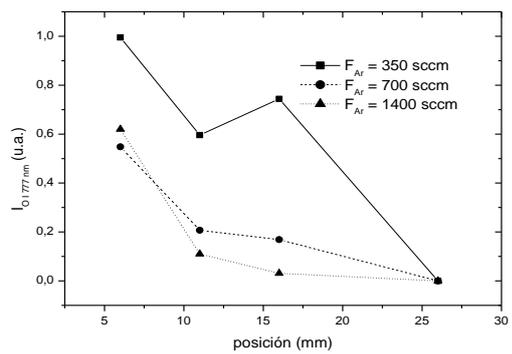
**Figura 13.** Intensidad línea  $H_{\alpha}$  con el flujo y posición de la medida.



**Figura 14.** Intensidad línea  $H_{\beta}$  con el flujo y posición de la medida.

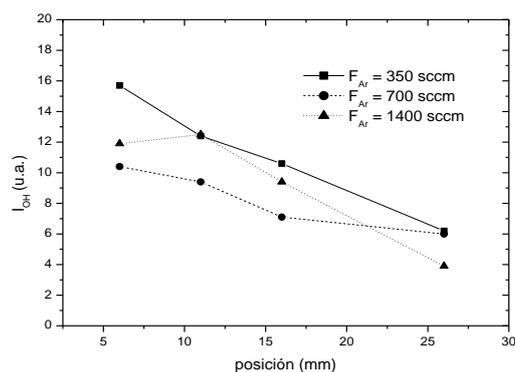


**Figura 15.** Intensidad línea O I 844 nm con el flujo y posición de la medida.



**Figura 16.** Intensidad línea O I 777 nm con el flujo y posición de la medida.

Finalmente, se ha estudiado también la presencia de especies moleculares en el plasma, como el radical OH, que como se ha comentado tiene propiedades oxidativas. La Figura 17 representa la cabeza de la banda OH del sistema 3060 Å en función de la posición y flujo. Esta banda al provenir también del aire, tiene un comportamiento semejante al encontrado en las líneas comentadas anteriormente.



**Figura 17.** Intensidad de la cabeza de la banda vibro-rotacional OH.

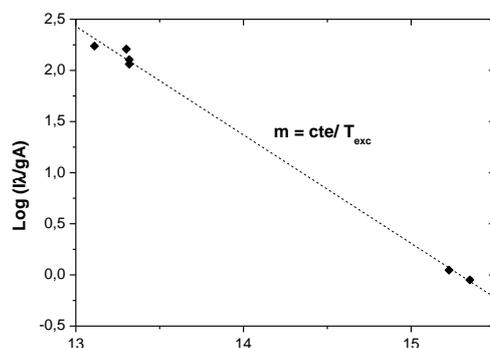
### Caracterización del plasma

Como ha sido mencionado anteriormente, el análisis de este espectro y de las intensidades de las diferentes líneas, nos permite obtener información de los parámetros del plasma. Empezaremos de este modo, presentando los resultados de la temperatura de electrónica y de gas obtenidos de las intensidades de las líneas de argón y de las bandas vibro-rotacionales.

Los valores de la temperatura electrónica  $T_e$  fueron estimados a partir de la temperatura de excitación obtenida utilizando la técnica del diagrama de Boltzmann. Para realizar dicho diagrama se midieron las intensidades algunas líneas atómicas del argón emitidas por nuestro plasma, las cuales aparecen recogidas en la Tabla 1 junto con sus parámetros. Un ejemplo de diagrama de Boltzmann obtenidas con estas líneas se muestra en la Figura 18 para una condición de flujo de gas argón de 350 sccm y medido en la posición 1.

$\lambda$ (nm)	$g_k A_{kL}$ ( $s^{-1}$ )	Transición	$E_k$ ( $cm^{-1}$ )
842.46	1,08E+08	4p-4s	105617.2700
840.82	1.12E+08	4p-4s	107289.7001
738.40	4.24E+07	4p-4s	107289.7001
603.21	2.21E+07	5d-5p	122036.0704
549.59	1.52E+07	6d-4p	123653.177

**Tabla 1.** Parámetros líneas Ar I.



**Figura 18.** Diagrama de Boltzmann, cálculo de  $T_{exc}$ .

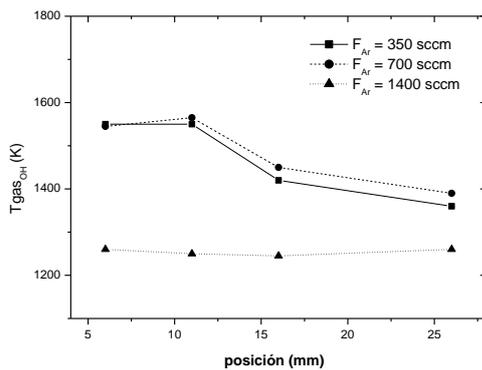
Los valores de  $T_{exc}$  obtenidos se muestran en la Tabla 2.

$F_{Ar}$ (sccm)	$T_e$ (K)			
	<u>POS 1</u>	<u>POS 2</u>	<u>POS 3</u>	<u>POS 4</u>
350	4933,80	4485,18	4550,79	7713,50
700	4753,37	4715,57	4465,31	
1400	4297,04	7123,68		
	$T_g$ (K) ArI 842			
350	2177	2165	2006	1424
700	1861	1858	1780	1430
1400	1621	1105	1016	901
	$T_g$ (K) especies OH			
350	1550	1540	1420	1360
700	1545	1565	1450	1390
1400	1260	1250	1245	1260

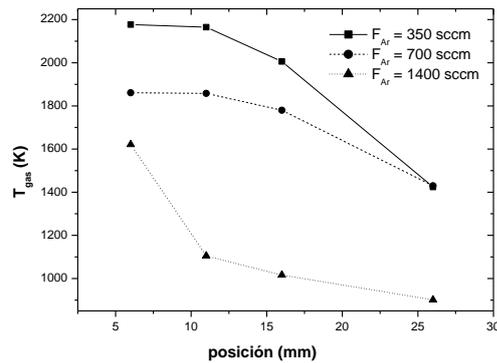
**Tabla 2.** Cálculo  $T_{exc}$  a partir intensidad líneas Ar I  $T_g$  a partir de la línea ArI 842nm y bandas vibro-rotacionales de la especie OH.

Estos resultados muestran que la temperatura electrónica tiene un valor bastante uniforme para los flujos de 350 y 700 sccm, al pasar desde la posición 1 a la 2. Se producía un ligero descenso para la posición 3. A medida que nos acercamos al extremo libre del plasma, la temperatura electrónica, que en definitiva es una medida de la energía de los electrones aumentaba considerablemente (más acusado para 1400 sccm ya que la columna de plasma se contrae más). Esto se podría explicar porque en las posiciones cercanas al extremo libre del tubo hay mayor entrada de aire por estar la columna de plasma bastante contraída, esto haría que los electrones excitados procedan no tanto del argón sino de especies como el oxígeno o hidrógeno; los primeros con energías de ionización mayores que para el H y O. Además, como ahora mencionaremos, para las posiciones más alejadas la densidad electrónica disminuía, luego la energía suministrada al plasma por la fuente externa se repartía entre un menor número de partículas.

La temperatura gas se ha obtenido por dos métodos diferentes. Uno basado en el método tradicional de ajuste a las bandas vibro-rotacionales (banda OH) y otra en un nuevo método basado en el ensanchamiento van der Waals y resonante de las líneas de argón, en concreto se ha utilizado la línea Ar I 842 nm, con un muy pequeño ensanchamiento Stark. Los valores obtenidos con ambos métodos son mostrados también en la Tabla 2. Igualmente estos valores se han representado gráficamente en la figuras 19 y 20, respectivamente.



**Figura 19.**  $T_g$  calculada a partir de las bandas vibro-rotacionales OH.



**Figura 20.**  $T_g$  calculada a partir de la anchura de la línea Ar I 842.

En general, el comportamiento es semejante por los dos métodos se observa que las temperaturas de gas son mayores a bajos flujos, disminuyendo drásticamente para el flujo alto de 1400 sccm, por el enfriamiento térmico que se produce a altos flujos. Vemos también como, la temperatura del gas es prácticamente constante en las primeras posiciones cayendo a valores más bajos al final de la columna, a excepción de las condiciones de 1400 sccm, donde debido a la contracción del plasma, esta caída empieza antes.

Respecto a los valores de  $T_g$  obtenidos, los correspondientes al método de la línea Ar I 842 son ligeramente superiores a los calculados con la especie OH, posiblemente porque nos están dando valores asociados a diferentes partes del plasma. La luz detectada de las líneas de Ar I corresponde a la zona central del plasma, mientras que las especies OH, proceden del aire, y, por tanto, de zonas más externas y más frías.

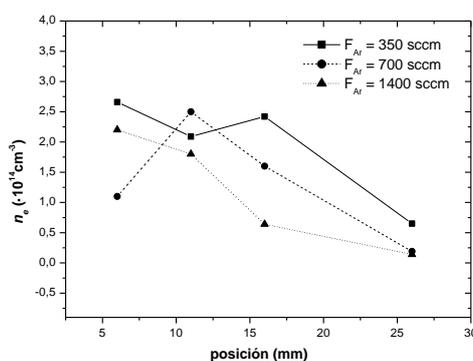
La gran diferencia entre la temperatura de excitación y la del gas (la primera por encima de los 4000 K y la segunda entre 1000-2000 K) pone de manifiesto que se trata de un plasma de dos temperaturas en el que el intercambio energético entre los

electrones y las partículas pesadas del gas no es suficientemente efectivo como para que ocurra la termalización del sistema.

El ensanchamiento Stark de la línea  $H_{\beta}$  del hidrogeno nos ha permitido determinar la densidad electrónica existente en el plasma. Los valores obtenidos para diferentes posiciones y flujos mostrados en la Tabla 3 y en la Figura 21.

$F_{Ar}$ (sccm)	$n_e$ ( $cm^{-3}$ )			
350	2,65456E+14	2,09329E+14	2,41838E+14	6,54527E+13
700	1,09962E+14	2,52639E+14	1,61719E+14	1,87121E+13
1400	2,18075E+14	1,78389E+14	6,37128E+13	1,43974E+13

**Tabla 3.** Densidad electrónica determinada a partir del ensanchamiento de la línea  $H_{\beta}$ .



**Figura 21.** Densidad electrónica medida a partir de la línea  $H_{\beta}$ .

Se obtuvieron densidades del orden de  $10^{14} cm^{-3}$ , siendo su valor mayor en las primeras posiciones de la columna más cercanas al excitador, con densidades de potencia mayor. A medida que avanzamos en la columna esta densidad disminuye. Esta disminución algo más acusada para el flujo de 1400 sccm para el que la contracción de la columna de plasma es mayor y por tanto el plasma estará más frío y habrá menos especies excitadas. Respecto a la dependencia con el flujo, se observa que para las posiciones finales las densidades electrónicas mayores se obtienen para menores flujos, 350 sccm disminuyendo a medida que aumenta éste. En las primeras posiciones este comportamiento cambia por las sobrepresión en esta zona.

## 6.2. Influencia del plasma jet sobre las propiedades del agua.

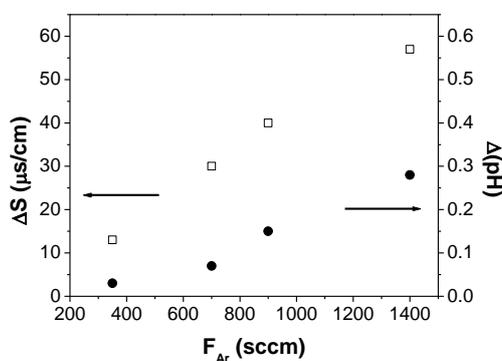
El estudio de las propiedades del agua tratada con plasma comenzó con la determinación del peróxido de hidrógeno generado en el agua. Estas especies contribuirán a la degradación del colorante, cuando este se añada al agua. Como se muestra en la Tabla 4, el tratamiento con el plasma jet de MW generó peróxido de hidrógeno en el agua en todos los casos estudiados. Se observó que después de 30 min de tratamiento se generaron 2 mg/L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en 40 mL de disolución. Cantidad que aumentó a 10 mg/L cuando el volumen de la muestra se redujo a 8 mL. La tasa de producción de peróxido fue de 0.16 mg/h, en el caso más favorable estudiado (F<sub>Ar</sub> = 1400 sccm).

F <sub>Ar</sub> (sccm)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg/L) (40 mL)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg/L) (8 mL)
350	0,5	0,5-2
700	0.5-2	5
1400	2	10

**Tabla 4.** Cantidad de especies H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> generadas en el agua tras 30 minutos de tratamiento con el plasma.

Dado que uno de los principales mecanismos para la generación de peróxido de hidrógeno es por combinación de radicales OH•, la cantidad de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> es también considerada como indicativa del número de radicales hidroxilo que se han formado después de interactuar el plasma con el agua [31-38].

También se ha determinado la conductividad y pH en el agua pura tratada con plasma. La Figura 22 muestra la dependencia de estas magnitudes con el flujo de argón tras 30 minutos de tratamiento. Como puede verse, la conductividad del agua experimentó un incremento después del tratamiento con el plasma jet. Se evidencia una dependencia lineal de ésta con el flujo de argón.



**Figura 22.** Cambios de conductividad eléctrica y pH del agua pura con el flujo de argón.

La figura también muestra un pequeño incremento del valor del pH tras el tratamiento con plasma, incremento que fue más significativo para flujos de gas elevados. Witzke et al. [39] describen los electrones del reactor de plasma que alcanzan la superficie del líquido como los responsables de las reacciones electrolyticas que ocurren sobre o cerca de la superficie y que dan lugar a un aumento del pH. En el caso estudiado, la densidad electrónica sólo pudo medirse en la columna de plasma, en cuyo final ya era inferior al valor límite para el cual es posible aplicar las técnicas OES ( $5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ ). No pudo pues determinarse, la cantidad de electrones que alcanzó la superficie del agua, por lo que no podemos asegurar que este mecanismo de electrolisis sea el responsable del incremento de pH. Sin embargo, algunos autores han calculado teóricamente las densidades electrónicas en la región remota de una pluma de plasma microondas a 2.45 GHz que opera utilizando mezclas de argón/nitrógeno, y han encontrado valores del orden de  $10^{11} \text{ cm}^{-3}$  a 1 cm desde su final.

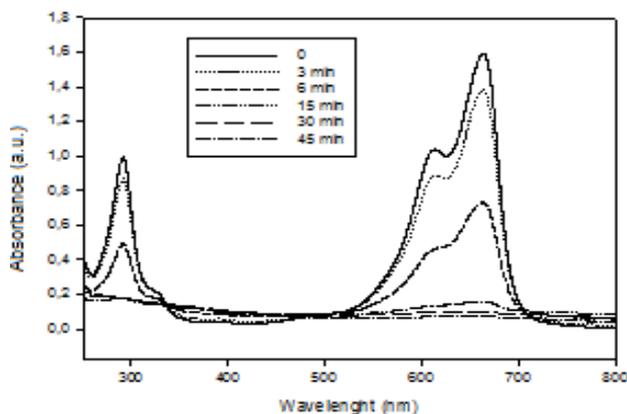
Otra posible causa de la elevación del pH podría ser la formación de amoníaco en la superficie de la disolución o cerca de ella. Se ha demostrado la posibilidad de formarse  $\text{NH}_3$  a partir de agua y aire [40], en este caso el amoníaco podría actuar como catalizador.

### ***6.3. Influencia de las condiciones experimentales en la transformación del azul de metileno***

La Figura 23 muestra el aspecto del agua coloreada con 5 mg/L de MB, antes, durante y después de su tratamiento con el agua. En la Figura 24 se muestra el espectro UV-visible para una disolución de azul de metileno no tratada y para otra disolución tratada con plasma en el rango de tiempos entre 3-45 min. En el experimento la concentración inicial del colorante fue de 50 mg/L, el volumen de disolución 40 mL y se usó un flujo de argón de 1400 sccm.



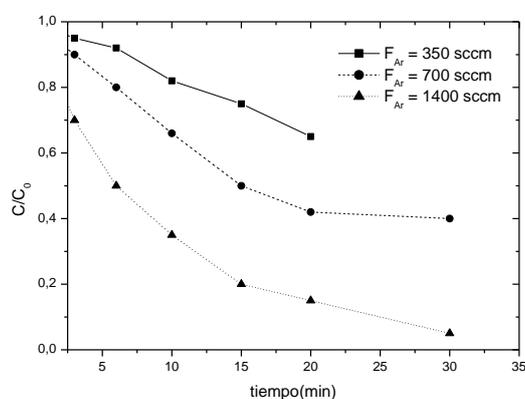
**Figura 23.** Cambio de aspecto del agua coloreada durante su tratamiento con el plasma jet.



**Figura 24.** Espectro para una disolución de azul de metileno (concentración 50mg/L tratada con plasma para distintos intervalos de tiempo.

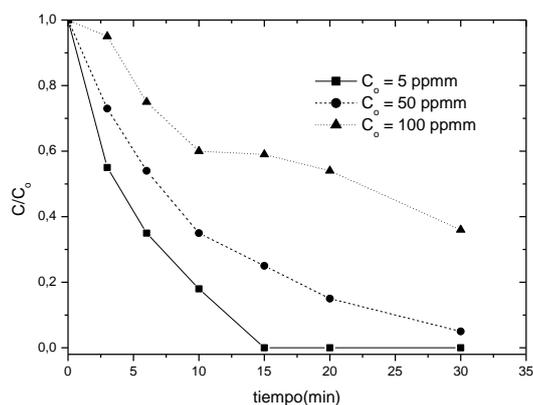
Se observó que la absorción máxima en el UV-visible (293 y 668nm) disminuye con el tiempo de tratamiento y la disolución se volvía incolora después de 30 minutos.

Se encontró también que el flujo de argón ejerce un efecto importante en la degradación del colorante. Como se aprecia en la Figura 25, a mayor flujo de argón más rápido se descompone el colorante.



**Figura 25.** Conversión del colorante (concentración 50 mg/l) con el tiempo de tratamiento con plasma para diferentes flujos de argón.

La concentración inicial del colorante en la disolución es otro parámetro que afecta al grado de descomposición. De este modo, la descomposición relativa del azul de metileno disminuía al aumentar la concentración inicial del colorante (ver Figura 26).

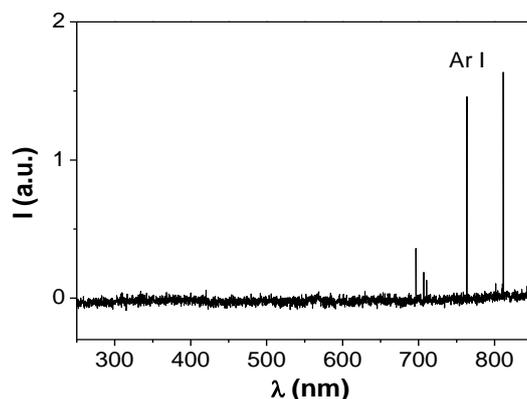


**Figura 26.** Conversión del colorante con el tiempo de tratamiento con plasma para disoluciones de colorante de distintas concentraciones iniciales (flujo de Ar1400 sccm).

#### 6.4. Formación de $H_2O_2$ y transformación del azul de metileno

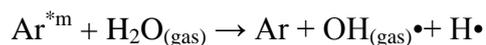
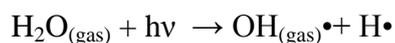
Reacciones mediadas por partículas cargadas, ozono, peróxido de hidrógeno y radiación UV, han mostrado ser vías de producción de radicales hidroxilo en agua y de degradación de numerosos compuestos orgánicos. El plasma es una fuente de todas esas especies. En el caso que nos ocupa, la pequeña pluma de plasma genera principalmente especies excitadas de argón, fotones y calor en la zona remota próxima al agua.

Para comprobar este hecho, volvió a emplearse la técnica de OES, y se midió el espectro de emisión en dicha zona cercana al agua. La Figura 27 muestra que, aunque la disolución se encontraba a 11 mm por debajo del final de la columna de plasma, en esa zona seguían existiendo especies excitadas de argón, al aparecer en el espectro las líneas Ar I 696.54, 706.72, 738.40, 750.38, 763.51, 772.42 nm, correspondientes a los procesos de desexcitación desde los niveles 4p y 4p' al 4s. Por tanto, el líquido fue colocado en una zona en la que aún existían especies activas que indujeron reactividad química en él. Conviene resaltar el hecho de que las técnicas OES no permitieron, sin embargo, la determinación de los parámetros característicos del plasma como  $n_e$ ,  $T_e$  o  $T_g$  en la región de la posdescarga cerca del agua debido a la ausencia de líneas de emisión típicas usadas para la diagnosis de las mismas en esa zona.

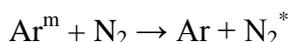


**Figura 27.** Espectro de emisión en la zona próxima al agua (flujo de Ar1400 sccm).

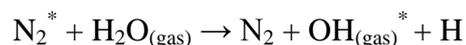
Las especies de argón y los fotones que alcanzan la superficie del agua deben desempeñar un rol importante en la disociación del agua en radicales hidroxilo y de hidrógeno en la superficie del agua.



Por otra parte, también debió producirse evaporación de agua, por lo que tales reacciones también pudieron tener lugar en la fase gaseosa. En esta región gaseosa, el efluente del plasma además interaccionó con las moléculas de aire de alrededor. De este modo, la transferencia de excitación desde estados metaestables del argón con el estado fundamental de las moléculas de nitrógeno es el principal mecanismo que provocó la excitación de las moléculas de nitrógeno:



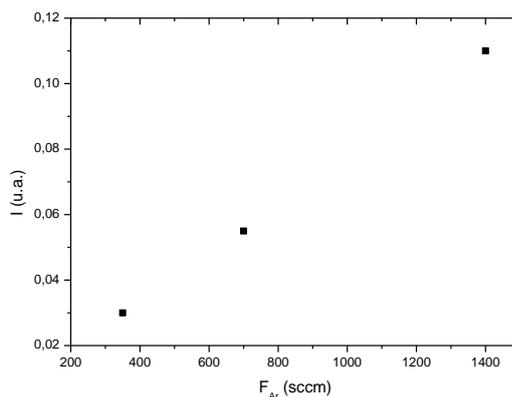
Y estas especies excitadas pudieron ser causa de una adicional disociación de moléculas de agua:



De este modo, las especies OH e H así formadas en la fase gaseosa pudieron alcanzar el agua, disolviéndose o difundiendo en ella. Finalmente, las especies OH del agua pudieron reaccionar en presencia de una tercera molécula (M) para así formar el peróxido de hidrógeno, especie oxidante que participará en la degradación del azul de metileno.

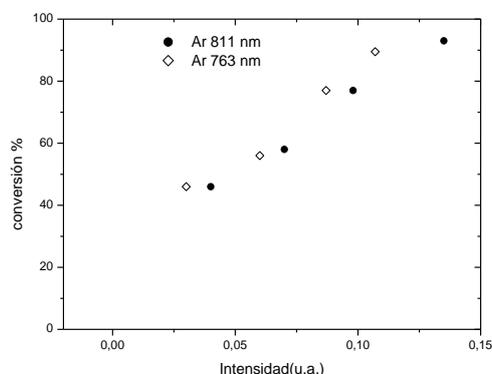


La Figura 28 representa la dependencia de la intensidad de la línea Ar I 763.51 nm con el flujo de argón, la cual fue lineal. De este modo, se dedujo que al aumentar el flujo se produjo un incremento lineal en la cantidad de especies activas generadas por el plasma que alcanzaron la disolución por unidad de tiempo.



**Figura 28.** Intensidad de la línea Ar I 763.51nm medida próxima al agua para diferentes flujos de argón.

La Figura 29 muestra la dependencia lineal del grado de descomposición del colorante y la intensidad de las líneas Ar I en la posdescarga. Se puede observar que la transformación del colorante escaló con la densidad de especies excitadas de argón presentes en la posdescarga y muestran el papel jugado por estas especies en la conversión del colorante.



**Figura 29.** Dependencia de la conversión del colorante con la densidad de especies ArI (4p).

## 7. Conclusiones

En este trabajo hemos estudiado el uso de un plasma no térmico de argón mantenido por microondas (de 2.45 GHz) a la presión atmosférica, para la degradación de un tinte en agua. El reactor de plasma se diseñó utilizando un acoplador de tipo Surfatrón y un tubo de cuarzo con forma de T que permitió conducir las especies activas generadas en el plasma hasta el agua. Se utilizó una configuración plasma-sobre-líquido (es decir, sin contacto directo entre plasma y líquido) en la que sólo el efluente del plasma alcanzó el agua. Se empleó una potencia de microondas de 150 W y flujos de argón comprendidos entre 350 y 1400 sccm. Se escogió el azul de metileno como modelo de tinte.

Como paso previo a este estudio, se realizó una caracterización completa del plasma en las distintas condiciones experimentales, y se midieron sus parámetros característicos (densidad electrónica, temperatura de gas, temperatura electrónica, densidad de distintas especies excitadas) mediante técnicas de Espectroscopía de Emisión Óptica (OES). Estas técnicas tienen como principales ventajas el ser de carácter no invasivo (no alteran el plasma) y muy fáciles de implementar mediante el uso de una fibra óptica. Los resultados de este análisis permitieron demostrar que el plasma era un plasma de dos temperaturas en el que la temperatura del gas tiene valores comprendidos entre los 1200 y 2200 K, dependiendo de la región del plasma (más elevados en la región central del plasma, y menores en las zonas más cercanas a la pared). Por otro lado, la temperatura de excitación (próxima a la temperatura de los electrones) medida a partir de los diagramas de Boltzmann para los estados excitados del argón, fue muy superior a la temperatura del gas, con valores que oscilaron entre los 4200 y los 5000 K. Los valores de densidad electrónica fueron determinados a partir del ensanchamiento Stark de la línea  $H_{\beta}$  de la serie Balmer del hidrógeno, y estuvieron comprendidos en el margen entre  $0.5\text{-}5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ , valores típicos para plasmas no térmicos de argón mantenidos a presión atmosférica.

Por otra parte, se realizó el tratamiento del agua coloreada con el plasma. La degradación del tinte fue analizada mediante espectroscopía UV-visible, así como mediante las técnicas OES que permitieron identificar las especies del plasma que alcanzaron al agua, y desencadenaron los procesos de oxidación avanzada que condujeron a la degradación del tinte.

La degradación del tinte fue más eficiente a bajas concentraciones de tinte. Además, un incremento en el flujo de argón produjo una mayor velocidad de degradación.

Se comprobó asimismo, que el reactor de plasma genera especies oxidantes en el agua (peróxido de hidrógeno) que desencadenan el proceso de degradación del tinte. La tasa de producción de peróxido de hidrógeno fue de 0.16 mg/h, en el caso más favorable estudiado ( $F_{Ar} = 1400$  sccm). Se ha demostrado también que el tratamiento del plasma aumenta la conductividad y pH en el agua, teniendo estas magnitudes una dependencia lineal con el flujo de argón.

Finalmente, los experimentos realizados demostraron que las especies excitadas de argón desempeñan un papel relevante en la formación de especies activas que finalmente degradan el tinte orgánico.

## **Conclusions**

In this work we have studied the use of an argon non-thermal plasma sustained by microwaves (at 2.45 GHz) at atmospheric pressure, for the degradation of a dye dissolved in water. Plasma reactor was designed using a Surfatron-type coupling device and a quartz tube T-shaped, which made possible to bring the active species generated in the plasma to the water. A plasma-over-liquid configuration was employed, in such a way that only the effluent from the plasma reached water. Microwave power was set at 150 W level, and argon flow rates ranging from 350 to 1400 sccm were employed. Methylene blue was chosen as a dye model.

As a preliminary step in this study, a full characterization of the plasma under different experimental conditions was performed, and its characteristic parameters (electron density, gas temperature, electron density, density of different excited species) were measured using Optical Emission Spectroscopy (OES) techniques. These techniques are no-invasive and very easy to implement by means of an optical fiber. Results from this analysis showed the plasma was a two-temperature one, with a gas temperature values in the range from 1200 up to 2200 K, depending on the plasma region (highest at the central plasma region, and lowest near to the discharge tube wall).

On the other hand, the excitation temperature (close to electron temperature) measured from the Boltzmann-plots for argon excited states, was much higher than the gas temperature, having values between 4200 and 5000 K. Electron density values were measured from the Stark broadening of H $\beta$  Hydrogen Balmer series line, and fell in the range from  $0.5-5 \cdot 10^{14} \text{cm}^{-3}$ , typical values for non-thermal argon plasmas sustained at atmospheric pressure.

On the other hand, colored water was treated with plasma. Dye degradation was followed by UV-visible spectroscopy, and Optical Emission Spectroscopy (OES) techniques were employed to identify plasma active species triggering advanced oxidation processes leading to dye degradation.

The degradation of the dye methylene blue was more efficient at low dye concentration. Also, an increase in the argon flow rate produced a higher degradation rate.

Adittionally, it was shown that the plasma reactor generated oxidant species (hydrogen peroxide) trigering dye degradation processes. Hydorgen peroxide generation rate was 0.16 mg/h, for the most favourable case studied ( $F_{\text{Ar}} = 1400 \text{ sccm}$ ).

It was also observed that plasma teratment increased pH and condutivity of water, having these changes a linear dependence on the argon flow rate.

Finally, experiments showed that argon excited species play an outstanding role in active species formation ultimate leading to the organic dye degradation.

## 8. Bibliografía

- [1] Martínez, G. Procesos avanzados de oxidación. Capítulo III.
- [2] Xavier Domènech, Wilson F. Jardim y Marta I. Litter. Procesos avanzados de oxidación: Parte 1: Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes.
- [3] [http://www.ecured.cu/Permanganato\\_de\\_potasio](http://www.ecured.cu/Permanganato_de_potasio).
- [4] Tatiana Rodríguez, Diego Botelho, Eduardo Cleto. Tratamiento de efluentes industriales de naturaleza recalcitrante usando ozono, peróxido de hidrógeno y radiación ultravioleta.
- [5] Poder oxidante del agua oxigenada. Prácticas de Química aplicada a la biología. Dpto. de Química orgánica. Universidad Complutense de Madrid.
- [6] [http://docencia.udea.edu.co/cen/electroquimicaII/tratamiento/tratamiento\\_contaminantes.pdf](http://docencia.udea.edu.co/cen/electroquimicaII/tratamiento/tratamiento_contaminantes.pdf)
- [7] Una alternativa para el tratamiento de las aguas residuales de la industria cosmética: <http://www.madrimasd.org/blogs/remtavares/>
- [8] Mercedes Lloréns Pascual del Ruquelme. Alternativas para el tratamiento de efluentes industriales. Cátedra del agua y de la Sostenibilidad. Universidad de Murcia
- [9] Valeria Libeth Martínez. Reacciones y productos electroquímicos para procesamiento y tratamiento de aguas residuales.
- [10] Marta Irene Litter. Tecnologías de oxidación: Técnicas solares. capítulo 5.
- [11] Tratamientos Físico-Químicos. Capítulo 9. Junta de Andalucía. [www.juntadeandalucia.es/.../9\\_TRATAMIENTOS\\_FISICOS-QUIMICOS](http://www.juntadeandalucia.es/.../9_TRATAMIENTOS_FISICOS-QUIMICOS).
- [12] Christos Comninellis, Agnieszka Kapalka, Sixto Malato, Simon A Parsons, Ioannis Poullos and Dionissios Mantzavionos. Perspective advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D.
- [13] Bruce R. Locke. Environmental applications of Electrical Discharge Plasma with liquid water - a mini review-.

- [14] Trabajo Fin de Máster. Capítulo 3. Descargas eléctricas en gases: concepto, clasificación y fenómenos asociados. (Universidad de Sevilla).
- [15] Hsu-Hui Cheng, Shiao-Shing Chen, Yu-Chi Wu and Din-Lit Ho. Non-thermal plasma technology for degradation of organic compounds in wastewater control: a critical review.
- [16] John Foster, Bradley S. Sommers, Sarah Nowak Gucker, Member, IIEEE. Isaiah M. Blankson, and Grigory Adamovsky. Perspectives on the international of plasmas with liquid water for water purification.
- [17] Muhammad Arif Malik. Water Purification by Plasmas: Which Ractors are the Most Energy Efficient?
- [18] Alessandra Cesaro, Vincenzo Naddeo and Vincenzo Belgiorno. Wastewater treatment by combination of advanced oxidation processes and conventional biological systems.
- [19] M. Moisan and J. Pelletier, *Microwave excited plasmas*, Plasma Technology, Elsevier, Amsterdam, 1992.
- [20] S.B. Gupta. Investigation of a Physical Disinfection Process Based on Pulsed Underwater Corona Discharges.
- [21] M. Magureanu, D. Piroi, N. B. Mandache, V. David, A. Medvedovici, C. Bradu, V. I. Parvulescu. Degradation of antibiotics in water by non-thermal plasma treatment.
- [22] Shao-Peng Rong, Ya- Bing Sun, Ze-Hua Zhao. Degradation of sulfadiazane antibiotics by water falling dielectric barrier discharge.
- [23] N. Misra, S.K. Pankaj, Tony Walsh, Finbarr O'Regan, Paula Bourke, P. J. Cullen. In-packed nothermal plasma degradation of pesticides on fresh produce.
- [24] Ada Barrenechea Martel. Lidia de Vargas. Desinfección. Capítulo 10.
- [25] Investigadores del Laboratorio de Física de Plasmas ININ. Purificación de agua por medio de descargas eléctricas.

- [26] Zdenko Machala, Barbora Tarabova, Karol Hensel, Eva Spetlikova, Libusa Sikurova, Petr Lukes. Formation of ROS and RNS in water electro-sprayed through transient spark discharge in air and their bactericidal effects.
- [27] Y. F. Hong, J. G. Kang, H. Y. Lee, H. S. Uhm, E. Moon and Y. H. Park. Sterilization effect of atmospheric plasma on *Escherichia coli* and *Bacillus subtilis* endospores.
- [28] W. G. Graham and K R Stalder. Plasmas in liquids and some of their applications in nanoscience.
- [29] Quian Chen, Junshuai Li and Yongfeng Li. A review of plasma-liquid interactions for nanomaterial synthesis.
- [30] Monica Magureanu, Nicole Bogdan Mandache, Vasile I. Parvulescu. Degradation of organic dyes in water by electrical discharges.
- [31] M. Magureanu, C. Bradu, D. Piroi, N.B. Mandache and V. Parvulescu, Pulsed Corona Discharge for Degradation of Methylene Blue in Water, *Plasma Chem. Plasma Process.* 33 (2013) 51-64.
- [32] Monica Magureanu, Daniela Piroi, Florin Gherendi, Nicolae Bogdan Mandache, Vasile Parvulescu. Decomposition of Methylene blue in water by corona discharges.
- [33] Pozard D.M, Marshall, S.V. Skitek G.G, Waldron, R.A. Electromagnetismo de alta frecuencia.
- [34] M. D. Calzada, M. Sáez, and M.C. García. Characterization and study of the Thermodynamic equilibrium departure of an argon plasma flame produced by a surface-wave sustained discharge.
- [35] A Yu Nikiforov, Ch Leys, M A Gonzalez and J L Walsh. Electron density measurement in atmospheric pressure plasma jets: Stark broadening of hydrogenated and non-hydrogenated lines.
- [36] C. Yubero, M. D. Calzada and M. C. García. Using the Stark Broadening of the  $H_{\alpha}$ ,  $B_{\beta}$  and  $H_{\gamma}$  Lines for the Measurement of electron Density and Temperature in a Plasma at Atmospheric Pressure.

- [37] M.C. García, A. Rodero, A. Sola, A. Gamero. Spectroscopy study of a stationary surface-wave sustained argon plasma column at atmospheric pressure.
- [38] B.R. Locke and K.Y. Shih, Review of the methods to form hydrogen peroxide in electrical discharge plasma with liquid water, *Plasma Sources Sci. Technol.* 20 (2011) 034006.
- [39] M. Witzke, P. Rumbach, D.B.Go and R.M. Sankaran, Evidence for the electrolysis of water by atmospheric-pressure plasmas formed at the surface of aqueous solutions, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 45 (2012)442001 (5pp).
- [40] R. Lan, J.T.S. Irvine and S. Tao, Synthesis of ammonia directly from air and water at ambient temperature and pressure, *Nature Scientific Reports* 3 (2013) 1145 (7pp).
- [41]C. Yubero, M.C. García, M. Varo, P. Martínez. Gas temperature determination in microwave discharges at atmospheric pressure by using different Optical Emission spectroscopy techniques.
- [42]Bo Wang, Bing Sun, Xiaomei Zhu, Zhiyu Yan, Yongjun Liu and Hui Liu. Degradation of methylene blue by microwave discharge plasma in liquid.
- [43] Dhermendra K. Tiwari, J. Behari and Prasenjit Sen. Application of nanoparticles in waste treatment.
- [44] Quian Chen, Junshuai Li and Yongfeng Li. A review of plasma-liquid interactions for nanomaterial synthesis.
- [45] J. Henriques, E. Tatarova and C.M. Ferreira, Microwave N<sub>2</sub>–Ar plasma torch. II. Experiment and comparison with theory, *J. Appl. Phys.* 109 (2011) 023301.
- [46] Manoj A. Lazar, Shaji Varghese and Santhosh S. Nair. Photocatalytic Water Treatment by Titanium Dioxide: recent updates.
- [47] Yong Hee Kim, Young June Hong, Ku Youm Baik, Gi Chung Know, Jin Joo Choi, Guang Sup Cho, Han Sup Uhm, Do Young Kim, Eun Ha Choi. Measurement of reactive Hydroxyl Radical Species Inside the Biosolutions During non-thermal atmospheric pressure plasma jet bombardment onto the solution.