

Universidad Nacional de Rosario
Facultad de Ciencias Exactas, Ingeniería y Agrimensura



Tesis Doctoral

**Utilización de la energía solar para la
degradación de contaminantes orgánicos del
agua a través de descargas eléctricas no-
térmicas**

Natalio Jorge Milardovich

Director: Leandro Prevosto
Codirector: Gerardo Fischfeld

Miembros del Jurado: Griselda Alejandra Eimer
Adriana Beatriz Márquez
Bernardo José A. Gómez

*Tesis presentada en la Facultad de Ciencias Exactas, Ingeniería y Agrimensura,
en cumplimiento parcial de los requisitos para optar al título de*

Doctor en Ingeniería

Julio de 2025

DECLARACIÓN

Certifico que el trabajo incluido en esta Tesis es el resultado de tareas de investigación originales y que no ha sido presentado para optar a un título de postgrado en ninguna otra Universidad o Institución.

A handwritten signature in blue ink, consisting of several overlapping, fluid strokes that form a complex, cursive shape.

Natalio Jorge Milardovich

A Leandro Prevosto
A mis hijos, Diego y Sergio

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer a Dios por haberme dado la salud que me permitió completar este posgrado.

Agradezco a mi director de Tesis, el Dr. Ing. Leandro Prevosto, su enorme y permanente ayuda a través del aporte de valiosas ideas, que resultaron muy útiles para resolver las dificultades técnicas planteadas y su cuidadosa corrección de las versiones preliminares de este trabajo; y a mi Codirector de Tesis, el Dr. Gerardo Fischfeld, que aportó su larga experiencia en estos temas y realizó importantes sugerencias para solucionar los inconvenientes técnicos que fueron surgiendo en esta actividad.

Quiero expresar mi gratitud a todos los integrantes del Grupo de Descargas Eléctricas de la UTN-FRVT por su colaboración y compañerismo a lo largo de estos años de trabajo.

Además, quiero expresar mi agradecimiento al señor Vicedecano, Ing. Jorge Fernando Amigo, quien aportó ideas que resultaron útiles para mejorar el funcionamiento de algunos equipos utilizados.

También, agradezco a la empresa Tardini y Cía SRL, y especialmente al señor Andrés Luciani por su colaboración desinteresada en la construcción del *Spark gap* utilizado en estos trabajos.

Quiero expresar mi gratitud al Ing. Jacinto Diab por las gestiones realizadas ante la asociación gremial FAGDUT, quien nos ayudó a solventar los costos de los múltiples viajes que hicimos con mis compañeros de doctorado, para el cursado de la cátedra "Física de Plasmas", dictada en la Facultad de Ciencias Exactas (UBA).

Agradezco a la Facultad de Ciencia Exactas, Ingeniería y Agrimensura de la UNR, por haberme permitido obtener mi maestría que fue un apoyo importante para hacer esta carrera y por brindarme la posibilidad de hacer este doctorado.

Quiero agradecer a mi esposa por haberme brindado su comprensión y apoyo familiar y a mis hijos que desde sus especialidades en ingenierías me apoyaron técnicamente y me alentaron a seguir a pesar de las grandes dificultades que se presentaron en estos años.

Por último, muchas gracias a todas aquellas personas que de una u otra forma me ayudaron y me animaron a continuar.

RESUMEN

El área de los procesos de oxidación avanzada asistidos por plasma para la descontaminación de líquidos constituye un campo de investigación en pleno desarrollo, sin embargo, el escalado de la tecnología constituye uno de los desafíos técnicos más importantes. En esta Tesis se reporta la caracterización experimental y numérica de un reactor de plasma a escala piloto de película descendente para la degradación de contaminantes orgánicos acuosos, operando en modo *batch* con alimentación fotovoltaica. Una descarga de corona pulsada en aire húmedo se excita mediante pulsos de voltaje cortos (< 100 ns) generados por una fuente capacitiva y un *spark gap* de gas a alta presión. Se elige índigo carmín como contaminante de referencia. Un volumen de 20 L de solución de índigo carmín con una concentración inicial de 20 mg/L se decolora completamente después de 11 min de tratamiento para una potencia media del reactor de 33 W. La eficiencia energética eléctrica por orden de magnitud y el rendimiento energético del proceso se calculan en 0.25 kWh/m³ y 101 g/kWh, respectivamente. También se evalúa la generación de especies reactivas tanto en la fase líquida como en la fase gaseosa. La descarga prácticamente no causa la acidificación del agua. Las principales especies gaseosas producidas por la descarga corona son los radicales O₃ y HO₂[·]. Además, se presenta un modelo numérico del reactor y se compara con los datos medidos. Los resultados numéricos indican que las reacciones en la película líquida contigua a la interfase gas-líquido son esenciales para explicar las tasas de eliminación medidas. El rápido régimen cinético de la película de líquido acelera fuertemente las tasas de absorción de HO₂[·] (rápidamente convertido a O₂^{-·}) y O₃, que superan ampliamente las tasas de absorción predichas por el coeficiente de transferencia de masa para una película sin reacción.

Palabras clave

Reactor de plasma a escala piloto; Descarga corona pulsada; agua; contaminantes orgánicos

ABSTRACT

The area of plasma-assisted advanced oxidation processes for liquid decontamination is a rapidly developing field of research, however, scaling up the technology remains one of the most important technical challenges. This Thesis reports an experimental and numerical characterization of a falling film solar powered upscaled plasma reactor for the degradation of aqueous organic pollutants in batch operation mode. A pulsed corona discharge in humid air is excited by short voltage pulses (< 100 ns) generated by a capacitive-storage power source and a high-pressure gas spark-gap. Indigo carmine is chosen as the reference pollutant. A volume of 20 L of indigo carmine solution with an initial concentration of 20 mg/L are completely decolorized after 11 min treatment for a reactor mean power of 33 W. The electrical-energy efficiency per order and the energy yield of the process are calculated to be 0.25 kWh/m³ and 101 g/kWh, respectively. The generation of reactive species is also assessed in both the liquid and gas phases. The discharge practically does not cause acidification of the water. The main gaseous species produced by the corona discharge are O₃ and HO₂[·] radicals. In addition, a kinetic model of the reactor is presented and compared with measured data. The numerical results indicate that reactions in the stagnant liquid film next to the gas-liquid interface are essential to explain the measured removal rates. The rapid kinetic regime of the liquid film strongly accelerates the uptake rates of HO₂[·] (rapidly converted to O₂^{-·}) and O₃, which far exceed the uptake rates predicted by the mass transfer coefficient for a reactionless film.

Keywords

Pilot scale plasma reactor; pulsed corona discharge; water; organic pollutants

ÍNDICE

| | |
|--|----|
| CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES | 11 |
| 1.1 Introducción | 11 |
| 1.1.1 Descargas eléctricas en (y en contacto con) líquidos | 11 |
| 1.1.2 Clasificación de los plasmas no-térmicos en (y en contacto con) líquidos | 13 |
| 1.1.3 Descarga corona pulsada | 14 |
| 1.1.4 Técnicas de oxidación avanzada convencionales para la degradación de contaminantes orgánicos | 15 |
| 1.1.5 Técnicas de oxidación avanzada asistidas por plasma para la degradación de contaminantes orgánicos en agua | 19 |
| 1.1.6 Eficiencia energética de los reactores de plasma para la degradación de contaminantes orgánicos en agua | 21 |
| 1.1.7 Reactores de plasma para la degradación de contaminantes orgánicos en líquidos: experimentos a escala de mesada de laboratorio | 23 |
| 1.1.8 Motivación y objetivos de la Tesis | 24 |
| 1.1.8.1 Motivación de la Tesis | 24 |
| 1.1.8.2 Objetivos de la Tesis | 25 |
| 1.2 Antecedentes | 25 |
| 1.3 Conclusiones del Capítulo | 38 |
| CAPÍTULO 2: EXPERIMENTOS A PEQUEÑA ESCALA | 39 |
| 2.1 Arreglo experimental | 39 |
| 2.2 Evaluación de los parámetros eléctricos del reactor | 42 |
| 2.3 Tratamientos de agua y análisis estadístico | 46 |
| 2.4 Determinaciones fisicoquímicas | 47 |
| 2.4.1 Degradación del IC | 47 |
| 2.4.2 pH y conductividad eléctrica | 47 |
| 2.4.3 Medición de peróxido de hidrógeno | 47 |
| 2.4.4 Medición de nitrato | 47 |
| 2.4.5 Medición de Nitritos | 47 |
| 2.5 Modelado de la degradación de IC en la fase de post-descarga | 48 |
| 2.6 Evaluación de los resultados obtenidos | 48 |

| | |
|--|-----|
| 2.6.1 <i>pH y Conductividad eléctrica del agua tratada por plasma (PAW)</i> | 48 |
| 2.6.2 <i>Concentración de especies reactivas en PAW</i> | 49 |
| 2.6.2.1 <i>Peróxido de hidrógeno</i> | 50 |
| 2.6.2.2 <i>Nitrato y Nitrito</i> | 50 |
| 2.6.3 <i>Evolución temporal de la concentración de especies reactivas en la post–descarga</i> | 51 |
| 2.6.4 <i>Degradación del IC: efectos de descarga y post–descarga</i> | 52 |
| 2.6.4.1 <i>Modelado de la degradación del IC en la fase de post–descarga</i> | 54 |
| 2.6.4.2 <i>Subproductos de la degradación de índigo carmín</i> | 58 |
| 2.6.5 <i>Rendimiento energético G_{50}</i> | 59 |
| 2.7 Conclusiones del Capítulo | 60 |
| CAPÍTULO 3: DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE LA FUENTE CAPACITIVA PULSADA PARA EL REACTOR DE PLASMA A ESCALA PILOTO | 61 |
| 3.1 Descripción general de la fuente pulsada | 61 |
| 3.2 Descripción particular de los componentes de la fuente pulsada | 63 |
| 3.2.1 <i>Oscilador de baja frecuencia</i> | 63 |
| 3.2.2 <i>Oscilador de Alta frecuencia</i> | 65 |
| 3.2.3 <i>Determinación del banco de capacitores primarios (C1)</i> | 68 |
| 3.2.4 <i>Determinación del transformador primario (T1)</i> | 70 |
| 3.2.5 <i>Elección de los transistores MOSFET</i> | 76 |
| 3.2.6 <i>Elección de componentes de control de los MOSFET</i> | 79 |
| 3.2.7 <i>Diseño del transformador de pulsos</i> | 86 |
| 3.2.8 <i>Diseño del condensador de alta tensión.</i> | 119 |
| 3.2.9 <i>Elección del Tiristor y Diodo de alta tensión</i> | 123 |
| 3.2.10 <i>Diseño y construcción del spark gap.</i> | 124 |
| 3.3 Conclusiones del Capítulo | 131 |
| CAPÍTULO 4: DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DEL REACTOR DE PLASMA A ESCALA PILOTO Y FUENTE FOTOVOLTAICA | 132 |
| 4.1 Diseño del reactor de plasma | 132 |

| | |
|--|-----|
| 4.2 Determinación de los componentes del suministro fotovoltaico a utilizar | 141 |
| 4.3 Conclusiones del Capítulo | 148 |
| CAPÍTULO 5: CARACTERIZACIÓN EXPERIMENTAL DEL REACTOR DE PLASMA A ESCALA PILOTO | 149 |
| 5.1 Caracterización Eléctrica del reactor de plasma | 149 |
| 5.2 Espectroscopía de absorción UV–Vis | 154 |
| 5.3 Análisis químico en fase líquida | 158 |
| 5.4 Pruebas de degradación del Índigo Carmín | 158 |
| 5.5 Cuantificación de especies en fase líquida | 161 |
| 5.6 Cuantificación de especies en fase gaseosa | 163 |
| 5.7 Evaluación del ciclo trabajo del reactor | 167 |
| 5.8 Pruebas preliminares de la vida media de algunos componentes del reactor | 169 |
| 5.9 Conclusiones del Capítulo | 170 |
| CAPÍTULO 6 MODELADO NUMÉRICO DEL REACTOR DE PLASMA | 171 |
| 6.1 Modelo | 171 |
| 6.2 Conclusiones del Capítulo | 178 |
| CAPÍTULO 7: REACTOR DE PLASMA A ESCALA PILOTO: EVALUACIONES PRELIMINARES DE INACTIVACIÓN DE BACTERIAS Y DEGRADACIÓN DE AGROQUÍMICOS | 179 |
| 7.1 Cepas bacterianas utilizadas. Metodología de detección | 179 |
| <i>7.1.1 Cepas bacterianas utilizadas</i> | 179 |
| <i>7.1.2 Condiciones de crecimiento de E. coli, P. aeruginosa y K. pneumonie</i> | 179 |
| <i>7.1.3 Preparación de las soluciones bacterianas para su tratamiento. Toma de muestras</i> | 179 |
| <i>7.1.4 Crecimiento bacteriano post–tratamiento</i> | 180 |
| <i>7.1.5 Medición de las unidades formadoras de colonias (UFC)</i> | 180 |
| 7.2 Condiciones de operación del reactor de plasma | 180 |
| 7.3 Resultados obtenidos en la inactivación de bacterias | 181 |
| <i>7.3.1 E. coli</i> | 181 |
| <i>7.3.2 P. aeruginosa</i> | 182 |
| <i>7.3.3 K. pneumoniae</i> | 183 |

| | |
|---|-----|
| 7.4 Agroquímicos utilizados. Metodología de detección | 184 |
| <i>7.4.1 Datos del estándar utilizado</i> | 184 |
| <i>7.4.2 Método de detección del glifosato en agua</i> | 184 |
| <i>7.4.3 Preparación de las soluciones con glifosato para su tratamiento. Toma de muestras</i> | 184 |
| 7.5 Condiciones de operación del reactor de plasma | 184 |
| 7.6 Resultados obtenidos en el tratamiento de glifosato | 185 |
| <i>7.6.1 Tratamiento de Glifosato sin catalizador</i> | 185 |
| <i>7.6.2 Tratamiento de Glifosato con catalizador</i> | 186 |
| 7.7 Eficiencias energéticas G_{50} y EE/O obtenidas en la degradación de glifosato más AMPA | 187 |
| <i>7.7.1 Determinación de la eficiencia energética G_{50} y EE/O para glifosato más AMPA sin catalizador</i> | 187 |
| <i>7.7.2 Determinación de la eficiencia energética G_{50} y EE/O para Glifosato más AMPA con catalizador</i> | 187 |
| 7.8 Inicio de los ensayos de validación bajo condiciones relevantes | 187 |
| 7.9 Conclusiones del Capítulo | 188 |
| CAPÍTULO 8: CONCLUSIONES | 189 |
| 8.1 Conclusiones generales | 189 |
| 8.2 Trabajos futuros | 193 |
| 8.3 Publicaciones realizadas durante el desarrollo de esta Tesis | 193 |
| <i>8.3.1 Publicaciones en revistas internacionales con referato</i> | 193 |
| <i>8.3.2 Publicaciones en Congresos</i> | 193 |
| <i>8.3.3 Presentaciones en Congresos</i> | 194 |
| BIBLIOGRAFÍA | 195 |

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES

En este capítulo se realiza una revisión general de las descargas eléctricas en (y en contacto con) líquidos, indicando sus diferentes características básicas y aplicaciones tecnológicas, poniendo especial énfasis en los procesos de oxidación avanzados asistidos por plasmas para la degradación de contaminantes orgánicos en líquidos. Se revisan las diferentes configuraciones y eficiencias energéticas de remoción de los reactores de plasma para la purificación de líquidos reportados en la literatura. Se definen la motivación y objetivos de esta Tesis. Finalmente, se mencionan en particular los escasos antecedentes reportados de reactores a escala piloto para la purificación de líquidos.

1.1 Introducción

1.1.1 Descargas eléctricas en (y en contacto con) líquidos

Un plasma gaseoso consiste en una mezcla de electrones, iones y partículas neutras. Sin embargo, una mezcla de este tipo se califica como plasma solo si las cargas negativas y positivas se equilibran mutuamente entre sí.

Las masas de los iones y de las partículas neutras son mucho mayores que la de los electrones, por lo que a las primeras se las suele denominar partículas pesadas. Cuando las partículas en un estado excitado vuelven a su estado ordinario o fundamental emiten fotones. Este último proceso es parcialmente responsable de la luminosidad de un plasma. En general, un plasma consta de electrones, iones y neutros en el estado fundamental, especies excitadas y fotones [1].

Los plasmas pueden clasificarse como naturales y artificiales. Los plasmas naturales comprenden más del 99% del universo conocido en la actualidad. Dos de los fenómenos de plasma más antiguos conocidos son los rayos, que ocurren a presiones relativamente altas, y las auroras boreales a presiones extremadamente bajas, lo que genera diferencias notables en su apariencia. En el caso de los rayos, se observan canales estrechos (~ 1 cm) de alta luminosidad, mientras que las auroras boreales aparecen como eventos difusos de grandes dimensiones (~ km) y baja luminosidad. La presión de un plasma (relativamente baja en plasmas tenues) afecta no solo a su luminosidad, sino también a la energía (o temperatura) de los diversos componentes del plasma y a su estado termodinámico [1]. En el caso de los plasmas artificiales, la forma más usual de generarlos es mediante descargas eléctricas en gases [2]. En los últimos años la generación de plasmas utilizando descargas eléctricas en (y en contacto con) líquidos se ha convertido en un área muy activa de la física del plasma y la tecnología [3].

Las descargas eléctricas pueden a su vez clasificarse en dos categorías principales, las descargas térmicas y las no térmicas. Las descargas térmicas, como los arcos eléctricos y las descargas de radiofrecuencia en gases a presión atmosférica o superior [1], presentan temperaturas similares para las partículas pesadas en sus grados de traslación, rotación y vibración, con valores superiores a 6000 K. Estas temperaturas suelen ser ligeramente inferiores, aunque del mismo orden, que la temperatura de los electrones. Por otro lado, las descargas no térmicas en gases a presión atmosférica exhiben un notable desequilibrio energético entre los diferentes grados de libertad de las partículas del plasma, caracterizándose por electrones con altas energías (aproximadamente 1–5 eV, $1 \text{ eV} \approx 11605 \text{ K}$) y un gas neutro considerablemente más frío, con temperaturas típicas en el rango de $\sim 300\text{--}1000 \text{ K}$.

En los últimos años los plasmas no-térmicos a presión atmosférica en contacto con líquidos, aerosoles o generados directamente dentro del líquido [3], [4], [5] constituyen un campo muy activo dentro del área de las descargas eléctricas, no solo para abordar propiedades fundamentales, como los fenómenos de la capa límite (incluido el mecanismo clave del transporte de especies reactivas a través de la interfase gas-líquido [6], [7], [8]; sino también, por sus posibles aplicaciones tecnológicas. Estas comprenden la síntesis de nanomateriales [9], [10], la producción de fertilizantes líquidos con alto contenido de nitratos para promover la germinación de semillas y el crecimiento de las plantas en la agricultura [11], [12], [13], la esterilización y regeneración de tejidos en medicina [14], [15], [16], la descontaminación de productos frescos en la industria alimentaria [17], [18]; así como en la purificación del agua y los tratamientos de aguas residuales en la remediación ambiental [19], [20], [21], [22], [23]. Véase también la revisión reciente [5] y las referencias allí citadas. En particular, una de las aplicaciones tecnológicas más relevantes y que constituye el foco de esta Tesis es el tratamiento de agua asistido por plasma para la eliminación de compuestos orgánicos de forma sostenible [21], [22], es decir, sin recurrir a agentes químicos adicionales.

Sin embargo, lograr estabilizar y controlar estos plasmas no-térmicos en (y en contacto con) líquidos plantea desafíos importantes, mucho mayores que aquellos presentes en aplicaciones en fase gaseosa. Esto se debe, entre otras cosas, a que el líquido, que a menudo actúa como uno de los electrodos, tiende a deformarse y evaporarse durante el proceso, lo que añade un nivel extra de complejidad en comparación con sistemas gaseosos donde los electrodos son metálicos. Aunque la investigación en este campo tiene más de un siglo, la naturaleza intrincada de estos procesos dificulta una comprensión completa. Además, las herramientas de diagnóstico disponibles son limitadas; un método

utilizado es la espectroscopia de emisión óptica, aunque interpretar sus resultados representa un reto significativo.

1.1.2 Clasificación de los plasmas no-térmicos en (y en contacto con) líquidos

Los plasmas no-térmicos que interactúan con líquidos, o se generan en ellos, pueden clasificarse en tres categorías principales según el método empleado para producir la descarga [4]. La energía eléctrica para excitar estas descargas se obtiene de una fuente de alta tensión (AT) para los casos descritos a continuación:

- a) Descargas directas en fase líquida (ver Figura 1.1 a))
- b) Descargas en burbujas en el líquido (ver Figura 1.1 b)).
- c) Descargas en fase gaseosa en contacto con líquidos, incluyendo el líquido como uno de los electrodos (ver Figura 1.1 c)); y en contacto con finas gotas (ver Figura 1.1 d)).

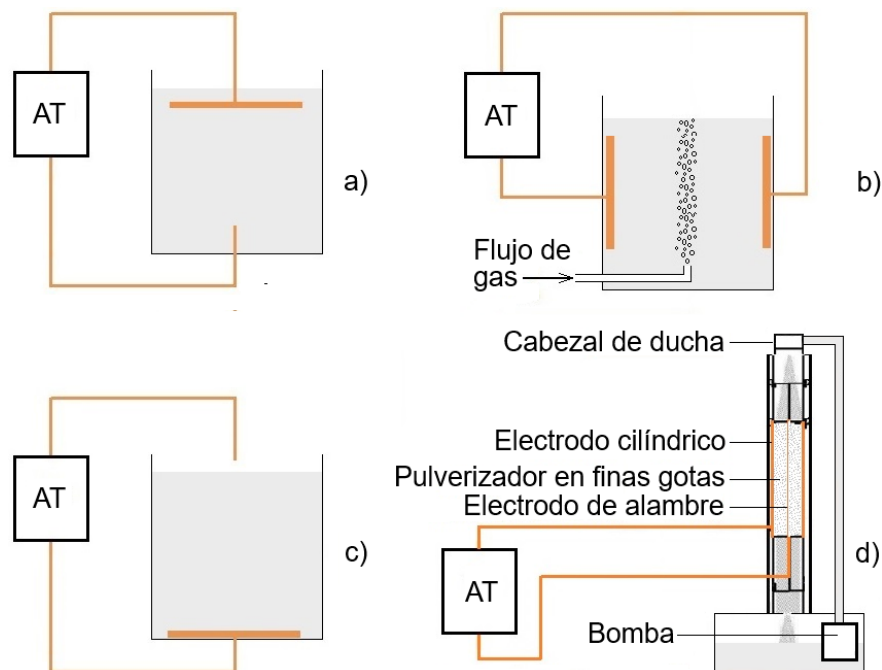


Figura 1.1 Configuraciones típicas de descargas eléctricas en (o en contacto con) líquidos: a) en fase líquida. b) en burbujas en el líquido. c) en fase gaseosa en contacto con líquidos, con el líquido como uno de los electrodos. d) en contacto con finas gotas.

Las descargas en líquidos (Figura 1.1 a) suelen generarse casi siempre mediante excitación pulsada. Esto se logra, por lo general, descargando un condensador a través de un *switch* de estado sólido o un *spark gap*. En algunas variantes, una placa idéntica a la superior se utiliza en reemplazo de la barra inferior.

Las descargas en burbujas (Figura 1.1 b) constituyen un grupo independiente, ya que están completamente rodeadas por el líquido, que actúa como electrodo. Estas descargas suelen ser de tipo superficial (la descarga tiende a confinarse en la interfase burbuja-líquido) y requieren una alimentación eléctrica pulsada. Esto se debe a que la intensidad de la corriente de desplazamiento debe superar a aquella de conducción para evitar que el líquido actúe como una resistencia pura. Este tipo de descarga presenta entonces mayores desafíos en líquidos con alta conductividad.

Por otro lado, las descargas ilustradas en la Figura 1.1 c se clasifican inicialmente como en fase gaseosa. Sin embargo, al transportar la corriente a través del agua mediante iones, que poseen una movilidad considerablemente menor que la de los electrones en metales, estas descargas pueden exhibir características particulares. En el caso de las descargas en fase gaseosa que interactúan con líquidos, las especies reactivas del plasma ingresan al líquido por difusión. Además, estas descargas generan especies reactivas directamente en la interfase gas-líquido, donde se concentra principalmente la interacción. Para maximizar esta interacción, es crucial aumentar el área de la interfase gas-líquido, lo cual puede lograrse mediante técnicas como la atomización del líquido en aerosoles o la formación de capas delgadas [21], [24].

El agua tiene un coeficiente de emisión secundaria de electrones mucho menor que el de la mayoría de los metales, lo que implica diferencias significativas en las propiedades de los electrodos. En condiciones de presión atmosférica, una descarga tipo *glow* en corriente continua (CC) entre electrodos metálicos tiende a volverse inestable y evolucionar hacia una descarga tipo chispa o arco dependiendo de la impedancia del circuito de excitación. Sin embargo, la configuración mostrada en la Figura 1.1 c permite generar descargas tipo *glow* en aire a presión atmosférica que resultan comparativamente más estables. Estas descargas pueden operar en CC, corriente alterna (CA) o en modo pulsado.

Por último, en la Figura 1.1 d se presenta una configuración con electrodos coaxiales, entre los cuales el líquido, dispuesto en finas gotas, fluye para su tratamiento. Los estudios han demostrado que el uso de fuentes de potencia pulsada en este sistema permite tratar agua contaminada con alta eficiencia [25], [24], [26].

1.1.3 Descarga corona pulsada

Dentro de las descargas en fase gaseosa en contacto con líquidos, la que ha demostrado mayor eficiencia energética en la remoción de contaminantes orgánicos en agua es la descarga corona pulsada en contacto con finas gotas o capas delgadas del líquido a tratar [24]. La descarga tipo corona (en fase gaseosa) es una descarga no-térmica que usualmente aparece a presión atmosférica cerca de electrodos filosos o con puntas

(electrodos activos), donde el campo eléctrico local es suficientemente elevado para sustentar un grado de ionización apreciable en el gas [2], [27]. La descarga corona se inicia a través de la aplicación de un voltaje elevado ($\sim 1\text{--}10$ kV a presión atmosférica), que mayormente cae en las inmediaciones del electrodo activo. Típicamente las potencias de operación de las descargas corona resultan muy pequeñas ($\sim 0.1\text{--}1$ W) para ser tecnológicamente atractivas. Si el voltaje aplicado crece aún más, el campo eléctrico en el resto del gas puede alcanzar el umbral de ruptura y se produce la transición de la descarga hacia una chispa [27]. Sin embargo, es posible incrementar el voltaje y la potencia de la descarga corona sin la formación de chispas usando pulsos periódicos de voltaje de corta duración (~ 100 ns). Estas descargas se denominan coronas pulsadas, y son capaces de operar con niveles de potencia más elevados, generando altas concentraciones de partículas reactivas en el plasma, sin calentar sensiblemente el gas en el que se produce la descarga [27].

El mecanismo para mantener el nivel de ionización continua en una corona depende de la polaridad de los electrodos donde se concentra el campo eléctrico. Si la zona de campo eléctrico elevado se encuentra alrededor del cátodo, se denomina corona negativa. Si el campo eléctrico elevado se localiza en la región del ánodo, dicha descarga se llama corona positiva.

La continuidad de la corriente eléctrica desde el cátodo hacia el plasma es proporcionada por la emisión secundaria del cátodo (mayormente inducida por el impacto de iones). La ignición de la corona negativa implica, en esencia, el mismo mecanismo que la ruptura de Townsend [2], aunque generalizado al considerar la no uniformidad y los posibles procesos de *attachment* de electrones.

La ionización en la descarga corona positiva no puede ser provista por mecanismos catódicos debido al bajo campo eléctrico en la región del cátodo. En este caso, los procesos de ionización están relacionados con la formación de *streamers* dirigidos hacia el cátodo. Las condiciones de ignición de la corona positiva pueden describirse utilizando los criterios de formación de *streamers* dirigidos hacia el cátodo [27], [2].

1.1.4 Técnicas de oxidación avanzada convencionales para la degradación de contaminantes orgánicos

El acceso a fuentes de agua dulce representa un desafío debido a su limitada disponibilidad en el planeta. Como muestra la Figura 1.2, únicamente el 2.5% del agua terrestre es dulce, y solo una pequeña fracción de esta es accesible en forma de aguas subterráneas o superficiales [28], [29], [30].

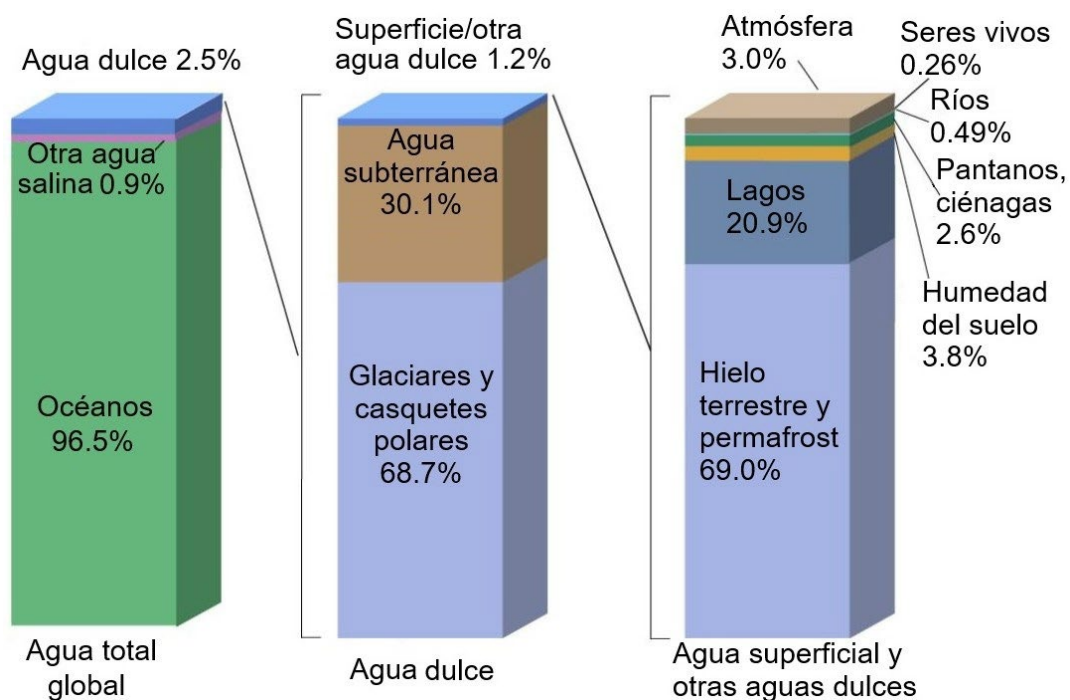


Figura 1.2 Representación gráfica de la distribución de agua terrestre [28].

La creciente demanda derivada del aumento de la población y el desarrollo intensivo ha generado una presión significativa sobre estos recursos, contribuyendo al agotamiento de los acuíferos [31]. Además, el uso humano del agua compite directamente con las necesidades agrícolas e industriales. Aproximadamente el 70% del agua dulce extraída se destina a la agricultura [32], [21].

La contaminación del agua es otro factor que reduce su disponibilidad para el consumo humano y la agricultura [33], [29], [30]. Una distribución global del nivel de stress hídrico puede verse en la Figura 1.3 [29]. Este problema surge de la introducción de sustancias nocivas, como químicos orgánicos y microorganismos provenientes de desechos humanos y animales en cuerpos de agua. La OMS indica que el agua para consumo humano contaminada con microbios puede transmitir enfermedades diarreicas, el cólera, la disentería, la fiebre tifoidea y la poliomielitis y estima que esta contaminación causa cada año unas 500000 muertes por enfermedades diarreicas. En el 2022 solo el 73% de la población mundial se abastecían a través de un servicio de suministro de agua para consumo humano gestionado de forma segura, es decir, ubicado en el lugar de uso, disponible cuando se necesita y no contaminado [34]. Debido a la creciente escasez de este recurso, el "acceso al agua potable segura" constituye actualmente uno de los retos más desafiantes a los que se enfrenta la especie humana en su conjunto [29], [30].



Figura 1.3 Niveles de estrés hídrico por país [29].

Los contaminantes emergentes en el agua potable incluyen una serie de micro contaminantes presentes en bajas concentraciones, los cuales han llamado la atención en los últimos años debido a sus posibles efectos adversos en la salud humana y el medio ambiente [35].

En un informe de la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA por sus siglas en inglés) se menciona que se han detectado contaminantes emergentes, incluidos productos farmacéuticos y de cuidado personal, en niveles bajos de aguas superficiales, lo que genera preocupación de que estos compuestos puedan tener un impacto en la salud humana y la vida acuática [36]. En un informe más reciente se menciona que las sustancias perfluoroalquiladas y polifluoroalquiladas (PFAS por sus siglas en inglés), son una amenaza inminente para la salud pública y el ambiente, incluyendo contaminación en el aire, la tierra y cuerpos de agua. La exposición a ciertas PFAS implica riesgos importantes para la salud humana, incluyendo el cáncer, aunque esté en niveles muy bajos [37].

Las PFAS son una familia de compuestos químicos creados artificialmente, que se emplean en diversos productos de uso cotidiano e industrial, como sartenes con recubrimientos antiadherentes, ropa impermeable, textiles y alfombras resistentes a manchas, cosméticos, espumas para apagar incendios, procesos de galvanización y productos con propiedades repelentes al aceite, agua y grasa. Estas sustancias se detectan en organismos humanos y animales, así como en el agua, el aire, los peces y el suelo a nivel global [38].

Por otra parte, el desarrollo excesivo y la sequía afectan directamente el stress hídrico, (Figura 1.3) afectando el abastecimiento de agua en muchas ciudades. La reutilización del agua se presenta como una posible solución para mitigar este problema. Mediante procesos avanzados de purificación, es posible reducir la concentración de contaminantes y reutilizar las aguas residuales aplicándolas por ejemplo en la agricultura de una forma

ecológica, evitando utilizar las aguas residuales sin tratar como ocurre en muchos países, lo que constituye uno de los problemas ambientales y de salud pública más graves a nivel global [39].

Se han desarrollado varios métodos de purificación de aguas residuales, como por ejemplo la oxidación por ozono seguida de filtración por arena y la adsorción con carbono activado en polvo, seguida de ultrafiltración [40]. También la combinación de ósmosis inversa con procesos de oxidación avanzada ha demostrado ser altamente efectiva. No obstante, el proceso de ósmosis inversa conlleva costos elevados debido al consumo energético necesario para bombear el agua a alta presión y la sustitución periódica de las membranas. En muchos casos, la irradiación UV se incorpora como una barrera adicional contra microorganismos y ciertos compuestos químicos, como el carcinógeno N-nitrosodimetilamina (NDMA), un subproducto de la desinfección [21], [41].

Los métodos convencionales de oxidación avanzada para la purificación de líquidos refieren a aquellos procesos químicos que generan grandes cantidades del radical HO· con el fin de descomponer una amplia gama de compuestos orgánicos, como compuestos orgánicos volátiles, pesticidas, productos farmacéuticos y productos de cuidado personal [21], [42], [43].

El radical hidroxilo (HO·), es altamente reactivo debido a la presencia de electrones desapareados. Su potencial de oxidación es solo superado por el flúor y es aproximadamente el doble que el del cloro. A diferencia del cloro, que actúa de manera selectiva, el radical HO· es capaz de atacar una amplia variedad de contaminantes sin distinción.

La Tabla 1.1 resume algunos de los métodos convencionales de oxidación avanzada [44].

| Agente | Procesos | | | |
|-------------|--|--|---|--|
| UV | $O_3 + UV \rightarrow O_2 + O(^1D)$; $O(^1D) + H_2O \rightarrow H_2O_2 \rightarrow 2OH\cdot$ | $H_2O_2 + UV \rightarrow 2OH\cdot$ | $O_3 + UV + H_2O_2 \rightarrow \text{Radicales } OH\cdot$ | $H_2O + Fe^{+3} \rightarrow Fe(OH)^{+2} + H^+$ $\rightarrow Fe(OH)^{+2} + UV \rightarrow Fe^{+2} + OH\cdot$ |
| Ozono | Ozono a pH > 8 $3O_3 + OH\cdot \rightarrow 2OH\cdot + 4O_2$ | $2O_3 + H_2O_2 \rightarrow 2OH\cdot + 3O_2$ | $O_3 + \text{Catalizador} \rightarrow \text{Radicales } OH\cdot$ + Oxígeno | $O_3 + \text{Carbón activado granular}$ $\rightarrow \text{Radicales } OH\cdot + \text{Oxígeno}$ |
| Ultrasonido | Ultrasonido + $H_2O \rightarrow H + OH\cdot$ | $O_3 + \text{Ultrasonido} \rightarrow O_2 + O(^1P)$; $O(^1P) + H_2O \rightarrow H_2O_2 \rightarrow 2OH\cdot$ | Ultrasonido + UV + O_3 $\rightarrow \text{Radicales } OH\cdot$ | Ultrasonido + $H_2O_2 + UV$ $\rightarrow \text{Radicales } OH\cdot$ |
| Otro | Fenton: $H_2O_2 + Fe^{+2} \rightarrow OH\cdot$ + $OH\cdot + Fe^{+3}$ | Onda de choque + ozono $\rightarrow \text{Radicales } OH\cdot$ | | |

Tabla 1.1 Métodos de oxidación avanzada [21].

Estos avances en el tratamiento del agua representan un paso crucial hacia la mitigación de la crisis del agua dulce y la mejora en la sostenibilidad del recurso hídrico a nivel global.

El radical HO· descompone las toxinas en el agua mediante una serie de reacciones químicas, que finalmente conducen a la conversión de compuestos orgánicos en solución en agua y dióxido de carbono junto con ácidos minerales y sales. En este sentido, los productos finales son esencialmente inofensivos. Por ejemplo, la descomposición completa del metanol (resultando en CO₂ y agua) a través de múltiples interacciones con los radicales HO· se puede resumir de la manera indicada en la Tabla 1.2

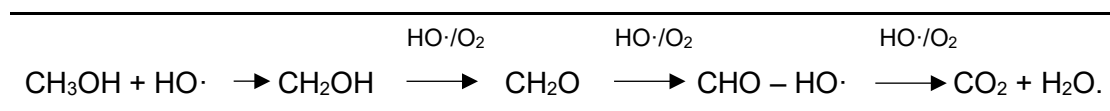


Tabla 1.2 Descomposición del metanol por interacciones con radicales HO· [21].

Los procesos convencionales de oxidación avanzada requieren la presencia de precursores químicos en el lugar de tratamiento, los cuales se incorporan al agua para producir radicales hidroxilos. Además, es necesario contar con infraestructura para el almacenamiento de estos compuestos. Por ejemplo, en un sistema de oxidación avanzada basado en ozono y peróxido de hidrógeno, se deben disponer tanques para almacenar oxígeno líquido, equipos para la generación de ozono y depósitos específicos para el peróxido de hidrógeno, una sustancia con propiedades altamente oxidantes y potencialmente peligrosa. Como resultado, los costos asociados a esta tecnología son superiores a los de los métodos convencionales de tratamiento de agua [21].

1.1.5 Técnicas de oxidación avanzada asistidas por plasma para la degradación de contaminantes orgánicos en agua

Los procesos físicos y químicos antes mencionados que conducen a la formación de HO· en el agua también se generan cuando un plasma se pone en contacto con el agua. El plasma es una fuente de campos eléctricos elevados, partículas energéticas cargadas, partículas reactivas, luz ultravioleta, e incluso ondas de choque, que inducen la producción de HO· en solución. Además, la química del plasma, impulsada en fase gaseosa no solo genera el radical HO· y el peróxido de hidrógeno (derivado del vapor de agua) sino también grandes cantidades de especies reactivas de oxígeno (ROS), tales como ozono, oxígeno singlete, el radical nitrato y el superóxido (O₂^{-·}). Los radicales en fase gaseosa producidos en el plasma ingresan al agua líquida por difusión de acuerdo con sus respectivos coeficientes de Henry [21]:

$$p_L = k_H c_L, \tag{1.1}$$

donde:

p_L : Presión parcial del radical sobre el líquido.

k_H : Constante dimensional de la ley de Henry.

c_L : Concentración en el líquido.

El plasma también interactúa con el agua líquida generando directamente especies reactivas en la interfase [45], [46], [47]. Esta interacción interfacial compleja se muestra esquemáticamente en la Figura 1.4.

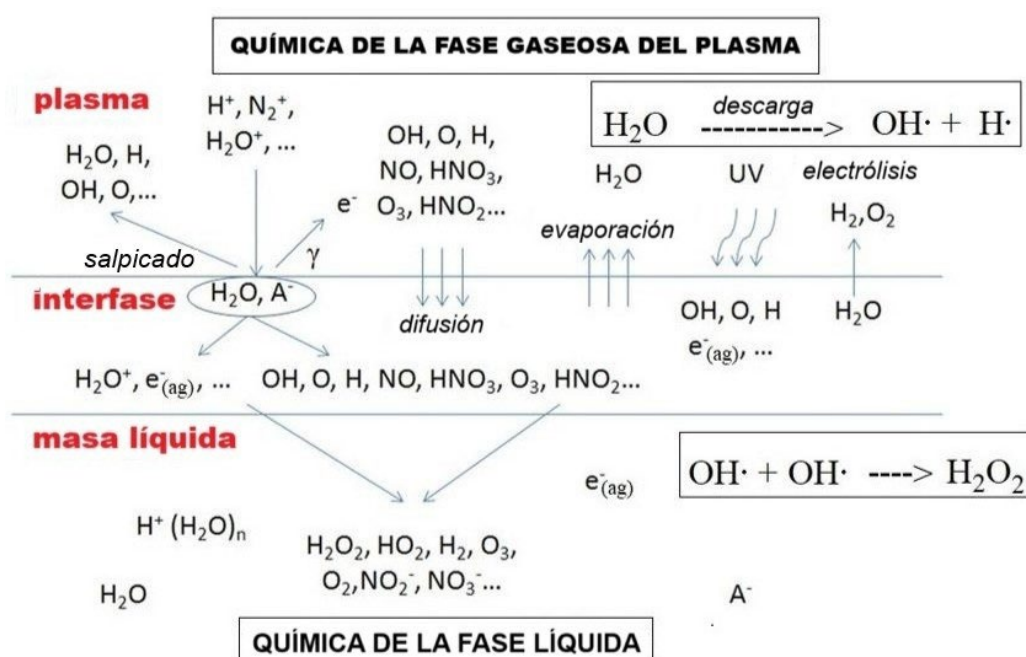


Figura 1.4 Representación esquemática de los procesos físicos y químicos que tienen lugar en la interfase plasma-líquido [21].

La compleja interacción plasma-líquido se comporta de hecho como la fuente de los consumibles utilizados en la oxidación avanzada convencional (por ej. ozono y peróxido de hidrógeno), impulsando una gama de procesos de oxidación avanzada en el líquido. No obstante, la interacción plasma-líquido ofrece ventajas con respecto a la oxidación avanzada convencional: En primer lugar, no se requieren en general gases consumibles, ya que los plasmas pueden generarse utilizando aire ambiente o el propio líquido [48]. Además, las tasas de descomposición alcanzadas son superiores a las de los métodos químicos tradicionales gracias a la diversidad de procesos de oxidación avanzada que se desarrollan en la solución [21]. Al eliminar la necesidad de consumibles, se reducen los

costos y la infraestructura necesarios, lo que hace que este enfoque sea viable para aplicaciones de uso local, como en regiones con infraestructura de tratamiento de agua limitada. Finalmente, la tecnología de plasma es flexible y modular, pudiendo integrarse fácilmente como una etapa adicional en sistemas convencionales de tratamiento de agua, similar a una etapa de desinfección por UV, pero con la ventaja adicional de su capacidad avanzada para eliminar micro contaminantes junto con la desinfección. Sin embargo, la cantidad de trabajos reportados en la literatura sobre reactores de plasma a escala piloto para la purificación de líquidos es escasa.

1.1.6 Eficiencia energética de los reactores de plasma para la degradación de contaminantes orgánicos en agua

La investigación y el desarrollo de reactores de plasma para la purificación de líquidos están dirigidos a optimizar su eficiencia energética. Sin embargo, realizar una comparación basada en datos obtenidos de la literatura científica representa un desafío, ya que la eficiencia energética varía no solo según el tipo de reactor de plasma, sino también por diversos factores tales como la composición química y concentración inicial del contaminante, el grado de conversión alcanzado y los subproductos generados, la presencia de catalizadores o aditivos, el pH de la solución, las características de la fase gaseosa y la presión ambiental en la que se genera el plasma; entre otros.

Una forma ampliamente usada para medir el rendimiento energético de los diferentes reactores de plasma es a través del rendimiento energético G_{50} , es decir, la cantidad en gramos de contaminante convertido dividido por la energía en kWh requerida para una conversión del 50% del contaminante [24]:

$$G_{50} \equiv \frac{1.8 \times 10^3 V_p C_0 M}{P_r t_{50}}, \quad (1.2)$$

siendo:

G_{50} : Rendimiento del reactor de plasma (g/kWh).

V_p : Es el volumen de procesamiento (L).

C_0 : Concentración inicial de la solución (mol/L).

M : Peso molecular del contaminante (g/mol).

P_r : Potencia media del reactor (kW).

t_{50} : Tiempo requerido para una conversión del 50% (s).

En [24] se calcularon y compararon los rendimientos energéticos de 27 tipos principales de reactores de plasma en relación con su desempeño en la purificación de agua. Los datos utilizados provienen de estudios realizados por distintos grupos de investigación en las últimas dos décadas. A partir de la información recopilada, se determinaron los rendimientos energéticos y se estableció una comparación entre ellos.

Debido a que uno de los principales factores que afecta el cálculo del rendimiento energético es el efecto de los intermediarios producidos, los rendimientos energéticos fueron calculados en base a datos reportados para un 50% de decoloración de colorantes debido a la mínima interferencia de los intermediarios generados en el proceso de degradación. La decoloración de los colorantes se utiliza comúnmente para evaluar la capacidad de los reactores de plasma en la descontaminación del agua [49], [50], [51].

Es importante mencionar que la métrica G_{50} supone una descomposición del contaminante de orden cero. Los rendimientos energéticos G_{50} dependen, por lo tanto, de la concentración inicial C_0 del contaminante. A los efectos de mitigar este problema, los datos tabulados [24] muestran una diferencia en las concentraciones iniciales $< 30\%$.

Con el fin de realizar comparaciones de eficiencias entre reactores, se puede evaluar la eficiencia energética relativa (*REE*) de un determinado reactor, siendo $REE = G_{50}/G_{50r}$ donde G_{50} es la eficiencia energética del reactor que se está analizando y G_{50r} la eficiencia energética de un reactor tomado como referencia [24]. Sin embargo, la métrica obtenida solo es apropiada para reactores que operan en forma discontinua (tipo *batch*) con contaminantes caracterizados por decaimientos de orden cero.

Los valores calculados de la métrica G_{50} evidencian diferencias muy significativas, de hasta cinco órdenes de magnitud en la eficiencia de los distintos reactores de plasma, siendo los reactores más eficientes aquellos basados en una descarga corona pulsada en contacto con finas gotas o capas delgadas del líquido a tratar, es decir, maximizando la interfase gas-líquido donde se concentran esencialmente las reacciones químicas inducidas por el plasma.

En [52] se calcularon métricas de eficiencia energética eléctrica adecuadas para comparar diferentes sistemas de oxidación avanzada, sin tener en cuenta la naturaleza de los sistemas, pero considerando el orden cinético general para la descomposición de contaminantes (es decir, si es de orden cero o de primer orden). Para situaciones en las que el contaminante exhibe una eliminación de primer orden, la energía eléctrica por orden EE/O (es decir, la energía eléctrica en kWh requerida para provocar la degradación de un contaminante en un orden de magnitud en un volumen de 1 m^3 de solución contaminada [52]) se define como:

$$EE/O \equiv \frac{P_r t_p \times 1000}{V_p \times 60 \log\left(\frac{C_0}{C_{(t)}}\right)}, \quad (1.3)$$

para operaciones en *batch*, y para operaciones de flujo continuo como:

$$EE/O \equiv \frac{P_r}{F_p \log\left(\frac{C_0}{C_{(t)}}\right)}, \quad (1.4)$$

siendo:

t_p : Tiempo de procesamiento (min).

$C_{(t)}$: Concentración de la solución en el tiempo de procesamiento (mol/L).

F_p : Caudal de procesamiento (m³/h).

Los valores de P_r , V_p y C_0 fueron definidos en la (1.2). Las ecuaciones (1.3) y (1.4) presentan una métrica adecuada para describir la eficiencia energética eléctrica de los reactores de oxidación avanzada porque los resultados son independientes de la concentración inicial del contaminante (C_0).

1.1.7 Reactores de plasma para la degradación de contaminantes orgánicos en líquidos: experimentos a escala de mesada de laboratorio

Debido a que el plasma interactúa con el líquido en la interfase generando reacciones principalmente en la capa límite gas-líquido, [21], [22] los sistemas plasma-líquido energéticamente eficientes están diseñados con grandes áreas interfaciales (como películas líquidas delgadas o aerosoles líquidos [24]) para maximizar el área de contacto del plasma con el líquido. En consecuencia, la mayoría de las investigaciones reportadas en la literatura sobre sistemas plasma-líquido se centraron en capas delgadas de agua o pequeñas gotas, dificultando así el procesamiento de grandes volúmenes de líquido. Como consecuencia, la mayor parte de los trabajos publicados (ver p. ej., [53], [54], [25], [55], [56], [57], [58], [59], [60], [61], [62]) emplean volúmenes pequeños, típicamente en el rango de ~10–1000 cm³. En la mayoría de los casos las configuraciones experimentales reportadas operan en modo *batch* (incluyendo sistemas de recirculación). Dependiendo de las características de la fuente de excitación, configuración de los electrodos y forma de inyección del líquido a tratar, se emplearon diferentes tipos de descarga, como la descarga de barrera dieléctrica (DBD) incluyendo al tipo superficial (SDBD), la descarga corona

pulsada en contacto con líquidos, la descarga tipo arco deslizante (*gliding arc*), y la descarga tipo *streamer*. Típicamente la amplitud de tensión aplicada se encuentra entre 5 y 30 kV, con una frecuencia de repetición de pulsos entre 0.02 y 50 kHz. Las potencias medias empleadas varían según el tipo de descarga, entre 1 y 5 W para las descargas corona pulsadas, entre 10 y 30 W para las descargas tipo DBD o SBDB, hasta unos 150 W en descargas tipo *gliding arc*. En la mayoría de los experimentos se empleó aire húmedo (usualmente cerca de la saturación) pero también se reportan experimentos en diferentes gases (Ar, Ar/O₂, He, O₂ o N₂). En algunos casos además se adicionaron ciertos compuestos a la fase líquida, como por ejemplo Fe(II) o H₂O₂ para forzar la formación del radical hidroxilo vía hidrólisis o el mecanismo Fenton, o catalizadores estructurados como óxidos de Cerio (CeO₂) soportados en esferas de alúmina. Diferentes experimentos fueron reportados para una amplia variedad de contaminantes del agua, incluyendo colorantes sintéticos, bacterias, PFAS, agroquímicos y residuos farmacológicos.

1.1.8 Motivación y objetivos de la Tesis

1.1.8.1 Motivación de la Tesis

El creciente número de estudios publicados en los últimos años sobre plasmas no-térmicos en (y en contacto con) líquidos, refleja el creciente interés en este particular campo de las descargas eléctricas; no únicamente por la riqueza de la física y química involucradas, sino también por el gran número de aplicaciones tecnológicas. En particular, una de las aplicaciones más relevantes es la purificación de agua a través de procesos de oxidación avanzados no convencionales asistidos por plasma.

Los reactores de plasma para la purificación de agua son un medio alternativo para inducir procesos de oxidación avanzados en líquidos con el propósito de degradar contaminantes orgánicos y eliminar microorganismos. Dado que los plasmas inducen simultáneamente una amplia gama de procesos de oxidación avanzada en el líquido, actualmente se los estudia como un medio para abordar la degradación de contaminantes recalcitrantes, de creciente preocupación. Los plasmas producen una gran cantidad de especies reactivas en solución sin la necesidad de insumos químicos agregados, que es una propuesta clave de valor. Sin embargo, el desafío mayor continúa siendo el escalado de la tecnología. Tal desafío de orden científico/tecnológico motiva la presente Tesis.

La maduración de la tecnología del tratamiento de agua con plasma requiere la realización de pruebas a escala piloto en entornos prácticos. Los resultados de esta Tesis permitirán evaluar la eficacia de este enfoque bajo condiciones relevantes.

1.1.8.2 Objetivos de la Tesis

De acuerdo con el plan de trabajo, los objetivos de la Tesis son a) El diseño, construcción y caracterización de una fuente de plasma no-térmico autosustentable alimentada por energía solar, apropiada para el tratamiento de líquidos y b) El estudio de la aplicación de la fuente de plasma no-térmico autosustentable en la purificación de agua.

Específicamente, dentro de la amplia variedad de descargas no-térmicas en (y en contacto con) líquidos, se propone estudiar la descarga corona pulsada en fase gaseosa (en una atmósfera de aire) a través de la cual se inyecta el agua a tratar. Como contaminante modelo se propone usar el índigo carmín. El rendimiento energético del proceso de purificación de agua con plasmas es favorecido por el incremento del área de la interfase gas-líquido, y consecuentemente por bajos volúmenes de procesamiento. Los esfuerzos desde el punto de vista tecnológico se orientarán en obtener un diseño capaz de operar con niveles de rendimiento elevados, pero manteniendo a su vez una velocidad de procesamiento adecuada para que la aplicación tenga un sentido práctico. En este respecto, un volumen de procesamiento de ~ 10 litros por minuto pueden ser considerado como un nivel umbral apropiado. La búsqueda de la optimización del rendimiento energético del proceso de tratamiento de agua con plasma será un objetivo primario de este trabajo, debido a que se lo va a operar de forma autosustentable a través del aprovechamiento de la energía solar. El estudio de la descarga incluirá la aplicación de diagnósticas eléctricas con resolución temporal para inferir las formas de onda de corriente y tensión y la potencia consumida por las descargas, además de estudios espectroscópicos (usando como sensor de luz un tubo foto-multiplicador) de absorción de radiación UV, para inferir la concentración de partículas reactivas del plasma en fase gaseosa. Los parámetros de operación de la descarga se correlacionarán con los resultados de los análisis físicos y químicos que se obtengan del agua tratada, a los fines de establecer la condición óptima de operación de la descarga.

Las actividades concluirán con la construcción, caracterización y optimización de un reactor de plasma a escala piloto autosustentable para la purificación de agua, que pueda ser utilizado en zonas rurales o remotas donde no existe electrificación, o en condiciones de emergencia.

1. 2 Antecedentes

Existen escasos antecedentes reportados de reactores de plasma a escala piloto para la degradación de contaminantes orgánicos en agua, similares al que se desarrolla en esta Tesis. A continuación, se brinda una revisión de los casos reportados.

La primera actividad a escala piloto de la tecnología de oxidación avanzada asistida por plasma para la purificación de líquidos fue desarrollada por Aquapure Technologies, Ltd en 2010 [63]. Esta empresa construyó una unidad piloto que dispone de dos reactores de plasma idénticos conectados en serie (Figura 1.5). En la parte superior de la Figura 1.5 se muestra uno de tales reactores con sus circuitos periféricos, mientras que en la parte inferior se muestra un detalle del electrodo activo.

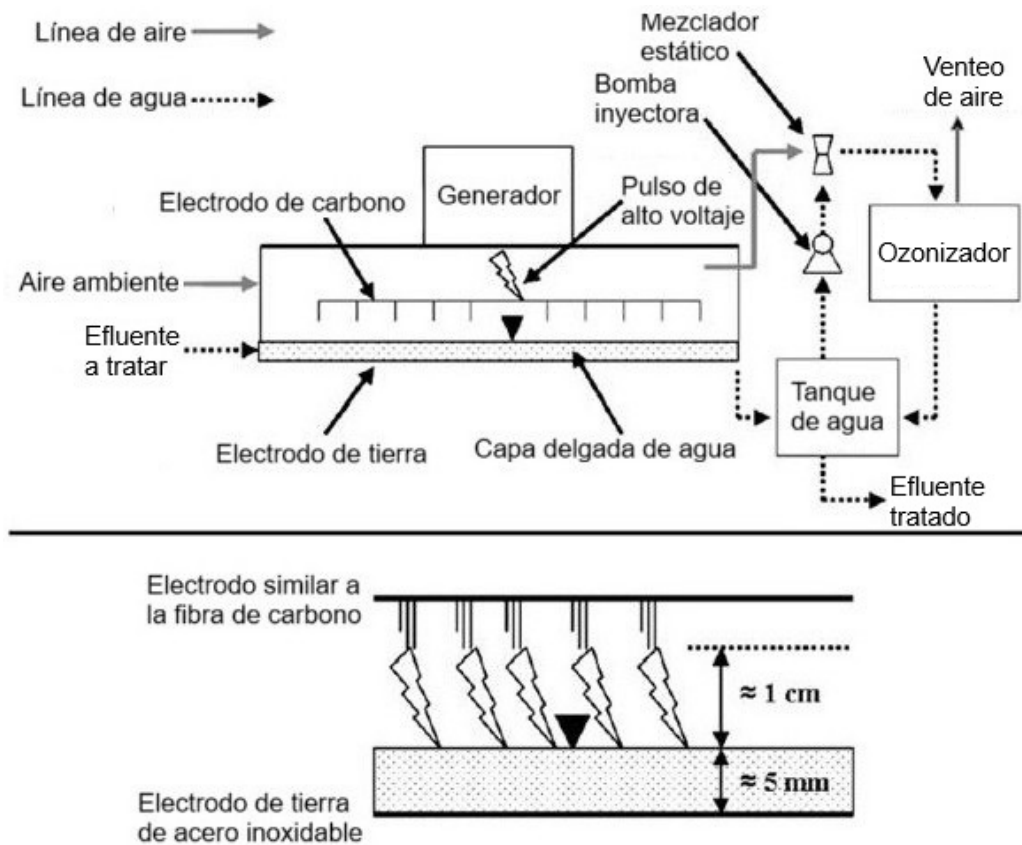


Figura 1.5 Diagrama esquemático de la unidad piloto (arriba) y detalle de los electrodos del reactor (abajo) [63].

El agua fluye en una película delgada ($\approx 5\text{ mm}$) a lo largo del electrodo de tierra de acero inoxidable (ánodo) donde se expone a pulsos eléctricos de alto voltaje. Los pulsos eléctricos del generador tienen frecuencias que van de 500 a 1000 Hz, voltaje máximo de 8.0 kV, corriente máxima de 100 A, energía máxima de 1 J y tiempo de subida de aproximadamente 18 ns. Dependiendo del voltaje y la frecuencia aplicados, cada reactor consume entre 0.4 y 1.0 kW, mientras que el bombeo y los controles externos demandan aproximadamente 2.8 kW. Los pulsos eléctricos generan una descarga de corona que se extiende aproximadamente 1 cm desde el cátodo de fibra de carbono hasta la superficie

del agua. La configuración utilizada (descarga corona pulsada en contacto con una fina capa de líquido) sigue las recomendaciones reportadas por [24].

Las pruebas se realizaron en modos de operación tipo *batch* (con recirculación) y de flujo continuo (paso único). Después de pasar a través del primer reactor, el agua se recoge en un tanque de almacenamiento antes de ser bombeada a un ozonizador o al segundo reactor. El ozonizador combina una parte del agua tratada del primer reactor con aire rico en ozono ($\approx 2 \text{ g/m}^3$) del espacio de cabeza del reactor utilizando un inyector tipo Venturi. Para la configuración de paso único, esta mezcla se recoge en otro tanque de almacenamiento durante un tiempo adicional de contacto con el ozono antes de mezclarse y descargarse con el efluente del primer reactor. Luego, el exceso de ozono se extrae del sistema mediante vacío y se recombina en una unidad de destrucción de ozono. Los tiempos de residencia hidráulica en el reactor, el tanque de almacenamiento y el reactor de ozono son de aproximadamente 0.5 min, 4–7.5 min y 1.5 min, respectivamente. Los tiempos de residencia hidráulica en el reactor y el tanque de almacenamiento dependen del caudal del proceso, mientras que el tiempo de residencia en el ozonizador permanece relativamente constante porque el caudal de inyección ($\approx 40 \text{ L/min}$) está controlado por una bomba independiente. A continuación, el proceso se repite en el segundo reactor antes de ser bombeado fuera de la planta piloto. Para la configuración discontinua o en *batch* se utiliza una bomba de recirculación que permite que el agua circule continuamente a través de un solo reactor y el ozonizador.

La unidad piloto fue testeada en la degradación de trazas de compuestos orgánicos, así como de productos farmacéuticos y disruptores endocrinos. Se monitoreó la degradación de siete compuestos indicadores en aguas residuales tratadas terciariamente y en aguas superficiales enriquecidas para evaluar los efectos de las diferentes calidades del agua en la eficiencia del proceso. Las pruebas se realizaron en modo *batch* y de paso único, para examinar las tasas de degradación de los contaminantes y las capacidades de remediación de la tecnología, respectivamente. Los valores de degradación de energía eléctrica por orden de magnitud (EE/O) variaron desde $< 0.3 \text{ kWh/m}^3$ para compuestos fácilmente degradable (p. ej., carbamazepina) en aguas superficiales, hasta 14 kWh/m^3 para compuestos más recalcitrantes (p. ej., meprobamato) en aguas residuales. También se monitorearon los cambios en la materia orgánica según la absorbancia UV254 y se correlacionaron con la degradación de contaminantes. Estos resultados indican que la tecnología de oxidación avanzada asistida por plasma puede ser una alternativa viable a los métodos de oxidación avanzada tradicionales debido a sus requisitos de energía comparables para la degradación de contaminantes, y su capacidad para operar sin ningún insumo químico adicional.

En el año 2015 se reportó un estudio de un reactor de plasma no-térmico destinado a la eliminación de microorganismos en agua [64]. Un esquema se muestra en la Figura 1.6.

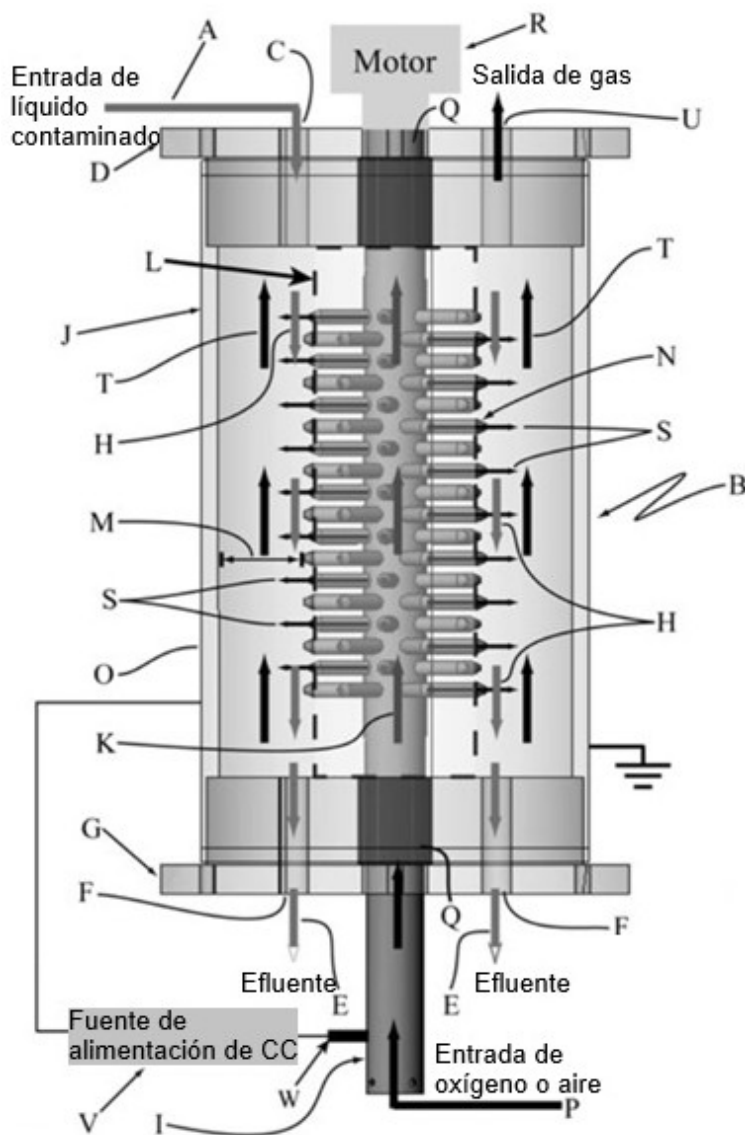


Figura 1.6 Esquema del reactor de plasma empleado en [64].

En el reactor de la Figura 1.6 (amparado en una patente [65]) se ilustra la introducción del líquido contaminado con bacterias (A) que ingresan a la cámara tubular de 300 cm³ donde se genera el plasma (B) a través de una entrada (C) en la brida superior del reactor (D), y salen como efluente tratado (E) a través de salidas (F) en la brida inferior del reactor (G), después de viajar axialmente a través de la cámara tubular de plasma (H). Un eje hueco, giratorio y eléctricamente conductor (I) se encuentra en arreglo coaxial con la pared exterior de la cámara de plasma tubular (J) que sirve como electrodo positivo. Este electrodo central tiene a su vez un arreglo de pines huecos (K) diseñados para liberar burbujas finas de gas

y sirven como electrodos negativos, y se encuentran fijados y sobresaliendo perpendicularmente de la superficie del electrodo central. En los experimentos de inactivación reportados se utilizaron 40 pines en el reactor de plasma. Las puntas de electrodos huecos sobresalen a través de una funda eléctricamente aislante construida a partir de alúmina o PTFE, que gira con el conductor central, y que se utiliza para aislar eléctricamente los electrodos negativos hasta el punto en el que entran en contacto con el fluido contaminado. El espacio (M) entre las puntas de los electrodos huecos (N) y la pared interna del cilindro externo (O) se establecieron en aproximadamente 1.5 mm para los experimentos reportados. Antes de la introducción de las suspensiones bacterianas, se introduce aire comprimido (P) en el sistema a través del eje (I), que gira sobre cojinetes (Q) mediante un motor (R) que rota a velocidad de giro fija de 1000 rpm. El aire se expulsa hacia la cámara del reactor tubular a través del centro de los pines huecos. Para iniciar y mantener la descarga de plasma se utilizó una fuente de alimentación de CC pulsada. Los pulsos de corriente presentan un valor inicial de aproximadamente 14 A, para rápidamente estabilizarse en un valor cercano a 2 A, este cambio está acompañado por un voltaje inicial relativamente bajo de unos 150 V y que rápidamente se eleva hasta los valores de trabajo de unos 600 V.

La capacidad biocida de la tecnología desarrollada fue testeada en las bacterias *Acidithiobacillus ferrooxidans* (una bacteria Gramnegativa que oxida sulfuros a sulfatos y hierro ferroso a hierro férrico) y *Legionella gratiana* (una bacteria Gramnegativa utilizada como sustituto del patógeno humano *Legionella pneumophila*, que puede ser un contaminante peligroso en los sistemas de agua de refrigeración). Las bacterias cultivadas se dispersaron en agua y se trataron en el reactor soluciones de 300 cm³. Los resultados mostraron una reducción aproximada de 6 log para el caso de la *A. ferrooxidans* para 40 s de tratamiento con plasma, mientras que la misma reducción fue alcanzada para la *L. gratiana* pero con un tratamiento de 20 s. La modelización de los aspectos tecno económicos de la tecnología propuesta indicó su potencial para ser competitiva con los métodos de desinfección químicos acuosos convencionales existentes.

En el año 2016 se reportó la caracterización experimental de un reactor de plasma escalado para la descontaminación de líquidos [66]. El reactor se basó en una configuración previa de 1 litro de capacidad [25] y 1 electrodo, que fue escalado a 7 electrodos alimentados por una fuente pulsada de mayor potencia. La capacidad oxidante del reactor, destinado a descomponer compuestos refractarios presentes en efluentes industriales, fue evaluada usando una solución de índigo carmín como contaminante modelo. Los resultados fueron a su vez comparados con el reactor de 1 electrodo.

La Figura 1.7 muestra un esquema del reactor utilizado junto con las diagnósticas eléctricas usadas para su caracterización. Se muestra además un detalle de la configuración de electrodos usado. El reactor utiliza un arreglo de 7 descargas corona pulsadas en paralelo en contacto con el líquido a tratar pulverizado en forma de finas gotas. La descarga se realizó en aire húmedo.

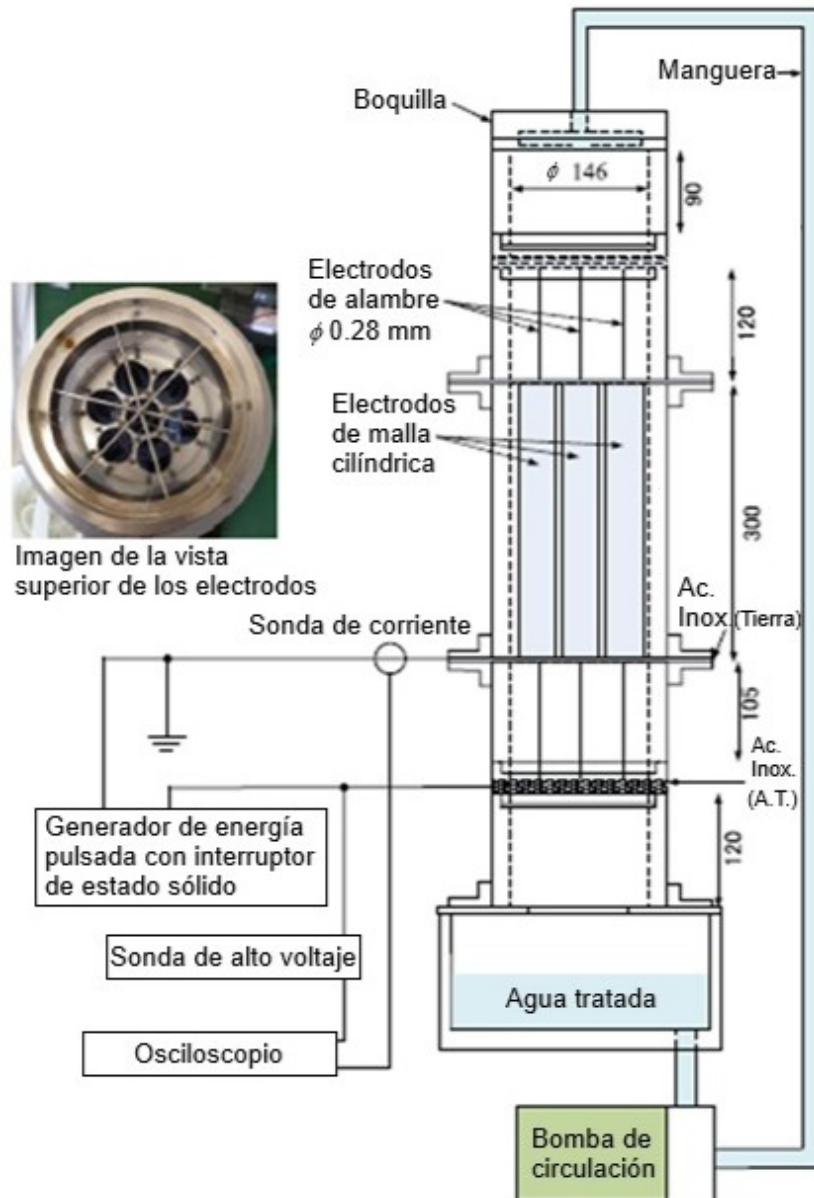


Figura 1.7 Reactor de plasma escalado de 7 electrodos [66].

En la Figura 1.8 se muestran las formas de onda de tensión y corriente obtenidas en el reactor de 7 electrodos. Los tiempos de crecimiento de las ondas de tensión y corrientes son muy pequeños (unos 10 ns), y casi toda la potencia de esta descarga se entrega en el

primer ciclo (≈ 100 ns) lo cual resulta conveniente para no elevar la temperatura del gas. La energía por pulso para el reactor de 7 electrodos fue de 87 mJ, unos 12mJ/electrodo. La energía por electrodo fue similar en ambos experimentos, así como el caudal de líquido por electrodo (3 L/min). La tasa de repetición de pulsos se mantuvo fija en 500Hz.

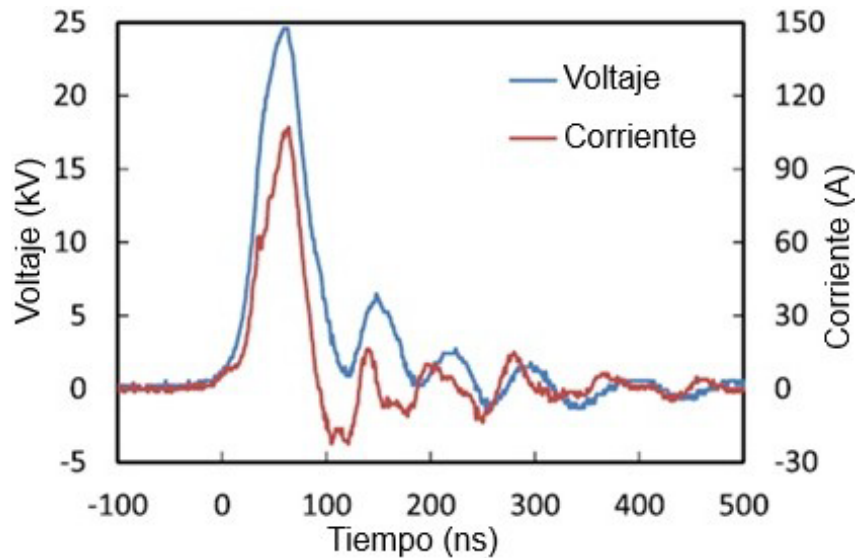


Figura 1.8 Ondas de voltaje y corriente obtenidas en el reactor de siete electrodos [66].

La Figura 1.9 muestra la concentración de índigo carmín en función del tiempo de tratamiento para los reactores de uno y de siete electrodos.

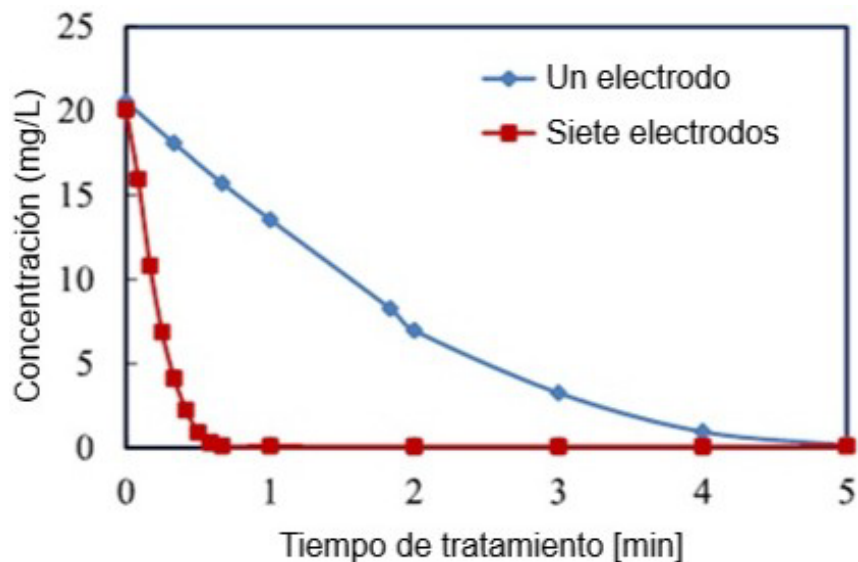


Figura 1.9 Concentración de índigo carmín en función del tiempo de tratamiento para los reactores de uno y siete electrodos [66].

Los valores de energía por pulso y caudal fueron de 12 mJ y 3 L/min respectivamente para el reactor de un electrodo y de 87 mJ y 21 L/min para el reactor de siete electrodos. El volumen total del agua de tratamiento fue de 3 L para ambos reactores.

Los resultados indicaron que cuando la energía de descarga y el caudal, que son siete veces mayores que los del reactor de un electrodo, se aplicaron al reactor de siete electrodos, el tiempo del tratamiento con el reactor de siete electrodos fue siete veces más corto que el del reactor de un electrodo. Por otra parte, cuando la energía de descarga y el caudal de ambos reactores fueron similares, el tiempo de tratamiento para el reactor de siete electrodos fue más corto que el del reactor de un electrodo, probablemente debido a un mejor aprovechamiento de las partículas reactivas generadas (mayormente ozono en este caso). A partir de estos resultados los autores concluyen que es posible acortar el tiempo de tratamiento sin disminuir la eficiencia energética, al aumentar tanto el número de electrodos como la potencia de descarga.

La aplicación de los plasmas no-térmicos a través de una corona pulsada también se evaluó además como un método eficaz para eliminar restos de productos farmacéuticos en agua [26]. Los contaminantes farmacéuticos en el medio ambiente son un tema de creciente preocupación. Además, el tratamiento convencional de aguas residuales tiene una eficacia limitada en muchos productos farmacéuticos en concentraciones de una parte en 10^9 – 10^{12} partes de agua.

El trabajo se enfocó en establecer la viabilidad y la eficacia de un reactor a escala piloto, basado en una descarga corona pulsada, en la eliminación de una amplia gama de productos farmacéuticos en aguas residuales sin tratar de un hospital público, y en aguas residuales tratadas biológicamente de un instituto de atención médica. Se observó una oxidación no selectiva de los compuestos farmacéuticos observados (un total de 32 compuestos) logrando resultados efectivos con un costo energético razonable. En las aguas residuales sin tratar, se logró reducir un 87% de los productos farmacéuticos residuales (excluyendo la cafeína fácilmente biodegradable) con una eficiencia energética por orden de magnitud de 1 kWh/m³. En cambio, en las aguas residuales tratadas biológicamente, se alcanzó una eliminación completa (100%) con una eficiencia de 0.5 kWh/m³.

En la Figura 1.10 se muestra la configuración experimental utilizada. El agua para tratar se inyecta a través de una placa perforada con orificios de 1 mm de diámetro, permitiendo que el agua caiga libremente atravesando el plasma generado. El reactor se acopló con un sistema de circulación de agua que incluye un tanque de 50 L. El generador de pulsos utilizado permitió un ajuste escalonado de la frecuencia de repetición de pulsos desde 100 a 840 Hz, que se correlaciona linealmente con un rango de potencia nominal de 30 a 250

W debido a que cada pulso entrega una energía de 0.3 J. En esos experimentos se utilizaron las salidas de potencia máxima y mínima para observar la diferencia entre la eficiencia energética de oxidación en el rango de potencia máxima disponible.

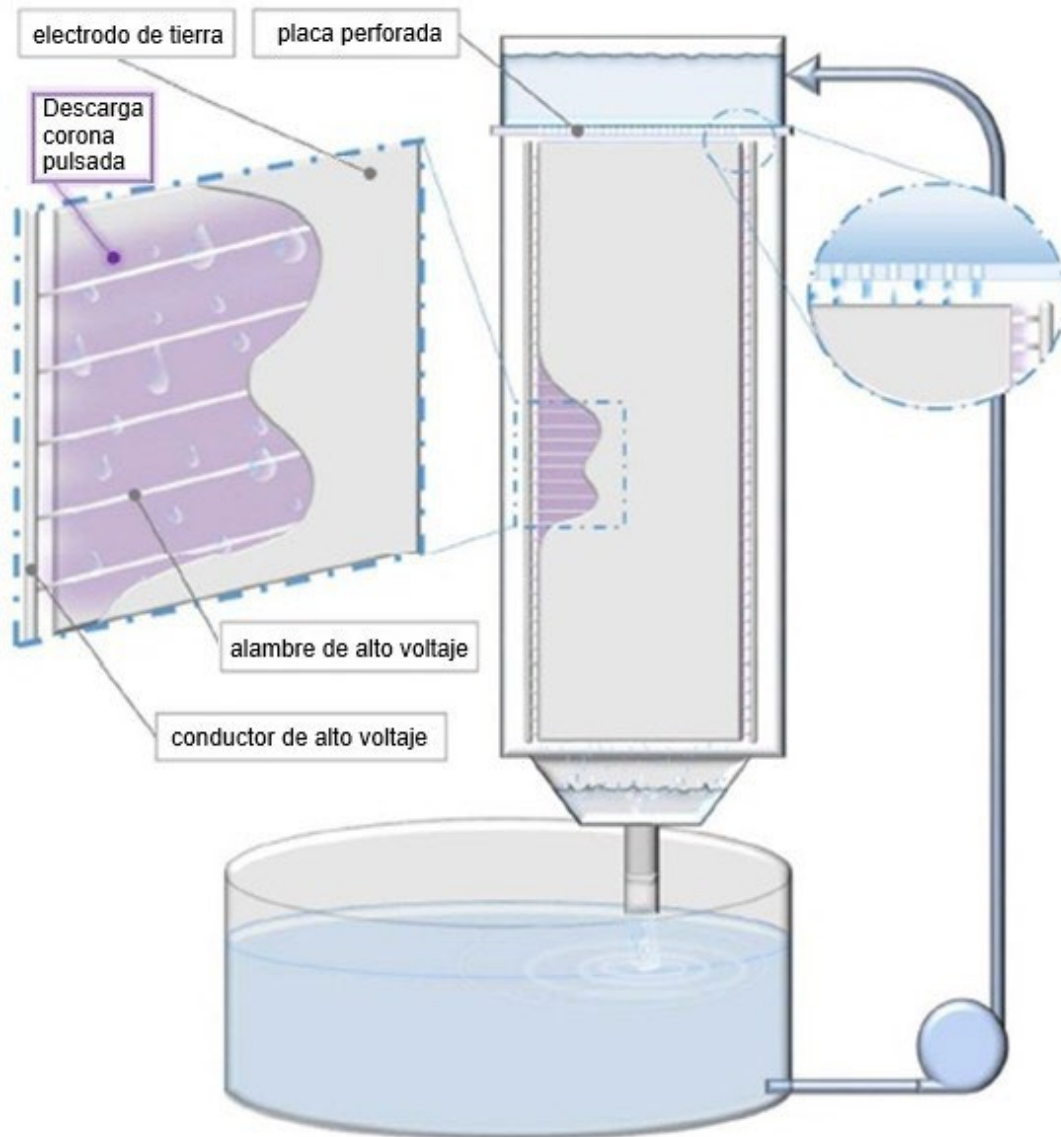


Figura 1.10 Configuración del reactor de descarga corona pulsada en aire [26].

Los resultados indicaron una alta eficiencia del reactor de plasma con un rango de costos operativos aceptables. Sin embargo, la evaluación del costo de capital para el tratamiento con plasma no pudo estimarse, ya que esta tecnología no se encuentra en el mercado. Por otro lado, los autores reconocen que la obstrucción en las pequeñas perforaciones utilizadas para introducir el agua en el reactor de plasma podría ser el principal problema de este diseño en un uso práctico.

En el año 2020 se reportó un estudio sobre una planta de purificación de agua asistida por plasma a escala de laboratorio operando en modo flujo continuo [67]. Un esquema del reactor de plasma se muestra en la Figura 1.11.

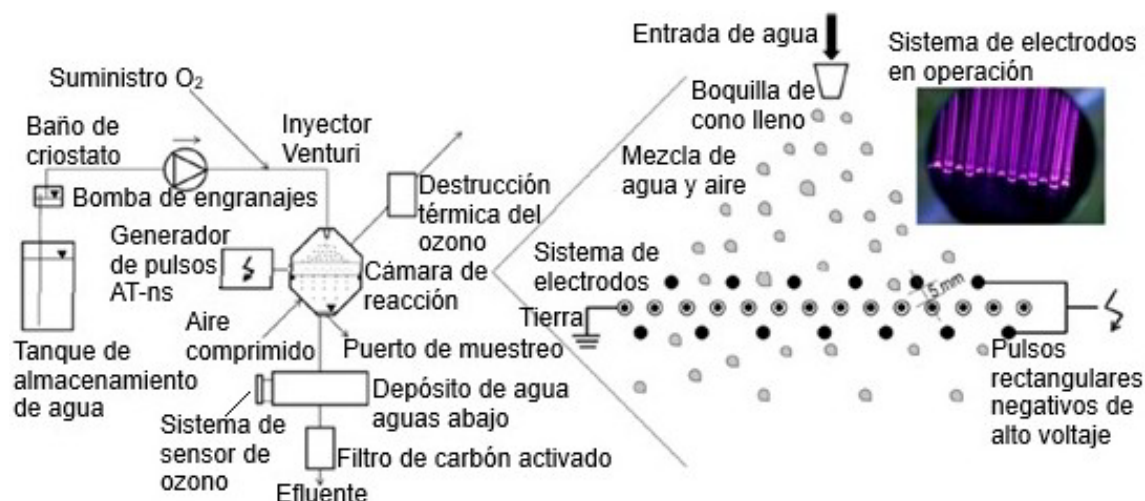


Figura 1.11 Configuración de la planta de tratamiento de agua asistida por plasma a escala de laboratorio [67].

El equipo utiliza una fuente pulsada comercial para aplicar pulsos de alta tensión a un sistema de electrodos sobre el que se pulveriza el agua a tratar.

En la parte superior derecha de la Figura 1.11 se puede observar una fotografía del sistema de electrodos en operación. La configuración de los electrodos consiste en 13 alambres de acero inoxidable, cada uno de 0.25 m de longitud y 0.8 mm de diámetro, ubicados en dos capas superpuestas con una capa intermedia de 25 electrodos similares aterrizados de tungsteno de la misma longitud y de 2 mm de diámetro. Los electrodos de tierra están encerrados por dieléctricos de vidrio, conformando una DBD.

Como sustancias de referencia se utilizaron el índigo carmín, el ácido p-clorobenzoico y el fenol. Los mejores resultados se encontraron para la amplitud de voltaje de 30 kV, una frecuencia de repetición de pulsos entre 0.4 y 0.6 kHz y un ancho de pulso de 500 ns.

En la Figura 1.12 se muestra los niveles de reducción de índigo carmín y la potencia suministrada por la fuente en función del voltaje de pico provisto por la misma, para pulsos con una frecuencia de 600 Hz y ancho de 500 ns. El caudal de la solución fue de 80 L/h y la concentración inicial del colorante fue de 3.7×10^{-4} mol/L.

Se puede observar que la degradación se incrementa prácticamente en forma lineal con el aumento del voltaje de la fuente de alta tensión. La eficiencia energética G_{50} fue de 41.8

g/kWh para el índigo carmín, 0.32 g/kWh para el ácido p-clorobenzoico y 1.04 g/kWh para el fenol.

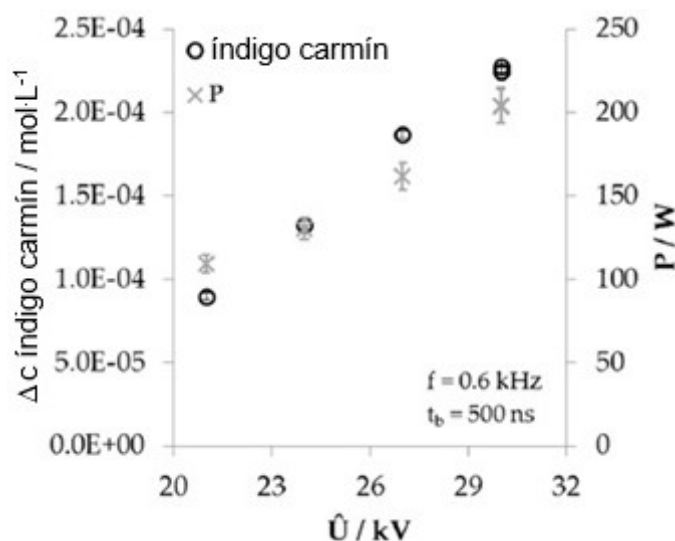


Figura 1.12 Reducción en la concentración de índigo carmín y potencia de la descarga en función del voltaje del voltaje aplicado [67].

Los autores indicaron que la tecnología de plasma para el tratamiento de agua puede escalarse al nivel de una planta piloto, teniendo en principio la capacidad de utilizarse para diferentes aplicaciones a gran escala.

La posibilidad de degradar compuestos recalcitrantes, como son las sustancias polifluoroalquiladas y las perfluoroalquiladas (PFAS), a través de un reactor de plasma a escala piloto, fue también recientemente evaluada [68].

Los PFAS pertenecen a una familia de compuestos químicos sintéticos que se caracterizan por su alta estabilidad química y térmica, estas derivan de los enlaces carbono-flúor, que son de los más fuertes en química orgánica. Las polifluoroalquiladas tienen cadenas de átomos de carbono donde algunos de los hidrógenos han sido reemplazados por átomos de flúor, pero no todos, y las perfluoroalquiladas tienen cadenas de carbono donde todos los hidrógenos han sido sustituidos por flúor. Los PFAS en condiciones normales no se degradan y se acumulan en los organismos vivos, incluyendo los humanos, lo cual podría originar problemas de salud.

Un esquema de la planta de tratamiento, incluyendo 2 reactores de plasma se muestran en la Figura 1.13. En este caso, el equipamiento utilizado para el tratamiento de aguas contaminadas con PFAS está montado en un remolque de 2.6 m por 6.1 m donde se ubican los dos reactores de plasma indicados en la Figura 1.13 (A y B) junto con sus periféricos, incluyendo tubos de argón.

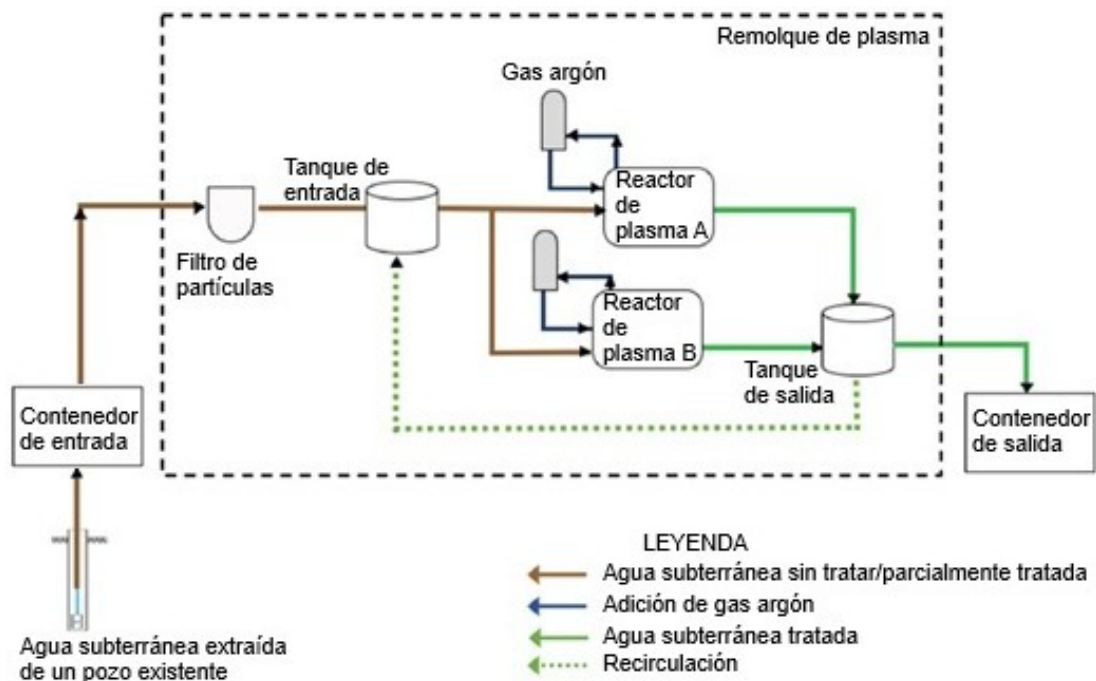


Figura 1.13 Configuración del movimiento del agua a tratar [68].

En la Figura 1.14 se muestra el esquema de uno de los reactores.

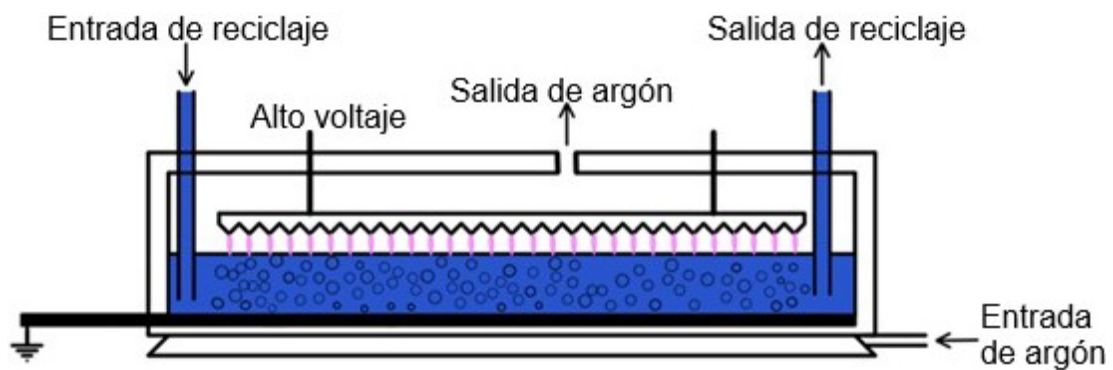


Figura 1.14 Vista en corte de tipo ilustrativa del reactor [68].

Cada reactor contiene seis difusores de microburbujas donde se inyecta el argón que es el encargado de transportar las PFAS hacia la interfase plasma-líquido, donde se concentran las reacciones de degradación. El electrodo de alto voltaje en forma de hoja de sierra es de tungsteno y está suspendido a 1.2 cm por encima de la superficie del líquido, centrado sobre cada difusor. Los electrodos de tierra son de acero inoxidable y se instalaron entre cada difusor. El nivel de agua en la zona de tratamiento de cada reactor se mantuvo a 1.27 cm y el caudal en 7.5 L/min. Las fuentes de alta tensión (una por reactor) son equipos

comerciales que permiten cargar un banco de condensadores de 24 nF a 30 kV, y luego generar la descarga de estos sobre los reactores de plasma a través de sendos *spark gap* giratorios (con una frecuencia de repetición de pulsos de 60 Hz).

La planta piloto fue testada con aguas subterráneas contaminadas con PFAS. La planta operó en modo semicontinuo, con caudales que oscilaban entre 2.4 y 8.4 L/min. Los ácidos perfluoroalquilados de cadena larga (PFAAS) y los precursores de PFAS se redujeron en ≥ 90 % para todos los caudales en un solo ciclo a través de los reactores. Los PFAA de cadena corta se eliminaron en menor medida (0–95 %) debido a su generación durante el tratamiento de las PFAAS y precursores de PFAS, y limitada acumulación en la interfase plasma–gas. Para mejorar la destrucción de los PFAA de cadena corta, se realizaron experimentos en modo discontinuo con la adición de un surfactante, lo que dio como resultado una reducción del 88 % de todos los PFAA de cadena corta en 120 min de tratamiento. Se reportaron valores de EE/O se ubican en el rango 5–15 kWh/m³ de agua tratada para eliminar PFAS, dependiendo de las condiciones específicas del experimento. La EE/O reportada resulta competitiva en comparación con métodos avanzados de oxidación. Los autores indicaron que el sistema de plasma mostró ser una solución prometedora y rápida para tratar aguas contaminadas con PFAS, y a pesar de las limitaciones con las sustancias de cadena corta, los resultados sugieren que esta tecnología tiene un alto potencial para aplicaciones en campo.

Más recientemente, en el año 2022, en una continuación del trabajo anterior [68], se evaluaron las influencias que tienen la energía de descarga, el tamaño y la posición del electrodo conectado a tierra y el número de electrodos de alto voltaje, en la producción de especies reactivas y en la degradación de 1.4-dioxano y ácido perfluorooctanoico [69]. Se encontró que la energía de descarga y el área del plasma controlan en gran medida la efectividad del tratamiento. Se encontró además que aumentar la cantidad de electrodos reduce el voltaje en el reactor y, en consecuencia, las tasas de producción de especies reactivas. Los hallazgos indicaron que, para ese tipo de reactor en particular, la utilización de un solo electrodo de alto voltaje y un electrodo conectado a tierra que abarque la totalidad de la zona de tratamiento da como resultado tasas más altas de eliminación de contaminantes. Los autores indicaron además que el escalado y optimización de reactores de plasma son procesos complejos que depende de una multitud de factores, siendo uno de los más importantes el área de contacto plasma–líquido, cuyo tamaño condiciona el rendimiento del equipo y se correlaciona directamente con las tasas de eliminación de contaminantes [70].

1.3 Conclusiones del Capítulo

La creciente preocupación por contaminantes recalcitrantes y compuestos emergentes, como productos farmacéuticos o sustancias perfluoradas, ha impulsado el interés en tecnologías capaces de ofrecer soluciones sostenibles. Las descargas eléctricas en (y en contacto con) líquidos constituyen una vía prometedora para generar plasmas no térmicos con múltiples aplicaciones, destacándose el tratamiento de agua mediante procesos de oxidación avanzada. A diferencia de las tecnologías convencionales, estos plasmas inducen simultáneamente una variedad de procesos fisicoquímicos que generan especies reactivas ($\text{HO}\cdot$, O_3 y H_2O_2) sin requerir insumos químicos adicionales, lo cual representa una ventaja estratégica frente a métodos que dependen de reactivos costosos o peligrosos. El rendimiento energético, evaluado mediante métricas como G_{50} (gramos de contaminante degradado por kWh al 50%) y EE/O (energía necesaria para reducir un orden de magnitud la concentración del contaminante), permite comparar objetivamente la eficiencia de distintos reactores. Estas métricas evidencian diferencias de hasta cinco órdenes de magnitud entre configuraciones, resaltando la eficacia de aquellas que optimizan la interfase plasma-líquido. En particular, las descargas corona pulsadas en contacto con finas capas o gotas líquidas han mostrado las mayores eficiencias energéticas, facilitando la transferencia de especies reactivas al agua.

No obstante, el desarrollo y escalado de esta tecnología implica desafíos importantes. La estabilidad del plasma, las limitaciones de escala y la necesidad de maximizar el área de interfase gas-líquido son factores críticos que afectan su eficiencia y viabilidad. Aunque se han publicado numerosos estudios, los antecedentes de sistemas a escala piloto siguen siendo escasos, lo que subraya la relevancia del presente trabajo. En este contexto, se plantea el diseño y construcción de un reactor de plasma autosustentable alimentado por energía solar, con capacidad de operar eficientemente en volúmenes de procesamiento relevantes. Se propone como contaminante modelo el índigo carmín, permitiendo evaluar cinética de degradación, especies reactivas generadas y rendimiento del sistema. El enfoque integra caracterización eléctrica y espectroscópica del plasma con análisis del agua tratada, estableciendo una base sólida para su optimización y futura implementación en contextos reales, especialmente en zonas sin infraestructura convencional.

CAPÍTULO 2: EXPERIMENTOS A PEQUEÑA ESCALA

En este capítulo se describen las actividades preliminares a escala de mesada de laboratorio sobre la tecnología de oxidación avanzada asistida por plasma para la descontaminación de líquidos. En particular, se realiza la caracterización de un pequeño reactor de plasma (100 cm^3 de capacidad) basado en una descarga corona pulsada en contacto con el líquido a tratar. La eficiencia energética y capacidad de oxidación del reactor se evalúan empleando el colorante índigo carmín (IC) como contaminante modelo. El IC es un colorante sintético de amplia difusión y que resulta difícil de degradar a través de métodos convencionales. Los principales resultados de este Capítulo fueron publicados en *Plasma* **5**, 265–279 (2022).

2.1 Arreglo experimental

Se utilizó una descarga corona pulsada (positiva) en aire ambiente en contacto con líquido. La Figura 2.1 muestra un esquema eléctrico simplificado de la fuente, el reactor y los elementos de medición usados [71].

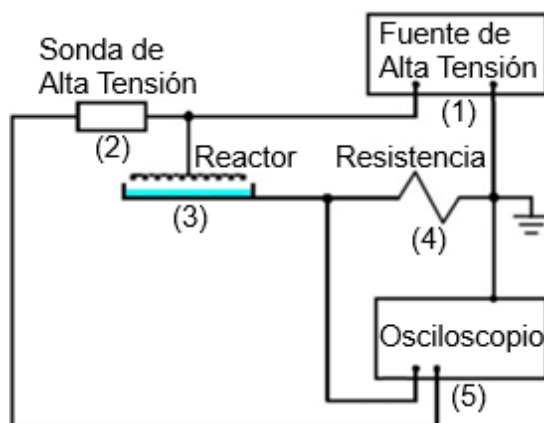


Figura 2.1 Esquema eléctrico de la fuente, reactor y elementos de medición [71].

La fuente de alta tensión (1) permite obtener pulsos con un ancho temporal típico de ~ 100 ns, amplitudes de $\approx 15\text{ kV}$, y una frecuencia de repetición de pulsos ≈ 40 pulsos/s. Se utilizó una fuente comercial. Su funcionamiento se basa en la carga de un banco de condensadores (230 nF) a una tensión de 1500 VCC , y su posterior descarga con la ayuda de un tiristor sobre un transformador de pulsos con núcleo de ferrita. La medición de los pulsos de alta tensión (AT) de la fuente se realizaron a través de una sonda de AT (2) con una atenuación $1000\times$ (Tektronix P6015A). El reactor (3) está formado por un ánodo

que consiste en un bastidor de aluminio de forma cuadrangular (100 × 100 mm) y centro hueco, de manera de reducir su capacidad parásita. Los bordes del bastidor fueron redondeados para reducir la intensidad del campo eléctrico sobre los mismos. En su parte inferior se dispuso un arreglo de 10 alambres tensados de acero inoxidable AISI 304 con un diámetro de 0.27 mm. Por otro lado, el cátodo consiste en una bandeja también construida en AISI 304 en la que se ubica el agua a tratar en forma de lámina delgada. El electrodo anódico se ubica en forma paralela y centrada respecto del electrodo catódico, a una distancia *gap* ajustable entre 8 y 15 mm medidos desde el fondo de la bandeja. La medición de la corriente de la descarga fue realizada utilizando una resistencia shunt (4), tipo coaxial de 0.25 Ω y de muy baja inductancia (T&M SDN-414-025, 1200 MHz), ubicada en la rama aterrizada del circuito. Las señales de corriente y tensión fueron registradas empleando un osciloscopio (5) con una velocidad de muestreo 1 GS/s (Tektronix TDS 2004C). A los efectos de reducir la interferencia electromagnética causada por la fuente pulsada sobre el circuito de medición, el reactor de plasma (3) y la resistencia (4) se ubicaron dentro de jaulas de Faraday. Todas las conexiones eléctricas vinculadas con estas jaulas se ejecutaron a través de cables coaxiales RG-58 con los correspondientes conectores BNC. Debido a la diferencia de longitud entre las líneas de medición (el cable coaxial utilizado para la medición de corriente tiene una longitud de aproximadamente 1.5 m, mientras que el cable de la sonda de voltaje tiene 3 m) se midió un retraso de aproximadamente 10 ns de la señal de tensión respecto de la de corriente [71].

La Figura 2.2 muestra una fotografía del pequeño reactor descrito anteriormente. En la parte inferior se puede observar la bandeja de acero inoxidable y sobre esta el bastidor de aluminio donde se instalan los alambres utilizados como electrodos activos. También se visualizan los accesorios y la regulación del *gap*.

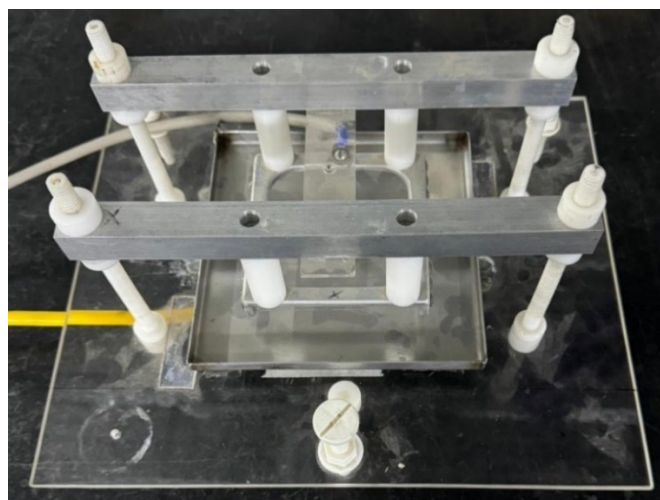


Figura 2.2 Fotografía del primer reactor construido.

La Figura 2.3 muestra una fotografía de largo tiempo de exposición de la descarga corona pulsada operando en el reactor de la Figura 2.2. La fotografía de 4000×6000 pixeles fue obtenida para un tiempo de exposición de 30 s.

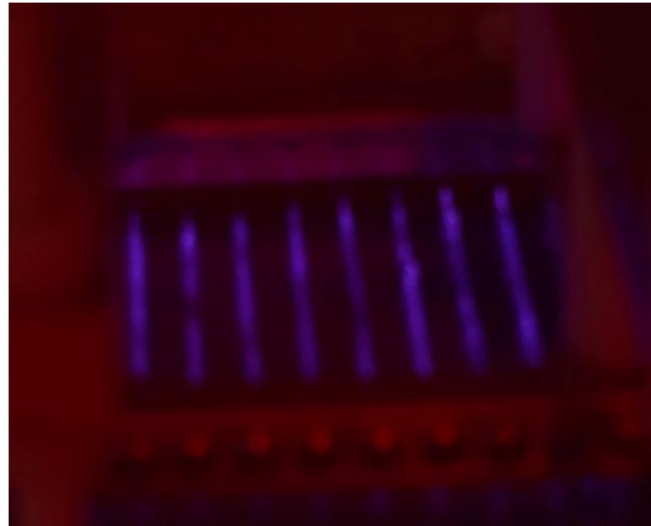


Figura 2.3 Fotografía con largo tiempo de exposición de la descarga corona pulsada [71].

La fuente pulsada utilizada para realizar los primeros trabajos experimentales estaba alimentada desde la red eléctrica. En la Figura 2.4 se puede observar un esquema eléctrico simplificado de la misma. Básicamente su funcionamiento consiste en cargar un condensador a una tensión de 1500 V a partir de una fuente de CC y luego, cuando el tiristor pasa al estado de conducción el condensador se descarga bruscamente sobre el bobinado primario del transformador, logrando tensiones de pico de ≈ 15 kV en el bobinado secundario del este, que se encuentra conectado al circuito serie formado por el reactor y la resistencia de medición de corriente (Shunt coaxial).

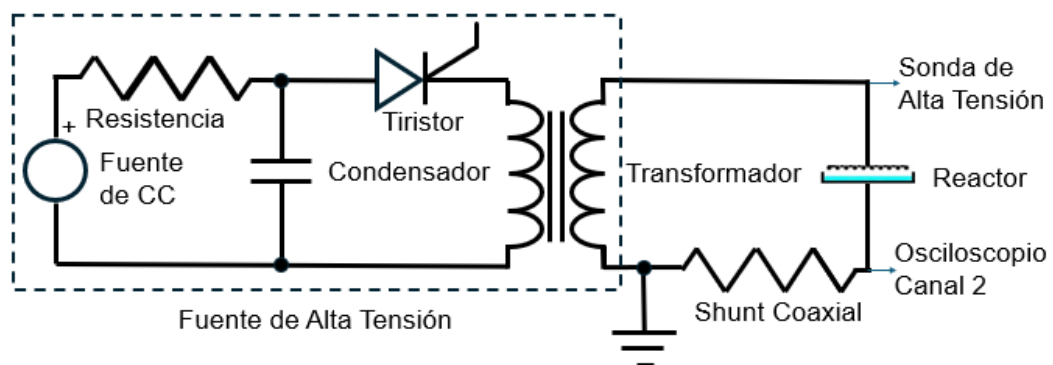


Figura 2.4 Esquema simplificado de la fuente utilizada para los primeros experimentos.

2.2 Evaluación de los parámetros eléctricos del reactor

Los resultados mostrados se obtuvieron con el reactor operando con 100 cm^3 de agua destilada (conductividad eléctrica $\approx 5 \text{ } \mu\text{S/cm}$) formando una capa delgada de aproximadamente 5 mm. En la Figura 2.5 se muestran las señales de tensión aplicada sobre el reactor (V) y corriente de la descarga (I), para un *gap* de 8 mm. Se observan fuertes picos de corriente de unos 25 A y un ancho temporal $\approx 50 \text{ ns}$. El primer pico menor de corriente es solo capacitivo (indicado con una flecha en Figura 2.5). La corriente de plasma del pico subsiguiente es algo mayor que el de la corriente total mostrada, debido a que la corriente capacitiva ($C_g dV/dt$) es negativa en ese instante. La capacidad geométrica del reactor C_g para los diferentes *gaps* se calculó en base a los oscilogramas de corriente y tensión bajo condiciones de no ignición de la descarga corona; resultando: $C_g = 11 \text{ pF}$ para un *gap* de 15 mm, 13 pF para 12 mm, 15 pF para 10 mm y 19 pF para 8 mm [71].

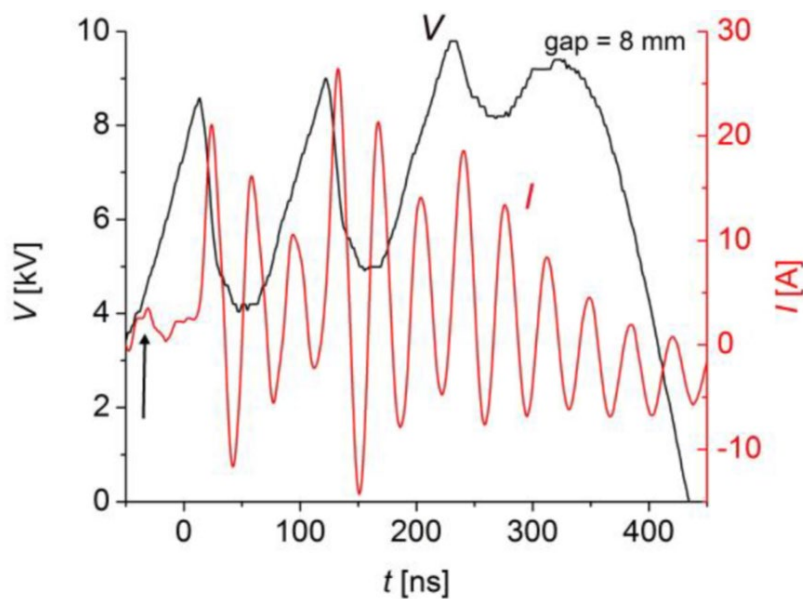


Figura 2.5 Oscilogramas de corriente y voltaje de la descarga [71].

Notar que la Figura 2.5 muestra un *breakdown* gaseoso con un electrodo (el cátodo) líquido. Antes de la ignición, la descarga es esencialmente capacitiva. La capacidad está formada por la capacitancia del gas en serie con la del líquido (esta última mucho más grande que la primera). Durante la carga del capacitor, debido al pulso de voltaje, algunos *streamers* primarios (positivos) en fase gaseosa se inician desde los alambres. En este punto, la descarga es parcialmente disipativa. Sin embargo, la parte resistiva del *streamer*

es únicamente el canal ionizado entre la cabeza del *streamer* y el alambre; entre la cabeza del *streamer* y la superficie de la interfase gas-líquido puede fluir únicamente corriente de desplazamiento a través del capacitor gaseoso. El plasma puede ser visto entonces como una impedancia gaseosa variable con el tiempo, formada por una combinación serie de un capacitor y una resistencia variables en el tiempo, más un capacitor constante representado por el agua. Notar que los campos eléctricos de *breakdown* típicos en el agua (para descargas pulsadas) es ~ 1 MV/cm, esto es, ~ 30 veces más grande que el campo de *breakdown* para aire a presión atmosférica [4]. Debido a que los voltajes y campos eléctricos aplicados son pequeños para sustentar o generar independientemente plasma en el volumen líquido, la capacitancia líquida es constante. Cuando el *streamer* primario cruza el *gap* gaseoso y toca el agua, o cuando agota sus reservas de ionización y se detiene a mitad de camino, se alcanza el pico de corriente. Debido a que la resistencia del canal del plasma es considerablemente menor que la impedancia capacitiva entre la cabeza del *streamer* y el agua, la amplitud del pico de corriente dependerá de la longitud alcanzada por los *streamers*. La presencia del agua (medio dieléctrico) evita la formación de *streamers* secundarios (*streamers* iniciados en el canal residual de plasma dejado por los *streamers* primarios cuando estos cortocircuitan los electrodos) [71].

La Figura 2.6 muestra la impedancia característica del plasma ($=VI^{-1}$) para un *gap* de 8 mm.

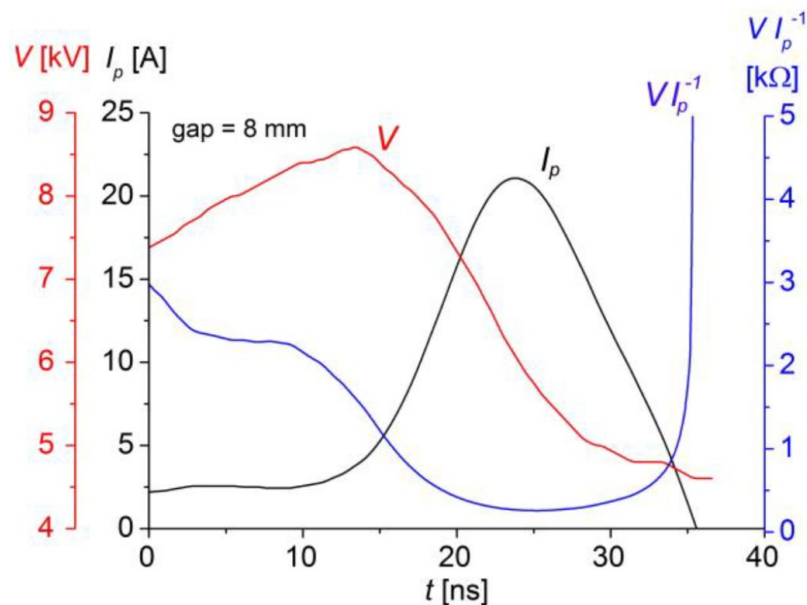


Figura 2.6 Impedancia característica calculada del plasma [71].

Para simplificar la interpretación, se consideró únicamente la corriente de partículas I_p (calculada restando la contribución de la corriente capacitiva de la señal medida de corriente) en los primeros 40 ns de la descarga. También, se muestran las señales de

corriente de plasma y tensión aplicada. Se observa que la impedancia cae rápidamente y alcanza una fase de impedancia mínima ($\sim 300 \Omega$) en el instante en que los *streamers* han alcanzado su máxima longitud. Luego de la extinción del plasma la impedancia vuelve a subir rápidamente. El tiempo de subida de señal de corriente (~ 10 ns) puede asociarse con el tiempo de tránsito de los *streamers* primarios en el *gap* gaseoso (~ 1 mm). La velocidad media de propagación resulta ~ 0.1 mm/ns [71].

La dependencia de la impedancia del plasma con el incremento del *gap* se muestra en la Figura 2.7. Se observa un marcado corrimiento hacia tiempos mayores del instante en que los *streamers* alcanzan el pico de corriente. Se observa además un notable incremento de la impedancia del plasma. Este comportamiento se debe al debilitamiento del campo eléctrico reducido entre electrodos conforme aumenta el *gap*. Con la disminución del campo eléctrico decrece la probabilidad de ignición y entonces los *streamers* aparecen más tarde y son más cortos, a su vez, se produce una disminución en la conductividad, diámetro y velocidad de propagación de los *streamers*; disminuyendo también la cantidad de *streamers* que pueden generarse en paralelo desde los alambres. El aumento de la impedancia del plasma evita una eficiente transferencia de energía desde la fuente pulsada al plasma [72].

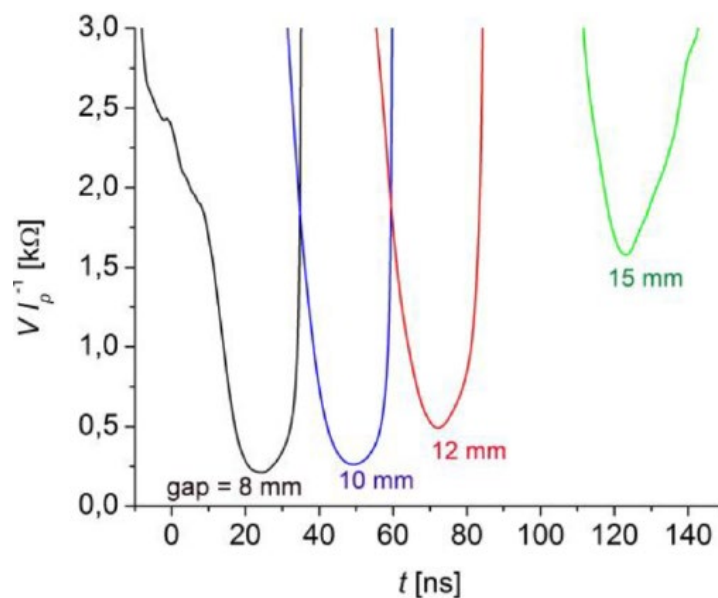


Figura 2.7 Impedancia del plasma en función del *gap* [71].

En la Figura 2.8 se muestran la potencia eléctrica y la energía de la descarga corona. La potencia es el producto (VI) de las señales medidas de tensión y corriente, mientras que la energía se calculó como la integral temporal de ese producto. La potencia refleja las oscilaciones de la corriente mostradas en la Figura 2.5. Se observa que la energía disipada

en el plasma durante un pulso alcanza unos 10 mJ para el *gap* de 8 mm. Experimentos realizados con el mismo *gap* (8 mm) pero sin agua, permitieron inferir un nivel de disipación de energía en el plasma de unos 6 mJ, sensiblemente menor a la obtenida en presencia del agua. Este resultado parece indicar que los *streamers* en realidad se detienen antes de tocar la superficie del agua. Notar que la constante dieléctrica del agua destilada (~ 80) es grande comparada con la del aire (~ 1), y en consecuencia resulta esperable que la energía disipada por la descarga disminuya si la impedancia capacitiva aumenta [71].

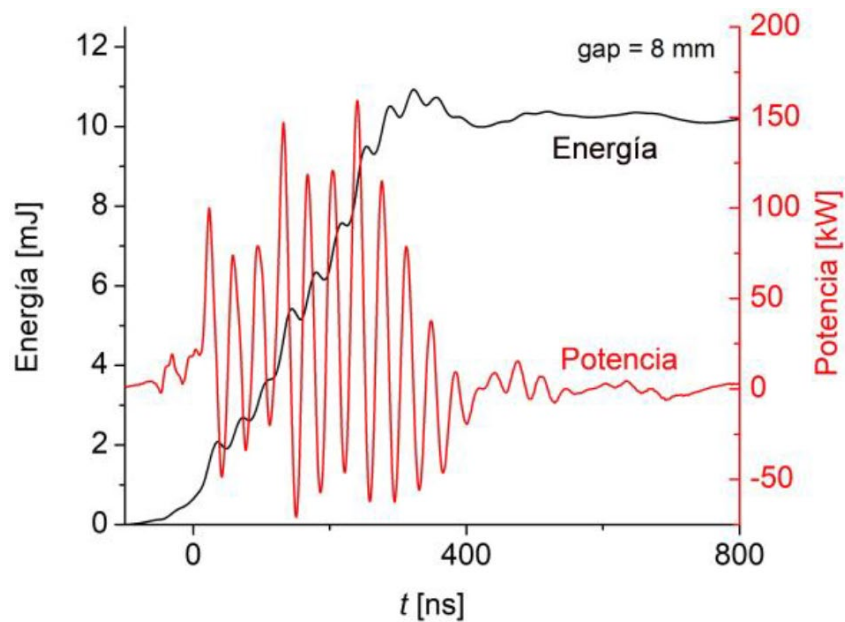


Figura 2.8 Potencia y energía de la descarga corona [71].

La Figura 2.9 muestra la dependencia entre la energía disipada en el plasma con el incremento del *gap*. El comportamiento aquí es consistente con el mostrado en la Figura 2.7. En particular, la energía por pulso disipada en el plasma crece fuertemente con la disminución del *gap* debido a la reducción significativa de la impedancia del plasma, mejorando en consecuencia la eficiencia energética del proceso. Sin embargo, el aumento de la eficiencia del proceso a través de la disminución del *gap* se encuentra limitada por la transición *streamer-spark*, que reduce apreciablemente la eficiencia de las reacciones químicas en fase gaseosa. Ensayos mostraron que la transición *streamer-spark* aparece en el reactor estudiado para un *gap* < 7 mm. Los resultados mostrados indican que la eficiencia energética actual del reactor es muy baja. Una fracción $< 5\%$ de la energía contenida en el banco de capacitores formador de pulsos es finalmente disipada en el plasma. La causa fundamental es el bajo voltaje aplicado a la descarga. Para obtener una buena adaptación de impedancias entre la impedancia de la fuente y la del plasma se

requiere que el plasma resulte lo más resistivo posible [71]. Los trabajos que se desarrollan en los capítulos siguientes de esta Tesis buscan incrementar significativamente la capacidad de procesamiento a través del diseño y construcción de un nuevo reactor a escala piloto y su correspondiente fuente pulsada, con un mejor acoplamiento de impedancias entre la fuente pulsada y el reactor a través del aumento del voltaje del pulso aplicado.

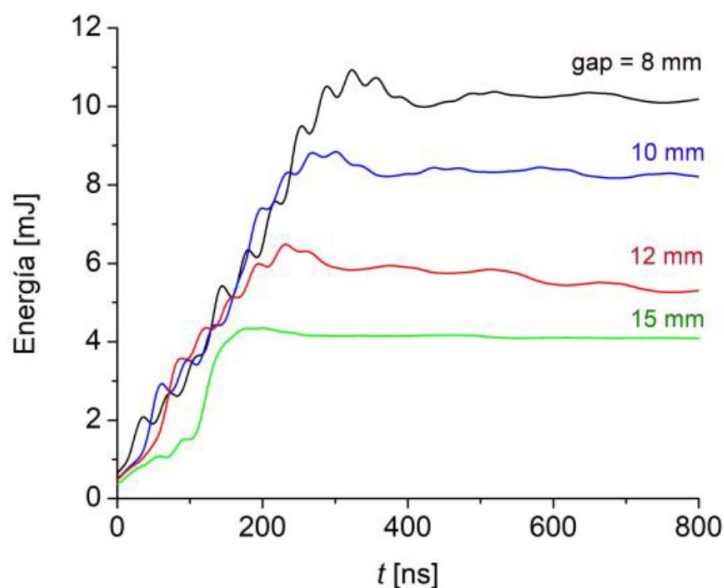


Figura 2.9 Energía de la descarga en función del gap [71].

A los fines de mejorar la entrega de energía del reactor se realizaron algunas modificaciones. Estas incluyeron la utilización de un diámetro de alambre de electrodos menor (de 0.2 mm), un condensador de almacenamiento de energía ligeramente incrementado, junto con una modificación en la relación de transformación del transformador de pulsos. Con estos cambios se logró incrementar la potencia instantánea, alcanzando un máximo de aproximadamente 200 kW, mientras que la energía por pulso, calculada como la integral temporal de la potencia instantánea, también se incrementó hasta un valor de ≈ 21 mJ [73]. Con el reactor optimizado se iniciaron las pruebas de la capacidad oxidativa utilizando el colorante índigo carmín como contaminante modelo.

2.3 Tratamientos de agua y análisis estadístico

Se estudiaron volúmenes de 50 y 100 mL de agua destilada ($\text{pH} \approx 5.2$ y conductividad eléctrica $\approx 5 \mu\text{S}/\text{cm}$) o solución de índigo carmín (IC) sometidos a diferentes tiempos de exposición al plasma: 0 (control), 10, 20 y 30 min. Cada uno de estos experimentos se

realizó por triplicado. Los análisis estadísticos se realizaron con el software R 4.1.1, [74]. Los datos se muestran como valores medios \pm SEM (error standard del valor medio).

2.4 Determinaciones fisicoquímicas

2.4.1 Degradación del IC

Para estudiar la degradación del IC, se trataron 50 y 100 mL de una solución de colorante de 20 mg/L (sal sódica del ácido 5.5'-índigo sulfónico, Cicarelli) con el reactor, y se midió la absorbancia a 285 y 610 nm [57], [75] inmediatamente al final del tratamiento y a las 24 h después de la descarga. Las muestras tratadas se almacenaron a temperatura ambiente en matraces estériles, bien tapados y en la oscuridad durante 24 h y se volvió a medir la absorbancia a estas longitudes de onda. Los resultados se muestran como porcentaje de degradación del IC con respecto a la concentración inicial: $\% = 100 (1 - A/A_0)$, donde A es la absorbancia de la muestra tratada y A_0 es la absorbancia de la muestra no tratada.

2.4.2 pH y conductividad eléctrica

Los niveles de pH y conductividad eléctrica se determinaron utilizando un medidor de pH HI 8314 (Hanna) con un rango de 0 a 14 y una resolución de 0,01; y un conductímetro CYBERSCAN COND 610 (Oakton Instruments, Vernon Hills, IL, USA) con un rango de medición de 0 a 500 mS/cm con una precisión del 1%. Ambos instrumentos fueron calibrados antes de las determinaciones utilizando soluciones estándar (buffer pH 7, buffer pH 4 y solución KI 0,01 M con $\kappa = 1413$ S/cm a 25 C). Las determinaciones se realizaron al final de los tratamientos con plasma.

2.4.3 Medición de peróxido de hidrógeno

Se utilizó un método que utiliza peroxidasa [76]. El método se basa en la reacción de H_2O_2 con una mezcla de 4-aminofenazona y fenol para dar como producto una quinonimina roja (4-(p benzoquinonamonoimino)-fenazona) que exhibe un máximo de absorción a 505 nm.

2.4.4 Medición de nitrato

Se utilizó el método UV [76]. Se agregó ácido clorhídrico en una proporción agua: HCl = 50:1 y se midió la absorbancia a 220 nm (A_{220}) y 275 nm (A_{275}). Estos valores se utilizaron para obtener la absorbancia corregida ($A = A_{220} - 2 A_{275}$).

2.4.5 Medición de Nitritos

La concentración de nitrito se midió utilizando reactivos de Griess (I y II) [76]. Esta técnica consiste en detectar un cambio de color de la solución a un color rosado cuando el nitrito reacciona secuencialmente con ácido sulfanílico y α -naftilamina. Después de agregar los reactivos, la muestra se deja reaccionar durante 20 min y se mide la absorbancia a 520 nm. Al mismo tiempo, se procesaron las curvas de calibración y sus respectivos controles de calidad para la determinación de las especies reactivas. A partir de estas curvas se calcularon las concentraciones de los compuestos en mg/L. Los estándares y controles de calidad se prepararon con fármacos de calidad analítica, con concentraciones conocidas y dentro del rango de las concentraciones medidas. Las mediciones de las especies reactivas en agua destilada se realizaron al final del tratamiento con plasma, a las 5 horas y 24 horas posteriores al tratamiento, con el fin de correlacionar estas concentraciones con los resultados obtenidos en la degradación de IC. Las muestras tratadas se almacenaron a temperatura ambiente (25 ± 2 °C) en frascos estériles, bien tapados y en oscuridad.

2.5 Modelado de la degradación de IC en la fase de post–descarga

Se desarrolló un modelo químico para estimar la tasa de degradación del enlace cromogénico de IC en la fase de post–descarga mediante la descomposición de $O = NOOH$. Para ello, se obtuvo el valor del coeficiente de velocidad de tercer orden para la producción de $O = NOOH$ en las condiciones consideradas [58].

2.6 Evaluación de los resultados obtenidos

2.6.1 pH y Conductividad eléctrica del agua tratada por plasma (PAW)

Los niveles de pH y conductividad eléctrica del agua destilada procesada por plasma (agua activada por plasma, PAW, por sus siglas en inglés) se midieron inmediatamente después del tratamiento con plasma. La variación de estas variables se puede ver en la Figura 2.10 El pH mostró una disminución significativa de ≈ 5.2 a 3.8 con el aumento del tiempo de exposición al plasma y la disminución del volumen con ANOVA (Análisis de Varianza) a dos criterios y p (probabilidad) < 0.05 . La variación del pH depende del tipo de descarga y gas utilizado. La disminución del pH de las soluciones acuosas tratadas con descargas eléctricas en el aire se atribuye principalmente a la formación de ácidos nítrico y nitroso en solución [77].

La conductividad eléctrica aumentó significativamente con el tiempo de tratamiento para ambos volúmenes estudiados con una dependencia aproximadamente lineal. Para el volumen de 50 mL, la conductividad alcanzó un valor significativamente más alto, cerca del

doble, en comparación con 100 mL para todos los tiempos de exposición al plasma. Esto es de esperarse debido al mayor nivel de interacción gas-líquido en la capa de agua más delgada. El aumento de la conductividad con el tiempo de exposición al plasma está asociado con la formación de iones NO_2^- y NO_3^- en el agua [77].

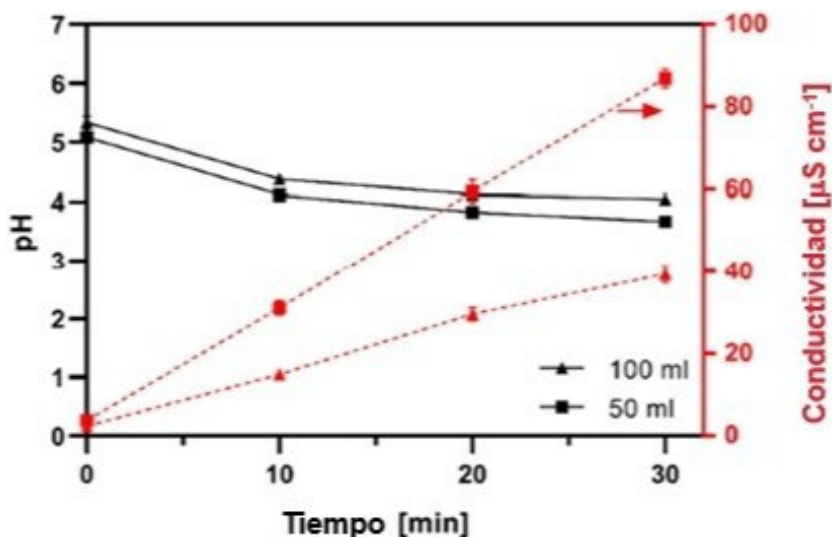


Figura 2.10 pH y conductividad eléctrica de PAW en función del tiempo de tratamiento para volúmenes de 50 y 100 mL. ANOVA de dos vías, $p < 0.05$ [73].

2.6.2 Concentración de especies reactivas en PAW

En todos los casos, las especies reactivas aumentaron significativamente con el tiempo de exposición al plasma y con la disminución del volumen de agua (ANOVA de dos vías, $p < 0.05$). Ver Figura 2.11.

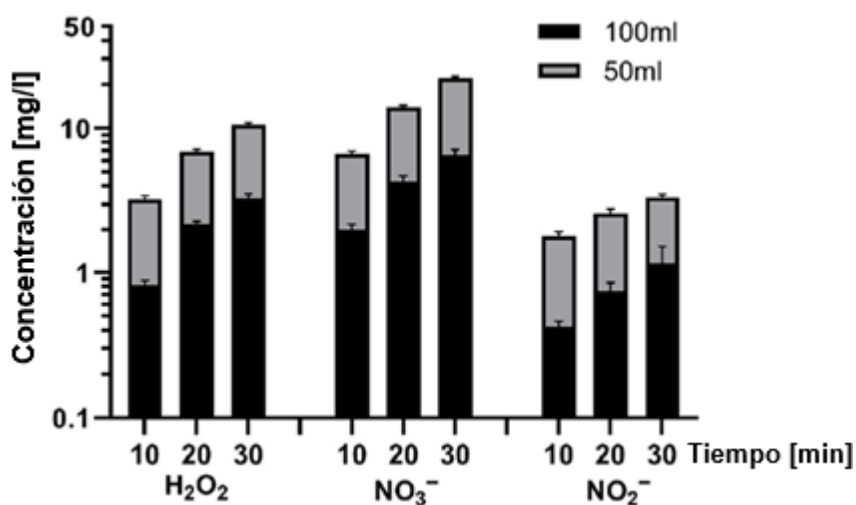


Figura 2.11 Concentración de especies reactivas en función del tiempo de tratamiento para volúmenes de 50 y 100 mL. ANOVA de dos vías, $p < 0.05$ [73].

El aumento de la concentración de especies reactivas a medida que disminuye el volumen también fue documentado por otros autores [78], [79], lo que sugiere que las especies responsables de la variación del pH, la conductividad y la formación de especies secundarias se forman en la interfase gas-líquido y luego se transfieren al volumen del líquido, y que la tasa de generación de las especies no depende del volumen tratado. En las descargas plasma-líquido, la evaporación del agua mejora la generación de $\text{HO}\cdot$ y H_2O_2 en la fase gaseosa, que a su vez se transportan a la interfase plasma-líquido en función de sus coeficientes de solubilidad [80], promoviendo así la formación de especies secundarias en la fase acuosa.

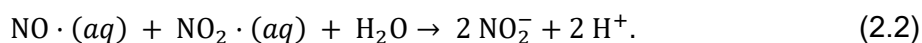
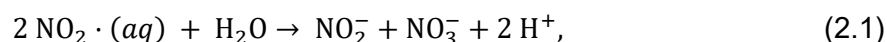
2.6.2.1 Peróxido de hidrógeno

El H_2O_2 aumentó significativamente con el tiempo de exposición al plasma Figura 2.11, alcanzando un máximo de ≈ 7.2 mg/L en 50 mL y ≈ 3.3 mg/L en 100 mL. El H_2O_2 formado en la fase gaseosa por la descarga tiene un alto coeficiente de solubilidad según la ley de Henry ($\approx 9 \times 10^{-2} \text{ M}^{-3} \text{ Pa}^{-1}$), por lo que casi todo el H_2O_2 (g) se transfiere rápidamente al volumen líquido [80]. Aunque el H_2O_2 tiene un potencial de oxidación relativamente alto, su efecto de oxidación directa en el agua es bajo porque no reacciona significativamente con la mayoría de los compuestos orgánicos. Sin embargo, esta especie involucra procesos que afectan la química del agua, incluida la formación de radicales $\text{HO}\cdot$ al reaccionar con nitrito a través de la formación de ácido peroxinitroso [77]. En consecuencia, esta química de oxidación avanzada genera muchas más especies reactivas que el H_2O_2 ; por esta razón, las descargas no térmicas producen procesos muy eficientes para la degradación de compuestos orgánicos y para la desinfección del agua.

2.6.2.2 Nitrato y Nitrito

Las concentraciones de NO_3^- y NO_2^- aumentaron significativamente con el tiempo de exposición al plasma, alcanzando valores pico de ≈ 15.6 mg/L para NO_3^- y 2.2 mg/L para NO_2^- (Figura 2.11) en 50 mL, obteniendo una relación de 1:7, similar a la establecida por otros autores en solución [57]. Concentraciones similares han sido descritas por otros autores utilizando equipos de plasma con un voltaje de 15 kV y tiempo de exposición de 5 min [81].

El óxido nítrico ($\text{NO}\cdot$) formado a partir de oxígeno y nitrógeno disociados en descargas de aire vía reacciones de Zeldovich reacciona con oxígeno u ozono para formar dióxido de nitrógeno ($\text{NO}_2\cdot$), que al disolverse en agua conduce a la formación de iones NO_2^- y NO_3^- a través de captura de electrones por $\text{NO}_2\cdot$ o a través de oxidación de $\text{NO}\cdot$ [77]:



En estas reacciones, se puede ver claramente que la formación de estos iones en solución contribuye a la caída del pH por la liberación de iones H^+ al agua.

2.6.3 Evolución temporal de la concentración de especies reactivas en la post-descarga

La estabilidad de las especies reactivas en PAW hasta 24 h después del tratamiento se presenta en la Figura 2.12. Los resultados correspondieron a un volumen de muestra de 50 mL tratado durante 30 min. La concentración de NO_3^- permaneció estable durante 24 h con un valor de 15,7 mg/L inmediatamente después del tratamiento y 15,5 mg/L después de 24 h de almacenamiento. Resultados similares fueron reportados por otros investigadores [79], quienes demostraron que el nitrato también fue estable en solución durante 20 días después del tratamiento.

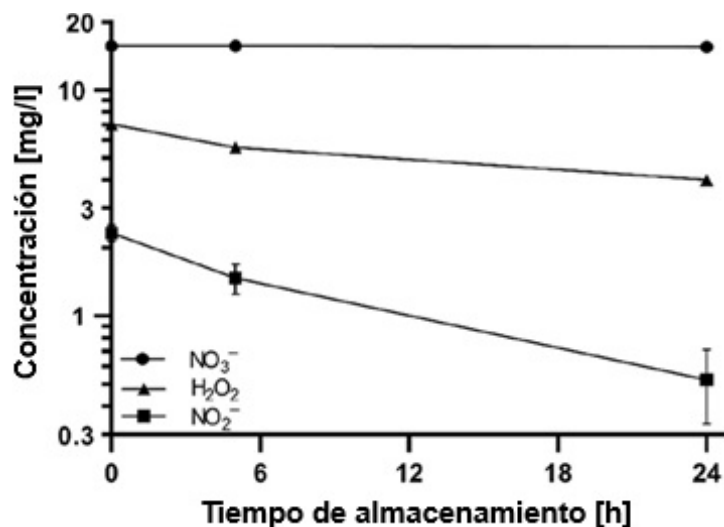
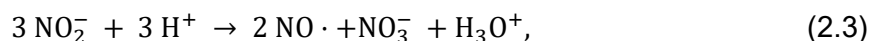


Figura 2.12 Concentraciones de nitrato (NO_3^- , mg/L), peróxido de hidrógeno (H_2O_2 , mg/L) y nitrito (NO_2^- , mg/L) en PAW a las 5 h y 24 h después del tratamiento con plasma. ANOVA de una vía, $p < 0.05$ [73].

Se observó una disminución significativa en el peróxido de hidrógeno de 7.1 mg/L a 4 mg/L después de 24 h de tiempo de almacenamiento (Figura 2.12). Otros autores [81], [82] han documentado disminuciones en la concentración de peróxido de hidrógeno después del almacenamiento de soluciones tratadas con plasma durante 24 h. También se observó una

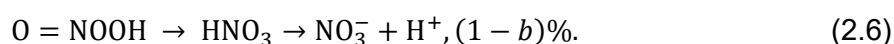
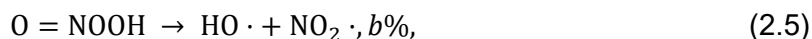
caída significativa en la concentración de NO_2^- de 2.3 mg/L a 0.5 mg/L a las 24 h. Estudios previos también han informado una disminución significativa en el nitrito y un aumento en la concentración de nitrato después de 48 h [81] o 7 días de almacenamiento [82]. La reacción de conversión de NO_2^- a NO_3^- [77]:



que depende en gran medida del pH, no se espera que sea una vía importante de pérdida de nitrito en las condiciones consideradas (se produce más rápido a $\text{pH} < 3.5$). Por otro lado, la formación de ácido peroxinitroso es una vía importante por la que se consumen nitrito y peróxido de hidrógeno en la fase acuosa [77]:



La reacción (2.4) es de particular importancia en plasmas en contacto con agua debido a la gran cantidad de H_2O_2 que se produce en descargas de este tipo. En soluciones ácidas, la forma predominante del peroxinitrito es su forma protonada ($\text{pK}_a = 6.8$), que se desintegra en radicales $\text{HO} \cdot$ y $\text{NO}_2 \cdot$ a través de (2.5), y en NO_3^- a través de (2.6), con sus correspondientes valores de probabilidad [83]:



Los valores del coeficiente b reportados en la literatura varían entre 0.15 y 0.4 [83]. Aunque ambos radicales en la reacción (2.5) pueden recombinarse para formar ácido nítrico, la constante de velocidad de esa reacción ($> 3 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) es varios órdenes de magnitud menor que la mayoría de las constantes de velocidad de las reacciones de destrucción de $\text{HO} \cdot$ (10^7 – $10^{10} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$), por lo que la reactividad del ácido peroxinitroso está determinada principalmente por los radicales $\text{HO} \cdot$ formados a partir de (2.5) [77].

2.6.4 Degradación del IC: efectos de descarga y post-descarga

La degradación del índigo carmín inmediatamente después de la descarga (0 h) aumentó con el tiempo de exposición al plasma y con la disminución del volumen (ANOVA de dos vías, $p < 0.05$), lo que muestra una diferencia significativa entre los tratamientos. Los

valores máximos para la degradación del enlace insaturado del IC (medido a 285 nm) a las 0 h se obtuvieron para un tiempo de exposición al plasma de 30 min: 81.3% y 86% para volúmenes de muestra de 100 mL y 50 mL, respectivamente Figura 2.13, mientras que los valores correspondientes para el enlace cromogénico del IC (medido a 610 nm) para el mismo tiempo de exposición al plasma fueron 93.4% y 99.1%, respectivamente (Figura 2.14).

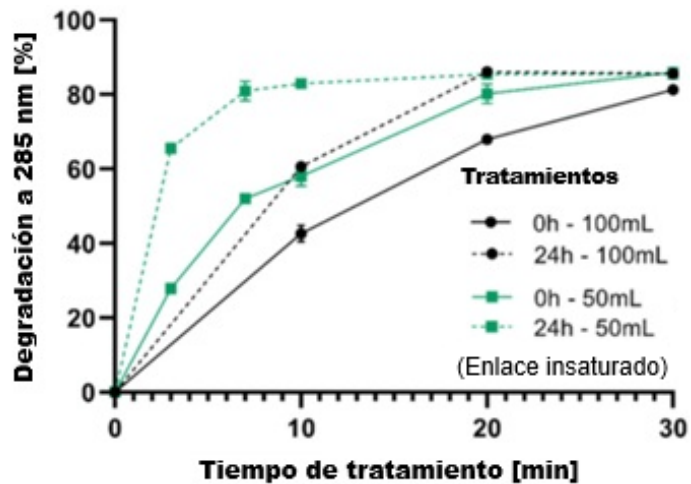


Figura 2.13 Degradación del IC inmediatamente después de la descarga (0 h) y después de 24 h de almacenamiento (24 h), en función del tiempo de tratamiento (0–30 min), para dos volúmenes de agua (50 y 100 mL) a 285 nm [84].

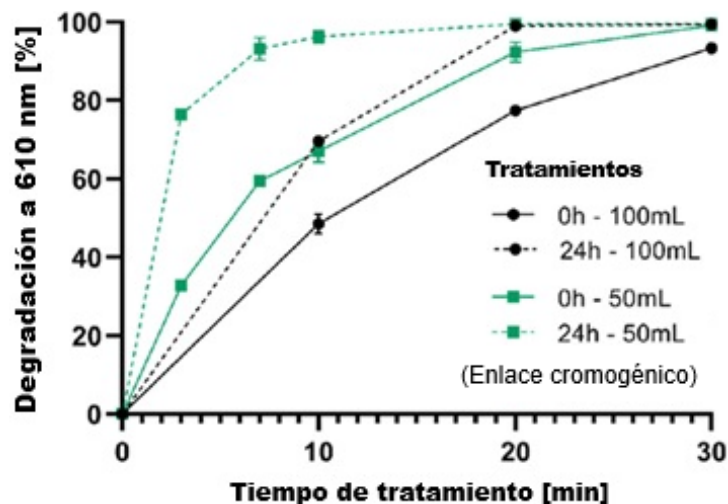


Figura 2.14 Degradación del IC inmediatamente después de la descarga (0 h) y después de 24 h de almacenamiento (24 h), en función del tiempo de tratamiento (0–30 min), para dos volúmenes de agua (50 y 100 mL) a 610 nm [73].

Estos resultados se pueden asociar principalmente a la difusión en el líquido de O_3 y $HO\cdot$ (principales especies oxidantes para el colorante IC [85] generadas en la fase gaseosa a través de reacciones mediadas por plasma. Cabe señalar que debido a su corta vida útil (<1 ns), no se espera que los radicales $HO\cdot$ generados por plasma se difundan mucho más allá de una capa límite delgada (del orden de 100 nm a 10 μ m) cerca de la interfase gas-líquido [83]. En cuanto al O_3 , cabe mencionar que a pesar de su hidrofobicidad y bajo coeficiente de difusión de la ley de Henry, la difusión de O_3 en el volumen líquido se ve favorecida, ya que al ingresar reacciona con la molécula de IC, consumiéndose rápidamente en la solución [57].

También se observa que para tiempos bajos de exposición al plasma (< 20 min) la degradación de IC tanto de los enlaces cromogénicos como insaturados a las 24 horas posteriores al tratamiento fue mayor que al finalizar la descarga; siendo la degradación de IC para 50 mL mayor que para 100 mL, ver Figura 2.13. Una diferencia tan marcada en la degradación del IC entre las mediciones iniciales y 24 horas después del tratamiento sugiere que la producción de $HO\cdot$ en el volumen del líquido a través de la descomposición de la vía $O=NOOH$ (2.5) juega un papel importante en la degradación del IC en la post-descarga [83]. Además, la diferencia en la degradación del IC entre volúmenes podría estar relacionada con un cambio en el nivel de la interacción gas-líquido. Como se citó antes, la concentración de nitrito y peróxido de hidrógeno, que aumentó su concentración a menor volumen, lo que llevó a más oxidantes en solución. Sin embargo, para tiempos de exposición al plasma más altos, la degradación del IC fue casi independiente tanto del volumen tratado como del tiempo posterior al tratamiento, lo que indica que ya se alcanzó el límite de degradación del IC.

2.6.4.1 Modelado de la degradación del IC en la fase de post-descarga

En la fase de post-descarga (es decir, sin la generación de especies reactivas formadas en la fase gaseosa por el plasma), es razonable suponer que la degradación del enlace cromogénico del IC se debe a la interacción de la molécula de colorante con el radical $HO\cdot$, formado a través de la descomposición de $O=NOOH$ en el volumen del líquido. El $O=NOOH$ se forma a través de la reacción (2.4) (es decir, $NO_2^- + H_2O_2 + H^+ \rightarrow O=NOOH + H_2O$); y se descompone rápidamente a través de (2.5) y (2.6) [83]. La tasa de formación de $O=NOOH$ obtenida de la reacción (2.4) es la siguiente:

$$d[O = NOOH]/dt = k_4 [NO_2^-][H_2O_2][H^+], \quad (2.7)$$

donde k_4 es el coeficiente de velocidad de tercer orden de (2.4) y $[\text{NO}_2^-]$, $[\text{H}_2\text{O}_2]$ y $[\text{H}^+]$ son las concentraciones de NO_2^- , H_2O_2 y H^+ , respectivamente. Vale la pena señalar que la estimación de la tasa de formación de $\text{O}=\text{NOOH}$ (y, en consecuencia, la formación de radicales $\text{HO}\cdot$ en solución) implica necesariamente conocer el valor de k_4 , que depende del pH. Para estimar el valor de k_4 para las condiciones dadas, se siguió el procedimiento desarrollado por Lukes y otros [58]. Debido al hecho de que durante la post-descarga los datos de pH se mantuvieron dentro de un valor de 3.87 ± 0.02 , la concentración correspondiente de H^+ ($= 10^{-\text{pH}}$) fue casi constante. En tales condiciones, la reacción de tercer orden (2.7) se puede simplificar a una reacción de pseudo-segundo orden como:

$$d[\text{H}_2\text{O}_2]/dt = -k_4^{\text{SO}} [\text{NO}_2^-][\text{H}_2\text{O}_2], \quad (2.8)$$

donde $k_4^{\text{SO}} \equiv k_4 [\text{H}^+]$ es la constante de velocidad de pseudo-segundo orden de la reacción (2.4). Además, la velocidad de formación de $\text{O}=\text{NOOH}$ (2.7) se puede expresar en términos de la velocidad de desaparición de los reactivos, como:

$$d[\text{O}=\text{NOOH}]/dt = -d[\text{NO}_2^-]/dt = -d[\text{H}_2\text{O}_2]/dt. \quad (2.9)$$

De la integración de (2.8) y (2.9) entre $t = 0$ y t se obtiene:

$$\ln([\text{NO}_2^-][\text{H}_2\text{O}_2]_0) - \ln([\text{H}_2\text{O}_2][\text{NO}_2^-]_0) = k_4^{\text{SO}}([\text{NO}_2^-]_0 - [\text{H}_2\text{O}_2]_0)t, \quad (2.10)$$

donde el subíndice cero indica concentraciones de especies en $t = 0$ de la post-descarga. La Figura 2.15 muestra la concentración postratamiento de $[\text{NO}_2^-]$ y $[\text{H}_2\text{O}_2]$ en el tiempo.

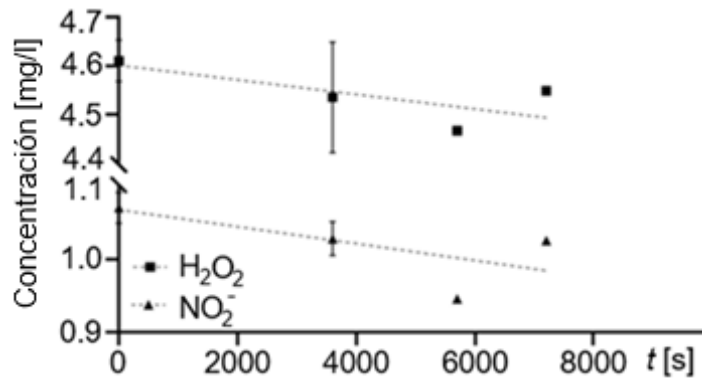


Figura 2.15 Evolución post-tratamiento de $[\text{NO}_2^-]$ y $[\text{H}_2\text{O}_2]$ en un volumen de muestra de 50 mL de PAW, tratada durante 20 minutos (las líneas son una guía visual) [73].

Los datos experimentales mostrados en la Figura 2.15 corresponden a un volumen de muestra de 50 mL de agua activada por plasma tratada durante 20 minutos.

La gráfica de (2.10) en función del tiempo junto con el ajuste lineal correspondiente se presenta en la Figura 2.16.

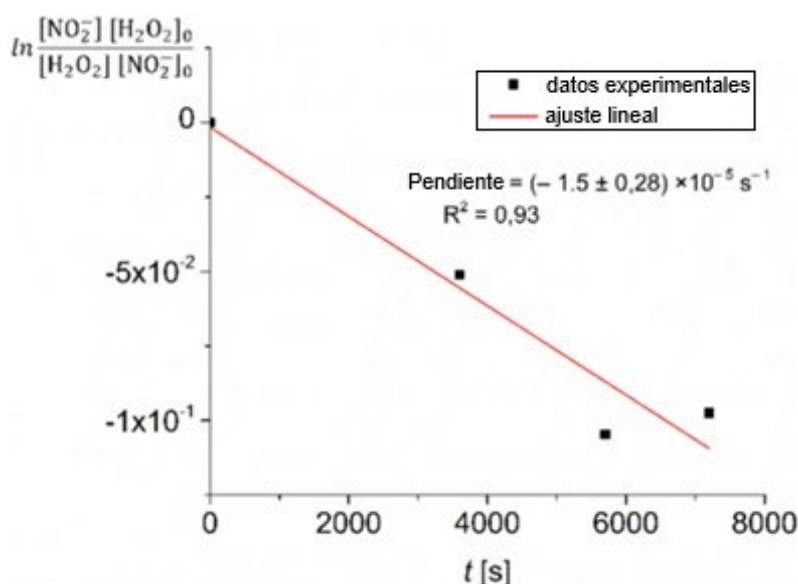


Figura 2.16 Gráfica de (2.10) en función del tiempo [74].

En la Figura 2.16 se observa que los datos experimentales para H_2O_2 y NO_2^- satisfacen la expresión para la reacción de segundo orden (2.10), determinándose el valor del coeficiente de velocidad de segundo orden a partir de la pendiente $k_4^{\text{SO}} ([\text{NO}_2^-]_0 - [\text{H}_2\text{O}_2]_0)$. El coeficiente de velocidad de tercer orden k_4 se obtuvo entonces como $k_4 = k_4^{\text{SO}}/[\text{H}^+] = (1075 \pm 200) \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Este valor concuerda muy bien con el informado por Lukes y otros ($1100 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$ para un pH de 3.3) [58], y Damschen y otros ($1200 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$ para un pH de 3.8) [86].

Cabe señalar que, otras reacciones distintas de la descomposición de $\text{O}=\text{NOOH}$ que surgen de las especies reactivas de oxígeno y nitrógeno (RONS) estables en el agua (es decir, H_2O_2 , NO_2^- y NO_3^-) no oxidan significativamente el índigo carmín, las concentraciones medidas de estas especies en PAW se pueden utilizar para estimar las concentraciones correspondientes en la solución de IC. Las mediciones de NO_2^- y H_2O_2 en PAW y en la solución de IC fueron similares (datos no mostrados). Además, como el O_3 reaccionaría con el índigo carmín casi instantáneamente [83], se esperan concentraciones despreciables de O_3 en la solución de IC en la post-descarga.

Una vez que se determinó el valor k_4 para las condiciones experimentales dadas, es posible modelar la degradación del enlace cromogénico del IC relacionada con la descomposición $O=NOOH$ en función de las siguientes reacciones en el volumen del líquido:

$$d[HO \cdot]/dt = b(0.13 + 0.87[H^+])[O = NOOH] - k_{11}[IC][HO \cdot], \quad (2.11)$$

donde:

b: Probabilidad de reacción (*branching*).

k_i : Coeficiente de reacción i-ésima.

$$d[IC]/dt = -k_{11}[IC][HO \cdot], \quad (2.12)$$

$$d[O = NOOH]/dt = k_4[NO_2^-][H_2O_2][H^+] - (0.13 + 0.87[H^+])[O = NOOH] \quad (2.13)$$

La ecuación (2.11) corresponde a la destrucción del IC por los radicales $HO \cdot$, mientras que (2.12) y (2.13) corresponden a los procesos de formación y destrucción de radicales $HO \cdot$ y $ONOO=H$, respectivamente.

Dado que la escala de tiempo para la degradación del IC en las condiciones dadas (~ 1 h) es muy grande en comparación con los tiempos de vida de $HO \cdot$ y $O=NOOH$ (la tasa de descomposición de $O=NOOH$ es $0.13 + 0.87 [H^+]$, s^{-1} [87]), es razonable suponer que dichas especies están en equilibrio instantáneo (es decir, los términos de acumulación en (2.12) y (2.13) se toman como cero). Bajo tal suposición, (2.11) se puede reordenar como [83]:

$$d[IC]/dt = -bk_4[NO_2^-]_0[H_2O_2]_0[H^+]_0[IC]/[IC]_0, \quad (2.14)$$

siendo b el valor de la probabilidad de que el $O=NOOH$ se descomponga creando al radical $HO \cdot$. La Figura 2.17 muestra la degradación de IC obtenida por el modelo para $b = 0.4$, junto con datos experimentales.

La buena concordancia entre los datos de degradación experimental del enlace cromogénico del IC y los obtenidos a través del modelo (Figura 2.17) apoyan la hipótesis de que durante la fase de posdescarga, el mecanismo más importante de decoloración del IC es la interacción con el radical $HO \cdot$ formado en el volumen del líquido a través de la descomposición de $O=NOOH$ [83].

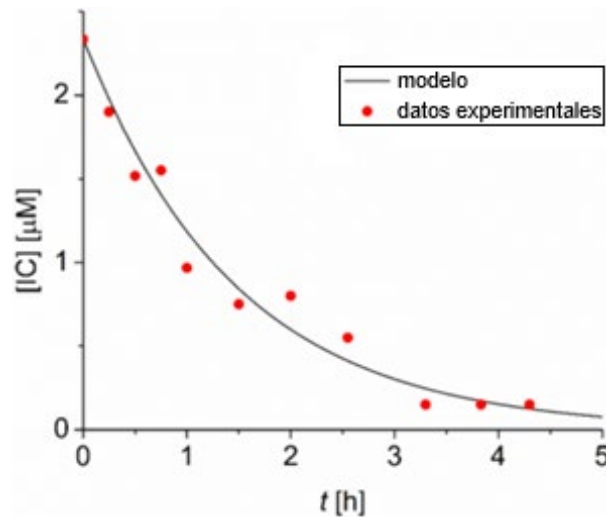


Figura 2.17 Degradación del enlace cromogénico del IC, experimental frente a la predicha por el modelo (Ferreyra, y otros, 2022).

2.6.4.2 Subproductos de la degradación de índigo carmín

La degradación de IC en agua es un buen indicador de la cantidad de especies reactivas basadas en oxígeno producidas, en particular ozono [67]. La molécula de IC en contacto con las especies reactivas generadas por el plasma conduce a la formación de compuestos intermediarios, como el ácido isatin-5-sulfónico, que da un aspecto amarillento o incoloro en la solución tratada [67]. Una forma de corroborar la fragmentación de la molécula de IC en el ácido isatin-5-sulfónico es midiendo la absorbancia a 250 nm [57], [88] inmediatamente después de la descarga. La Figura 2.18 muestra el aumento significativo de la absorbancia a 250 nm para las muestras de 50 mL de IC tratadas 30 min.

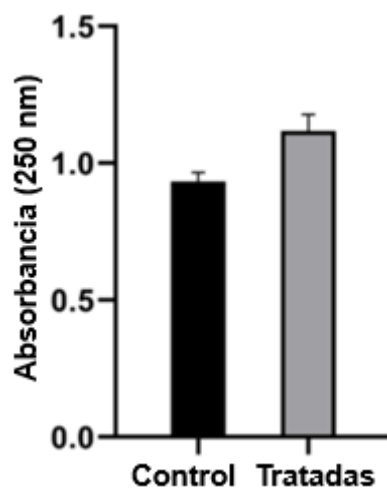


Figura 2.18 Absorbancia a 250 nm de muestras de 50 mL no tratadas (Control) y tratadas con plasma durante 30 minutos (Tratadas). Test-T, $p < 0.05$.

2.6.5 Rendimiento energético G_{50}

El rendimiento energético G_{50} de la descarga se determinó como la relación entre la cantidad de IC convertido y la energía requerida para una conversión del 50% de IC: $G_{50} = 1,8 \times 10^6 C_0 V_0 M_0 / (P t_{50})$ [g/kWh] (1.2), donde C_0 es la concentración molar del IC de control, V_0 es el volumen tratado en litros, M_0 es el peso molecular del IC en gramos, P es la potencia media del reactor de plasma en vatios y t_{50} es el tiempo en segundos requerido para una conversión del 50% [24]. Aunque el valor G_{50} se calcula habitualmente a las 0 h, su cálculo a las 24 h se hace relevante si el líquido tratado no se utiliza inmediatamente, teniendo un tiempo de almacenamiento de al menos 1 día. Los valores G_{50} obtenidos a las 0 h y 24 h post-tratamiento se muestran en la Tabla 2.1.

| Tiempo de post-tratamiento | G_{50} [g/kWh] | | | |
|----------------------------|------------------|--------|-------------|--------|
| | (at 285 nm) | | (at 610 nm) | |
| | 50 mL | 100 mL | 50 mL | 100 mL |
| 0 h | 5.2 | 5.2 | 6 | 6.2 |
| 24 h | 15.5 | 8.5 | 17 | 9.6 |

Tabla 2.1 Rendimiento energético G_{50} para 50 mL y 100 mL de solución de IC calculado a 285 nm y 610 nm a las 0 h y 24 h después del tratamiento [73].

La Tabla 2.1 muestra que, independientemente del volumen de la muestra, los valores de rendimiento energético G_{50} calculados a las 0 h son casi constantes, con un valor de alrededor de 5 y 6 g/kWh para los enlaces insaturados y cromogénicos, respectivamente, lo que indica que las relaciones t_{50}/V_0 son notablemente constantes en las condiciones actuales. Estas dependencias se ven reforzadas por el hecho de que en la fase de descarga tanto el O_3 como el $HO\cdot$ se forman principalmente en la fase gaseosa a través de reacciones mediadas por plasma y luego se transfieren al líquido por difusión; y que la tasa de generación de especies no depende del volumen de la muestra. Tener en cuenta que la tasa de degradación a través de la vía $O=NOOH$ depende de las concentraciones en el líquido de H_2O_2 y NO_2^- y, por lo tanto, cambia con el volumen de la muestra. Por otro lado, los valores de rendimiento energético G_{50} calculados a las 24 h posteriores a la descarga disminuyen notablemente a medida que aumenta el volumen de la muestra. Este resultado está relacionado con la mayor concentración de NO_2^- y H_2O_2 en fase acuosa para el volumen más bajo, lo que a su vez aumenta la disponibilidad de radicales $HO\cdot$ en el volumen del líquido a través de la vía (2.5). También vale la pena señalar que se observan grandes aumentos en los valores de rendimiento energético a las 24 h posteriores al

tratamiento debido a los efectos beneficiosos inducidos por la descomposición de O=NOOH. Por ejemplo, el rendimiento energético G_{50} para la degradación del enlace insaturado calculado a las 24 h y para el volumen de 50 mL es mayor que el correspondiente a 0 h en un factor de aproximadamente 3. Los valores G_{50} obtenidos están entre los valores de rendimiento energético típicos informados para la degradación de IC por descargas de corona pulsadas en contacto con agua, que van desde 0.149 g/kWh a 294 g/kWh [24].

2.7 Conclusiones del Capítulo

Los trabajos indicados en este capítulo demuestran la viabilidad de utilizar tecnología de plasma no térmico, basada en descargas corona pulsadas, para la degradación eficiente de contaminantes orgánicos como el índigo carmín (IC) en soluciones acuosas. A través de la caracterización eléctrica de un pequeño reactor de plasma (100 cm³ de capacidad) se muestra que la energía de la descarga depende fuertemente del *gap* utilizado. La concentración de especies reactivas como H₂O₂, NO₂⁻ y NO₃⁻ se incrementa con la reducción del volumen tratado y el aumento del tiempo de tratamiento. La persistencia de las especies mencionadas en la fase post-descarga, permite continuar la oxidación del contaminante aún después de finalizado el tratamiento, destacándose el papel clave de la vía O=NOOH en la generación de radicales HO·. El modelado cinético elaborado muestra una buena concordancia con los datos experimentales. Los valores de rendimiento energético G_{50} calculados a las 0 h son casi independientes del volumen de la muestra, mientras que a las 24 h posteriores a la descarga disminuyen notablemente a medida que aumenta el volumen de la muestra. Los valores de G_{50} alcanzados, particularmente a las 24 h postratamiento, indican que el sistema optimizado tiene un potencial competitivo frente a otras tecnologías de oxidación avanzada. Estos resultados sientan las bases para el escalado de la tecnología hacia aplicaciones prácticas de tratamiento de aguas a mayor escala.

CAPÍTULO 3: DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE LA FUENTE CAPACITIVA PULSADA PARA EL REACTOR DE PLASMA A ESCALA PILOTO

En este capítulo se desarrollan los temas relacionados con los principios de funcionamiento, diseño y construcción de la fuente pulsada para el reactor de plasma a escala piloto para la degradación de contaminantes orgánicos en agua. Se realiza un detallado cálculo de los diferentes componentes y se incluyen simulaciones numéricas del funcionamiento de la fuente.

3.1 Descripción general de la fuente pulsada

La fuente pulsada deberá cumplir con las siguientes características:

- 1) Pulsos de voltaje en el capacitor secundario con valores pico de unos 40 kV.
- 2) Pulsos de voltaje positivos respecto de tierra.
- 3) Pulsos de voltaje con un ancho temporal < 100 ns.
- 4) Baja dispersión en la amplitud de los pulsos de voltaje ($< 10\%$).
- 5) Tasa de repetición de pulsos de unos 100 Hz.
- 6) Capacidad para controlar una carga capacitiva de hasta 500 pF.
- 7) Capacidad para manejar una carga cercana a un cortocircuito.

En particular, el punto 1) refleja un carácter conservador, dado que el cálculo no contempla las pequeñas resistencias del circuito eléctrico, y tampoco se tiene un adecuado conocimiento de la respuesta en frecuencia a pulsos rápidos de voltaje de los núcleos magnéticos comercialmente disponibles en el país [89]. En segundo lugar, se exigen pulsos positivos debido a que casi todos los estudios sobre propagación de *streamers* positivos y negativos muestran que los primeros se propagan más rápido y alcanzan el régimen de *streamer* secundario más rápidamente, entrando así antes en la fase resistiva y disipando más energía en el plasma (ver p. ej. [72]). El punto 6 refiere a la capacidad estimada del reactor de plasma y define la adaptación de impedancias con la fuente.

La Figura 3.1 muestra el esquema eléctrico básico de la fuente capacitiva pulsada del reactor a escala piloto. El conjunto dispone de un oscilador de alta frecuencia (OAF) que funciona a unos 13 kHz y un oscilador de baja frecuencia (OBF) que puede trabajar en un rango de frecuencias de 10–1000 Hz. El OAF dispone de amplificadores asociados que permiten suministrar los pulsos de disparo a una etapa de potencia formada por un conjunto de transistores tipo MOSFET, a través de los cuales se alimenta el bobinado de baja tensión del transformador primario (T1), con una onda de tensión de tipo cuadrada (± 24 V) con una pequeña demora entre pulsos positivos y negativos (~ 3 μ s). Esta demora entre

pulsos es necesaria para lograr la extinción de la corriente y evitar sobretensiones al abrir abruptamente circuitos inductivos. Además, permite tener la seguridad de que las llaves electrónicas se apaguen correctamente y minimizar el uso de redes *snubber*. Los pulsos aplicados a los bobinados primarios de este transformador permiten obtener en su bobinado secundario una tensión cuyos picos pueden alcanzar valores de ± 1200 V. Luego, esta tensión alterna se rectifica con un circuito puente, de cuatro diodos y se aplica sobre el banco de condensadores primarios (C1) permitiendo cargar este a unos 1200 VCC. El OBF junto a sus amplificadores asociados aplican pulsos regulares en el gatillo del tiristor (Th) generando el disparo de este, y descargando el banco de condensadores (C1) sobre el primario del transformador de pulsos (T2). Esto genera pulsos de voltaje en el secundario del transformador T2, cargando el capacitor secundario (C2).

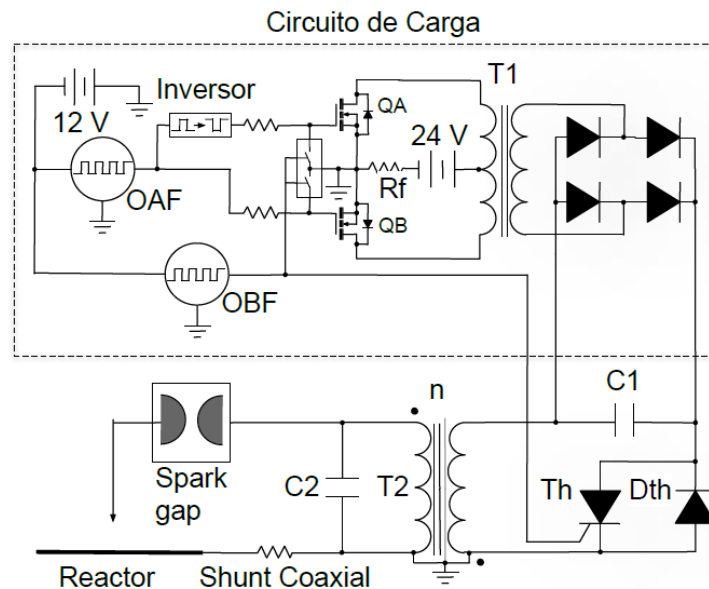


Figura 3.1 Esquema básico de la fuente pulsada.

En función de la presión del gas del interior del *spark gap*, este comenzará su fase de conducción, descargando el condensador secundario C2 sobre el reactor, generando pulsos positivos de voltaje de corta duración (~ 100 ns). Se debe indicar que existe un enclavamiento electrónico que impide el funcionamiento del OAF cuando llega la orden de disparo al gatillo del Th, esto es para que el banco de condensadores primarios C1 no siga recibiendo energía en el momento en que se está descargando a través del tiristor.

La energía eléctrica para el funcionamiento de esta fuente pulsada es provista por paneles fotovoltaicos a través de equipamiento complementario. En el Capítulo 4 se realiza una descripción detallada del suministro eléctrico de la fuente pulsada y circuitos periféricos del reactor de plasma.

3.2 Descripción particular de los componentes de la fuente pulsada

A continuación, se realizará una descripción sobre la elección de componentes, características y funcionamiento de cada uno de los bloques indicados en la Figura 3.1. En la elección de la mayor parte de los componentes no se realiza un cálculo detallado. Su verificación final, previa a la construcción de la fuente pulsada, se realiza simulando su comportamiento a través del software de modelado Multisim®, versión 14.0 de la compañía National Instruments.

3.2.1 Oscilador de baja frecuencia

Dados los requerimientos de estabilidad en la frecuencia requerida para este oscilador, y la necesidad de poder ajustar su frecuencia de trabajo dentro de un rango relativamente amplio, se decide que la opción más conveniente debido a su sencillez y bajo costo es el clásico circuito integrado 555 trabajando como astable, de acuerdo con el circuito que se muestra en la Figura 3.2.

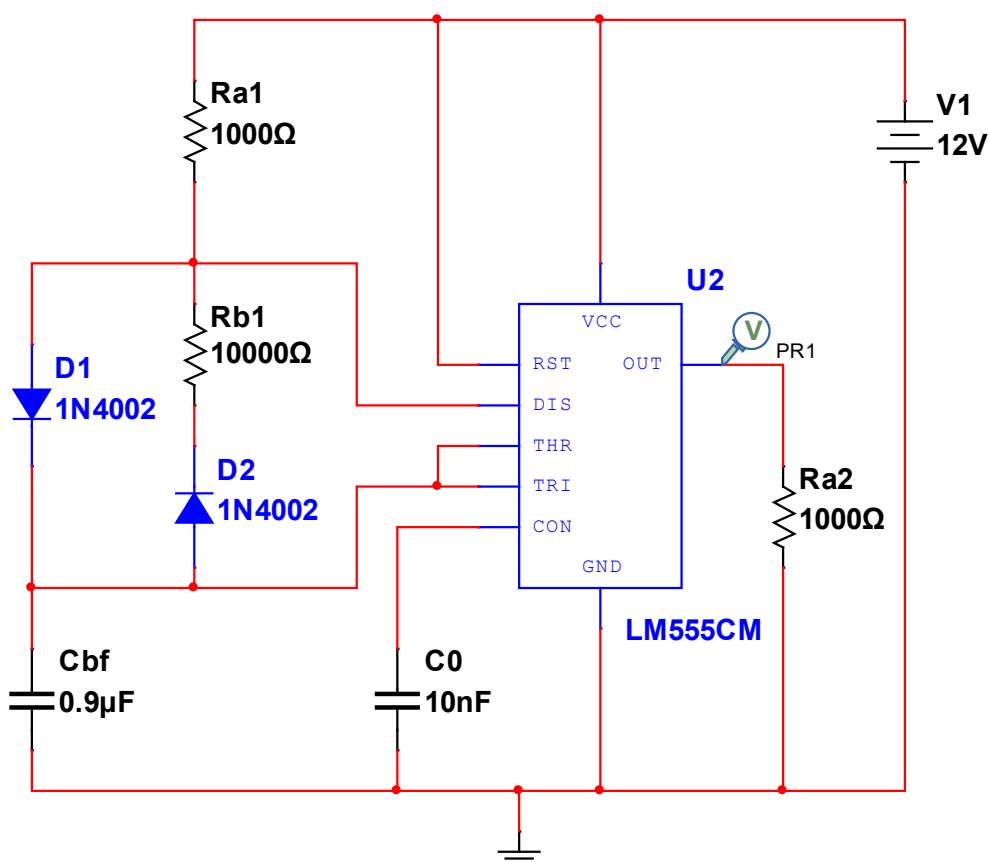


Figura 3.2 Circuito eléctrico del oscilador de baja frecuencia.

En la Figura 3.2 los diodos se simbolizaron con D, la fuente con V y el circuito integrado con U.

A los efectos de realizar ensayos a diferentes frecuencias se opta por mantener fijas las resistencias R_{a1} y R_{b1} y variar la capacidad C_{bf} , que está formada por cinco condensadores (0.47, 0.47, 0.33, 0.22 y 0.1 μF) que pueden elegirse para funcionar en forma individual o bien para ser conectados en paralelo, eligiendo la configuración más conveniente a través de cinco pequeños interruptores (un polo dos posiciones) que permiten la conexión de cada condensador. Los interruptores están ubicados en la parte frontal externa del gabinete que contiene al oscilador. En el esquema de la Figura 3.2 se conectaron en paralelo tres condensadores (0.47, 0.33 y 0.1 μF). Con este sistema no es necesario medir permanentemente la frecuencia de trabajo de este oscilador, dado que se elige de acuerdo con las posiciones de los interruptores mencionados.

La ecuación que rige el tiempo con salida alta de este oscilador [90] es:

$$T_a = \ln 2 R_{a1} C_{bf}, \quad (3.1)$$

siendo:

T_a : Tiempo con tensión de salida alta del oscilador de baja frecuencia.

La ecuación que rige el tiempo con salida baja de este oscilador [97] es:

$$T_b = \ln 2 R_{b1} C_{bf}, \quad (3.2)$$

siendo:

T_b : Tiempo con tensión de salida baja del oscilador de baja frecuencia.

La frecuencia de trabajo se obtiene como la inversa del período, por lo tanto:

$$f_{bf} = \frac{1}{T_a + T_b}, \quad (3.3)$$

siendo:

f_{bf} : Frecuencia del oscilador de baja frecuencia.

Al modelar el circuito de la Figura 3.2 se obtiene la forma de onda que se puede observar en la Figura 3.3. Los pulsos de salida muestran un valor de tensión alta (12 V) con una duración de unos 0.62 ms, coincidente con lo indicado por (3.1), estos pulsos se repiten cada 6.2 ms aproximadamente. La demora mostrada entre pulsos es coincidente con el valor obtenido de (3.2). Para los valores indicados en la Figura 3.2 la frecuencia que se obtiene de (3.3) es ≈ 145 Hz.

Se debe aclarar que se utilizan dos transistores (BD139) como *drivers*, para conectar la salida de este oscilador de baja frecuencia (OBF) a los transistores MOSFET y al tiristor (ver Figura 3.1), más adelante se realizará una descripción más detallada de estas funciones.

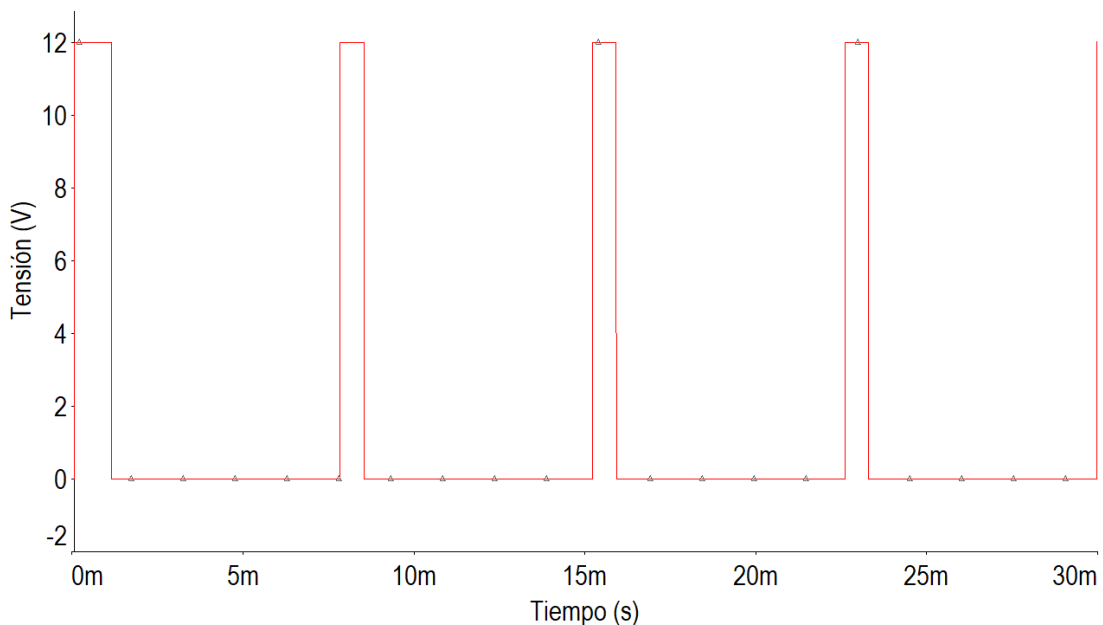


Figura 3.3 Forma de onda del oscilador de baja frecuencia.

3.2.2 Oscilador de Alta frecuencia

Para esta aplicación inicialmente se evaluó la posibilidad de utilizar un oscilador de características similares al de baja frecuencia. Incluso se hicieron algunas simulaciones y pruebas con componentes físicos. Sin embargo, el funcionamiento de este oscilador tiene ciertas complejidades que resultan difíciles de implementar con componentes discretos. Específicamente, este componente debe generar un pulso positivo seguido de otro negativo de igual amplitud, con una pequeña demora entre ambos. Este proceso se repite con una frecuencia ≈ 13 kHz. Además, este oscilador debe detenerse (deteniendo la fuente) cuando se detectan anomalías (corriente de alimentación de la fuente demasiado

elevada, tensión demasiado alta en el capacitor primario o la falta de pulsos en el gatillo del tiristor).

Debido a lo indicado anteriormente se decidió utilizar una tarjeta programable Raspberry Pi Pico [91] que utiliza un microcontrolador RP2040. Estas tarjetas se caracterizan por su alta precisión y estabilidad en la frecuencia de oscilación, facilidad de programación (el programa se realiza y se modifica a través de una PC que se conecta al equipo mediante un puerto micro-USB B) y por su bajo costo. En la Figura 3.4 se puede observar la tarjeta programable Raspberry Pi Pico destinada al oscilador de alta frecuencia y detección de fallas.

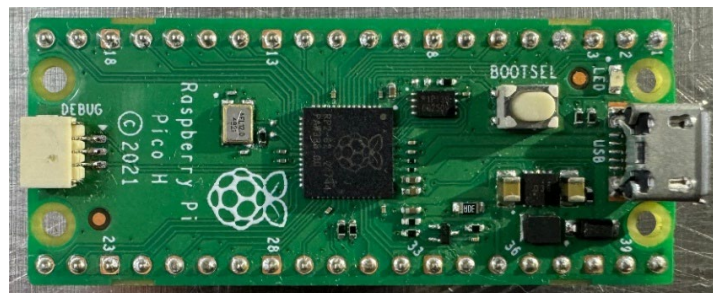


Figura 3.4 Imagen de la tarjeta programable Raspberry Pi Pico.

Dado que los pulsos de salida de esta tarjeta son prácticamente rectangulares y de 0–3.2 V, se decide amplificarlos utilizando dos pequeños transistores (BD139) (Figura 3.5), a los efectos de obtener pulsos de (0–12V) compatibles con las necesidades de la fuente.

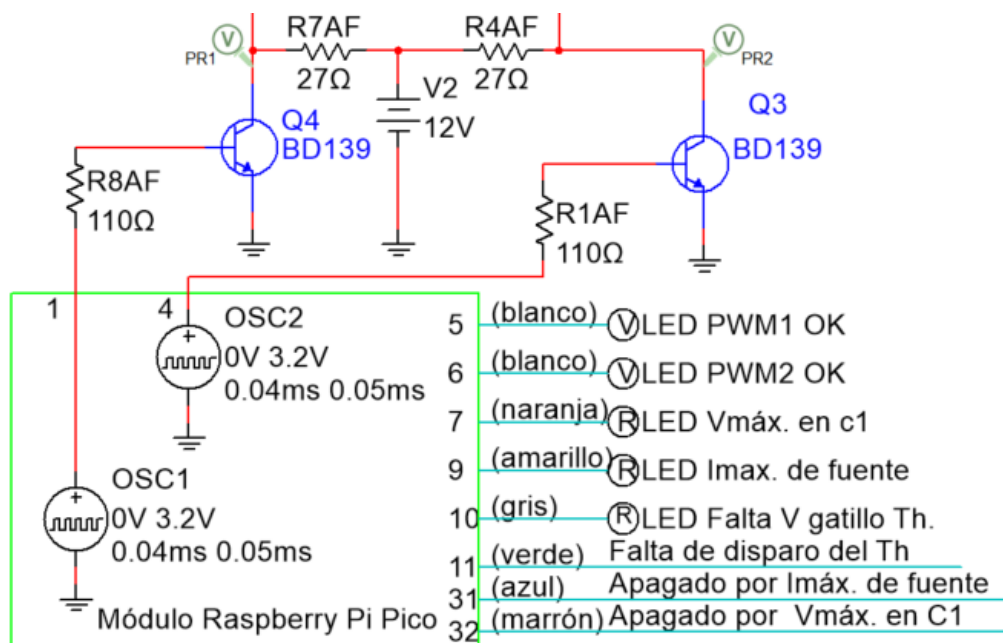


Figura 3.5 Módulo Raspberry Pi Pico con amplificador.

En la Figura 3.5 el símbolo del componente electrónico Q se refiere a transistor y los colores indicados entre paréntesis corresponden a los colores de los cables utilizados.

En la Figura 3.6 se muestran las formas de onda de tensión sobre los colectores de los transistores Q3 y Q4 de la Figura 3.5. El software (Multisim®) utiliza los instrumentos de medición PR1 (para Q4) y PR2 (para Q3) para visualizar las dos ondas de voltaje.

Tal como se indicó anteriormente, el oscilador de alta frecuencia se debe detener si se detectan ciertas anomalías en la fuente. Las fallas que se detectan ingresan al módulo a través de los puntos indicados como 11, 31 y 32 de la Figura 3.5. Si el módulo detecta una falla además de dejar de oscilar y por lo tanto detener la fuente encenderá un Led de color rojo rotulado con el tipo de falla detectado (salidas 7, 9 y 10 del módulo). Por otro lado, mientras los dos pulsos de salida (ver Figura 3.6) resulten normales existirán dos Leds verdes que se encenderán y apagarán de forma secuencial (uno por cada tren de pulsos), indicando un funcionamiento correcto (salidas 5 y 6 del módulo).

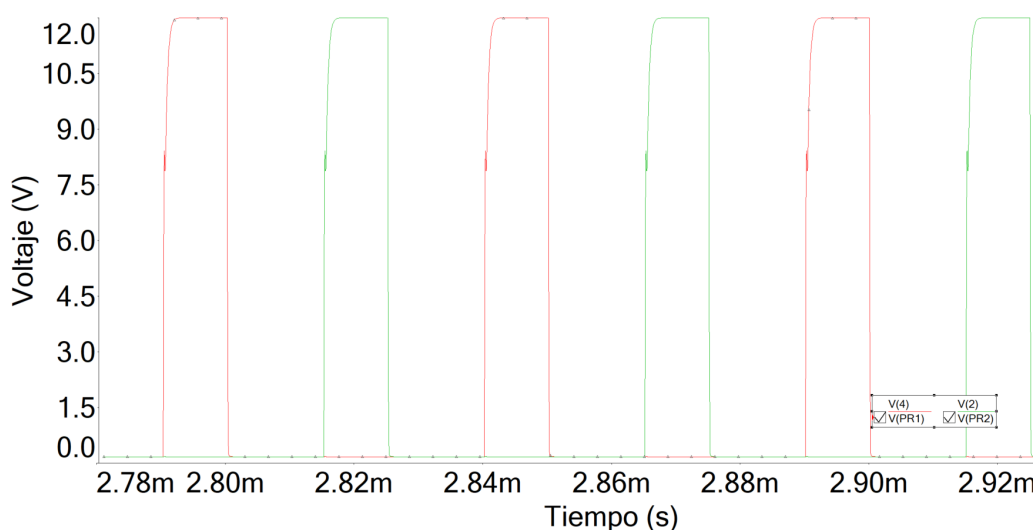


Figura 3.6 Ondas de salida amplificadas simuladas del módulo Raspberry Pi Pico.

Los osciladores descritos anteriormente fueron montados en una caja de aluminio construida para este fin, en la Figura 3.7 se puede observar el interior de esta. El oscilador de baja frecuencia (OBF) y sus elementos asociados controlan la puerta del tiristor e intervienen en el funcionamiento de los transistores MOSFET del circuito de amplificación (ver el esquema simplificado de la Figura 3.1). Por seguridad se aisló galvánicamente la puerta del tiristor a través de un pequeño transformador de aislamiento con núcleo de ferrita, conectando el bobinado primario a través de una resistencia en serie de 68 Ω a la salida amplificada del OBF, mientras que el secundario también se conectó en serie con

una resistencia de 68Ω al gatillo y al cátodo del tiristor (Th). Entre el gatillo y el cátodo del tiristor se instaló un condensador de $1 \mu\text{F}$. Además, se agregó una capacidad de 20 nF en paralelo con el circuito serie formado por la resistencia de 68Ω y el bobinado primario del transformador de aislamiento. Este conjunto, además de aislar galvánicamente el gatillo del tiristor, trabaja como filtro, reduciendo la entrada de interferencia electromagnética desde el tiristor al oscilador; permitiendo ajustar mejor la corriente del gatillo del tiristor. A través de mediciones mediante un osciloscopio (Tektronix TBS 2204B, 2 GS/s , 200 MHz) se fueron ajustando los componentes del filtro mencionado para obtener las mejores prestaciones de este.

Dentro de la caja mencionada anteriormente también se instaló una fuente estabilizada regulable comercial que permite alimentar el oscilador de alta frecuencia (tarjeta programable Raspberry Pi Pico), cuya tensión de funcionamiento (3.2 V) la recibe a través del mismo puerto utilizado para su programación (micro-USB B). La Figura 3.7 muestra detalles de lo explicado.

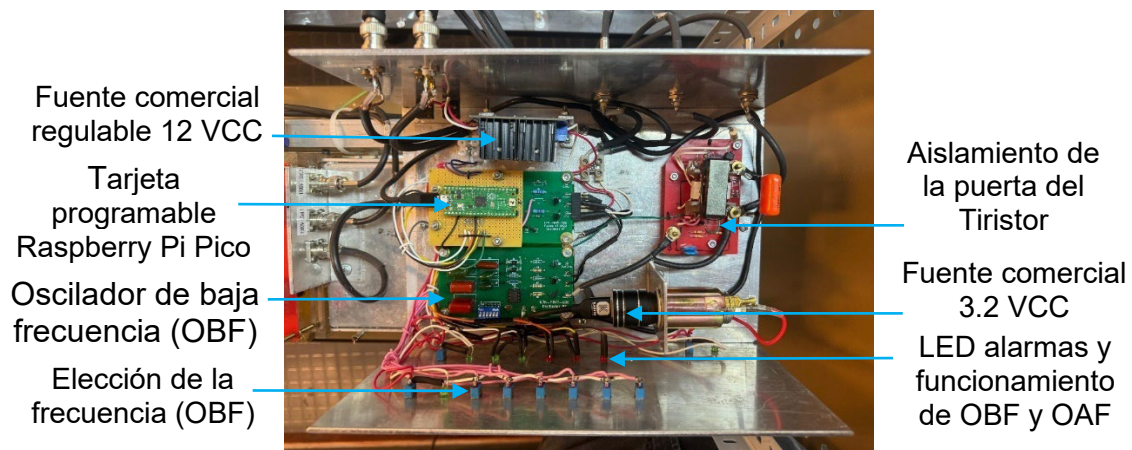


Figura 3.7 Osciladores y accesorios montados en su caja metálica (sin tapa).

3.2.3 Determinación del banco de capacitores primarios (C1)

Como fuera previsto en el proyecto de Tesis, el reactor debe operar con picos de voltaje y corriente del orden de magnitud de 10 kV y 100 A respectivamente, usando pulsos de corta duración ($\sim 100 \text{ ns}$), por lo que la energía por pulso se podría estimar en $\sim 0.1 \text{ J}$. Teniendo en cuenta que, de acuerdo a diversos trabajos relacionados con este tema [92], la energía aprovechada en el reactor se ubica entre un 30 y un 50% de la disponible en el banco de condensadores primario (elemento C1 de la Figura 3.1), se debería disponer al menos de 0.35 J en el condensador primario (C1) cuando se encuentra totalmente cargado. No obstante, para disponer de un margen de seguridad que considere la tolerancia de

fabricación de los condensadores y teniendo en cuenta que, eventualmente se podría tratar de alcanzar mayores valores de energía que los indicados en el proyecto de Tesis, se propone poder disponer en este banco de aproximadamente 0.7 J.

La energía almacenada en un condensador se puede determinar como:

$$E_{C_1} = \frac{1}{2} C_1 V_{C_1}^2, \quad (3.4)$$

siendo:

E_{C_1} : Energía almacenada en el condensador primario.

C_1 : Capacidad del condensador primario.

V_{C_1} : Tensión del condensador primario.

Considerando que para fuentes conmutadas se recomienda la utilización de capacitores cerámicos [93] y teniendo en cuenta los condensadores disponibles en el mercado, resulta razonable por cuestiones de costo y tamaño construir un banco de $1 \mu\text{F}/2000 \text{ V}$ conectando en paralelo 100 condensadores de $10 \text{ nF}/2000\text{V}$ de tipo cerámicos clase 1, que por sus características se adaptan bien para esta aplicación. A partir de (3.4) se obtiene la tensión de trabajo de este banco:

$$V_{C_1} = \sqrt{\frac{2 E_{C_1}}{C_1}} \quad (3.5)$$

Reemplazando en la ecuación (3.5) los valores propuestos ($E_{C_1} = 0.7 \text{ J}$, $C_1 = 1 \mu\text{F}$) se obtiene una tensión de trabajo del banco de capacitores primarios de aproximadamente 1200 V , siendo este valor razonable para evitar el envejecimiento prematuro de estos elementos.

En la Figura 3.8 se puede observar el banco de condensadores primarios (C_1).



Figura 3.8 Banco de condensadores primarios (C_1) con puente de diodos.

El banco de condensadores primario fue construido de acuerdo con los cálculos indicados anteriormente. A la izquierda de la imagen se puede observar el circuito puente, formado por cuatro diodos cuya forma de elección se indicará más adelante. A través de las resistencias de medición (ver Figura 3.8) se suministra una tensión de aproximadamente 1/1000 de la tensión del banco de condensadores a la tarjeta programable Raspberry Pi Pico, la misma procesa esta información y si se supera un valor máximo de tensión en el banco de condensadores primario (≈ 1400 VCC) detiene el proceso y muestra una alarma encendiendo un LED rojo con rótulo $V_{\text{máx. C1}}$.

3.2.4 Determinación del transformador primario (T1)

Dado que se pretende cargar un banco de condensadores a una tensión próxima a 1200 VCC, y las fuentes de alimentación habituales en sistemas fotovoltaicos de tamaño relativamente pequeño son de 24 VCC, se decide ejecutar esta transformación a partir de un sistema que se lo conoce habitualmente como *push-pull* [94], el mismo dispone de un aislamiento galvánico, a través de un transformador, lo cual resulta útil para aislar de forma efectiva las tensiones de amplitudes muy diferentes que existen entre la fuente de alimentación proveniente de energía fotovoltaica (24 VCC) y el banco de capacitores (1200 VCC). Esta separación galvánica de los sectores de baja tensión (BT) y media tensión (MT), ubicándolos en cajas metálicas individuales (pantalla electrostática) reduce las interferencias electromagnéticas (EMI por sus siglas en inglés) a la que podrían estar sometidos los elementos más sensibles (por ejemplo, osciladores). Además, montando los componentes de MT en cajas metálicas se limita el riesgo eléctrico, utilizando diversas técnicas como por ejemplo la puesta tierra de estas cajas, mayores aislamientos, cartelería indicativa y diferentes colores de las placas de montajes de componentes (rojo para MT). El transformador dispone de un bobinado de baja tensión (BT) con punto medio accesible, lo que permite alimentar cada mitad del bobinado primario en forma alternativa y obtener en el lado secundario (MT) una onda alterna con pulsos positivos y negativos idénticos. El cálculo del transformador se realiza partiendo de la Ley de Faraday aplicada a una espira:

$$\mathcal{E} = -\frac{d\Phi}{dt}, \quad (3.6)$$

siendo:

\mathcal{E} : Fuerza electromotriz.

Φ : Flujo magnético.

t : Tiempo.

Cuando se tiene una variación finita de flujo magnético ($\Delta\phi$) en un intervalo de tiempo (Δt) la fuerza electromotriz media inducida en un conjunto de espiras conectadas en serie y suponiendo que el flujo varía de la misma forma en todas ellas se puede determinar como:

$$\mathcal{E}_{11} = -N_{11} \frac{\Delta\phi}{\Delta t}, \quad (3.7)$$

donde:

\mathcal{E}_{11} : Fuerza electromotriz media en el bobinado primario del transformador T1.

N_{11} : Número de espiras de cada mitad del bobinado primario del transformador T1.

En este caso, el flujo magnético se puede expresar como el producto de la inducción por el área. Por lo que (3.7) se puede escribir como (absorbiendo el signo negativo):

$$\mathcal{E}_{11} = N_{11} s_1 \frac{\Delta B_1}{\Delta t}, \quad (3.8)$$

siendo:

s_1 : Sección transversal del núcleo del transformador T₁.

B_1 : Inducción magnética en el núcleo del transformador T₁.

Cuando se aplica tensión a una de las dos mitades del bobinado primario del transformador T₁ (ver Figura 3.1), la corriente por esa mitad crecerá, por lo que se incrementará la fuerza magnetomotriz y la inducción en el núcleo del transformador hasta llegar a un máximo ($+B_{m1}$), luego esta primera mitad del bobinado se desconecta y se conecta la segunda mitad, la cual generará una magnetización del núcleo en sentido inverso, pasando del valor de inducción $+B_{m1}$ a $-B_{m1}$, durante el medio ciclo en que funciona este segundo bobinado. El ciclo se repite en forma permanente por lo que se puede concluir que la variación de la inducción en el núcleo es $2B_{m1}$ por cada medio ciclo. A su vez, en el medio ciclo analizado la tensión aplicada al primario habrá cambiado de un valor $+V_{11}$ (aplicada a la primera mitad del bobinado primario) a un valor $-V_{11}$ (aplicada a la segunda mitad de este bobinado), por lo que el cambio de la tensión aplicada al primario es $2V_{11}$. Dado que el tiempo de transición de la onda rectangular de tensión aplicada (desde $+V_{11}$ a $-V_{11}$) es despreciable comparado con la duración de cada semiperíodo, se puede concluir que la tensión máxima, media y eficaz (en cada semiperíodo) es prácticamente idéntica en cada bobinado.

Si los valores deducidos en el razonamiento anterior se introducen en (3.8) se tiene:

$$2 V_{11} = N_{11} s_1 2 B_{m1} 2 f_1. \quad (3.9)$$

Siendo:

V_{11} : Tensión de alimentación del primario del transformador T1.

B_{m1} : Inducción magnética máxima en el núcleo del transformador T1.

f_1 : La frecuencia de trabajo del transformador T1.

La ecuación (3.9) puede ser escrita de forma más conveniente como:

$$V_{11} = 2 N_{11} B_{m1} s_1 f_1. \quad (3.10)$$

De acuerdo con las escasas opciones comercialmente disponibles en nuestro país de núcleos de ferrita de dimensiones compatibles con esta aplicación, se adoptaron núcleos tipo UU código P40 UU 100/76/30 comercializados por HuZhou Careful Magnetism Co. Ltd. (www.careful.cn), y fabricados en Mn-Zn (material: CF139) con especificaciones provistas por Cosmo Ferrite Ltd. [95]. Estos núcleos son de 30 × 30 mm de lado, y presentan una inducción de saturación de 0.49 T. Dado que se pretende que operen libre de saturación, el valor de inducción máxima se fija en 0.2 T, que es un valor bajo justamente para conseguir que las pérdidas magnéticas resulten reducidas. La frecuencia se ajusta a 13 kHz por lo que se determinará el número de espiras para cada primario del transformador T₁; despejando N_{11} de (3.10) se obtiene:

$$N_{11} = \frac{V_{11}}{2 f_1 B_{m1} s_1} = \frac{24}{2 \times 13000 \times 0.2 \times 0.03 \times 0.03} \approx 5. \quad (3.11)$$

Para establecer la potencia que debe entregar este transformador, se considera que la fuente debe poder trabajar con un tren periódico de pulsos capacitivos, con una frecuencia de repetición variable en el rango ~ 100–1000 pulsos/s, por lo que se utilizará para su diseño un valor próximo al centro de este entorno (500 pulsos/s). Además, el tiristor de potencia (cuya determinación se verá más adelante) disponible en el mercado está limitado en cuanto a la posibilidad de trabajo a frecuencias altas. En este caso la potencia media que se debe aportar al primario es:

$$P_{11} = \frac{1}{\eta} E_{C1} f_1, \quad (3.12)$$

siendo:

P_{11} : Potencia media del primario del transformador T1.

η : Rendimiento del transformador T1.

El rendimiento del transformador (η) para estas aplicaciones se adopta conservadoramente en 85% [96]. Reemplazando los valores en la ecuación (3.12) se obtiene $P_{11} = 0.7 \text{ J} \times 500 \text{ pulsos/s} / 0.85 = 412 \text{ W}$.

A los efectos de considerar las exigencias para el bobinado primario se puede suponer que la mitad del tiempo de cada período conduce una de las mitades de este, lo que lleva a la conclusión que cada mitad del bobinado conduce durante la mitad de cada ciclo de trabajo, y transporta la mitad de la potencia calculada en (3.12). Por lo tanto, la corriente en cada rama del bobinado primario será:

$$I_{11} = \frac{P_{11}}{2 V_{11}} = 8.6 \text{ A}, \quad (3.13)$$

donde:

I_{11} : Corriente media en cada bobinado primario del transformador T1.

La sección del alambre del bobinado primario se puede determinar estimando una densidad de corriente de 2 A/mm^2 [103] por lo tanto:

$$s_{11} = \frac{I_{11}}{\delta_{11}} = 4.3 \text{ mm}^2, \quad (3.14)$$

siendo:

δ_{11} : Densidad media de corriente en cada bobinado primario del transformador T₁.

s_{11} : Sección del alambre en cada bobinado primario del transformador T₁.

Lo que corresponde a un diámetro de alambre para el bobinado primario del transformador T1 de aproximadamente 2.3 mm (alambre de cobre).

Un transformador cuyo devanado primario está formado por dos mitades idénticas, a las cuales se las alimenta en forma secuencial con ondas de tensión rectangular que varían entre de $+V_{11}$ a 0 para la primera mitad del período y de 0 a $-V_{11}$ para la segunda mitad del período, tendrá un comportamiento análogo a un transformador con un único devanado primario, de igual número de espiras al de una de las mitades a las que se refiere el párrafo

anterior, y que se lo alimenta con una onda rectangular de tensión que varía entre $\pm V_{11}$. La relación entre las tensiones secundarias y primarias, como en cualquier transformador libre de saturación y de bajas pérdidas, será aproximadamente igual a la relación que existe entre el número de espiras del bobinado secundario y primario, por lo que se puede escribir:

$$\frac{V_{21}}{V_{11}} \cong \frac{N_{21}}{N_{11}}, \quad (3.15)$$

donde:

V_{11} : Tensión aplicada al primario del transformador T_1 .

V_{21} : Tensión obtenida en el secundario del transformador T_1 .

N_{21} : Número de espiras del devanado secundario del transformador T_1 .

Reemplazando N_{11} con el valor obtenido en (3.11), y considerando que $V_{21} = V_{c1}$ (ver (3.5)) y V_{11} es la tensión de suministro (24VCC), de (3.15) se puede obtener el número de espiras del bobinado secundario de T_1 como $N_{21} = 1200 \times 5/24 = 250$ espiras.

Debido a que bajo estas condiciones se cumple que la relación entre las corrientes del primario y del secundario es aproximadamente igual a la relación del número de espiras entre el secundario y el primario, se puede escribir:

$$I_{21} = \frac{N_{11}}{N_{21}} I_{11}, \quad (3.16)$$

donde:

I_{21} : Corriente media del bobinado secundario del transformador T_1 .

Reemplazando en la ecuación (3.16) por los valores numéricos ya determinados N_{11} (ver (3.11)), N_{21} por su correspondiente valor (250 espiras) y I_{11} (ver (3.13)), se puede obtener la corriente media del bobinado secundario ($I_{21} = 0.17$ A).

La sección del alambre del bobinado secundario se puede determinar como:

$$s_{21} = \frac{I_{21}}{\delta_{21}}. \quad (3.17)$$

Siendo:

δ_{21} : Densidad media de corriente en el bobinado secundario del transformador T_1 .

s_{21} : Sección del alambre del bobinado secundario del transformador de T_1 .

Reemplazando el valor obtenido para I_{21} en (3.16) y adoptando una densidad de corriente de 2 A/mm^2 [96] se determina la sección del alambre a utilizar en el devanado secundario $s_{21} = 0.085 \text{ mm}^2$. Por lo tanto, el diámetro de alambre del bobinado secundario debe ser mayor a 0.33 mm .

Teniendo en cuenta los valores de potencia y tensión ya determinados, la corriente media que debe suministrar la fuente de alimentación al transformador, se obtiene como:

$$I_{F1} = \frac{P_{11}}{V_{11}}. \quad (3.18)$$

Siendo:

I_{F1} : Corriente media de la fuente que alimenta el transformador T_1 .

Por lo tanto, la fuente de alimentación debe ser capaz de aportar una corriente media de 17.2 A para asegurar el flujo de potencia a través de T_1 . Notar que este valor fue determinado para un funcionamiento a 500 Hz . Sin embargo, debe considerarse que en cada inicio del ciclo de carga del condensador C_1 (con C_1 descargado) la corriente transitoria solo estará limitada por la pequeña impedancia del transformador, la resistencia que presenta la rama de carga de los transistores más la resistencia de la fuente (R_F ver Figura 3.1). En una primera aproximación, esta impedancia puede estimarse en $\approx 1 \Omega$. Entonces, se puede escribir:

$$I_{pt} = \frac{V_{11}}{Z_{lim}} \approx 24 \text{ A}. \quad (3.19)$$

Siendo:

I_{pt} : Valor pico de la corriente transitoria de la fuente que alimenta el transformador T_1 en el comienzo de cada ciclo.

Z_{lim} : Impedancia limitadora de la corriente en el transitorio del ciclo de carga de C_1 .

El suministro de los picos de corriente transitoria sugiere el uso de una fuente de suministro de energía que disponga de baterías o condensadores para poder cubrir estos transitorios. En la Figura 3.9 se muestra una fotografía del transformador construido siguiendo los resultados de las determinaciones anteriores. El ajuste de las dos partes tipo U del núcleo de ferrita del transformador se logró mediante un bastidor formado por dos piezas plásticas construidas en impresora 3D, unidas mediante varillas roscadas, esto generó un buen

ajuste del núcleo, con lo que se logró un entrehierro pequeño. El bastidor se fijó al piso interno de la caja metálica.



Figura 3.9 Transformador T1 instalado en su caja metálica (sin tapa).

3.2.5 Elección de los transistores MOSFET

Se prefiere utilizar transistores MOSFET para controlar las corrientes relativamente altas que circulan por los devanados del transformador T1, dado que estos elementos tienen una rápida respuesta, con una pérdida de potencia mínima, y una baja resistencia en estado de conducción (indicada habitualmente en los datos técnicos como $R_{DS(on)}$) lo que implica una alta eficiencia energética, que es un punto importante en el marco de esta Tesis.

Para elegir un modelo de MOSFET a utilizar se considera por un lado el valor obtenido para la corriente media en cada rama del bobinado primario del transformador T1 (3.13), y además la corriente pico que se genera cuando comienza la carga del condensador (C1) dada por (3.19). Se evaluó la oferta que existe en el mercado local, con respecto a costos y prestaciones de estos elementos y se propuso utilizar MOSFETs modelo IRFP250N para controlar la corriente en cada rama del transformador. Los valores límites de estos transistores son: Tensión fuente–drenaje $V_{DS} = 200V$, tensión puerta–fuente $\pm 20 V$ y corriente de drenaje $I_D = 30 A$ (a $T_C = 25 ^\circ C$, donde T_C es la temperatura de carcasa).

El oscilador de alta frecuencia (OAF) aplica pulsos de disparo alternativamente a los gatillos de los MOSFET encargados de controlar la corriente en el bobinado superior e inferior del primario del transformador T1 (ver Figura 3.1). Dado que el oscilador de alta frecuencia (OAF) opera a aproximadamente 13 kHz con una onda prácticamente cuadrada, la

duración del pulso aplicado sobre cada gatillo de los transistores es de unos 38.5 μ s. Considerando este tiempo y la tensión drenaje–fuente con que se utilizará ($V_{DS} = 24$ VCC), se puede observar a través de la información que proporciona el fabricante [97] (reproducida en la Figura 3.10), que la máxima corriente de drenaje que puede conducir el MOSFET en su zona de operación segura es superior al requerimiento de esta aplicación obtenido en la ecuación (3.19).

De mediciones efectuadas se observa que la duración del valor de la corriente pico en el momento en que comienza la carga del banco de condensadores (I_{PF}) resulta bastante menor que el ancho del pulso aplicado sobre el gatillo de los MOSFET. Entonces, de la Figura 3.10 se podría concluir que para estas condiciones transitorias el transistor elegido estaría trabajando en su área de operación segura, aunque no muy holgadamente, por lo que no sería recomendable utilizar un único elemento para cada bobinado primario del transformador T1.

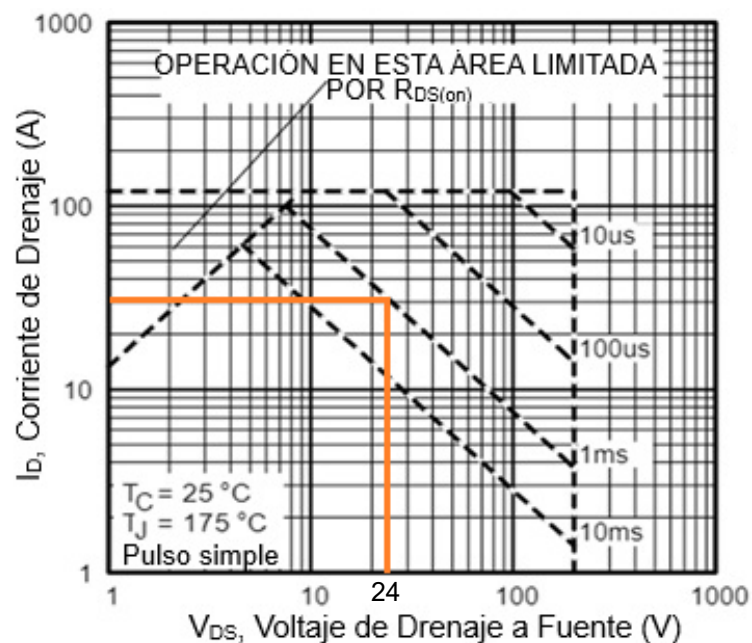


Figura 3.10 Área de operación segura del MOSFET IRFP250N.

En la Figura 3.11 se pueden observar las curvas I_D en función de V_{DS} proporcionadas por el fabricante de este elemento [97], para diferentes tensiones gatillo–fuente (V_{GS}).

La recta de carga definida para $V_{DS} = 24$ VCC y corriente máxima de arranque establecida por (3.19) con $V_{GS} = 12$ VCC establece una caída de tensión $V_{DS} < 1$ VCC en las peores condiciones. Esta caída de tensión resulta menor para la recta de carga inferior, definida por la corriente media. Esto permite afirmar que para los valores de corriente definidos en las (3.13 y (3.19) la pérdida de potencia en el MOSFET definida como el producto de I_D por

V_{DS} se mantendrá siempre por debajo de la máxima potencia de disipación que indica su fabricante (211 W).

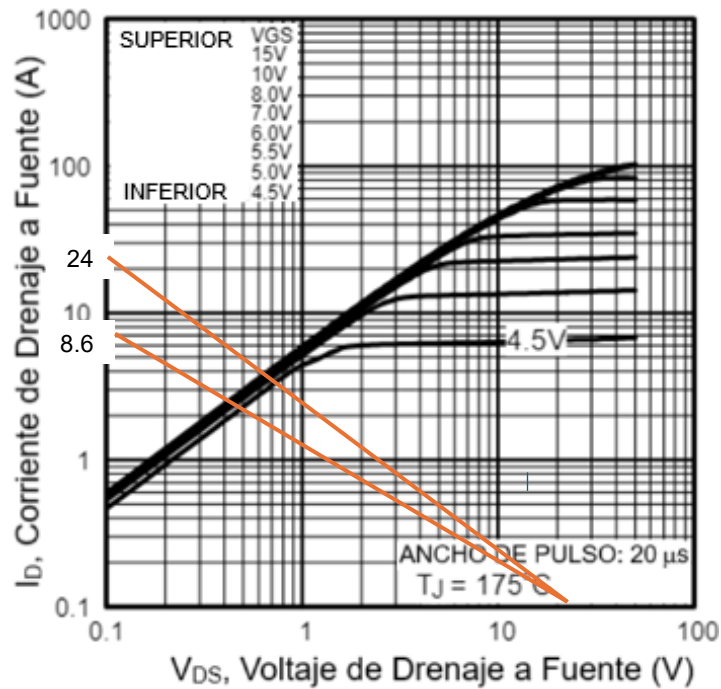


Figura 3.11 Recta de carga de MOSFET IRFP250N para corriente máxima y media.

Sin embargo, considerando que estos transistores MOSFET son elementos de bajo costo y teniendo en cuenta la posibilidad de que en el futuro se requiera una ampliación de la fuente se decide utilizar cuatro MOSFET en paralelo para alimentar cada bobinado primario del transformador. Además, esto permite tener una fuente más confiable y robusta. Estos transistores admiten la colocación en paralelo de varios de ellos en forma simple, por lo que no es necesario utilizar un único dispositivo para cubrir la totalidad de la corriente a transportar.

Para definir el circuito necesario para la polarización de estos elementos se debe tener en cuenta que se trabaja con dos fuentes de alimentación, ambas con su polo negativo puesto a tierra. Las fuentes mencionadas son una de 12 VCC para el circuito Puerta–Fuente (V_{GS}) y de 24 VCC, que alimenta el circuito de salida, generando una corriente entre Drenaje–Fuente (I_D). Se debe aclarar que el dispositivo propuesto para esta aplicación es un MOSFET de canal n.

En la Figura 3.12 a) se puede observar el montaje de los 8 MOSFET (4 para cada bobina primaria del transformador T1), estos transistores se instalaron en la parte inferior de una placa interna de aluminio, dentro de la caja del inversor, y sobre la parte superior de esta

placa se colocaron dos disipadores (uno por cada cuatro MOSFET), con sus correspondientes ventiladores, ver Figura 3.12 b).

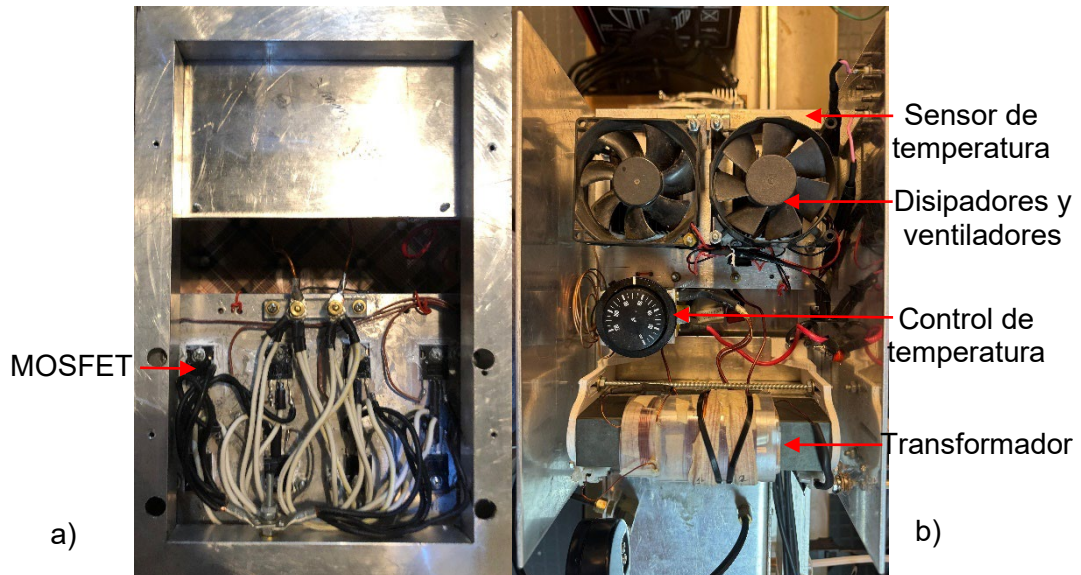


Figura 3.12 Inversor 24 VCC–1200VCA Onda cuadrada a) Parte inferior, b) Parte superior.

Se estimó conveniente instalar una protección por elevación de temperatura en los disipadores, pero considerando que la radiación electromagnética dentro de la caja de aluminio, donde se encontrarían los componentes electrónicos para realizar este control es muy significativa se prefirió instalar un sensor de temperatura que actúa por presión de gas (sin componentes electrónicos). Si se alcanza la temperatura prevista como máxima este dispositivo realiza el corte del suministro eléctrico a través de un contacto de tipo seco. A los efectos de medir con mayor exactitud la temperatura de la placa de montaje de los MOSFET se instaló sobre la misma una barra de aluminio de 10×10 mm perforada en forma longitudinal con un agujero no pasante y el sensor de temperatura se instaló dentro de esta. La temperatura de actuación del sensor se reguló en aproximadamente 70°C .

3.2.6 Elección de componentes de control de los MOSFET

El circuito de la Figura 3.13 muestra la forma en la que se propone controlar el funcionamiento de los MOSFET (QA y QB).

Más adelante se analizará lo que ocurre cuando los transistores Q1 y Q2 de este esquema se encuentren trabajando a la saturación. Por el momento, se describe el funcionamiento del circuito cuando los transistores Q1 y Q2 están trabajando al corte, que es la condición en la que funcionan la mayor parte del tiempo. Bajo esta última condición, la tensión V_{GS}

de los MOSFET QA y QB estará determinada solo por la condición de trabajo (corte o saturación) de los transistores Q4 y Q3 respectivamente. Estos últimos, trabajan de tal forma que cuando uno de ellos se encuentra al corte el otro estará en saturación y viceversa, salvo por un tiempo muy breve entre la finalización de la conducción de uno de ellos y el comienzo de la conducción del otro, en el que los dos estarán al corte.

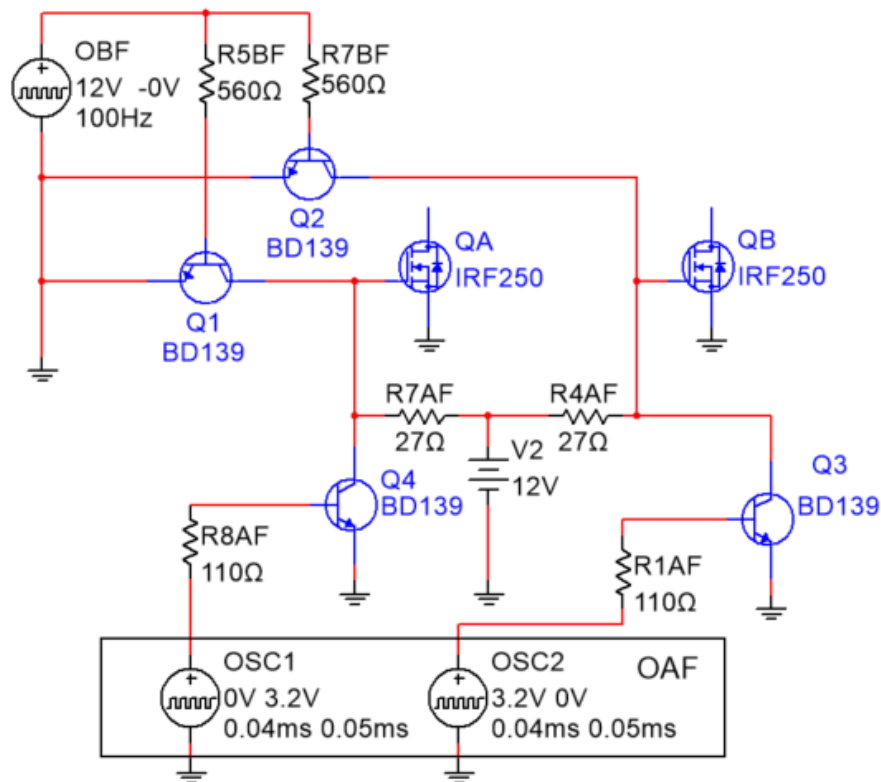


Figura 3.13 Circuito de Control de MOSFETs.

El OAF funciona a aproximadamente 13 KHz generando dos ondas de tipo rectangular (valor máximo 3.2 V y mínimo 0 V). Una de estas ondas se aplica a la base del transistor Q3 a través de la resistencia R1AF y la otra a la base del transistor Q4 a través de R8AF. Bajo estas condiciones, cuando la salida del oscilador de alta frecuencia tiene un valor alto, la corriente base emisor (I_{BE}) en Q4 será lo suficientemente elevada para permitir que este transistor pase a estar en condición de saturación, por lo que su tensión colector emisor (V_{CE}) será muy pequeña. Dado que el emisor de Q4 está conectado a tierra y el colector está unido a la puerta del MOSFET QA, este último, bajo estas condiciones trabajará al corte, por lo que no circula corriente entre los terminales de fuente y drenaje de este ($I_{DS} \sim 0$). Cuando la salida del oscilador de alta frecuencia tiene un valor bajo, la corriente I_{BE} en Q4 será prácticamente nula y este transistor trabajará al corte, por lo que la corriente entre su colector y emisor (I_{CE}) será despreciable. En estas condiciones quedará aplicada a la

puerta de QA una tensión de 12 V a través de la resistencia R7AF por lo que el MOSFET QA se comportará en forma similar a un interruptor cerrado, permitiendo la circulación de corriente entre sus terminales de drenaje (D) y Fuente (S), por lo tanto, circulará corriente por uno de los primarios del transformador primario (T1), ver Figura 3.1. La circulación de corriente por el otro devanado primario de T1 se realizará a través de QB controlado por Q3 con una forma de trabajo idéntica a la descrita para Q4 y QA, bajo la condición de que cuando circula corriente por uno de los devanados del primario de T1 no circula por el otro y viceversa. Esta condición queda asegurada por una demora existente entre los pulsos que parten del oscilador de alta frecuencia (OAF) y alimentan las bases de los transistores Q3 y Q4. Esta pequeña espera entre los pulsos que se aplican a cada devanado primario de T1 resulta útil para evitar variaciones de flujo de muy corta duración en el transformador, las cuales podrían originar sobretensiones y dañar los componentes electrónicos asociados a este sistema.

En la Figura 3.13 se puede observar el oscilador de baja frecuencia (OBF) y sus transistores asociados (Q1 y Q2) que funcionan aproximadamente a 131 pps con una onda rectangular de valor máximo 12 V y mínimo 0 V. Cuando la tensión de salida del oscilador es nula, los transistores Q1 y Q2 estarán trabajando al corte y bajo esta condición, como ya se indicó anteriormente, estos no tendrán influencia sobre el funcionamiento de los MOSFET QA y QB. No obstante, cuando la salida del OBF es alta los transistores Q1 y Q2 trabajan a la saturación y bajo estas condiciones conectan a tierra las puertas de los transistores QA y QB por lo que no circulará corriente por los primarios del transformador T1 y se dejará de cargar el condensador C1 (ver Figura 3.1). Tal como se indicó en el punto 3.1 y como se explicará luego de forma más detallada, cuando la salida del OBF es alta se produce la descarga del condensador C1 por lo que, en ese momento, a través de Q1 y Q2 se bloquea el funcionamiento de los MOSFET QA y QB, impidiendo que C1 continúe cargándose mientras dure su descarga.

A los transistores que amplifican la señal de salida de los osciladores (Q1, Q2, Q3 y Q4) se los denomina suele denominar *drivers*.

Las resistencias de puerta de los MOSFET QA y QB deben ser relativamente bajas para permitir cargar y descargar rápidamente la capacitancia de la puerta y alcanzar el encendido y el apagado de manera rápida minimizando las pérdidas de potencia del MOSFET, para equipos similares se suelen utilizar valores de resistencias de 10 Ω a 50 Ω . Se propone utilizar resistencias de 27 Ω para alimentar las puertas de QA y QB. Para elegir los *drivers* Q1 y Q2 primero se determinó la corriente que circula en el circuito colector-emisor de estos, trabajando en modo saturación, a través de la siguiente ecuación:

$$V_2 = I_C R_C + V_{CE}, \quad (3.20)$$

siendo:

V_2 : Tensión de alimentación del oscilador de baja frecuencia y *drivers*.

I_C : Corriente máxima de colector de los transistores *drivers*.

R_C : Resistencia del circuito colector emisor de los transistores *drivers*.

V_{CE} : Caída de tensión colector emisor de los transistores *drivers*.

Dado que $R_C = R7AF = R4AF = 27 \Omega$, adoptando $V_{CE} \approx 0.15 \text{ V}$ y teniendo en cuenta la caída por resistencia interna de la fuente, se podría considerar una tensión efectiva aplicada al circuito eléctrico del colector es $V_2 \approx 11.5 \text{ V}$. Por lo tanto, $I_C = V_2/R_C = 11.5/27 \approx 426 \text{ mA}$. Se propone utilizar transistores BD139 para Q1 a Q4 los que pueden operar holgadamente con este valor de corriente de colector (I_C). El valor estimado para I_C podría variar levemente en función de la temperatura de trabajo del circuito. Este transistor puede trabajar en condición de saturación con una corriente de base (I_B) de la vigésima parte de la corriente de colector (ver Figura 3.14) [98].

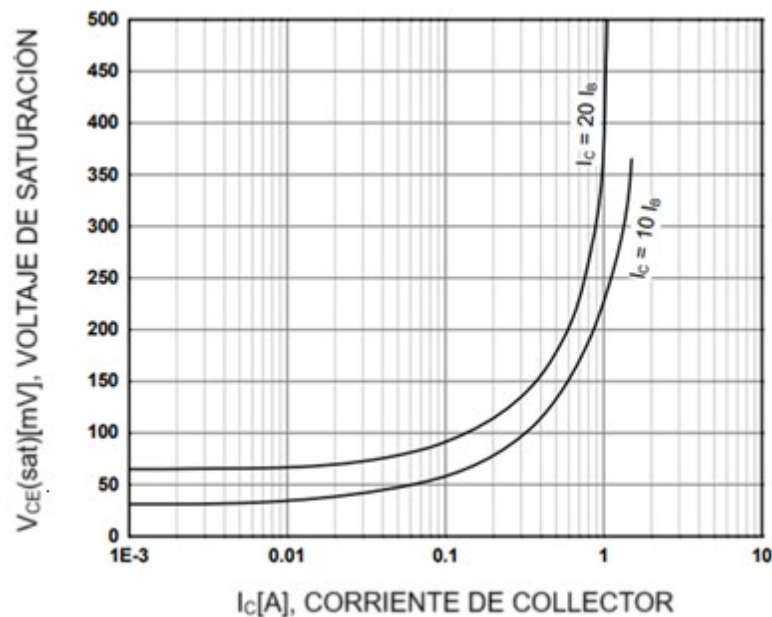


Figura 3.14 Curvas características del Transistor BD139 [103].

Bajo estas condiciones (ver Figura 3.13), despreciando la pequeña caída V_{BE} frente a la tensión de alimentación de Q1 y Q2 (12 V), cuando la salida del OBF es alta la corriente en la base de estos transistores será $I_B \approx 12 \text{ V}/560 \Omega = 21.4 \text{ mA}$, es decir $I_C/I_B \approx 20$ por lo

que el valor de V_{CE} de acuerdo con la Figura 3.14 resulta muy próximo al valor estimado (0.15 V).

Para este caso, la resistencia a utilizar en el circuito correspondiente a la base de los transistores Q3 y Q4 se puede determinar de la siguiente manera:

$$R_B = \frac{V_{OAF} - V_{BE}}{I_B}, \quad (3.21)$$

siendo:

V_{OAF} : Tensión de salida que proporciona el oscilador de alta frecuencia (OAF).

V_{BE} : Caída de tensión base emisor de los transistores *drivers* del OAF.

R_B : Resistencia total en el circuito base emisor de los transistores *drivers* del OAF.

I_B : Corriente en el circuito base emisor de los transistores *drivers* del OAF.

La salida del oscilador de alta frecuencia entrega una onda de tipo rectangular entre 0 V y 3.2 V. Para establecer el punto de polarización del transistor se utiliza como en el caso anterior $I_B = I_C / 20 \approx 21.3$ mA, $V_{OAF} = 3.2$ V y el valor de la caída de tensión V_{BE} se toma de los datos que brinda el fabricante [98] para la condición de saturación ($V_{BE} \approx 0.9$ V). Reemplazando estos últimos valores en la (3.21) resulta $R_B = 110 \Omega$. Por lo tanto, $R_B = R_{1AF} = R_{8AF} = 110 \Omega$. Además, de los datos suministrados por el fabricante de este transistor se puede determinar que la corriente máxima adoptada para el circuito colector emisor (426 mA) se encuentra dentro de la zona de trabajo seguro de este transistor (BD139). Los componentes descritos anteriormente se ubican en la parte indicada como circuito de carga en el esquema de la Figura 3.1.

En el esquema de la Figura 3.15 se pueden observar los elementos determinados hasta este momento y como se vinculan entre ellos. También se muestra el puente de diodos que permite cargar el condensador primario C1 a partir del bobinado secundario del transformador T1.

La Figura 3.15 muestra con más detalle el circuito de carga del esquema simplificado de la Figura 3.1 y permite observar la relación que existe entre sus diferentes componentes. Para un rectificador de onda completa, como el que se muestra en la Figura 3.15 la tensión de pico inverso a la que se verá sometido cada diodo resulta igual a la tensión máxima a la que se carga el banco de condensadores [99]. Si bien el valor de tensión de pico inverso de los diodos utilizados en esta aplicación (HFA35HB120) está en el límite de las necesidades de la fuente (1200 V) [100], se prefiere mantener el mismo como una forma de coordinación de aislamientos, a los efectos de asegurar que la tensión de la fuente

nunca llegue a valores elevados que podrían dañar el elemento más costoso de la parte electrónica de este sistema, que es el Tiristor.

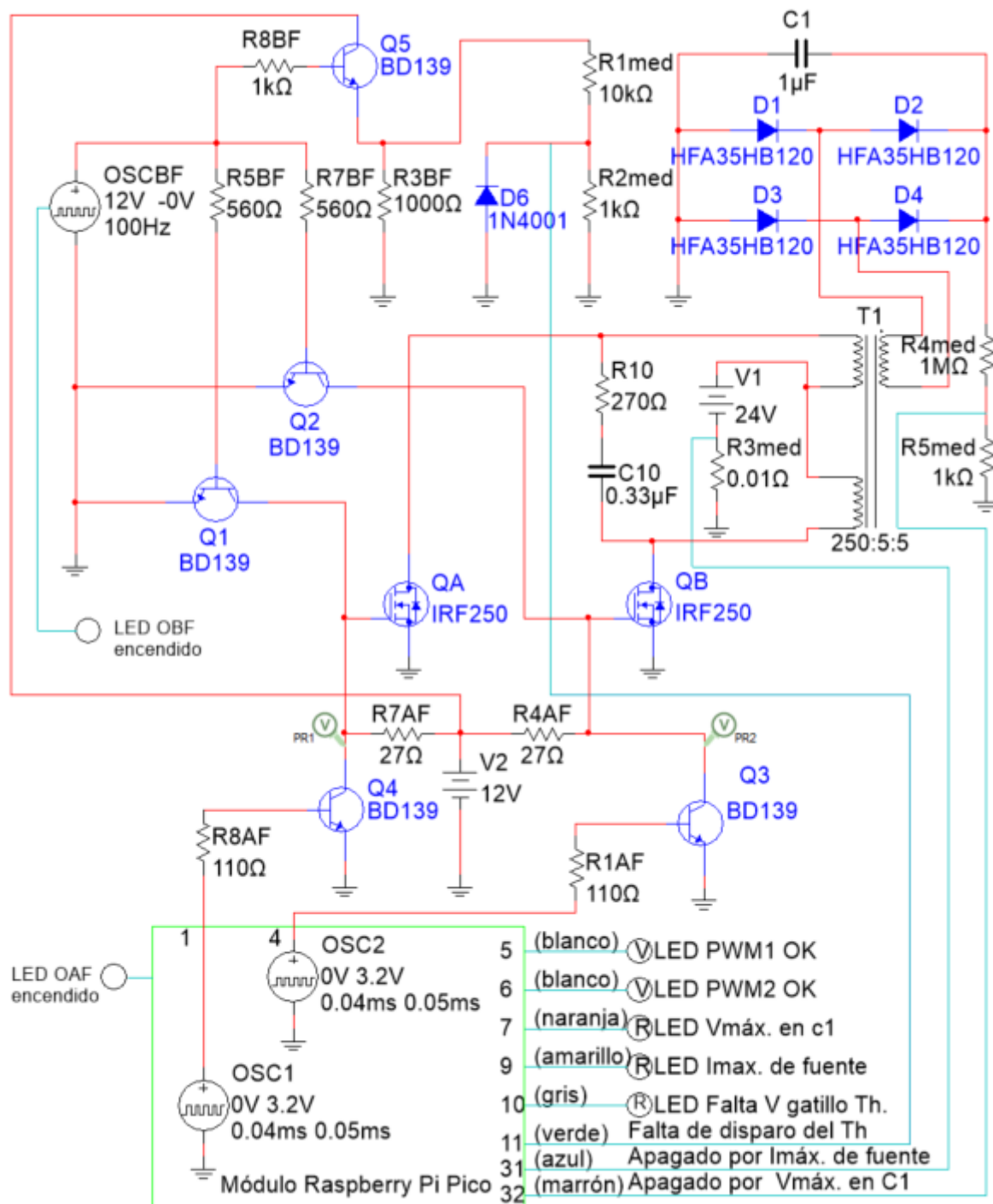


Figura 3.15 Circuito electrónico para carga del banco de condensadores primario.

Dado que a través del software de modelado Multisim®, versión 14.0 de la compañía National Instruments es posible modelar el circuito electrónico en cualquier punto de este, se evaluó la corriente en un diodo (D3, ver su ubicación en Figura 3.15), durante el

arranque, que es el momento en el que resulta más elevada. En la Figura 3.16 se puede observar la evolución de la corriente sobre el diodo mencionado.

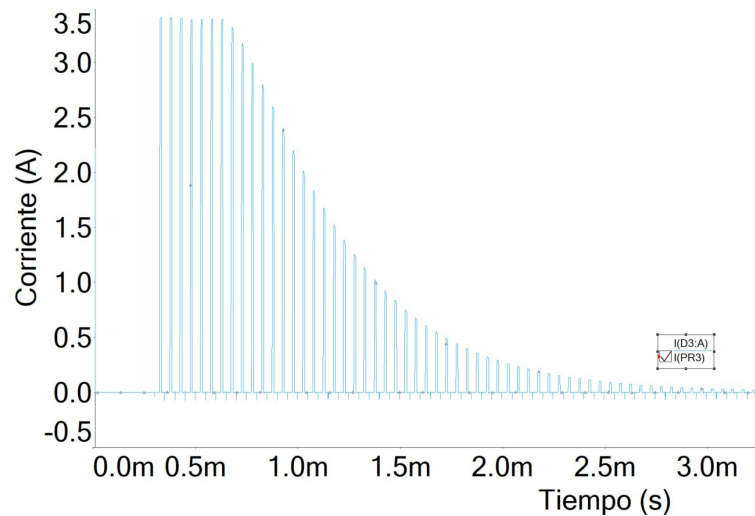


Figura 3.16 Evolución simulada de la corriente en un diodo al comenzar un ciclo de carga de C1.

De acuerdo con los datos del fabricante del diodo (Infineon Technologies Company), el mismo (HFA35HB120) es capaz de conducir en forma permanente 11 A, por lo que su corriente admisible supera los requerimientos de esta aplicación [100].

A los efectos de determinar la tensión disponible para cargar el banco de capacitores primario, se realizó una simulación de la tensión que se observaría en el secundario del transformador T1 obteniéndose prácticamente la tensión de pico prevista por cálculo (± 1200 V), esto se muestra en la Figura 3.17.

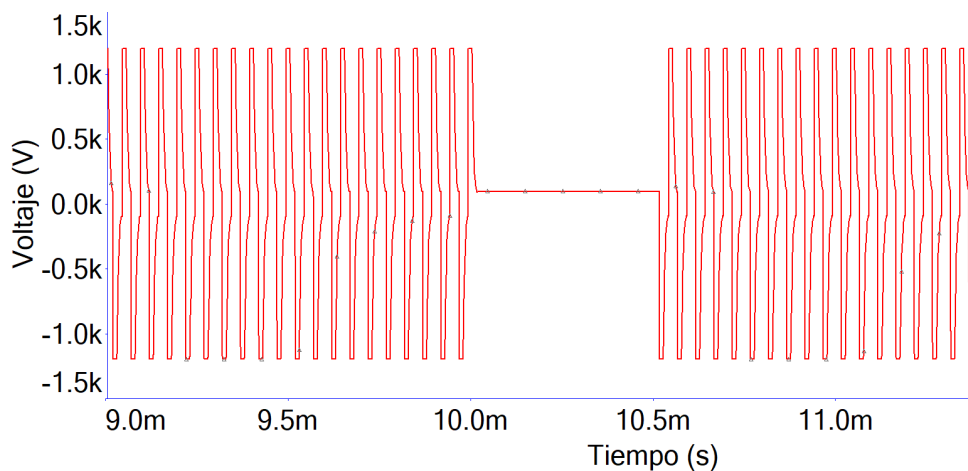


Figura 3.17 Tensión simulada en el secundario del transformador T1.

En la Figura 3.17 también se muestra el momento en que el oscilador de baja frecuencia (OBF) bloquea la carga del condensador. Tal como se explicó anteriormente el condensador debe dejar de cargarse en el momento en que se está descargado a través del tiristor.

Se debe indicar que las resistencias R1med a R5med mostradas en la Figura 3.15 se utilizan para realizar mediciones permanentes a través de la placa RaspBerry Pi Pico a los efectos de detectar condiciones anormales de funcionamiento, y si estas llegaran a ocurrir se detiene el OAF y por lo tanto el funcionamiento del equipo. Además, el conjunto formado por R10–C10 (ver Figura 3.15) constituye un *snubber* y sus valores se ajustaron durante el funcionamiento del equipo para lograr la mejor condición de trabajo.

3.2.7 Diseño del transformador de pulsos

Para realizar estas determinaciones se estudia el circuito de la Figura 3.1, en lo referente a la descarga del condensador primario (C1) sobre el transformador de pulsos T2. Esta parte del circuito se vuelve a esquematizar en forma simplificada en la Figura 3.18 para una mayor claridad de la explicación que se realizará a continuación.

En este circuito la energía se transfiere desde C1 a C2 a diferentes tensiones, a través del transformador de pulsos (T2). Cuando el tiristor (Th) entra en conducción el condensador C1 se descarga bruscamente sobre el primario del transformador T2 y este transfiere energía al condensador C2 a un valor de tensión muy diferente. El diodo Dth permite la circulación de la corriente inversa en este circuito resonante, mejorando la eficiencia en la transferencia de energía [101]. La tensión máxima sobre C2 se alcanza dentro de la mitad del período de oscilación del primario.

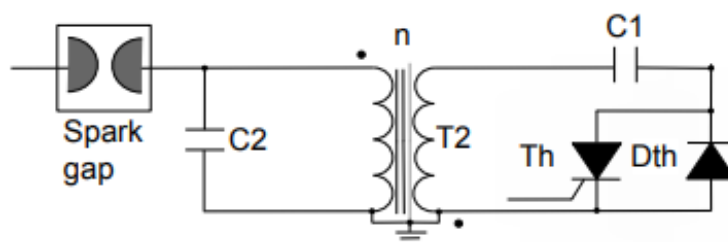


Figura 3.18 Circuito de intercambio de energía entre el condensador primario y secundario.

El transformador de pulsos estará constituido por dos bobinas, y entre estas se agregará una pantalla electrostática para evitar el acoplamiento capacitivo entre el bobinado primario y el secundario. La pantalla se construirá con un fleje de cobre arrollado sobre el bobinado

primario y puesto a tierra. El fleje tendrá sus caras aisladas para evitar que se forme una espira en cortocircuito. El núcleo del transformador será de ferrita para maximizar el acoplamiento inductivo entre bobinados. Por la bobina primaria circula la corriente proveniente del banco de condensadores primario, la cual origina un flujo magnético, una parte de este se cierra solo sobre la bobina que lo genera (flujo disperso) y la otra parte lo hace sobre la bobina secundaria (flujo concatenado). Por lo tanto, es posible escribir:

$$\varphi_{11} = \varphi_{d1} + \varphi_{21}. \quad (3.22)$$

Donde:

φ_{11} : Flujo magnético originado por la bobina primaria del transformador de pulsos.

φ_{d1} : Flujo magnético de dispersión, originado en la bobina primaria del transformador de pulsos.

φ_{21} : Flujo magnético concatenado con la bobina secundaria y originado por la bobina primaria del transformador de pulsos.

Por la bobina secundaria circula la corriente inducida por la bobina primaria y esta genera un flujo magnético, una parte de este solo se cierra sobre la bobina secundaria (disperso) y la otra parte se cierra sobre el bobinado primario (concatenado). Por lo que es posible escribir:

$$\varphi_{22} = \varphi_{d2} + \varphi_{12}. \quad (3.23)$$

Donde:

φ_{22} : Flujo magnético originado por la bobina secundaria del transformador de pulsos.

φ_{d2} : Flujo magnético de dispersión, originado en la bobina secundaria del transformador de pulsos.

φ_{12} : Flujo magnético concatenado con la bobina primaria y originado por la bobina secundaria del transformador de pulsos.

El flujo total que atraviesa la bobina primaria será la suma del flujo generado por esta más el flujo de la bobina secundaria que se concatena con la primaria. Entonces, si todas las espiras del bobinado primario son atravesadas por el mismo flujo aplicando la ley de Faraday (ya considerado el signo) es posible escribir:

$$e_1 = N_1 \frac{d\varphi_{11}}{dt} + N_1 \frac{d\varphi_{12}}{dt}, \quad (3.24)$$

donde:

e_1 : Fuerza electromotriz en el bobinado primario del transformador de pulsos.

N_1 : Número de espiras del bobinado primario del transformador de pulsos.

Aplicando el mismo razonamiento para el bobinado secundario se tiene:

$$e_2 = N_2 \frac{d\varphi_{22}}{dt} + N_2 \frac{d\varphi_{21}}{dt}, \quad (3.25)$$

donde:

e_2 : Fuerza electromotriz en el bobinado secundario del transformador de pulsos.

N_2 : Número de espiras del bobinado secundario del transformador de pulsos.

El segundo miembro de (3.24) y (3.25) está compuesta de dos términos, el primero corresponde a la f.e.m. generada en la bobina analizada por la variación del flujo que esta misma genera (autoinducción) y el segundo corresponde a la variación del flujo que se genera sobre ella proveniente de la bobina concatenada (inducción mutua).

Si la permeabilidad es constante se pueden definir los siguientes coeficientes:

$$L_1 = N_1 \frac{d\varphi_{11}}{di_1}, \quad (3.26)$$

$$L_2 = N_2 \frac{d\varphi_{22}}{di_2}, \quad (3.27)$$

$$M_{12} = N_1 \frac{d\varphi_{12}}{di_2}, \quad (3.28)$$

$$M_{21} = N_2 \frac{d\varphi_{21}}{di_1}, \quad (3.29)$$

donde:

L_1 : Coeficiente de autoinducción del bobinado primario del transformador de pulsos.

L_2 : Coeficiente de autoinducción del bobinado secundario del transformador de pulsos.

$M_{12}=M_{21}=M$: Inductancia mutua entre bobinados del transformador de pulsos.

Se puede probar que los coeficientes M_{12} y M_{21} son iguales.

Introduciendo las ecuaciones (3.26) a (3.29) en (3.24) y (3.25) se obtiene:

$$e_1 = L_1 \frac{di_1}{dt} + M \frac{di_2}{dt}, \quad (3.30)$$

$$e_2 = L_2 \frac{di_2}{dt} + M \frac{di_1}{dt}. \quad (3.31)$$

La parte del flujo total que cada bobina genera y se concatena con la otra se define como:

$$k_1 \equiv \frac{\varphi_{21}}{\varphi_{11}}, \quad (3.32)$$

$$k_2 \equiv \frac{\varphi_{12}}{\varphi_{22}}, \quad (3.33)$$

donde:

k_1 : Fracción de flujo enlazado con el bobinado secundario proveniente del primario.

k_2 : Fracción de flujo enlazado con el bobinado primario proveniente del secundario.

Además, se define:

$$k \equiv \sqrt{k_1 k_2}, \quad (3.34)$$

siendo:

k : Factor de acoplamiento.

Reemplazando en (3.34) los valores de k_1 y k_2 obtenidos de (3.32) y (3.33), se llega a:

$$k = \sqrt{\frac{\varphi_{21}\varphi_{12}}{\varphi_{11}\varphi_{22}}}. \quad (3.35)$$

Reemplazando los valores de flujo magnético por los correspondientes valores asociados de inductancia, corriente y número de espiras, obtenidos de (3.26) a (3.29) y teniendo en cuenta que $M_{21}=M_{12}$ se llega a:

$$k = \sqrt{\frac{M_{21}M_{12}N_1i_1i_2N_2}{N_2N_1L_1i_1L_2i_2}} = \sqrt{\frac{M_{21}M_{12}}{L_1L_2}} = \frac{M}{\sqrt{L_1L_2}}. \quad (3.36)$$

El valor de k nunca puede ser mayor que la unidad por lo que en la (3.36) el denominador será siempre superior al numerador [102].

En la Figura 3.19 se muestra un esquema electromagnético del transformador de pulsos. Por comodidad los bornes homólogos se muestran en los extremos superiores de los devanados tal como se acostumbra habitualmente en este tipo de circuitos.

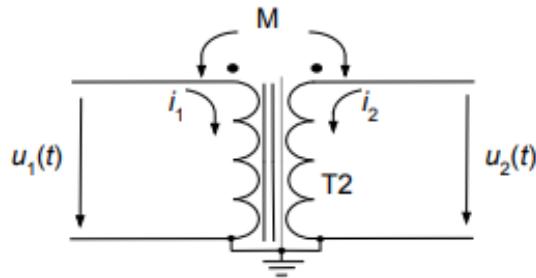


Figura 3.19 Esquema electromagnético del transformador de pulsos.

Aplicando (3.30) y (3.31) a los circuitos primario y secundario del transformador de pulsos de la Figura 3.19 se obtienen las siguientes expresiones:

$$u_1(t) = i_1 R_1 + L_1 \frac{di_1}{dt} + M \frac{di_2}{dt}, \quad (3.37)$$

$$u_2(t) = i_2 R_2 + L_2 \frac{di_2}{dt} + M \frac{di_1}{dt}, \quad (3.38)$$

donde:

R_1 : Resistencia del bobinado primario del transformador de pulsos.

R_2 : Resistencia del bobinado secundario del transformador de pulsos.

El circuito que formalmente cumple con (3.37) y (3.38) se muestra en la Figura 3.20 .

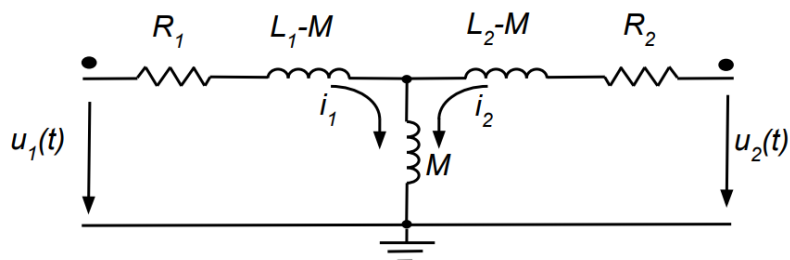


Figura 3.20 Representación eléctrica de (3.37) y (3.38) correspondiente al transformador de pulsos.

Si las ecuaciones (3.37) y (3.38) se refieren al lado primario se pueden escribir como:

$$u_1(t) = i_1 R_1 + L_1 \frac{di_1}{dt} + \frac{M}{n} \left[\frac{d}{dt} (i_2 n) \right], \quad (3.39)$$

$$\frac{u_2(t)}{n} = n i_2 \frac{R_2}{n^2} + \frac{L_2}{n^2} \frac{d}{dt} (i_2 n) + \frac{M}{n} \frac{di_1}{dt}, \quad (3.40)$$

donde:

n : Relación de transformación

A partir de las ecuaciones (3.39) y (3.40) se obtiene el circuito indicado en la Figura 3.21.

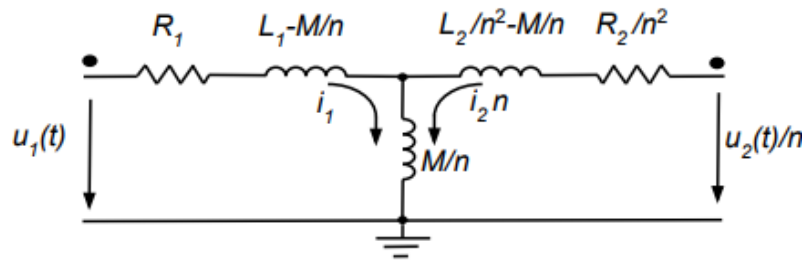


Figura 3.21 Representación eléctrica de (3.39) y (3.40) correspondiente al transformador de pulsos referido al primario.

Con lo cual, las impedancias de dispersión pueden aparecer en ambos lados del esquema, o únicamente en uno de los lados, eligiendo adecuadamente el valor de n . En particular si:

$$L_1 - \frac{M}{n} = 0, \quad (3.41)$$

reemplazando en (3.41) M por el valor equivalente obtenido en (3.36) la relación de transformación (n) resulta:

$$n = \frac{k \sqrt{L_1 L_2}}{L_1} = k \sqrt{\frac{L_2}{L_1}}, \quad (3.42)$$

Considerando la (3.41), la inductancia de dispersión que aparece en el secundario de la Figura 3.21 se puede escribir como:

$$\frac{L_2}{n^2} - \frac{M}{n} = \frac{L_2 - M n}{n^2} = \frac{L_2 - n^2 L_1}{n^2}. \quad (3.43)$$

Introduciendo el valor de n obtenido en la (3.42) en (3.43) se obtiene:

$$\frac{L_2}{n^2} - \frac{M}{n} = \frac{L_2 - \frac{L_1 k^2 L_2}{L_1}}{k^2 L_2 / L_1} = L_1 \frac{1 - k^2}{k^2} = L_{D1}, \quad (3.44)$$

donde:

L_{D1} : Inductancia total de dispersión del transformador de pulsos referida al primario.

Teniendo en cuenta que las resistencias de los bobinados deben ser muy pequeñas, para incrementar la eficiencia del funcionamiento del transformador de pulsos, y utilizando (3.41) y (3.44) se puede simplificar el esquema eléctrico de la Figura 3.21 y mostrar un nuevo esquema equivalente con las impedancias de dispersión ubicadas del lado secundario (ver Figura 3.22).

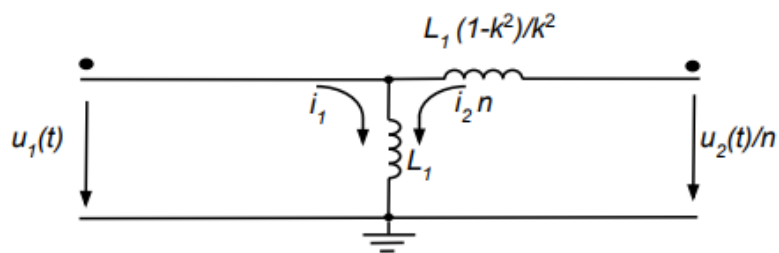


Figura 3.22 Esquema equivalente del transformador de pulsos referido al primario con la inductancia de dispersión concentrada en el secundario.

Una segunda forma de representar la Figura 3.21 es adoptando:

$$\frac{L_2}{n^2} - \frac{M}{n} = 0 = \frac{L_2}{n} - M, \quad (3.45)$$

por lo tanto, bajo la condición indicada en (3.45) resulta:

$$n = \frac{L_2}{M}, \quad (3.46)$$

y reemplazando M por el valor equivalente obtenido de (3.36) resulta:

$$n = \frac{L_2}{k \sqrt{L_1 L_2}} = \frac{1}{k} \sqrt{\frac{L_2}{L_1}}. \quad (3.47)$$

Entonces, en el esquema equivalente de la Figura 3.21 considerando que la inductancia de la rama primaria se puede expresar teniendo en cuenta los valores de M y n obtenidos de (3.36) y (3.47), se puede escribir:

$$L_1 - \frac{M}{n} = L_1 - \frac{k \sqrt{L_1 L_2}}{\frac{1}{k} \sqrt{\frac{L_2}{L_1}}} = L_1 - k^2 L_1 = L_1(1 - k^2). \quad (3.48)$$

Además, el valor de la rama central de la Figura 3.21 (M/n) puede ser reemplazada por los valores obtenidos de (3.36) y (3.47) por lo que se obtiene:

$$\frac{M}{n} = \frac{k \sqrt{L_1 L_2}}{\frac{1}{k} \sqrt{\frac{L_2}{L_1}}} = k^2 L_1. \quad (3.49)$$

Entonces, utilizando los resultados obtenidos en (3.48) y (3.49) se puede simplificar el esquema eléctrico de la Figura 3.21 y mostrar un nuevo esquema equivalente con las impedancias de dispersión ubicadas del lado primario (ver Figura 3.23)

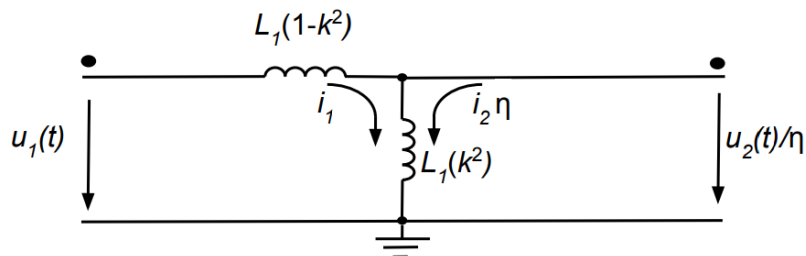


Figura 3.23 Esquema equivalente del transformador de pulsos referido al primario con la inductancia de dispersión concentrada en el primario.

Por último, si se quiere lograr una distribución simétrica entre el primario y el secundario para el esquema de la Figura 3.21 se adopta:

$$L_1 - \frac{M}{n} = \frac{L_2}{n^2} - \frac{M}{n}. \quad (3.50)$$

Entonces, de (3.50) resulta:

$$n = \sqrt{\frac{L_2}{L_1}}. \quad (3.51)$$

Utilizando los resultados de (3.36) y (3.51) la inductancia de la rama primaria, secundaria y de magnetización del transformador de la Figura 3.21 se pueden definir como:

$$L_1 - \frac{M}{n} = L_1 - \frac{k\sqrt{L_1 L_2}}{\sqrt{\frac{L_2}{L_1}}} = L_1 - k L_1 = L_1(1 - k), \quad (3.52)$$

$$\frac{L_2}{n^2} - \frac{M}{n} = \frac{L_2}{\left(\frac{L_2}{L_1}\right)} - \frac{k\sqrt{L_1 L_2}}{\sqrt{\frac{L_2}{L_1}}} = L_1 - k L_1 = L_1(1 - k), \quad (3.53)$$

$$\frac{M}{n} = \frac{k\sqrt{L_1 L_2}}{\sqrt{\frac{L_2}{L_1}}} = k L_1. \quad (3.54)$$

Por lo que, para una distribución simétrica, el esquema equivalente eléctrico del transformador de pulsos puede ser representado como se indica en la Figura 3.24

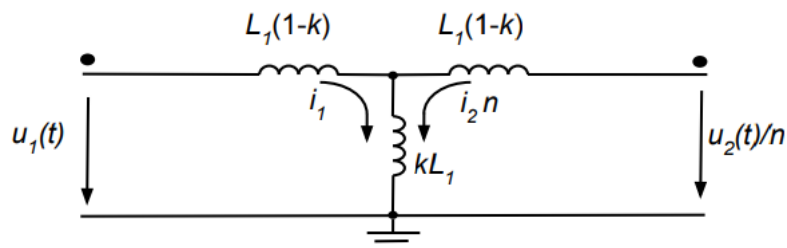


Figura 3.24 Esquema equivalente del transformador de pulsos referido al primario con la inductancia de dispersión dividida entre el primario y el secundario.

A los fines del cálculo del transformador de pulsos se adopta la convención de que la inductancia de dispersión referida al primario se concentra íntegramente en el bobinado secundario, con lo cual la relación de transformación (n) adopta la expresión (3.42), y consistentemente la inductancia de dispersión referida al primario (L_{D1}) se escribe como (3.44).

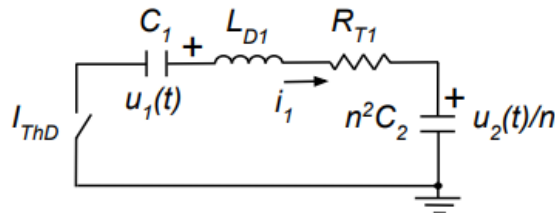


Figura 3.25 Esquema eléctrico simplificado del transformador de pulsos y componentes asociados referido al primario.

La Figura 3.25 muestra el circuito eléctrico equivalente referido al primario del transformador de pulsos (T2) y un interruptor (I_{ThD}) para representar en forma simplificada al tiristor (Th) y al diodo (Dth). El *spark gap* no se muestra, dado que en este punto no se hace un análisis de este elemento, mientras que R_{T1} es la resistencia total referida al primario del transformador, incluyendo las resistencias parásitas.

$$R_{T1} = R_1 + \frac{R_2}{n^2}, \quad (3.55)$$

Además, si la sección del núcleo de T2 se elige de tal manera que no se alcance la saturación, se puede suponer que la inductancia de magnetización (L_m) resulta lo suficientemente alta como para despreciar la corriente de magnetización (i_m) por esta. $u_{1(t)}$ y $u_{2(t)}$ son las tensiones en función del tiempo en los condensadores primario (C_1) y secundario (C_2) respectivamente.

Las condiciones de trabajo del circuito eléctrico de la Figura 3.25 pueden ser estudiadas a través de la siguiente ecuación diferencial:

$$L_{D1} \frac{di_1}{dt} + R_{T1} i_1 + \frac{1}{C_{eq}} \int i_1 dt - V_0 = 0, \quad (3.56)$$

siendo:

R_{T1} : Resistencia total referida al primario del transformador.

i_1 : Corriente en el bobinado primario del transformador de pulsos.

V_0 : Tensión inicial del condensador primario.

C_{eq} : Capacidad equivalente del primario y secundario del transformador de pulsos.

Cuando el interruptor I_{ThD} está cerrado los dos condensadores que forman parte del circuito de la Figura 3.25 se encuentran conectados en serie, por lo que su capacidad equivalente (C_{eq}):

$$C_{eq} = \frac{C_1 C_2 n^2}{C_1 + C_2 n^2}, \quad (3.57)$$

donde:

C_1 : Condensador primario del transformador de pulsos.

C_2 : Condensador secundario del transformador de pulsos.

Derivando (3.56) y reordenando sus términos se obtiene:

$$\frac{d^2 i_1}{dt^2} + \frac{R_{T1}}{L_{D1}} \frac{di_1}{dt} + \frac{i_1}{L_{D1} C_{eq}} = 0. \quad (3.58)$$

La ecuación (3.58) es una ecuación diferencial lineal de segundo grado y homogénea. La función complementaria presentará dos raíces:

$$r_1 = \frac{-R_{T1}/L_{D1} + \sqrt{(R_{T1}/L_{D1})^2 - 4/L_{D1}C_{eq}}}{2}, \quad (3.59)$$

$$r_2 = \frac{-R_{T1}/L_{D1} - \sqrt{(R_{T1}/L_{D1})^2 - 4/L_{D1}C_{eq}}}{2}, \quad (3.60)$$

donde:

r_1 : Primera raíz de la función complementaria de (3.56).

r_2 : Segunda raíz de la función complementaria de (3.56).

En este caso $(R_{T1}/2L_{D1})^2 < 1/L_{D1}C_{eq}$ entonces, la solución corresponde a un amortiguamiento oscilatorio [103], siendo las raíces (r_1 y r_2) complejas conjugadas. Por lo tanto, definiendo:

$$\alpha \equiv R_{T1}/2 L_{D1}, \quad (3.61)$$

donde

α : Constante de atenuación

$$\omega \equiv \sqrt{1/L_{D1} C_{eq} - (R_{T1}/2 L_{D1})^2}, \quad (3.62)$$

siendo:

ω : Frecuencia angular.

La solución de la ecuación diferencial viene dada por:

$$i_1 = e^{-\alpha t}(c_1 \cos \omega t + c_2 \sen \omega t). \quad (3.63)$$

En el circuito de la Figura 3.25 cuando se cierra el interruptor I_{ThD} se debe cumplir $i_1(t=0) = 0$. Entonces, la corriente i_1 indicada en (3.63) debe ser nula, por lo que resulta $c_1 = 0$ y se puede escribir:

$$i_1 = e^{-\alpha t}(c_2 \sen \omega t). \quad (3.64)$$

De la ecuación (3.56) se cumple que en el instante inicial ($t = 0$) $di_1/dt = U_0/L_{D1}$, suponiendo que la carga inicial en $C_2 = 0$. Bajo estas condiciones la derivada de (3.64) debe ser:

$$\frac{U_0}{L_{D1}} = c_2 \omega. \quad (3.65)$$

Entonces, la constante c_2 resulta:

$$c_2 = \frac{U_0}{\omega L_{D1}}. \quad (3.66)$$

Por otro lado, se puede definir:

$$\omega_R = \sqrt{1/L_{D1}C_{eq}}, \quad (3.67)$$

donde:

ω_R : Frecuencia angular de resonancia.

Introduciendo los valores α y ω_R de (3.61) y (3.67) en (3.62) se obtiene:

$$\omega = \sqrt{\omega_R^2 - \alpha^2}. \quad (3.68)$$

Además, la tensión en función del tiempo sobre el condensador C1 se puede expresar como:

$$u_1(t) = U_0 - \frac{1}{C_1} \int i_1 dt. \quad (3.69)$$

Introduciendo en (3.69) el valor de la corriente (i_1) obtenida en (3.64) se llega a:

$$u_1(t) = U_0 - \frac{1}{C_1} c_2 \int e^{-\alpha t} (\text{sen} \omega t) dt. \quad (3.70)$$

Integrando (3.70) a través del método de integración por partes, se obtiene:

$$\int e^{-\alpha t} (\text{sen} \omega t) dt = \frac{-\omega}{(\omega^2 + \alpha^2)} \left[\cos \omega t + \frac{\alpha}{\omega} \text{sen} \omega t \right] e^{-\alpha t}. \quad (3.71)$$

Entonces, el valor de la tensión en función del tiempo sobre el condensador C1 ($u_1(t)$) se obtiene reemplazando los resultados obtenidos en las (3.66) y (3.71) en la (3.70) y planteando las condiciones iniciales correspondientes, esto es:

$$u_1(t) = U_0 + \frac{U_0}{L_{D1}C_1} \frac{1}{(\omega^2 + \alpha^2)} \left[\cos \omega t + \frac{\alpha}{\omega} \text{sen} \omega t \right] e^{-\alpha t} + k_{u1}, \quad (3.72)$$

siendo:

k_{u1} : Constante de integración para considerar la tensión inicial del condensador primario.

La constante k_{u1} debe asegurar que para el momento en que se cierra el interruptor I_{ThD} de la Figura 3.25 ($t = 0$) se cumpla que la tensión en C_1 es su tensión inicial, en este caso U_0 , por lo que k_{u1} debe tener un valor idéntico, pero de signo contrario al que presenta el segundo término del segundo miembro de (3.72) en $t = 0$. Por lo tanto:

$$k_{u1} = \frac{-U_0}{L_{D1}C_1} \frac{1}{(\omega^2 + \alpha^2)}. \quad (3.73)$$

Introduciendo el valor de k_{u1} obtenido en (3.73) en la (3.72) y reordenando esta última se obtiene:

$$u_1(t) = U_0 - \frac{U_0}{L_{D1}C_1} \frac{1}{(\omega^2 + \alpha^2)} \left[1 - \left(\cos\omega t + \frac{\alpha}{\omega} \text{sen}\omega t \right) e^{-\alpha t} \right]. \quad (3.74)$$

Dado que la corriente en los dos condensadores (C_1 y n^2C_2) es idéntica (despreciando la corriente de magnetización), el valor $u_2(t)$ se puede determinar en forma idéntica al $u_1(t)$ considerando una tensión inicial en C_2 nula, por lo tanto:

$$u_2(t) = \frac{-nU_0}{L_{D1}n^2C_2} \frac{1}{(\omega^2 + \alpha^2)} \left[\cos\omega t + \frac{\alpha}{\omega} \text{sen}\omega t \right] e^{-\alpha t} + k_{u2}, \quad (3.75)$$

siendo:

k_{u2} : Constante de integración para considerar la tensión inicial del condensador secundario.

La constante k_{u2} debe asegurar que para el momento en que se cierra el interruptor I_{ThD} de la Figura 3.25 se cumpla en el instante inicial ($t = 0$) que la tensión en C_2 es su tensión inicial, siendo en este caso nula, por lo que k_{u2} debe tener un valor idéntico, pero de signo contrario al que presenta el primer término del segundo miembro de (3.75) en $t = 0$. Por lo tanto:

$$k_{u2} = \frac{U_0}{L_{D1}nC_2} \frac{1}{(\omega^2 + \alpha^2)}. \quad (3.76)$$

Introduciendo el valor de k_{u2} obtenido en (3.76) en la (3.75) y reordenando esta última se obtiene:

$$u_2(t) = \frac{U_0}{L_{D1}nC_2} \frac{1}{(\omega^2 + \alpha^2)} \left[1 - \left(\cos\omega t + \frac{\alpha}{\omega} \sin\omega t \right) e^{-\alpha t} \right]. \quad (3.77)$$

La ecuación (3.68) se puede escribir:

$$\omega^2 = \omega_R^2 - \alpha^2. \quad (3.78)$$

Considerando las ecuaciones (3.67) y (3.78) y haciendo los reemplazos correspondientes en (3.77) se obtiene:

$$u_2(t) = \frac{U_0 C_{eq}}{nC_2} \left[1 - \left(\cos\omega t + \frac{\alpha}{\omega} \sin\omega t \right) e^{-\alpha t} \right]. \quad (3.79)$$

Para una alta eficiencia se busca tener un valor de resistencia total de los bobinados muy pequeña ($R_{T1} \approx 0$) por lo que en este caso resulta según la (3.61) que el valor del parámetro α será pequeño. Bajo estas condiciones, de acuerdo con (3.79) resulta $\omega \approx \omega_R$ y además, teniendo en cuenta (3.57) se puede escribir (3.79) en forma aproximada como:

$$u_2(t) = \frac{nU_0C_1}{C_1 + n^2C_2} \left[1 - (\cos\omega t) e^{-\alpha t} \right]. \quad (3.80)$$

Dado que el circuito trabaja bajo condiciones de resonancia, teniendo en cuenta (3.67) se puede escribir:

$$T_{TR} = 2\pi \sqrt{L_{D1}C_{eq}}, \quad (3.81)$$

donde:

T_{TR} : Período de oscilación del transformador de pulsos en resonancia.

En la ecuación (3.80) el valor máximo de $u_2(t)$ ocurre cuando $\omega t = \pi$ y su valor es:

$$u_{2m\acute{a}x} = \frac{2nU_0C_1}{C_1 + n^2C_2}, \quad (3.82)$$

siendo:

$u_{2m\acute{a}x}$: Valor pico de la tensi3n sobre el secundario del transformador de pulsos.

Si se pudiera reducir fuertemente el valor de C_2 la tensi3n m\acute{a}xima podr\acute{a} alcanzar un valor pr3ximo a $2nU_0$. Sin embargo, siempre existe una capacidad par\acute{a}sita lo que dificulta una resonancia ideal y hace que el valor m\acute{a}ximo de tensi3n en el secundario del transformador de pulsos ($u_{2m\acute{a}x}$) resulte inestable [101]. Pero incluso cuando exista una capacidad par\acute{a}sita, si C_1 tiene una capacidad mucho mayor que n^2C_2 la amplitud de $u_{2m\acute{a}x}$ puede estar pr3xima a $2nV_0$ lo que constituye un circuito resonante ideal.

Aplicando la desigualdad entre media aritm\acute{e}tica y geom\acute{e}trica al denominador de la ecuaci3n (3.82) se puede escribir:

$$u_{2m\acute{a}x} = \frac{2nU_0C_1}{C_1 + n^2C_2} \leq \frac{2nU_0C_1}{2\sqrt{C_1n^2C_2}} = \frac{U_0C_1}{\sqrt{C_1C_2}} = U_0\sqrt{\frac{C_1}{C_2}}. \quad (3.83)$$

La igualdad entre el segundo y tercer miembro de (3.83) solo se verifica cuando $C_1 = n^2C_2$ y para este caso $u_{2m\acute{a}x} = nU_0$.

Teniendo en cuenta las (3.64) y (3.66) se puede escribir:

$$i_1 = \left(\frac{U_0}{\omega L_{D1}} \text{sen}\omega t \right) e^{-\alpha t}. \quad (3.84)$$

Tal como se indic3 anteriormente, para una alta eficiencia se busca tener un valor de resistencia total de los bobinados muy peque\nta ($R_{Td2} \approx 0$), por lo que en este caso resulta seg\un (3.61) que $\alpha \approx 0$. Bajo estas condiciones, y de acuerdo con (3.78) resulta $\omega \approx \omega_R$, por lo que (3.84) se puede escribir como:

$$i_1 = \frac{U_0}{\omega_R L_{D1}} \text{sen}\omega_R t. \quad (3.85)$$

Dado que el circuito trabaja bajo condiciones de resonancia ($\omega_R L_{Td2} = 1/\omega_R C_{eq}$), reemplazando el valor de ω_R indicado en (3.67) en (3.85) y considerando la condici3n $\omega_R t = \pi/2$ se obtiene la siguiente expresi3n:

$$i_{1m\acute{a}x} = U_0 \sqrt{\frac{C_{eq}}{L_{D1}}}, \quad (3.86)$$

donde:

$i_{1\text{máx}}$: Corriente máxima referida al primario del transformador de pulsos.

Derivando la expresión (3.84) respecto del tiempo, se obtiene:

$$\frac{di_1}{dt} = \frac{-\alpha U_0 e^{-\alpha t}}{\omega L_{D1}} \text{sen}\omega t + \frac{U_0 e^{-\alpha t}}{L_{D1}} \text{cos}\omega t. \quad (3.87)$$

Aplicando a (3.87) las mismas condiciones con las que se obtuvo (3.85) ($R_{Td2} \approx 0$, $\alpha \approx 0$ y $\omega \approx \omega_R$), el valor máximo de la di_1/dt se obtiene para la condición $t = 0$ y será:

$$\left(\frac{di_1}{dt}\right)_{\text{máx}} = \frac{U_0}{L_{D1}}, \quad (3.88)$$

siendo:

$(di_1/dt)_{\text{máx}}$: Valor máximo de la derivada temporal de la corriente referida al primario del transformador de pulsos.

De acuerdo con la expresión (3.85) el primer pico de corriente máxima se obtiene para la condición $\omega_R t = \pi/2$. Por lo tanto, esto ocurre para la cuarta parte del período de oscilación, en condición de resonancia, indicado en (3.81). Entonces, se puede escribir:

$$\frac{T_{TR}}{4} = \frac{\pi}{2} \sqrt{L_{D1} C_{eq}}. \quad (3.89)$$

Haciendo el cociente entre (3.86) y (3.89) se llega a la siguiente expresión:

$$\left(\frac{di_1}{dt}\right)_{\text{med}} = \frac{2 U_0}{\pi L_{D1}}, \quad (3.90)$$

donde:

$(di_1/dt)_{\text{med}}$: Relación entre la variación máxima de corriente en el primario del transformador de pulsos y el tiempo, en el primer cuarto de período.

Los resultados obtenidos en (3.88) y (3.90) resultarán útiles para definir el Tiristor a utilizar en esta aplicación.

Para una alta eficiencia se busca tener un valor de resistencia total de los bobinados (R_{Td2}) muy pequeña, de acuerdo con (3.61) esto implica que el valor del parámetro α también será pequeño. Bajo estas condiciones, y considerando (3.68) resulta $\omega \approx \omega_R$, por lo tanto, la (3.79) se puede escribir en forma aproximada como:

$$u_2(t) = \frac{U_0 C_{eq}}{nC_2} (1 - e^{-\alpha t} \cos \omega_R t). \quad (3.91)$$

El tiempo de carga del condensador secundario (C_2) en condición de resonancia es la mitad del período indicado en (3.81) por lo tanto:

$$T_c = \pi \sqrt{L_{D1} C_{eq}}, \quad (3.92)$$

siendo:

T_c : Tiempo de transferencia de carga del condensador primario al secundario.

El valor máximo de la tensión en el condensador secundario puede relacionarse con la tensión inicial del condensador primario a través de la relación:

$$a \equiv \frac{u_2(t)|_{m\acute{a}x}}{U_0}, \quad (3.93)$$

donde:

a : Cociente entre la tensión secundaria máxima y la tensión primaria inicial del transformador de pulsos.

Evaluando (3.91) en $T = T_c$, que es la mitad del período de oscilación ($\omega_R t = -\pi$) resulta:

$$u_2(t)|_{m\acute{a}x} = \frac{U_0 C_{eq}}{nC_2} (1 + e^{-\alpha T_c}). \quad (3.94)$$

Como α es pequeño usando una serie de Taylor a primer orden se puede escribir:

$$e^{-\alpha T_c} \approx 1 - \alpha T_c. \quad (3.95)$$

Introduciendo (3.95) en (3.94) se obtiene:

$$u_2(t)|_{m\acute{a}x} = \frac{U_0 C_{eq}}{nC_2} (1 + 1 - \alpha T_c). \quad (3.96)$$

Reemplazando en (3.96) el valor de α por el definido en (3.61) se obtiene:

$$u_2(t)|_{m\acute{a}x} = \frac{U_0 C_{eq}}{nC_2} \left(2 - \frac{R_{T1}}{2L_{D1}} T_c \right). \quad (3.97)$$

Introduciendo en (3.97) el valor de T_c obtenido en (3.92), se llega a:

$$u_2(t)|_{m\acute{a}x} = \frac{2U_0 C_{eq}}{nC_2} \left(1 - \frac{\pi R_{T1}}{4} \sqrt{\frac{C_{eq}}{L_{D1}}} \right). \quad (3.98)$$

Dividiendo miembro a miembro (3.98) por U_0 y teniendo en cuenta (3.93) se llega a:

$$a = \frac{2C_{eq}}{nC_2} \left(1 - \frac{\pi R_{T1}}{4} \sqrt{\frac{C_{eq}}{L_{D1}}} \right), \quad (3.99)$$

donde el parámetro a ya había sido definido como el cociente entre la tensión secundaria máxima y la tensión primaria inicial del transformador de pulsos. Si se reemplaza en (3.99) el primer valor de C_{eq} por el que indica la (3.57) se obtiene:

$$a = \frac{2n C_1}{C_1 + n^2 C_2} \left(1 - \frac{\pi R_{T1}}{4} \sqrt{\frac{C_{eq}}{L_{D1}}} \right), \quad (3.100)$$

La expresión (3.100) muestra que cuando $C_1 \gg n^2 C_2$ y la R_{T1} es pequeña el valor de $a \approx 2n$. La tensión generada sobre condensador secundario es mayor, cuanto más grande sea el condensador primario frente al secundario. Sin embargo, esto no significa que bajo la condición $C_1 \gg n^2 C_2$ se transfiera la mayor energía del primario al secundario del transformador de pulsos. La eficiencia en la energía transferida por el circuito resonante se puede determinar como el cociente entre la máxima energía que adquiere el condensador secundario y la energía disponible en el condensador primario [89]. Partiendo de (3.98) y reemplazando en esta el valor de C_{eq} por el que muestra (3.57) se obtiene el valor de la máxima energía que se almacena en el capacitor secundario.

$$E_{2m\acute{a}x} = \frac{1}{2} C_2 \left[\frac{2n U_0 C_1}{C_1 + n^2 C_2} \left(1 - \frac{\pi R_{T1}}{4} \sqrt{\frac{C_{eq}}{L_{D1}}} \right) \right]^2, \quad (3.101)$$

Siendo:

$E_{2m\acute{a}x}$: Energía máxima almacenada en el condensador secundario.

Realizando el cociente entre $E_{2m\acute{a}x}$ y la energía inicial disponible en el condensador primario ($C_1 U_0^2/2$) se obtiene:

$$\eta_e = \frac{\frac{1}{2} C_2 \left[\frac{2n U_0 C_1}{C_1 + n^2 C_2} \left(1 - \frac{\pi R_{T1}}{4} \sqrt{\frac{C_{eq}}{L_{D1}}} \right) \right]^2}{\frac{1}{2} C_1 U_0^2}, \quad (3.102)$$

donde

η_e : Rendimiento energético del circuito resonante.

Eliminando términos y reordenando la expresión (3.102) se obtiene:

$$\eta_e = \frac{4}{C_1 + n^2 C_2} \left(\frac{C_1 n^2 C_2}{C_1 + n^2 C_2} \right) \left[1 - \pi \left(\frac{R_{T1}}{4} \right) \sqrt{\frac{C_{eq}}{L_{D1}}} \right]^2. \quad (3.103)$$

De esta última ecuación se deduce que cuando la resistencia del circuito R_{T1} es pequeña ($R_{T1} \approx 0$), el rendimiento energético solo es función de la relación entre las capacidades del primario (C_1) y del secundario ($n^2 C_2$). Para las condiciones indicadas en (3.103) puede escribirse:

$$\eta_e \approx \frac{4}{1 + n^2 C_2/C_1} \left(\frac{1}{1 + \frac{1}{n^2 C_2/C_1}} \right). \quad (3.104)$$

Cuando $C_1 = n^2 C_2$ el rendimiento energético (η_e) alcanza el valor máximo, lo que físicamente indica que la mayor parte de la energía que se almacena en el condensador primario se transfiere al condensador secundario. Por lo tanto, a los fines de maximizar la

eficiencia energética del proceso, los condensadores primario y secundario deben relacionarse con la relación de transformación como:

$$n = \sqrt{\frac{C_1}{C_2}} \quad (3.105)$$

Además, de (3.100), realizando las mismas suposiciones con las que se obtuvo (3.104) es decir ($R_{Td2} \approx 0$) se puede conocer la relación a/n , también en función del $n^2 C_2/C_1$.

$$\xi \equiv \frac{a}{n} = \frac{2}{1 + n^2 C_2/C_1} \quad (3.106)$$

donde:

ξ : Relación entre la tensión máxima del secundario y la tensión inicial del primario en valor unitario (tomando como base la relación de transformación).

La ecuación (3.104) presenta un resultado que resulta muy útil para determinar por ejemplo el capacitor secundario, dado que conociendo la capacidad de C_1 permite determinar el valor de C_2 para alcanzar la máxima transferencia de energía. Además, la Figura 3.26 muestra un interesante resultado, no observable directamente desde las ecuaciones planteadas, y es que el rendimiento baja en forma muy abrupta para valores $n^2 C_2 < C_1$.

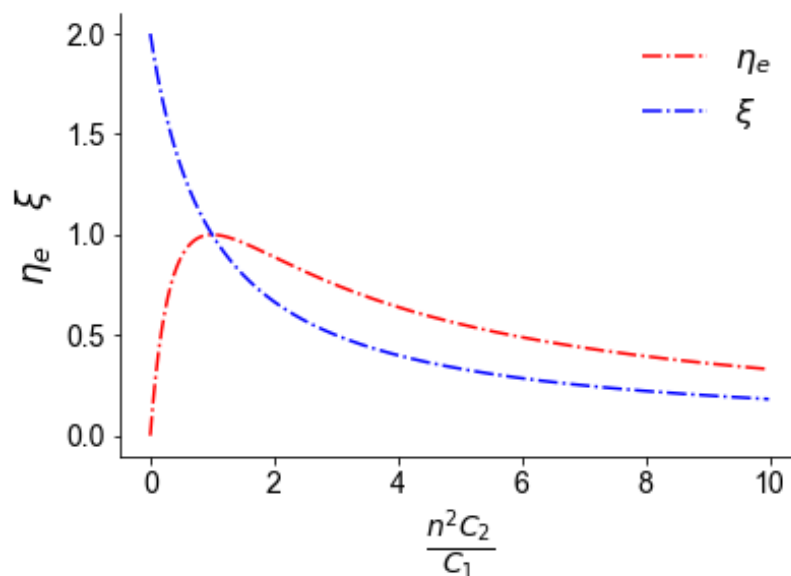


Figura 3.26 Rendimiento energético (η_e) y relación entre la tensión máxima del secundario y la tensión inicial del primario en valor unitario (ξ), en función de $n^2 C_2/C_1$.

La ecuación (3.106) indica que cuando $n^2 C_2 = C_1$ la tensión máxima del secundario será igual a la tensión inicial del primario multiplicada por la relación de transformación, pero cuando $n^2 C_2 \ll C_1$ la tensión sobre el condensador secundario se aproxima a dos veces el valor de la tensión inicial del condensador primario multiplicado por la relación de transformación. Las relaciones indicadas anteriormente y los valores intermedios se muestran en la Figura 3.26

El núcleo del transformador de pulsos (T_2) constituye un circuito magnético cerrado y la reluctancia magnética de este se define como la relación entre la fuerza magnetomotriz y el flujo magnético que esta genera.

$$\mathcal{R}_{T_2} = \frac{N_1 i_1}{\varphi_{11}}, \quad (3.107)$$

donde:

\mathcal{R}_{T_2} : Reluctancia del circuito magnético del transformador de pulsos.

Reemplazando en la expresión (3.107) el valor del flujo φ_{11} obtenido de la ecuación (3.26) resulta:

$$\mathcal{R}_{T_2} = \frac{N_1^2}{L_1}. \quad (3.108)$$

Esta reluctancia también puede ser definida en función del material y medidas del núcleo de transformador T_2 de la siguiente forma:

$$\mathcal{R}_{T_2} = \frac{l_{T_2}}{\mu_{T_2} \mu_0 S_{T_2}} + \frac{l_e}{\mu_0 S_{T_2}} = \frac{l_{T_2}/\mu_{T_2} + l_e}{\mu_0 S_{T_2}}, \quad (3.109)$$

siendo:

l_{T_2} : Longitud media del núcleo del transformador de pulsos.

l_e : Longitud del entrehierro del núcleo del transformador de pulsos.

μ_{T_2} : Permeabilidad magnética relativa del núcleo del transformador de pulsos.

μ_0 : Permeabilidad magnética del vacío.

S_{T_2} : Área efectiva del núcleo del transformador de pulsos.

Igualando (3.108) y (3.109) y luego despejando en valor de L_1 se llega a:

$$L_1 = \frac{\mu_0 N_1^2 S_{T2}}{l_{T2}/\mu_{T2} + l_e} \quad (3.110)$$

Empleando la ley de Faraday Lenz se puede escribir:

$$\int_0^{T_c} u_1(t) dt \leq N_1 \Delta B_{m\acute{a}x} S_{T2}. \quad (3.111)$$

La igualdad entre el primer y segundo miembro de (3.111) solo se puede alcanzar si todas las espiras del bobinado primario (N_1) son enlazadas por el mismo flujo, aproximaci3n muy razonable debido a la alta permeabilidad magn3tica de los n3cleos de ferrita. El valor de T_c fue definido en (3.92).

Introduciendo en (3.111) las equivalencias indicadas por (3.74), (3.68) y (3.67) se obtiene:

$$U_0 \left(1 - \frac{C_{eq}}{C_1}\right) \int_0^{T_c} \left[1 - \left(\cos\omega t + \frac{\alpha}{\omega} \text{sen}\omega t\right) e^{-\alpha t}\right] dt \leq N_1 \Delta B_{m\acute{a}x} S_{T2}. \quad (3.112)$$

Para una alta eficiencia se busca tener un valor de resistencia total de los bobinados muy peque1a ($R_{T1} \approx 0$) por lo que, en este caso, seg3n (3.61) el valor del par3metro α ser3 peque1o. Entonces la ecuaci3n (3.112) se puede escribir como:

$$U_0 \left(1 - \frac{C_{eq}}{C_1}\right) \left[\int_0^{T_c} dt - \int_0^{T_c} (\cos\omega t) e^{-\alpha t} dt \right] \leq N_1 \Delta B_{m\acute{a}x} S_{T2}. \quad (3.113)$$

En la desigualdad (3.113) la primera integral es de resoluci3n inmediata y la segunda se puede obtener por tabla de integrales [104]. Por lo tanto, realizando la integraci3n se llega a:

$$U_0 \left(1 - \frac{C_{eq}}{C_1}\right) \left(T_c - \frac{e^{-\alpha t} (-\alpha \cos\omega_R t + \omega_R \text{sen}\omega_R t)}{\alpha^2 + \omega_R^2} \Big|_0^{T_c} \right) \leq N_1 \Delta B_{m\acute{a}x} S_{T2}. \quad (3.114)$$

Tal como se indic3 anteriormente, considerando que α ser3 peque1o. Entonces la ecuaci3n (3.114) se puede escribir como:

$$U_0 \left(1 - \frac{C_{eq}}{C_1}\right) \left(T_c - \frac{\text{sen} \omega_R t}{\omega_R} \Big|_0^{T_c}\right) \leq N_1 \Delta B_{m\acute{a}x} S_{T2}. \quad (3.115)$$

Introduciendo los lmites de integraci3n en (3.115) se obtiene:

$$U_0 \left(1 - \frac{C_{eq}}{C_1}\right) \left(T_c - \frac{\text{sen} \omega_R T_c}{\omega_R}\right) \leq N_1 \Delta B_{m\acute{a}x} S_{T2}. \quad (3.116)$$

Reemplazando en (3.116) los valores de ω_R y de T_c obtenidos en (3.67) y (3.92) y considerando que $\text{sen} \omega_R T_c = \pi$ se obtiene:

$$U_0 \left(1 - \frac{C_{eq}}{C_1}\right) \left[\pi \sqrt{L_{D1} C_{eq}}\right] \leq N_1 \Delta B_{m\acute{a}x} S_{T2}. \quad (3.117)$$

Por lo tanto, se puede escribir:

$$\frac{U_0}{N_1 S_{T2}} \left(1 - \frac{C_{eq}}{C_1}\right) \left[\pi \sqrt{L_{D1} C_{eq}}\right] \leq \Delta B_{m\acute{a}x}. \quad (3.118)$$

Para la aplicaci3n que se estudia se busca tener la m\acute{a}xima eficiencia en la transferencia de energa del condensador primario al secundario. En el gr\`afico de la Figura 3.26 se observa que esto se logra cuando $C_1 = n^2 C_2$. Para esta condici3n, de acuerdo con (3.57) $C_{eq} = C_1/2$, reemplazando este valor e introduciendo (3.92) en (3.118) se obtiene:

$$\frac{U_0 T_c}{2 N_1 S_{T2}} \leq \Delta B_{m\acute{a}x}. \quad (3.119)$$

En la ecuaci3n (3.119) el par\`ametro T_c es el tiempo de transferencia de carga entre el condensador primario y secundario, definido en (3.92) y corresponde a la mitad del perodo de oscilaci3n del transformador de pulsos en condici3n de resonancia ($T_c = T_{TR}/2$) por lo tanto, se puede escribir:

$$\frac{U_0 T_{TR}}{4 N_1 S_{T2}} \leq \Delta B_{m\acute{a}x}. \quad (3.120)$$

Para no llegar a la saturación, se establece un valor de inducción cuyo máximo no supere la mitad de la inducción máxima del material del núcleo del transformador [92].

De la ecuación (3.110) el número de espiras del primario (N_1) se obtiene como:

$$N_1 = \sqrt{\frac{L_1 (l_{T2}/\mu_{T2} + l_e)}{\mu_0 S_{T2}}} \quad (3.121)$$

Reemplazando la ecuación (3.121) en (3.118) y teniendo en cuenta que en esta última ecuación el término entre paréntesis para rendimiento máximo vale $\frac{1}{2}$, se obtiene:

$$\frac{1}{2} \frac{U_0}{S_{T2}} \sqrt{\frac{\mu_0 S_{T2}}{L_1 (l_{T2}/\mu_{T2} + l_e)}} \left[\pi \sqrt{L_{D1} C_{eq}} \right] \leq \Delta B_{m\acute{a}x}. \quad (3.122)$$

Elevando al cuadrado ambos miembros de (3.122) se puede escribir:

$$\frac{\pi^2 U_0^2}{4 S_{T2}} \frac{\mu_0 C_{eq}}{(l_{T2}/\mu_{T2} + l_e)} \frac{L_{D1}}{L_1} \leq \Delta B_{m\acute{a}x}^2. \quad (3.123)$$

Considerando que en el transformador resulta despreciable la corriente de magnetización y la resistencia de sus bobinados su esquema eléctrico puede ser representado por un único componente, indicado como L_{D1} en la Figura 3.25 o $L_1(1-k^2) / k^2$ en la Figura 3.22. Entonces, es posible escribir:

$$L_{D1} = L_1 \frac{(1 - k^2)}{k^2}. \quad (3.124)$$

Introduciendo la expresión (3.124) en (3.123) se obtiene:

$$\frac{\pi^2 U_0^2}{4 S_{T2} l_{T2}} \frac{\mu_0 C_{eq}}{(1/\mu_{T2} + l_e/l_{T2})} \frac{(1 - k^2)}{k^2} \leq \Delta B_{m\acute{a}x}^2. \quad (3.125)$$

En el gráfico de la Figura 3.26 se observa que la máxima eficiencia en la transferencia de energía del condensador primario al secundario se obtiene con $C_1 = n^2 C_2$. Para esta condición resulta $C_{eq} = C_1/2$ y reemplazando este último valor en (3.125) se obtiene:

$$Vol_{T2} \geq \frac{\mu_0 \pi^2 U_0^2 C_1}{8 \Delta B_{m\acute{a}x}^2 \left(\frac{1}{\mu_{T2}} + \frac{l_e}{l_{T2}} \right)} \frac{(1 - k^2)}{k^2}, \quad (3.126)$$

donde:

Vol_{T2} : Volumen del núcleo del transformador de pulsos.

Para disponer de un factor de acoplamiento entre el primario y secundario (k) elevado se elige ferrita como material para el núcleo del transformador en lugar de aire, con esto también se reduce la interferencia electromagnética (EMI) sobre los componentes electrónicos adyacentes, debido a que el flujo magnético queda fuertemente confinado en el núcleo [92]. Un transformador de núcleo magnético de ferrita cerrado tiene un $k > 0.99$, un tamaño más pequeño, y un costo menor que un transformador con núcleo de aire [101]. Para poder estimar el volumen necesario del núcleo del transformador a partir de (3.126) se necesitan conocer las características magnéticas del material con que está realizado. De acuerdo con las escasas opciones comercialmente disponibles en nuestro país de núcleos de ferrita de dimensiones compatibles con esta aplicación, se adoptaron núcleos tipo UU código P40 UU 100/76/30 comercializados por HuZhou Careful Magnetism Co. Ltd. (www.careful.cn), y fabricados en Mn-Zn (material: CF139) con especificaciones provistas por Cosmo Ferrite Ltd. [95]. De acuerdo con estas especificaciones, estos tienen una longitud media (l_{T2}) de 358.5 mm y un volumen de 322423.2 mm³. El espacio de aire entre las dos mitades del núcleo (l_e) se adopta 0.13 mm (dos uniones de 0.065 mm). Esta estimación se encuentra en concordancia con las estimaciones realizadas en [105]. Siguiendo las sugerencias de la bibliografía disponible sobre estos temas se fija una inducción de trabajo de aproximadamente la mitad de la máxima [92]. En base a lo expuesto, en las cinco primeras columnas de la Tabla 3. 1 se muestran los datos del núcleo que se utilizará para determinar el volumen de este, y en las siguientes columnas los datos relativos al condensador C_1 (determinado en el punto 3.2.3) que se descargará sobre el primario del transformador y el factor de acoplamiento estimado de acuerdo con la información indicada en el párrafo anterior.

| Núcleo del Transformador | | | | | Condensador Primario | | Factor de Acoplamiento |
|--------------------------|-----------------------|------------------------------|---------------|-----------|----------------------|--------------------|------------------------|
| μ_{T2} | μ_0 [H/m] | $\Delta B_{m\acute{a}x}$ [T] | l_{T2} [mm] | l_e [m] | U_0 [V] | C_1 [F] | k |
| 2100 | $4\pi \times 10^{-7}$ | 0.25 | 358.5 | 0.13 | 1200 | 1×10^{-6} | 0.99 |

Tabla 3. 1 Datos para cálculo del núcleo del transformador.

Introduciendo en la (3.126) los datos que se proporcionan en la Tabla 3. 1 se llega a:

$$Vol_{T_2} \geq 865000 \text{ mm}^3, \quad (3.127)$$

Por lo tanto, apilando tres núcleos UU idénticos se dispone de un volumen de aproximadamente 967000 mm^3 que resultaría suficiente para esta aplicación. Se debe aclarar que cada núcleo UU está formado por dos piezas U idénticas. En la Figura 3.27 se muestra la geometría de una de las piezas tipo U de ferrita propuesta para utilizar en el núcleo del transformador de pulsos.

Se debe notar que el transformador trabajará dentro de una cuba de aceite que permitirá mejorar su aislamiento y mantener una temperatura relativamente baja, con una temperatura ambiente en condiciones de laboratorio ($\sim 20^\circ\text{C}$).

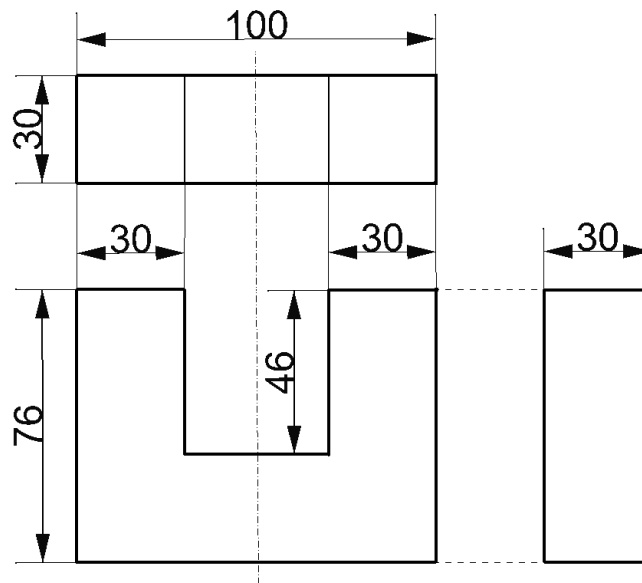


Figura 3.27 Esquema de un núcleo tipo U modelo P40 UU 100/76/30.

Introduciendo las ecuaciones (3.124) y (3.86) en (3.121) y teniendo en cuenta que $C_{eq} = C_1/2$ para condición de máxima transferencia de energía entre el primario y el secundario, se obtiene:

$$N_1 \geq \sqrt{\frac{U_0^2 C_1 k^2 (l_{T_2} / \mu_{T_2} + l_e)}{2 i_{1m\acute{a}x}^2 (1 - k^2) \mu_0 S_{T_2}}}. \quad (3.128)$$

Reemplazando los parámetros de (3.128) por los valores numéricos correspondientes de la Tabla 3. 1 y considerando una corriente máxima $i_{m\acute{a}x} \approx 250$ A se obtiene $N_1 = 7$ espiras. Con este valor, la corriente máxima calculada es 253 A.

Despejando en (3.86) la inductancia L_{D1} y reemplazando los parámetros por sus valores numéricos correspondientes se obtiene:

$$L_{D1} = U_0^2 \frac{C_1/2}{i_{1m\acute{a}x}^2} = 11.5 \mu H. \quad (3.129)$$

Introduciendo en (3.88) el valor de la inductancia (L_{D1}) hallado en (3.129) se obtiene:

$$\left(\frac{di_1}{dt}\right)_{m\acute{a}x} = \frac{U_0}{L_{D1}} = 104.3 A/\mu s. \quad (3.130)$$

El tiristor propuesto tiene un corriente y una di/dt muy superior a los valores calculados.

Dado que ya se tiene definido el núcleo y el número de espiras del primario del transformador, el paso siguiente será definir el número de espiras del secundario.

El circuito de la Figura 3.28 muestra el acoplamiento entre el condensador secundario (C_2) y el condensador del reactor (C_R) previo a la descarga. Los parámetros L_C y R_C corresponden a inductancia y resistencia parásitas de los cables que unirán el condensador C_2 con el reactor. R_M es la resistencia del shunt coaxial que permitirá la medición de la corriente a través de un osciloscopio. El interruptor (S_G) representa el *spark gap* que unirá C_2 con el reactor cuando el nivel de tensión esté próximo al máximo en el condensador C_2 .

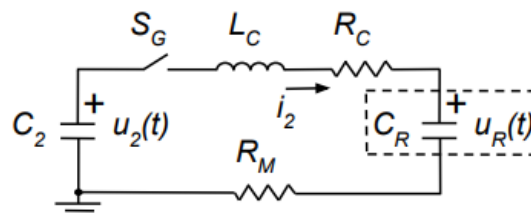


Figura 3.28 Esquema eléctrico de vinculación entre el condensador secundario y el reactor.

El circuito eléctrico de la Figura 3.28 muestra el momento inicial ($t = 0$), previo a la formación de la descarga corona entre los alambres y la bandeja del reactor. Este circuito resonante es eléctricamente idéntico al de la Figura 3.25. Las resistencias R_C y R_M son muy pequeñas,

por lo que se puede concluir que para este caso también se cumple que la máxima transferencia de energía se obtiene cuando $C_2 \approx C_R$. Entonces, a los efectos de calcular el valor de C_2 que permita definir la relación de transformación (n), se debe determinar tentativamente la capacidad eléctrica del reactor (C_R) que depende de las dimensiones físicas de este, en particular de la configuración de electrodos empleada. En el punto 6) de la sección 3.1 la capacidad del reactor fue estimada como $C_R \approx 500$ pF. A continuación, se hará una predicción de la capacidad del reactor sobre la base de su geometría tentativa. La eficiencia en el tratamiento con descargas de tipo corona pulsada se ve favorecida si el líquido a tratar se distribuye en una película delgada, en parte debido a que se produce una transferencia más rápida de especies reactivas del gas al líquido [24]. Un material adecuado que no resulta afectado por los gases formados en este proceso y sobre el que se puede formar una capa delgada del líquido a tratar es el acero inoxidable AISI 304. Este material está comercialmente disponible en nuestro país en forma de chapas con diferentes espesores y tamaños. En particular, en espesores de 1 mm que se considera razonable para esta aplicación, las chapas disponibles de mayor superficie son de 1500 x 3000 mm. Este tamaño resulta adecuado desde un punto de vista práctico para disponer volúmenes de líquidos de unos 4 o 5 litros en capas delgadas de forma de maximizar su relación área/volumen. Además, este tamaño resulta compatible con el espacio físico disponible en el laboratorio, por lo que se utilizará para la construcción de la bandeja que contendrá el líquido en circulación continua a tratar con la descarga corona. La bandeja actuará como el cátodo de la descarga, mientras que el ánodo estará constituido por un número de alambres del mismo material que la bandeja y de 0.2 mm de diámetro. El mismo diámetro de alambre fue utilizado en aplicaciones similares [106]. Se evaluó la posibilidad de utilizar puntas en vez de alambres, pero resulta difícil obtener la misma separación entre cada punta y la bandeja, por lo que desde un punto de vista práctico resulta mucho más simple utilizar alambres para esta aplicación. Prácticamente la totalidad de los trabajos publicados que se tomaron como referencia para esta Tesis tienen aplicaciones realizadas con alambres. En la Figura 3.29 se muestra un esquema tentativo de la ubicación de los alambres sobre la bandeja del reactor. Los alambres de diámetro (d_a) se dispondrán en forma paralela a la bandeja y entre ellos, manteniendo un *gap* entre electrodos h y una separación entre estos s_a . Tanto el radio de los alambres (r_a), como el *gap* (h) y su separación (s_a), afectan la capacidad eléctrica del reactor; que a su vez determina el grado de acoplamiento con la fuente pulsada. A los efectos de que el campo *eléctrico* de cada electrodo resulte independiente del resto (no se solapen entre ellos), se decide aplicar una distancia entre electrodos 6 veces superior al *gap*. Los electrodos serán alambres tensados del mismo material utilizado para la bandeja del reactor (acero inoxidable AISI 304).

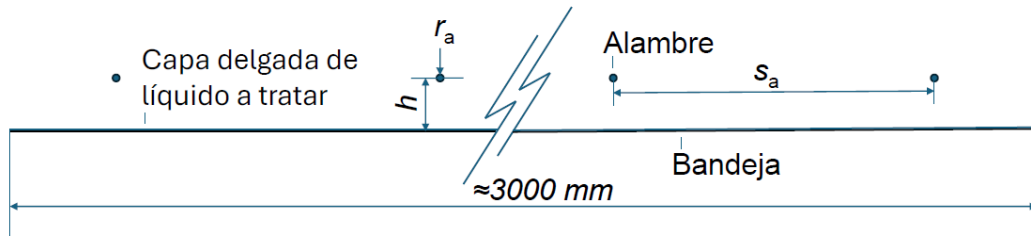


Figura 3.29 Disposición de los electrodos del reactor.

En la Figura 3.29 la bandeja se utiliza como cátodo y los electrodos de alambre como ánodo. La relación entre *gap* y separación entre electrodos permite considerar que cada electrodo, previo a la descarga, se comporta como un condensador prácticamente independiente del resto. La capacidad de un electrodo se determina como:

$$C_{1e} = \frac{2\pi l_a \varepsilon_0 \varepsilon_R}{\cosh^{-1} \frac{h}{r_a}} \quad (3.131)$$

donde:

C_{1e} : Capacidad eléctrica de un electrodo del reactor.

l_a : Longitud del alambre.

ε_0 : Permitividad del vacío.

ε_R : Permitividad relativa del aire.

h : Altura del alambre sobre la bandeja.

r_a : Radio del alambre.

La ecuación (3.131) permite determinar la capacidad de cada electrodo del reactor [107]. Suponiendo $l_a = 1.4$ m, $gap = 15$ mm y $r_a = 0.1$ mm se obtiene $C_e = 13.64$ pF. Considerando la disposición indicada en la Figura 3.29 y teniendo en cuenta que se deben dejar espacios libres al comienzo y al final de la bandeja para ubicar los equipos destinados al ingreso del líquido en forma uniforme y a la recolección de este, se estima poder instalar 26 electrodos, por lo tanto:

$$C_e = n_e C_{1e}, \quad (3.132)$$

donde:

C_e : Capacidad eléctrica del conjunto de electrodos del reactor.

n_e : Número de electrodos del reactor.

Reemplazando los valores numéricos indicados anteriormente ($n_e = 26$ y $C_{1e} = 13.64$ pF) se obtiene $C_e \approx 355$ pF. Además de la capacitancia de los alambres del reactor existe una capacitancia adicional que vendrá dada mayormente por la barra de conexión de los alambres y algunos accesorios menores, al igual que por las capacidades parásitas de los conductores que unen el transformador de pulsos con el reactor. Considerando lo anterior, la capacidad del reactor se podría estimar en $C_R \approx 450\text{--}500$ pF.

Se debe distinguir entre un pulso de tensión lento y uno rápido. Si el tiempo de tránsito de una onda electromagnética a través del reactor no es significativo en comparación con el tiempo de subida del pulso (*rise time*), el pulso puede considerarse lento. Por otro lado, si el tiempo de subida del pulso es mucho más corto, se considera rápido y el reactor puede tratarse como una línea de transmisión. [72]. De acuerdo con lo planteado en el proyecto de Tesis los pulsos deberían ser de ~ 100 ns por lo que, en una primera aproximación se podría estimar un *rise time* de ~ 50 ns, mientras que el tiempo de tránsito de la onda electromagnética a través del reactor puede estimarse en orden de magnitud como el cociente entre la longitud de los alambres (1500 mm) y la velocidad de la luz en el vacío. El tiempo de tránsito resulta entonces ~ 5 ns, que es considerablemente menor que el *rise time* del pulso de tensión; indicando que el capacitor puede ser modelado aproximadamente como un condensador.

Para lograr la máxima transferencia de energía desde el transformador de pulsos al reactor, se debe cumplir que la capacidad C_2 resulte próxima al valor de C_R (450 pF). Se debe notar que si el valor de C_R es levemente menor al de C_2 no es tan perjudicial como si $C_R > C_2$ [72]. Por otro lado, la presencia del plasma puede influenciar la capacidad del reactor, haciendo que resulte mayor que la obtenida a través de mediciones estáticas (previo a la ignición del plasma).

Para lograr la máxima transferencia de energía desde el condensador primario (C_1) al secundario (C_2), el valor de la relación de transformación del transformador de pulsos se debe ajustar a lo indicado en (3.105). Teniendo en cuenta lo expuesto en el párrafo anterior (C_2 levemente superior a C_R) se puede elegir $C_2 \approx 500$ pF y considerando el valor elegido para $C_1 = 1$ μ F (determinado en punto 3.2.3) se obtiene de (3.105) la relación de transformación $n \approx 44.7$. La relación de transformación también se puede definir de la siguiente manera:

$$n = k \sqrt{\frac{L_2}{L_1}} \approx k \frac{N_2}{N_1}, \quad (3.133)$$

Para un valor de $k = 0.99$ (ver Tabla 3. 1) y considerando que según (3.128) $N_1 = 7$ espiras, el número de espiras (N_2) que permite cumplir con (3.133) es 316 espiras. Dado que $n = u_{2m\acute{a}x}/U_0$ se logra obtener una tensión en el secundario $u_{2m\acute{a}x} = 44.7 \times 1200 \approx 53.6$ kV, por lo que cumple con la tensión requerida para esta fuente, indicada al principio de este capítulo (≈ 40 kV).

Reemplazado en la ecuación (3.86) los valores ya definidos ($U_0 = 1200$ V, $C_{eq} = 0.5$ μ F y $L_{D1} = 11.5$ μ H) resulta $i_{1m\acute{a}x} = 250.2$ A. En una primera aproximación, a los efectos de estimar el comportamiento térmico del conductor del bobinado primario, se debe cumplir que:

$$I_{1T}^2 f_p T_{TR} < I_{a1}^2, \quad (3.134)$$

Donde:

f_p : Frecuencia de pulsos (del oscilador de baja frecuencia).

I_{1T} : Corriente eficaz en el primario del transformador de pulsos durante el primer ciclo.

T_{TR} : Período de oscilación del transformador de pulsos.

I_{a1} : Corriente eficaz admisible en el devanado primario del transformador de pulsos.

La ecuación (3.134) se puede escribir como:

$$I_{a1} > I_{1T} \sqrt{f_p T_{TR}}, \quad (3.135)$$

De experiencias previas en la construcción de este tipo de transformadores se propone utilizar para el devanado primario alambre de cobre esmaltado de diámetro 1.7 mm. Considerando que el alambre es de alta calidad, con una separación de aproximadamente tres diámetros entre cada espira, estando embebido en aceite para transformador y teniendo en cuenta que sobre los mismos se monta una lámina de cobre (pantalla electrostática) que mejora la disipación térmica, se adopta una densidad de corriente ≈ 8 A/mm², por lo que $I_{a1} = 8$ (A/mm²) $\times 2.27$ mm² = 18.2 A. El valor de f_p se estima en 150 Hz. El valor $I_{1T} = i_{1m\acute{a}x}/\sqrt{2} = 176.8$ A y el tiempo T_{TR} se obtiene de (3.81) siendo 1.51×10^{-5} s. Por lo tanto, el segundo miembro de (3.135) es 8.4 A, cumpliéndose la condición que establece esta ecuación. El comportamiento térmico del devanado secundario se puede estimar a través de una ecuación idéntica a la utilizada para devanado primario (3.135) resultando:

$$I_{a2} > I_{2T} \sqrt{f_p T_{TR}}, \quad (3.136)$$

siendo:

I_{2T} : Corriente eficaz en el secundario del transformador de pulsos durante el primer ciclo.

I_{a2} : Corriente eficaz admisible en el devanado secundario del transformador de pulsos.

Teniendo en cuenta la relación del número de espiras del primario al secundario del transformador de pulsos (7/316), la corriente eficaz del secundario $I_{2T} = 176.8 (7/316) \text{ A} = 3.92 \text{ A}$, mientras que los valores de f_p y T_{TR} son los mismos que los utilizados en (3.135). Entonces, se debe cumplir que $I_{a2} > 0.2 \text{ A}$. Para el devanado secundario se estima una densidad de corriente $\approx 3 \text{ A/mm}^2$. Teniendo en cuenta lo expuesto, se necesitaría una sección del conductor mayor a 0.07 mm^2 (diámetro $> 0.3 \text{ mm}$). Dado que en el laboratorio se dispone de alambre de diámetro $\approx 0.7 \text{ mm}$ y que el espacio de la ventana del transformador es holgado se decide utilizar el alambre disponible. Considerando que la altura disponible de la ventana del transformador es $\approx 92 \text{ mm}$ y adoptando una distancia entre espiras de una misma capa $d_{ee} \approx 0.9 \text{ mm}$ corresponde utilizar un bobinado formado por 4 capas. El material aislante entre capas estará formado por 10 capas de Tereftalato de polietileno (Mylar®) de $100 \mu\text{m}$ de espesor, más cinta de papel para fijación de los alambres y del aislamiento, por lo que la distancia entre capas $d_x \approx 2 \text{ mm}$.

En la Figura 3.30 se muestra la ubicación de los bobinados, aislamientos y pantalla electrostática en el núcleo del transformador de pulsos.

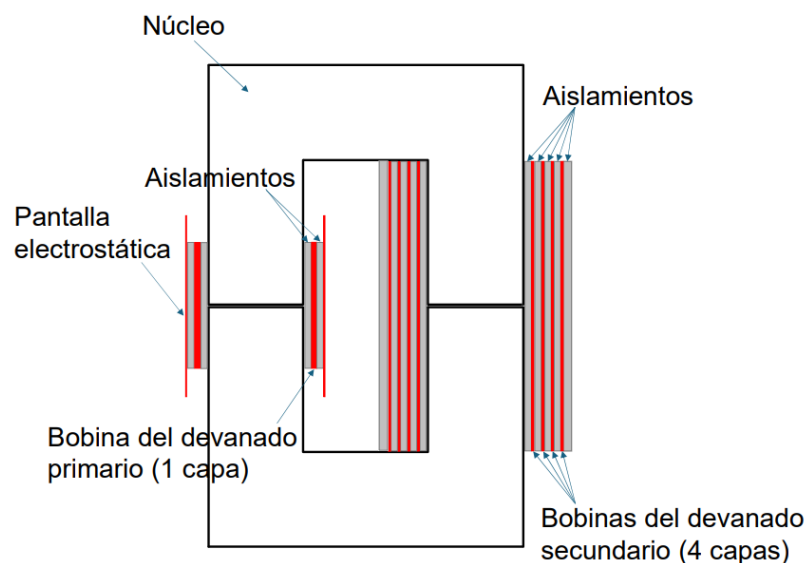


Figura 3.30 Vista en corte del núcleo del transformador de pulsos.

3.2.8 Diseño del condensador de alta tensión

El transformador que suministra la energía al reactor de plasma trabaja con pulsos de muy corta duración, por lo que en sus devanados existirán corrientes capacitivas que no pueden ser despreciadas. Para este tipo de transformadores de alta tensión, con devanados estándar multicapa, la energía eléctrica almacenada en forma capacitiva se concentra principalmente entre dos capas sucesivas. Mientras que, la energía entre dos espiras de la misma capa es muy pequeña. Por lo tanto, en estos casos se desprecian las capacitancias entre espiras de una misma capa de devanado [108]. Además, la zona con área relevante puesta a tierra (pantalla electrostática) se encuentra muy alejada del bobinado secundario por lo que no aporta un aumento significativo de la capacidad. Entonces, en este caso, las únicas capacidades que se evaluarán son las capacidades entre capas del devanado (C_x). En la Figura 3.31 se muestran esquemáticamente las ubicaciones de estas capas.

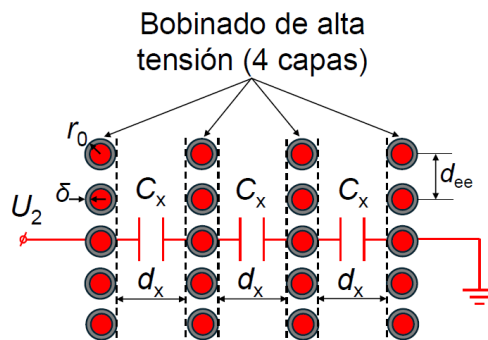


Figura 3.31 Capacitancias del bobinado secundario del transformador de pulsos.

De los cinco enfoques existentes para realizar este tipo de evaluaciones se elige por razones de exactitud y simpleza el modelo de condensador de placas paralelas, donde los cables redondos son reemplazados por rectángulos planos y luego estos pueden reemplazarse por una superficie equipotencial si se desconecta la conexión eléctrica entre las capas y se asumen condiciones de CC [108].

Por lo tanto, la estimación de la capacidad parásita se realiza como si se tratara de un condensador de placas paralelas, como se muestra en línea de trazos en la Figura 3.31. La ecuación que define la capacidad parásita entre cada capa es:

$$C_x = \frac{\epsilon_0 \epsilon_{ea} A_x}{d_{ef}}, \quad (3.137)$$

donde:

C_x : Capacidad parásita entre cada capa de devanado del transformador de pulsos.

A_x : Área lateral de cada capa de devanado del transformador de pulsos.

ε_{ea} : Permitividad relativa efectiva del medio aislante.

d_{ef} : Distancia efectiva entre placas.

La permitividad relativa efectiva del medio aislante (ε_{ea}) se determina en función de la permitividad del esmalte del conductor y del aislante utilizado entre dos capas del devanado [108], sin embargo, dado que ambos tienen un valor de permitividad similar y considerando que el espaciamiento entre placas (d_x) resulta mucho mayor que el espesor del esmalte del alambre (δ) se adopta para este cálculo que la permitividad efectiva es la permitividad del aislante (Mylar®) cuyo valor es $\varepsilon_{my} = 3.2$. Dado que el bobinado se encuentra embebido en aceite para transformadores, los pequeños intersticios que pudieran que pudieran existir entre cada capa de Mylar o entre este aislante y el bobinado serían cubiertos por el aceite indicado anteriormente el cual tiene una permitividad eléctrica similar al Mylar.

Por otro lado, la distancia efectiva entre placas se obtiene como [108]:

$$d_{ef} = 2r_0 + d_x - 2.3(r_0 + \delta) + 0.26d_{ee}, \quad (3.138)$$

donde:

r_0 : Radio del alambre incluida la aislación.

d_x : Distancia entre capas.

δ : Espesor de aislamiento del conductor.

d_{ee} : Distancia entre espiras de una misma capa.

Se considera un área (A_x) idéntica a la disponible en la periférica de la columna del núcleo (Figura 3.27). Dado que la altura de la columna es 92 mm (dos piezas U de 46 mm cada una) y el perímetro de la columna es 240 mm (dos lados 90 mm y dos lados de 30mm por apilamiento de tres núcleos U/U) se obtiene un área $A_x \approx 0.02208 \text{ m}^2$.

Remplazando los valores numéricos obtenidos anteriormente ($r_0 \approx 0.33 \text{ mm}$, $\delta \approx 0.0265$ y $d_{ee} = 0.9 \text{ mm}$) en (3.138) se encuentra que la distancia efectiva entre placas $d_{ef} = 2.07 \text{ mm} \approx d_x = 2 \text{ mm}$. Introduciendo los valores d_{ef} , A_x , ε_{ea} ya obtenidos y $\varepsilon_0 (\approx 8.85 \times 10^{-12} \text{ C}^2/(\text{N}\cdot\text{m}^2))$ en (3.137) se obtiene $C_x \approx 302 \text{ pF}$. Dado que los condensadores de cada capa están conectados en serie, la capacidad parásita de todo el devanado secundario se obtiene como el cociente de C_x por el número de condensadores en serie.

$$C_p = \frac{C_x}{n_c - 1}, \quad (3.139)$$

C_p : Capacidad parásita del devanado secundario.

n_c : Número de capas del bobinado secundario.

La capacidad parásita del bobinado secundario se obtiene reemplazando los valores numéricos obtenidos en (3.139) resultando $C_p \approx 302/3 \approx 100$ pF.

Se debe notar que C_2 consiste en la suma de la capacidad física del condensador secundario (C_s) más la capacidad parásita del bobinado secundario (C_p). A los fines de transferir la energía tan eficientemente como resulte posible desde la fuente pulsada hasta el reactor, se debe verificar que la capacidad $C_2 \approx C_R$. Tomando en cuenta los valores estimados para las capacidades del reactor ($C_R \approx 450\text{--}500$ pF) y del bobinado secundario ($C_p \approx 100$ pF), se adopta un valor de $C_s \approx 400$ pF.

Se decide construir el capacitor físico de AT (C_s) utilizando electrodos (placas) planas paralelas de aluminio. Esta forma constructiva tiene asociada una baja inductancia parásita, lo que resulta beneficioso para esta aplicación. Por su bajo costo, facilidad de obtención y alta rigidez dieléctrica se decide realizar el aislamiento intermedio con Mylar®. Considerando que la rigidez dieléctrica de los aislantes en general decrece con el aumento del espesor (kV/mm), resulta más conveniente utilizar varios condensadores en serie con un espesor de aislamiento relativamente pequeño en su interior que un único condensador con un espesor de aislamiento mayor. De los datos del fabricante de la aislación propuesta se observa que para 200 μm se dispone de una aislación de 20 kV. Por lo tanto, con cuatro condensadores en serie se dispondría de un aislamiento de 80 kV que resulta suficiente para esta aplicación. Considerando que en el laboratorio se dispone de Mylar® con un espesor de 100 μm se utilizarán dos capas de este material para cada condensador intermedio. Dado que se necesita obtener 400 pF cada uno de los cuatro condensadores en serie debería tener una capacidad de 1600 pF. Entre cada una de estas capas aislantes y entre estas y cada electrodo de aluminio siempre existirá algo de aire, este espaciamiento adicional depende en parte de las pequeñas deformaciones de las piezas metálicas utilizadas y del nivel y diferencias de la presión ejercida en cada punto de esta. Para contemplar lo indicado se corrige la fórmula general utilizada para el cálculo de condensadores planos agregando condensadores en serie con dieléctrico de aire. De varias experiencias previas en la construcción de estos elementos se sabe que en estos

casos el espacio que ocupa el aire resulta $\approx 7-8$ veces menor que el ocupado por el aislante (para la delgada lámina de aislante indicada anteriormente). Teniendo en cuenta lo expresado el cálculo de la capacidad se puede obtener de la siguiente manera:

$$C_s \approx \frac{1}{4} \frac{[\varepsilon_0 \varepsilon_{My} A_s / d_{My}] [\varepsilon_0 A_s / (d_{My} / 7.5)]}{[\varepsilon_0 \varepsilon_{My} A_s / d_{My}] + [\varepsilon_0 A_s / (d_{My} / 7.5)]} \quad (3.140)$$

La ecuación (3.140) también puede ser expresada de forma más compacta de la siguiente forma:

$$C_s \approx \frac{1}{4} \left(\frac{7.5}{\varepsilon_{My} + 7.5} \right) \left(\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_{My} A_s}{d_{My}} \right), \quad (3.141)$$

siendo:

C_s : Capacidad del condensador secundario.

A_s : Área de cada placa del condensador secundario.

ε_{My} : Permitividad relativa del Mylar®.

d_{My} : Espesor de aislamiento entre cada electrodo metálico del condensador secundario.

Dado que en la ecuación (3.141) el único parámetro no conocido es el área (A_s) se puede despejar y obtener esta, siendo su valor $A_s = 16000 \text{ mm}^2$, por lo que en función del material existente en el laboratorio y del espacio disponible para la ubicación del condensador se utilizarán 5 placas de aluminio de 148 mm x 108 mm y de 1 mm de espesor.

En la Figura 3.32 se puede observar la disposición de componentes que se utilizó para construir este condensador de placas paralelas y de alta tensión.

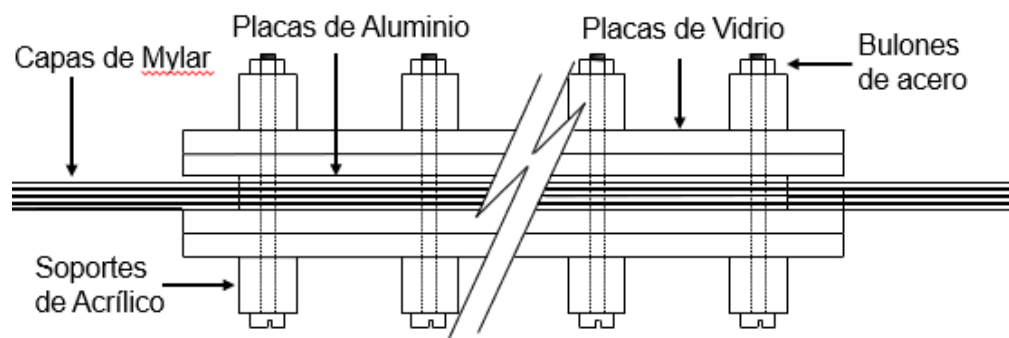


Figura 3.32 Vista en corte del condensador secundario (C_s).

En la fotografía de la Figura 3.33 se puede observar el condensador secundario (C_s) construido e instalado.

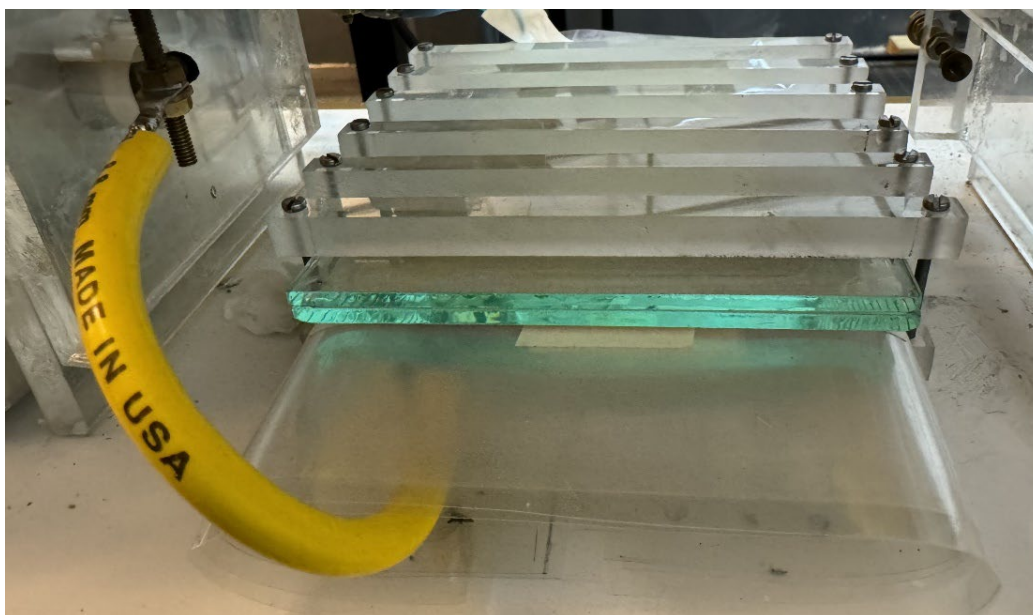


Figura 3.33 Fotografía del condensador secundario construido e instalado.

En la fotografía mencionada también se puede observar el aislamiento realizado con láminas de Mylar® y sobre el mismo las placas de vidrio (se instalaron dos en la parte superior y dos en la parte inferior de 4 mm cada una) que permiten disponer de una superficie plana para asegurar una presión uniforme sobre las múltiples capas internas de aluminio y aislante. También se muestra las seis varillas de acrílico de 10×10 mm con sus correspondientes bulones de anclaje, que se utilizan para realizar el prensado del conjunto. La conexión eléctrica al punto de alta tensión se realiza se realiza con una conexión corta, a través de un cable con un nivel de aislamiento adecuado para este fin.

La medición de la capacidad del elemento descrito se realizó con un instrumento específico para este fin (Marca: Sanwa, modelo: LCR 700). El resultado de la medición indicó: 401.1 pF. La medición se realizó a una frecuencia de 10 kHz en el rango de 2000 pF, y para estas condiciones el fabricante del instrumento indica una precisión en la medida de 0.5% + 5 dígitos con una resolución de 0.1 pF. Por lo tanto, se concluye que el resultado de la medición se ajusta a los requerimientos.

3.2.9 Elección del Tiristor y Diodo de alta tensión

Considerando la ecuación (3.86) y los valores ya definidos ($U_0 = 1200$ V, $C_{eq} = 0.5$ μ F y $L_{D1} = 11.5$ μ H) resulta que, la corriente máxima que debe ser capaz de conducir el tiristor es

$i_{1\text{máx}} \approx 250$ A. La máxima tensión sobre el tiristor corresponderá a la tensión de pico del banco de condensadores primarios ≈ 1200 V. Además, la pendiente máxima de la corriente en el tiristor se puede obtener de (3.88), siendo $(di_1/dt) \approx 104$ A/ μ s. De la búsqueda de un elemento que cumpla con los requisitos anteriores, surge que una opción razonable en función del costo es el tiristor T50KEE que dispone de valores con un margen de seguridad razonablemente bueno ($V_{\text{RRM}} = 1800$ V, $I_{\text{T(AV)}} = 1000$ A y $di_1/dt = 500$ A). Otra información técnica del tiristor propuesto se puede obtener en su planilla de datos técnicos [109]. La Figura 3.34 muestra el tiristor elegido, instalado en su correspondiente blindaje metálico. Se debe indicar que al momento de la compra de este elemento no se podía conseguir en el país los anclajes correspondientes, por lo que se tuvieron que construir los mismos. Junto al tiristor también puede observarse el diodo de alta tensión (Dth), la función de este elemento es permitir la circulación de la corriente inversa en el circuito primario del transformador de pulsos, mejorando la eficiencia en la transferencia de energía [101]. En el laboratorio se disponían de varios diodos marca: American Microsemiconductor, modelo: 2CL01-12 [110], este elemento dispone de una tensión de pico repetitivo de 12 kV que resulta muy superior a la necesaria, pero su intensidad de pico máxima no repetitiva es de 30 A, por lo que resultaba bastante inferior a la que supuestamente se necesitaría para esta aplicación, no obstante, dado su disponibilidad se realizaron las primeras pruebas con estos elementos y resultó llamativo que no sufrieran ningún tipo de daño, aún después de muchas horas de funcionamiento, por lo que se decidió no cambiar el mismo. Este comportamiento podría deberse a la corta duración de los picos de corriente.

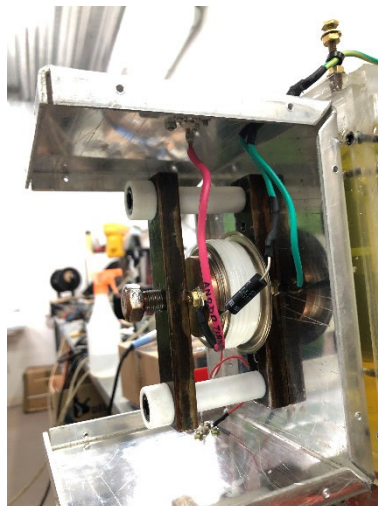


Figura 3.34 Tiristor y Diodo de alta tensión instalados en su caja metálica (sin tapas).

3.2.10 Diseño y construcción del spark gap.

Se propone construir un *spark gap* de tipo gaseoso, que cumpla con las siguientes premisas:

- 1) Larga vida útil de los electrodos. Para esto debe disponer de secciones amplias que dispongan de un campo eléctrico homogéneo en la zona de descarga.
- 2) Uso continuo. La corriente circulante por los electrodos no debe variar la temperatura de estos en forma significativa con el paso del tiempo. Por lo tanto, los electrodos deben ser de alta conductividad térmica y con una sección elevada expuesta al gas refrigerante.
- 3) Comportamiento estable. Los productos gaseosos originados durante las descargas eléctricas deben ser barridos permanentemente por el flujo de gas que circule por este dispositivo, para evitar cambios en la tensión disruptiva.
- 4) Cuerpo aislante robusto. A los efectos de soportar la presión de trabajo ~ 20 bar y las tensiones de servicio ~ 20 kV.
- 5) La presión de trabajo será la única variable que controla la tensión disruptiva de este dispositivo.

El proceso de descarga en el interior del *spark gap* se puede estudiar a través de la siguiente igualdad (ecuación de Townsend):

$$\frac{I_{sp}}{I_0} = \frac{e^{\alpha_1 d_e}}{1 - \gamma(e^{\alpha_1 d_e} - 1)} \quad (3.142)$$

siendo:

I_{sp} : Corriente del *spark gap*.

I_0 : Corriente electrónica inicial del *spark gap*.

α_1 : Primer coeficiente de ionización de Townsend.

d_e : Distancia entre electrodos del *spark gap*.

γ : Segundo coeficiente de ionización de Townsend.

La tensión de ruptura (V_r) se define por la condición para la cual el denominador del segundo miembro de (3.142) se hace nulo, esto es:

$$\gamma(e^{\alpha_1 d_e} - 1) = 1, \quad (3.143)$$

Por lo tanto, se puede escribir

$$\alpha_1 d_e = \ln\left(\frac{1}{\gamma} + 1\right), \quad (3.144)$$

La tensión de ruptura V_r se define por (3.144) como una función del *gap* d_e , en términos de γ y la función conocida $\alpha_1(E)$. Si $\gamma \sim 10^{-1}-10^{-3}$, un electrón desencadena una descarga autosostenida si participa en $\alpha_1 d_e / \ln 2 \approx \ln \gamma^{-1} / \ln 2$ (3 a 10) colisiones ionizantes a lo largo del camino d_e [2].

Lo que se busca es que la I_{sp} resulte independiente de la I_0 , en otras palabras, la I_{sp} debe ser autosostenida y no debe depender de mecanismos exteriores.

El voltaje de ruptura V_r , y el correspondiente campo de ruptura E_r , dependen del gas, del material del cátodo, de la presión (p) y del *gap* (d_e). Para llegar a expresiones explícitas se determina α_1 como [2]:

$$\alpha_1 = A p e^{\left(\frac{-B p}{E_r}\right)}, \quad (3.145)$$

Teniendo en cuenta que, para un campo uniforme, el campo eléctrico de ruptura $E_r = V_r / d_e$, de (3.145) se obtiene:

$$\ln \frac{\alpha_1}{A p} = \frac{-B p d_e}{V_r}, \quad (3.146)$$

La ecuación (3.146) se puede reescribir como:

$$\ln \frac{A p}{\alpha_1} = \frac{B p d_e}{V_r}, \quad (3.147)$$

De la ecuación (3.147), se puede despejar el valor de V_r obteniéndose:

$$V_r = \frac{B p d_e}{\ln \frac{A p}{\alpha_1}} = \frac{B p d_e}{\ln \frac{p d_e}{(\alpha_1 d_e / A)}} = \frac{B p d_e}{\ln(p d_e) + \ln \frac{A}{\alpha_1 d_e}}, \quad (3.148)$$

Introduciendo la ecuación (3.144) en el cuarto miembro de la (3.148) se llega a:

$$V_r = \frac{Bpd_e}{\ln(pd_e) + \ln\left(\frac{A}{\ln\left[\frac{1}{\gamma} + 1\right]}\right)}, \quad (3.149)$$

Por lo tanto, la tensión de ruptura (V_r) es una función del producto entre la presión en el interior del *spark gap* y la separación de sus electrodos (pd_e). Para esta aplicación, se utilizará nitrógeno para reducir la oxidación en los electrodos, de forma de prolongar su vida útil. Se estima trabajar en este *spark gap* con una presión $p \approx 12$ bar (≈ 9000 Torr). Considerando una distancia entre electrodos ≈ 0.05 cm y una diferencia de potencial entre ellos ≈ 20 kV, resulta una relación $E/p \approx 44$ V/cm.Torr [2]. Entonces, de acuerdo con la Tabla 4.1 de la bibliografía indicada para gas N_2 y $E/p \approx 44$ V/cm.Torr, se obtiene $A = 8.8$ y $B = 275$. El parámetro γ que interviene en la (3.149), presenta valores diferentes para electrodos limpios y oxidados. Los valores de este parámetro, con atmósfera de N_2 y electrodos de cobre depende del estado de su superficie (limpia $\gamma \approx 1.5 \times 10^{-6}$, y en oxidada $\gamma > 10^{-3}$) estos datos se obtuvieron de la Tabla indicada como 4.10 en la referencia citada anteriormente en este mismo párrafo. Estimando una separación de electrodos $d_e = 0.05$ y reemplazando los valores A, B y γ indicados anteriormente en la (3.149) es posible obtener en una gráfica los valores de la tensión de ruptura en función de la presión (p). Estas curvas se muestran en la Figura 3.35. Si bien el parámetro γ varía fuertemente en función del estado de la superficie de los electrodos, su impacto en la determinación de V_r a través de (3.149) no resulta muy significativo (debido a su dependencia logarítmica).

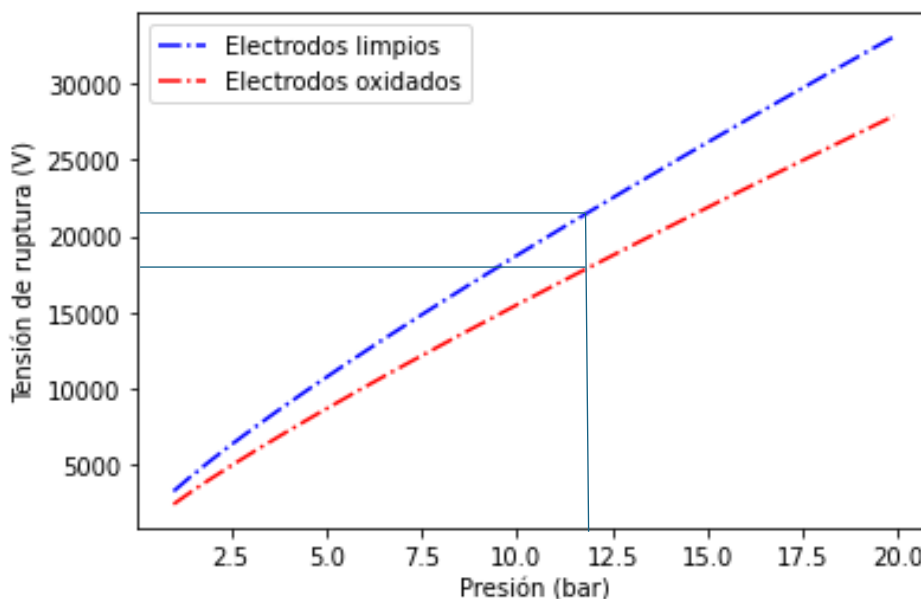


Figura 3.35 Tensión de ruptura del *spark gap* en función de su presión interna.

Las curvas de Paschen, como las representadas en la Figura 3.35 no son tan precisas al indicar el valor V_t cuando la distancia entre electrodos resulta muy pequeña ($\sim 10 \mu\text{m}$), debido a que la emisión por campo (como consecuencia del alto campo eléctrico) comienza a ser más importante que la emisión secundaria [111], pero este dispositivo se encuentra lejos de este límite.

La Figura 3.36 muestra una vista en corte del *spark gap*, diseñado para cumplir con las premisas indicadas anteriormente. Los electrodos son de cobre (partes más oscuras de la figura) y disponen de un montaje realizado con rosca, para facilitar su desarme, limpieza y eventualmente recambio. La estructura aislante sobre la que se realiza el montaje de las piezas metálicas es de material plástico (PTFE) que presenta buenas condiciones aislantes y de resistencia mecánica. Esta estructura será construida en forma robusta para soportar las altas presiones internas evitando dilataciones especialmente de tipo axiales que producirían variaciones en el *gap* gaseoso entre electrodos. A los efectos de mejorar la rigidez del conjunto y su capacidad para soportar las presiones internas las piezas superior e inferior se unen a través de 8 bulones alta resistencia, los que se montan sobre bridas de acero (no mostrado en la Figura 3.36). Las piezas aislantes superior e inferior disponen de salientes y ranuras que permiten un buen centrado, lo cual resulta crítico debido al pequeño *gap* utilizado entre electrodos.

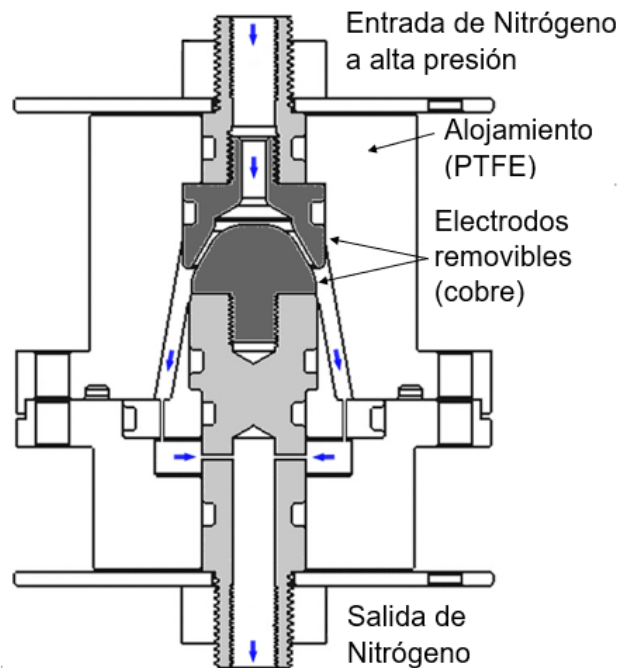


Figura 3.36 Vista en corte del *spark gap*.

A los efectos de evaluar las amplitudes del campo eléctrico, en la zona de descarga, entre los electrodos indicados en la Figura 3.36 se realizó un modelado de este campo, a través de software (QuickFied), empleando una diferencia de potencial de ≈ 20000 V los resultados se pueden observar en la Figura 3.37, en la misma se muestra un campo eléctrico uniforme en la zona de descarga (ver líneas equipotenciales), siendo la amplitud de este $\approx 4 \times 10^7$ V/m, de acuerdo con el campo de ruptura para N_2 a una presión de unos 12 bar como lo indica la Figura 3.35. A los efectos de evitar la fuga del N_2 las diferentes piezas que componen este elemento fueron convenientemente selladas.

Se debe indicar que a los efectos de reducir las fluctuaciones entre la presión interna y la tensión de ruptura del *spark gap* se evaluó la posibilidad de trabajar con un tercer electrodo, que permita (a través de un pulso eléctrico de alta tensión y baja corriente) generar la ionización necesaria en el interior de este elemento de forma tal de iniciar la descarga entre sus terminales de alta corriente, de forma más estable. Sin embargo, después de varias pruebas se observó que controlando el disparo únicamente a través del control de la presión de N_2 en su interior era suficiente para esta aplicación.

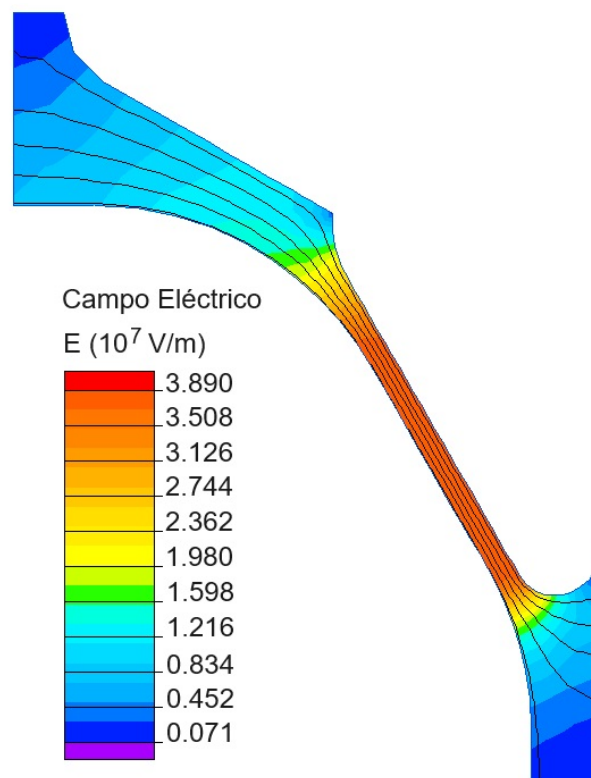


Figura 3.37 Campo eléctrico simulado entre los electrodos del *spark gap*.

En la parte izquierda de la Figura 3.38 se pueden observar las piezas ya construidas del *spark gap* y en la parte derecha el conjunto armado dentro de su caja metálica (sin su tapa

frontal). Múltiples ensayos de funcionamiento mostraron un adecuado comportamiento del *spark gap*, con una dispersión típica en los valores pico de voltaje de los pulsos de salida $< 7\%$.

El blindaje metálico sobre el *spark gap* y la puesta a tierra de este resultan absolutamente necesarios por razones de seguridad y para reducir las interferencias electromagnéticas que este elemento podría causar en el funcionamiento de componentes electrónicos sensibles a estas perturbaciones.

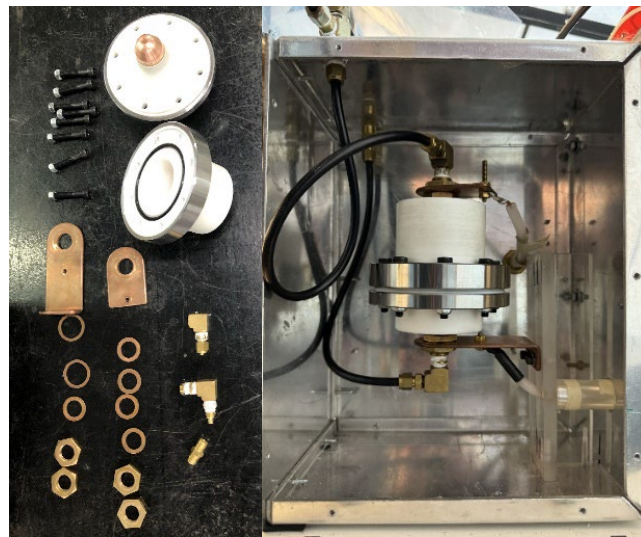


Figura 3.38 *Spark gap*, piezas constitutivas (izquierda) y conjunto armado dentro de su blindaje electromagnético, sin tapa (derecha).

El flujo de nitrógeno a través del *spark gap* se mantuvo en unos 3 NL/min (medido empleando un rotámetro). La presión de operación en el interior del *spark gap* fue controlada empleando un manómetro de alcance adecuado. En la Figura 3.39 pueden observarse estos instrumentos.

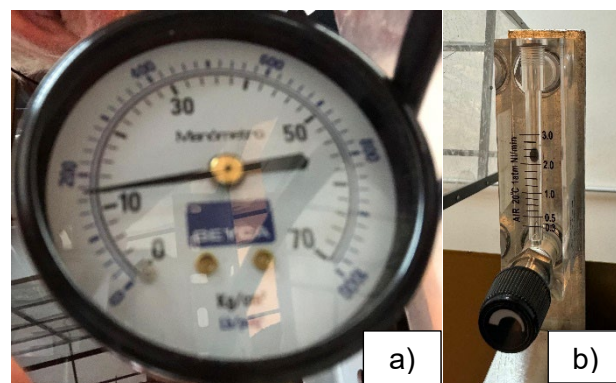


Figura 3.39 a) Control de presión y b) caudal con el *spark gap* en operación.

Cabe mencionar que inicialmente se evaluó la posibilidad de adquirir un modelo comercial de *spark gap*, pero resultaban muy costosos [112] y además la máxima frecuencia de operación de estos modelos ≈ 10 Hz resulta incompatible para esta aplicación [113]. Por otro lado, los switches de estado sólido capaces de operar con las tensiones y corrientes requeridas en este tipo de aplicaciones son muy costosos.

3.3 Conclusiones del Capítulo

El trabajo realizado en este capítulo permitió diseñar, construir y validar una fuente pulsada capaz de generar trenes de pulsos de alta tensión, corta duración y elevada repetibilidad, adecuada para su aplicación en un reactor de plasma de tipo corona pulsada a escala piloto, destinado a la degradación de contaminantes orgánicos en agua. La fuente fue desarrollada para entregar pulsos de aproximadamente 40 kV con un ancho inferior a 100 ns y una frecuencia de repetición de hasta 100 Hz, cumpliendo satisfactoriamente con los requisitos operativos del reactor.

Se abordó el diseño y dimensionamiento detallado de los componentes crítico del sistema, incluyendo los transformadores, bancos de capacitores, tiristor y Spark gap. Las simulaciones realizadas en Multisim® respaldaron las decisiones relacionadas con la elección de componentes electrónicos discretos y facilitaron el ajuste fino de parámetros operativos de osciladores y transistores MOSFET. La utilización de una placa electrónica programable desde una PC (RaspBerry Pi Pico) permitió disponer de un oscilador de alta frecuencia estable y con formas de ondas específicas para esta aplicación.

La implementación de una arquitectura modular, junto con protecciones térmicas y eléctricas, permitió maximizar la confiabilidad y seguridad operativa de la fuente. El sistema fue energizado mediante paneles fotovoltaicos, lo que refuerza su viabilidad para aplicaciones en entornos aislados o con requerimientos de sustentabilidad energética. Resumiendo, se logró construir una fuente robusta, eficiente y adaptada a las exigencias de funcionamiento de descargas eléctricas pulsadas en aplicaciones ambientales, sentando las bases para futuras mejoras y ampliaciones del sistema.

CAPÍTULO 4: DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DEL REACTOR DE PLASMA A ESCALA PILOTO Y FUENTE FOTOVOLTAICA

En este capítulo se desarrollan los temas relacionados con el diseño y construcción del reactor de plasma a escala piloto para el tratamiento de líquidos. Se consideran algunos aspectos del electrodo activo, pero se abordan fundamentalmente cuestiones vinculadas con la hidráulica del reactor. Además, se tratan los temas relacionados con la fuente de energía fotovoltaica, cuyo fin será proporcionar la totalidad de la energía eléctrica necesaria para el funcionamiento integral del reactor, incluyendo la fuente pulsada (descrita en el Capítulo 3) así como los circuitos periféricos.

4.1 Diseño del reactor de plasma

La parte correspondiente al diseño eléctrico de este dispositivo se realizó en el Capítulo 3, dado que era necesario conocer el valor de la capacidad eléctrica del reactor para poder determinar la capacidad del condensador secundario de la fuente pulsada, a los efectos de obtener una alta eficiencia en la transferencia de energía desde el condensador secundario al reactor. En aquellos trabajos previos también se determinó el tamaño y material de la bandeja (cátodo) y la disposición de los alambres que actuarán como ánodo del reactor; explicando porque se utilizaron estos elementos. Tal como se indicó en el Capítulo anterior, la eficiencia en el tratamiento con descargas de tipo corona pulsada resulta favorecida si el líquido a tratar se distribuye en una película delgada, en parte debido a que se produce una transferencia más rápida de especies reactivas del gas al líquido. Particularmente, la elección del tipo de reactor a utilizar para estas investigaciones (plasma pulsado generado en fase gaseosa) se debe principalmente a que presenta rendimientos energéticos (gramos de contaminante descompuestos por kilovatio-hora) más altos que otros tipos de reactores. Si bien los rendimientos energéticos dependen no solo del tipo de reactor, sino también de otros factores, como por ejemplo la estructura química del contaminante, su concentración, el grado de conversión, el pH, el tipo de gas y la presión en la que se desarrolla el plasma; las diferencias a favor de los reactores de plasma pulsados en fase gaseosa en contacto con líquidos son notables [24]. Además, se elige trabajar a presión atmosférica (como en la mayor parte de los trabajos publicados sobre este tema) dado que este equipo está pensado para aplicaciones prácticas con aporte fotovoltaico, por lo que se busca minimizar la energía eléctrica necesaria para su funcionamiento y el número de componentes.

El rendimiento del reactor se suele determinar con el parámetro G_{50} que es la cantidad de contaminante convertido sobre la energía requerida para una conversión del 50% del contaminante. Este parámetro fue definido en la (1.2).

Si se toma como reactor de referencia una descarga corona pulsada (PCD) en agua en agua sin gas burbujeante y se le asigna un valor unitario de eficiencia energética relativa ($REEr = 1$), se puede relacionar este valor de eficiencia con el de otros reactores en condiciones comparables utilizando la fórmula: $REE = G_{50}/G_{50r}$, donde “ G_{50r} ” y “ $REEr$ ” son el rendimiento energético y la eficiencia energética relativa del reactor de referencia (o del reactor que se utiliza como referencia indirecta); y G_{50} es el rendimiento energético del reactor para el que se está calculando la REE. La Figura 4.1 muestra las eficiencias energéticas relativas de diferentes tipos de reactores. Los reactores de PCD en aire sobre una fina capa de agua presentan altos rendimientos y esta fue una de las principales razones por la que se optó por construir este tipo de equipamiento. Este tipo de reactores puede transportar caudales relativamente altos con un mínimo consumo de energía debido a su baja impedancia hidráulica; siendo además menos sensibles a los problemas de obturación que los reactores que utilizan finos inyectores para pulverizar el agua a tratar.

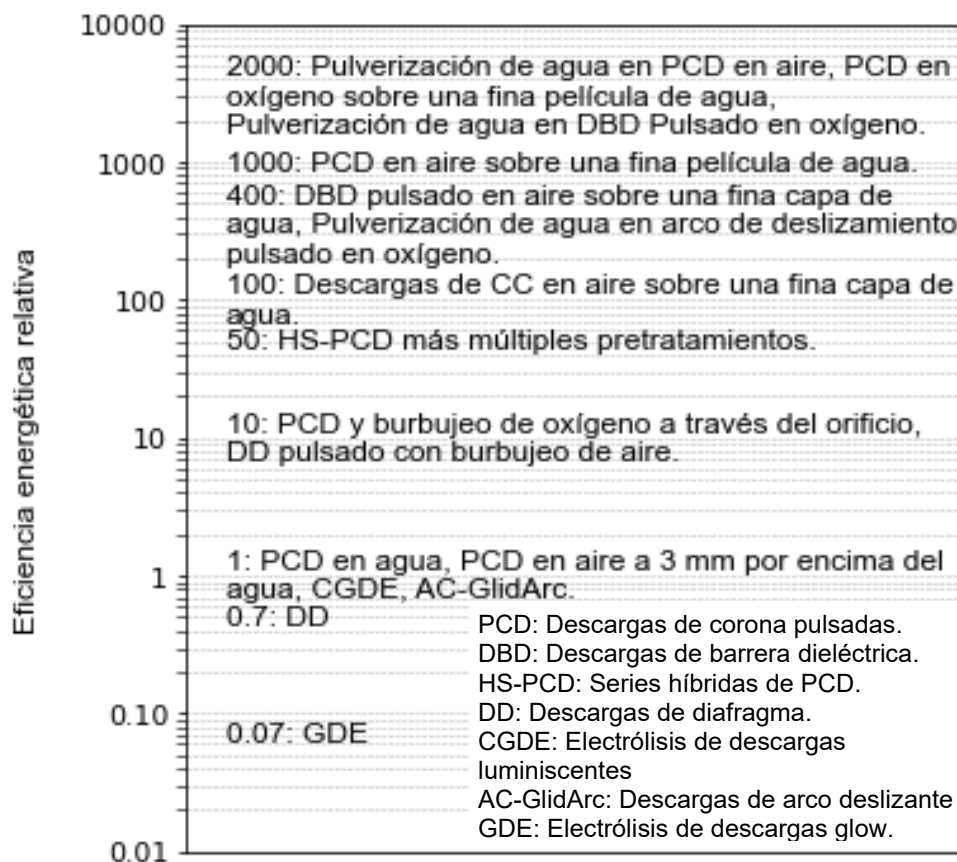


Figura 4.1 Eficiencia energética relativa de diferentes tipos de reactores [24].

En la Figura 4.1 se pueden observar las dramáticas diferencias en la eficiencia energética que presentan los diferentes tipos de reactores (alcanzando 5 órdenes de magnitud).

Las descargas eléctricas que se producen en el aire producen una amplia variedad de especies químicamente activas, como $O\cdot$, $HO\cdot$, O_3 , $O_2\cdot^-$, etc. Muchas de estas especies tienen una vida media corta, pero si las descargas eléctricas se producen cerca de la superficie del agua, algunas de estas especies pueden entrar en el agua y destruir los contaminantes [114]. Para lograr una delgada capa de líquido que se mueva lo más cercana posible a los alambres, pero guardando a su vez una distancia de seguridad que impida la formación de chispas, se optó por construir un reactor inclinado de película delgada. Este diseño mantiene la configuración bandeja–alambres tal como fue indicado en el Capítulo 3. Previo al pasaje a la escala piloto, se diseñó y construyó un reactor de escala intermedia (de 1000 cm^3 de capacidad) empleando la misma geometría usada en el reactor a menor escala (de 100 cm^3). Con este nuevo reactor se realizaron los primeros testeos de funcionamiento tanto de la fuente como del *spark gap*, sondeando la adaptación de impedancias con la fuente.

La Figura 4.2 muestra la disposición básica de los componentes que forman el reactor de plasma a escala piloto.

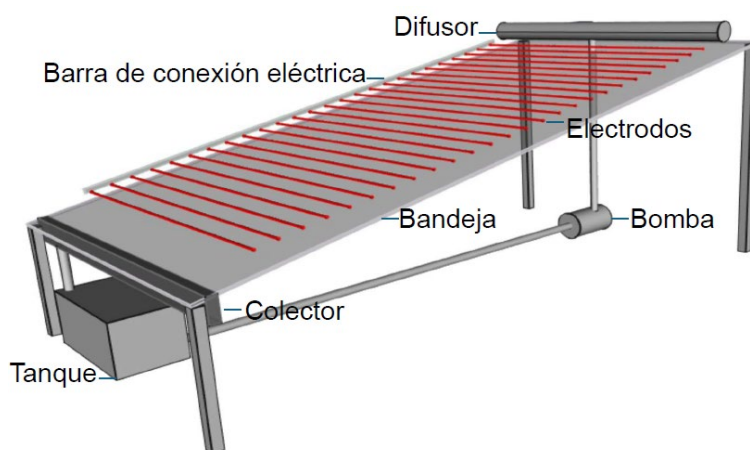


Figura 4.2 Esquema básico del reactor de plasma.

La distribución uniforme del líquido sobre la bandeja formando una delgada capa debajo de los alambres utilizados como electrodos, se logró a través de diferentes pruebas que consistieron en variar la inclinación del reactor, el caudal (ajustando el diámetro del conducto entre la bomba y el difusor) y la forma en que se distribuye el líquido en la parte más alta del reactor. Las mejores condiciones se obtuvieron con una inclinación del reactor

de unos 11° respecto de la horizontal y un caudal de 11 L/min. Con respecto al difusor, ubicado aguas arriba del reactor, los mejores resultados se lograron con un tubo plástico de 1320 mm de largo y un diámetro externo de 43 mm (espesor de pared \approx 7 mm), cerrado en ambos extremos con tapas a rosca para su fácil limpieza. El tubo difusor fue montado con soportes en cada uno de sus extremos en la parte más alta de la bandeja. El líquido ingresa en el centro longitudinal del difusor por medio de un conducto y la salida del líquido se realiza a través de 49 agujeros de 4 mm de diámetro, uniformemente distribuidos a lo largo de su eje longitudinal. En la Figura 4.3 se pueden observar algunos de los elementos mencionados anteriormente y otros que se describirán más adelante.

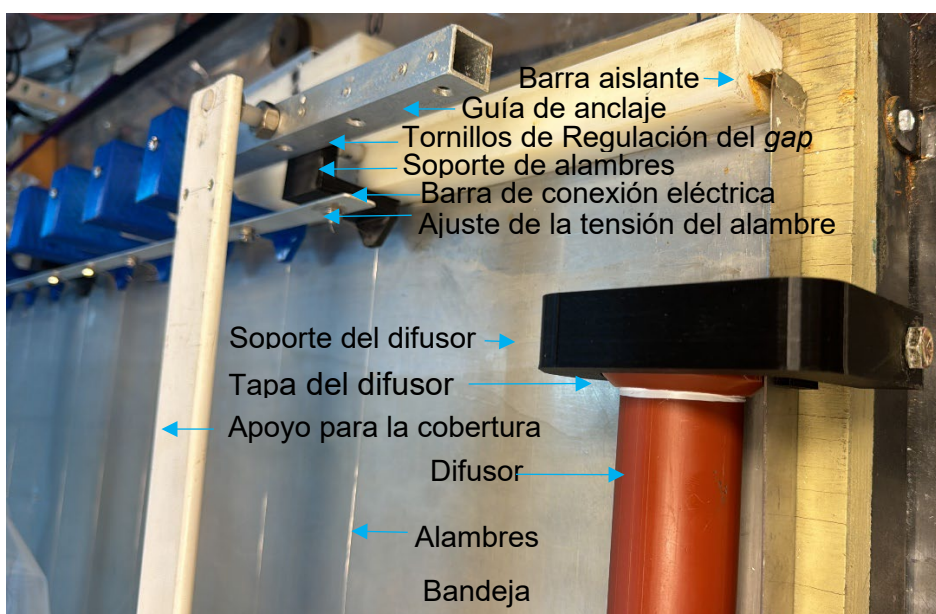


Figura 4.3 Detalle de componentes del reactor de plasma.

El líquido que fluye sobre la bandeja (ver Figura 4.2) es recibido al final de esta por un colector en forma de U cuya profundidad se incrementa hacia el punto de salida de este, facilitando su rápido escurrimiento hacia el caño que conecta el colector con el tanque. El colector y el caño que conecta a este último con el tanque son del mismo material que la bandeja del reactor (AISI 304). El tanque con una capacidad de 20 L, la bomba (tanto la carcasa como el rotor) y el conducto de conexión entre estos elementos son de material plástico, así como también el conducto que conecta la bomba con el difusor. El agua para tratar no toma contacto en ningún punto del circuito con materiales vulnerables a la oxidación. En todos los experimentos se utilizó un volumen total de solución de 20 L. El tiempo de un ciclo de procesamiento es entonces $\tau \approx 1.82$ min. El volumen de líquido retenido dentro del reactor durante su funcionamiento es de aproximadamente 4.5 L. El

tiempo de residencia hidráulica correspondiente dentro del reactor es $\tau_R \approx 0.41$ min. El reactor que opera en modo *batch* con recirculación continua (*closed-loop*).

A los efectos de reducir las pérdidas de carga del circuito hidráulico y poder utilizar una bomba de baja potencia que permite mejorar la eficiencia del sistema, se prefiere utilizar diámetros grandes de los conductos, esto disminuye la impedancia hidráulica del circuito, la que varía fuertemente con el diámetro del conducto del reactor (D_{cr}) por ejemplo, para flujos turbulentos $\sim D_{cr}^{-5}$.

Se debe indicar que se utiliza una cobertura con material plástico en la zona de descarga a los efectos de lograr que los gases generados, ricos en especies reactivas, no se escapen rápidamente al medioambiente por difusión, sino que permanezcan el mayor tiempo en contacto con la delgada capa de agua que se mueve dentro del reactor; facilitando de esta manera la incorporación de las especies reactivas generadas al líquido. La cobertura se apoya en 6 soportes estructurales delgados, transversales al movimiento del líquido, uno de estos apoyos puede ser observado en la Figura 4.3 y se cierra sobre los laterales de la bandeja del reactor utilizando elementos fácilmente removibles, lo que permite su extracción de forma sencilla para realizar trabajos de inspección, mantenimiento o limpieza. La cobertura mencionada encierra un volumen en la zona de descarga de aproximadamente 400 L y dispone de una conexión que permite introducir otros gases, por ejemplo, oxígeno para realizar tratamientos específicos o para tratar de mejorar la eficiencia de este equipo.

En la Figura 4.3 se pueden observar la bandeja que actuará como cátodo de la descarga, y los alambres de 0.2 mm (del mismo material que la bandeja) que actuarán como ánodo, el diámetro elegido para estos es el mismo que el utilizado en aplicaciones similares [106]. La descarga corona se caracteriza por la formación de un *breakdown* parcial, que solo está localizado cerca del electrodo activo (de pequeño diámetro de curvatura). El campo debe ser mucho más intenso en las cercanías del electrodo que en el espacio que separa a estos [2]. Además, existe un campo eléctrico crítico, que debe ser superado para que se pueda establecer la descarga indicada, este límite viene dado por la fórmula de Peek [2] que se expresa como:

$$E_c = 31 \delta \left(1 + \frac{0.308}{\sqrt{\delta r_a}} \right), \quad (4.1)$$

donde:

δ : Relación entre la densidad del aire y la normal a presión 760 Torr y temperatura 25°C.

r_a : Radio del alambre utilizado como electrodo (cm).

E_c : Campo eléctrico crítico para el inicio del efecto corona (kV/cm).

La ecuación (4.1) es aplicable para $r_a \approx 10^{-2}$ –1 cm y configuraciones alambre–plano.

Para este reactor $r_a = 10^{-2}$ cm y $\delta = 1$ por lo tanto, $E_c = 126.5$ (kV/cm).

La relación entre el campo eléctrico y la tensión para configuración alambre–plano viene dada por la siguiente expresión:

$$V_c = E_c r_a \ln \left(\frac{2h}{r_a} \right), \quad (4.2)$$

siendo:

V_c : Tensión crítica (mínima) para el inicio de la descarga corona.

h : Distancia alambre–bandeja (*gap*).

Considerando un valor de $h \approx 2$ cm resulta $V_c = 7.6$ kV. Que resulta marcadamente inferior al valor pico de los pulsos de voltaje generados durante la operación del reactor (de unos 20 kV), asegurando la ignición de la corona en torno de los alambres.

Cada extremo de los alambres termina en un soporte idéntico. Los soportes ubicados sobre los tornillos de regulación del *gap* (de color negro) se fijan sobre la parte inferior de la guía de anclaje y los otros (de color azul) lo hacen sobre la parte superior, pero ambos modelos fueron diseñados de tal manera que al apoyarse sobre la guía mencionada permiten que todos los alambres acoplados a estos mantengan el mismo *gap* respecto de la bandeja. Entonces, el *gap* se regula simplemente ajustando la altura de la guía de anclaje y por lo tanto la altura de los soportes de los alambres, dado que estos últimos se encuentran solidariamente unidos a la guía indicada anteriormente.

A los efectos de reducir la influencia capacitiva de la guía de anclaje y mejorar el aislamiento de las partes activas del reactor, esta guía no se encuentra conectada ni al cátodo ni al ánodo (se encuentra flotante). Para lograr esta condición se tuvieron que construir tornillos especiales de material aislante, roscados de extremo a extremo y de diámetro suficiente para soportar la tracción ejercida por el conjunto de alambres. Los tornillos indicados se montaron en agujeros roscados sobre las barras aislantes encastradas en los laterales de la bandeja. En la Figura 4.3 se pueden observar detalles de lo indicado, así como también la barra (pletina) de conexión eléctrica que dispone de una superficie amplia por la cual circula la mayor parte de los pulsos de corriente, permitiendo una conexión eléctrica eficaz con todos los alambres. Esta pletina presenta un lado de un espesor significativamente menor, y se ubica perpendicularmente a la bandeja

y alejado de la misma para reducir la capacidad eléctrica. En cada unión de esta barra con los soportes de los alambres existe un doble acoplamiento realizado con bulones de acero inoxidable que permiten realizar la conexión eléctrica a cada alambre y ajustar su tensión mecánica.

Considerando que, el caudal que circula por el conducto del reactor que comunica la bomba con el difusor es el producto de la velocidad media del fluido por el área del conducto por el que se mueve, se puede escribir:

$$v_f = \frac{4Q_f}{\pi D_{cr}^2}, \quad (4.3)$$

donde:

v_f : Velocidad media del fluido.

Q_f : Caudal del fluido.

D_{cr} : Diámetro del conducto del reactor.

Como se indicó anteriormente con un caudal de 11 l/min se obtuvieron las mejores condiciones en lo referente a la generación de una delgada capa de líquido que se desplaza en forma uniforme sobre la bandeja del reactor con una inclinación de 11° por lo que se adopta $Q_f = 1.83 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$. Entonces, utilizando un $D_{cr} = 0.015 \text{ m}$, resulta $v_f = 1.036 \text{ m/s}$.

A los efectos de establecer si el fluido se mueve en régimen laminar o turbulento se calcula el número de Reynolds mediante la siguiente expresión:

$$N_{Re} = \frac{\rho_f v_f D_{cr}}{\eta_f}, \quad (4.4)$$

donde:

N_{Re} : Número de Reynolds.

ρ_f : Densidad del fluido.

η_f : Viscosidad del fluido.

Para agua se adopta $\rho_f = 1000 \text{ (kg/m}^3\text{)}$ y $\eta_f = 0.001 \text{ (Pa s)}$, en este caso $N_{Re} = 15540$ y el régimen es turbulento ($N_{Re} > 3000$).

Para calcular el factor de fricción del conducto del reactor se utiliza la ecuación de Colebrook [115]. que se indica a continuación:

$$\frac{1}{\sqrt{\lambda_{cr}}} = -2 \log_{10} \left(\frac{k_{cr}/D_{cr}}{3.7} + \frac{2.51}{N_{Re} \sqrt{\lambda_{cr}}} \right), \quad (4.5)$$

donde:

λ_{cr} : Factor de fricción de los conductos del reactor.

k_{cr} : Rugosidad absoluta del conducto del reactor.

Para tubos plásticos la rugosidad absoluta se puede estimar en $k_{cr} = 1.5 \times 10^{-6} \text{ m} \pm 60\%$ [115]. Se adopta un valor intermedio ($k_{cr} = 1.5 \times 10^{-6} \text{ m}$) y considerando el valor adoptado para D_{cr} (0.015 m) y calculado para N_{Re} (15540) se puede obtener el valor de λ_{cr} a través de métodos iterativos. En este caso resulta $\lambda_{cr} = 0.028$ y este último valor no resulta materialmente afectado aun cuando el k_{cr} varíe en el entorno $\pm 60\%$ indicado anteriormente.

La altura dinámica de trabajo de la bomba se obtuvo a través de la siguiente ecuación de la energía [115]:

$$h_{tb} = \Delta z + \lambda_{cr} \frac{L_{cr}}{D_{cr}} \frac{v_f^2}{2g} + \frac{\Delta P_r}{g\rho_f} + \sum k \frac{v_f^2}{2g}, \quad (4.6)$$

siendo:

h_{tb} : Altura dinámica de trabajo de la bomba.

Δz : Diferencia de altura entre bomba y difusor.

L_{cr} : Longitud del conducto del reactor.

g : Aceleración de la gravedad.

ΔP_r : Caída de presión en el rotámetro del circuito hidráulico del reactor.

k : Coeficiente de pérdida por curvas, en el conducto del reactor.

En el segundo miembro de (4.6) el primer término tiene en cuenta la diferencia de altura entre la bomba y el difusor, el segundo las pérdidas por rugosidad del conducto, el tercero la pérdida en el rotámetro del circuito hidráulico y el cuarto la pérdida en las dos curvas del conducto.

El rotámetro que forma parte de este circuito hidráulico (Blue White, modelo: F-40377LN-6), posee un rango de medición de 1.5 a 11 L/min y con una precisión a fondo de escala $\mp 5\%$. De acuerdo con los datos del fabricante genera una caída de presión $\Delta P_r = 2 \text{ PSI}$ (13788.8 Pa). Se debe aclarar que el material del flotante de este dispositivo es de acero inoxidable.

Finalmente, se deben considerar las pérdidas adicionales generadas en dos curvas del circuito hidráulico, con ángulos de 90° , diámetro interno del conducto $D_{cr} = 0.015$ m y un radio de curvatura de 0.1 m lo que permite establecer un valor $k \approx 0.12$ [124].

De lo expuesto y teniendo en cuenta que en este equipamiento $\Delta z \approx 1.5$ m y $L_{cr} \approx 6$ m de (4.6) se obtiene como resultado de $h_{tb} \approx 3.51$ m

La potencia que deberá suministrar la bomba debe ser como mínimo:

$$P_{br} = \rho_f g Q_f h_{tb}, \quad (4.7)$$

Reemplazando los parámetros de (4.7) por los correspondientes valores numéricos determinados anteriormente, resulta $P_{br} \approx 6.3$ W.

Los motores monofásicos que se utilizan para estas aplicaciones (< 50 W) suelen ser del tipo de polo sombra y si bien son muy confiables, al disponer de espiras en cortocircuito necesarias para su funcionamiento sus rendimientos normalmente son bajos, pero sus costos son menores que otros tipos de motores [116], por lo que a los efectos de estar del lado conservador se propone la utilización de un motor de potencia igual o superior a 15 W. Con el objeto de no introducir material ferroso en el circuito hidráulico se optó por un tipo de bomba utilizada en cervecería de 30 W. En nuestro mercado existe una oferta muy limitada en bombas de baja potencia y costo. En la Figura 4.4 se puede observar una fotografía del rotámetro en operación y de la bomba hidráulica (220 V, 0.2 A/50 Hz).

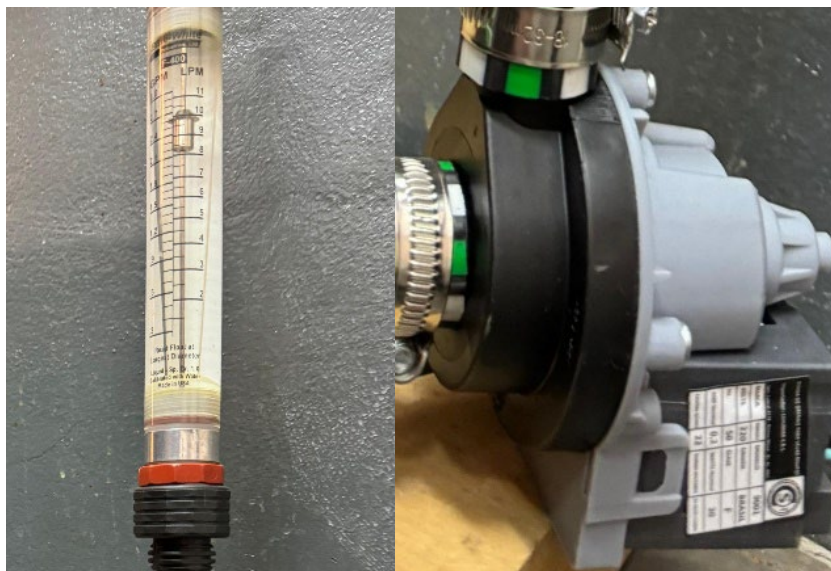


Figura 4.4 Fotografías de rotámetro en operación (izquierda) y bomba de hidráulica (derecha).

Por último, se debe indicar que sobre la zona de trabajo del reactor se instaló un cerramiento de seguridad, para impedir el acercamiento a la zona de alta tensión, mientras el reactor se encuentre en funcionamiento. En la Figura 4.5 se puede observar el cerramiento descrito, en una posición elevada.

La construcción de este componente se realizó con caños estructurales de baja sección, sobre los que se montó una lámina de policarbonato de 0.5 mm, lo que permite observar el funcionamiento del reactor y minimizar el peso de este componente. El cerramiento puede elevarse, para permitir el acceso a la zona de electrodos, a los efectos de realizar trabajos de limpieza o reparaciones.



Figura 4.5 Cerramiento de seguridad del reactor en posición elevada.

4.2 Determinación de los componentes del suministro fotovoltaico a utilizar

La Figura 4.6 muestra el esquema unifilar del suministro fotovoltaico propuesto para la fuente conmutada y la bomba hidráulica del reactor.

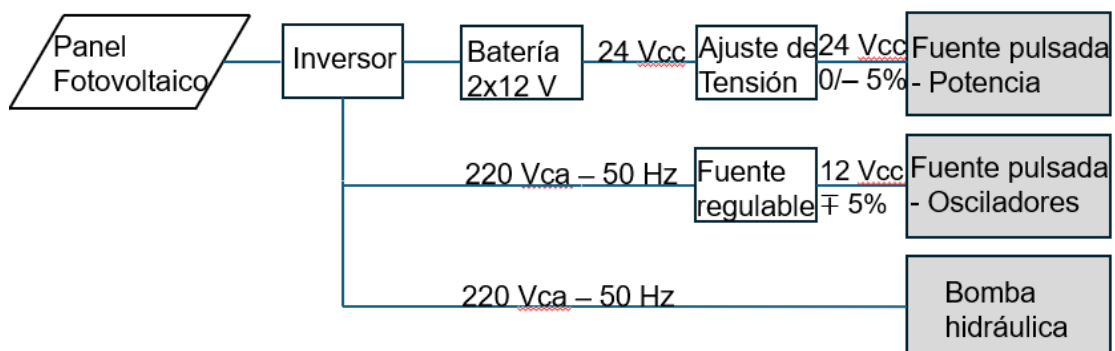


Figura 4.6 Esquema unifilar del suministro fotovoltaico al reactor de plasma.

Inicialmente para realizar las pruebas de funcionamiento del equipamiento y establecer la potencia que demanda el conjunto (Fuente pulsada y bomba) se suministró la energía eléctrica a todo el equipamiento directamente desde la red eléctrica (220 VCA/50 Hz). Para alimentar la parte de potencia de la fuente conmutada se construyó una fuente provisoria pero robusta, con tensión de salida variable 0–30 VCC, capaz de entregar una corriente permanente de salida de 20 A y soportar pulsos de salida de corta duración de ≈ 40 A en 10 ms. Los osciladores se alimentaron con una pequeña fuente marca: MEAN WELL, modelo: S-35-12 ajustable, con tensión de salida 12 VCC $\pm 10\%$, existente en el laboratorio y la bomba hidráulica (220 V, 30 W) se conectó directamente a la red eléctrica. Las medidas realizadas muestran que el conjunto formado por la fuente pulsada y la bomba demandan de la red una potencia de 260 W con una corriente de 2.5 A y una tensión de 230 V. En esta medición están incluidas las pérdidas de energía en la fuente 230 VCA/24 VCC utilizada para la realización de las primeras pruebas y que luego será reemplazada por el suministro fotovoltaico en 24 VCC. El error de medición del equipo utilizado (Pinza Vatimétrica Marca: BRYMEN, modelo: BM 150) es de $\mp 5\%$. Teniendo en cuenta el rendimiento de la fuente ($\approx 90\%$) puede estimarse un consumo total de 240 W para el equipo completo. Para este cálculo no se consideró la potencia tomada en 12 VCC para el funcionamiento de los osciladores, dado que la misma resulta despreciable frente al resto. Dado que la potencia teórica en el eje de la bomba es muy pequeña, y considerando además que la potencia necesaria para hacer funcionar los osciladores es también pequeña; se puede despreciar la potencia de salida del inversor en 220 V/50 Hz frente a la potencia que se entrega al reactor en 24 VCC desde las baterías. Respecto del tiempo de uso del equipo, se fijó en 2 horas, dado que los tratamientos de mayor duración que se realizaron en esta fase experimental no superaron las 2 horas.

El requerimiento de corriente eléctrica para un día de trabajo, en las condiciones mencionadas resulta

$$I_d = h_d \frac{P_{eq}}{V_{sist}} = 20 \text{ Ah}, \quad (4.8)$$

donde:

I_d : Requerimiento diario de intensidad eléctrica.

h_d : Tiempo de demanda de energía cubierta por el sistema fotovoltaico.

P_{eq} : Potencia requerida por el equipamiento.

V_{sist} : Tensión del sistema.

Los valores de radiación solar se obtuvieron de la información que brinda la página web de la NASA [117]. La misma muestra los valores de radiación solar disponible mensualmente sobre superficies planas, inclinadas con un ángulo idéntico a la latitud. En particular, en la Tabla 4.1 los datos de radiación mostrados corresponden a las coordenadas geográficas del lugar donde se ubica el panel solar (Latitud: 33.7418° Sur y Longitud: 61.9489° Oeste). Desde el punto de vista de la capacidad de aporte de energía, el mes más desfavorable es junio (con 3.68 kWh/m² por cada día), esto equivale a 3.68 horas por día con una radiación de 1 kWh/m², este valor es similar al indicado en la bibliografía consultada [118] para puntos geográficos próximos (3.6 kWh/m² para la ciudad de Rosario).

| Radiación media mensual incidente sobre una superficie inclinada apuntando al ecuador (kWh/m ² /día) | | | | | | | | | | | | | |
|---|-------|---------|-------|-------|------|-------|-------|--------|------------|---------|-----------|-----------|----------------|
| Ángulo respecto a la horizontal | Enero | Febrero | Marzo | Abril | Mayo | Junio | Julio | Agosto | Septiembre | Octubre | Noviembre | Diciembre | Promedio anual |
| 33.7418 | 6.45 | 6.14 | 5.76 | 4.91 | 3.91 | 3.68 | 3,83 | 4.61 | 5.55 | 5.77 | 6.31 | 6.43 | 5.28 |

Tabla 4.1 Radiación solar para la ubicación geográfica del panel fotovoltaico.

Con relación a la inclinación óptima del panel respecto a la horizontal, se recomienda una inclinación igual al valor de la latitud más 10° [118]. Sin embargo, un estudio más actual [119] muestra que, debido a la climatología de nubes propias de cada lugar, esta puede no ser una regla fija y que sería más recomendable inclinar el panel solar un ángulo idéntico a la latitud del lugar. La energía anual colectada sobre un plano orientado hacia el ecuador e inclinado el ángulo óptimo difiere en poco o nada de la que se colecta si la pendiente del plano coincide con la latitud [119]. De acuerdo con las consideraciones anteriores, se decidió instalar el panel fotovoltaico con un ángulo respecto de la horizontal aproximadamente igual al valor de la latitud de su ubicación ($\approx 33.7^\circ$).

Después de una búsqueda de proveedores y evaluación de costos, se propuso la utilización de un panel fotovoltaico de 550 Wp, con eficiencia superior a 21.28%, tensión de operación a máxima potencia de 41.8 V, corriente de operación a máxima potencia de 13.16 A. Dado que este panel se conecta con el regulador de carga a través de 20 m de cable de cobre de 4 mm² (IRAM 2178), para la corriente máxima del panel se tuvo en cuenta una pérdida de potencia en el cable determinada como:

$$P_{cp} = 2 \times I_{mp}^2 R_{cp}, \quad (4.9)$$

siendo:

P_{cp} : Potencia máxima disipada en el cable desde el panel fotovoltaico al inversor.

I_{mp} : Corriente de operación máxima del panel fotovoltaico.

R_{cp} : Resistencia por conductor para el cable desde el panel fotovoltaico al inversor.

De acuerdo con los datos provistos por el fabricante del panel el valor de $I_{mp} = 13.16$ A, además, de acuerdo con los datos provistos por el fabricante del cable (Prysmian–Sinténax Valio) la resistencia por conductor es de $5.92 \Omega/\text{km}$, por lo que para una longitud de cable de 20 m resulta $R_{cp} = 0.118 \Omega$. Por lo tanto, la potencia máxima disipada en el cable es $P_{cp} = 41$ W. Entonces, la potencia fotovoltaica máxima disponible en bornes de entrada del inversor (ver Figura 4.6) se obtiene restando P_{cp} de la potencia máxima que entrega el panel resultando $P_{pp} - P_{cp} = 509$ W. Por razones de costo se decidió utilizar tecnología PWM, con un rendimiento estimado en 70%. Considerando lo expuesto, la corriente diaria máxima que el sistema fotovoltaico puede entregar a la batería se puede estimar como:

$$I_{cb} = h_e \frac{\eta_i (P_{pp} - P_{cp})}{V_{sist}} = 54.6 \text{ Ah}, \quad (4.10)$$

donde:

I_{cb} : Corriente de carga diaria máxima de batería con radiación 1 kWh/m^2 , con mínimo aporte solar.

h_e : Horas equivalentes diarias a 1 kWh/m^2 para el mes de mínimo aporte solar.

η_i : Rendimiento del inversor.

P_{pp} : Potencia pico del panel fotovoltaico.

Siguiendo las indicaciones de la bibliografía específica sobre estos temas [118] y adoptando un factor de seguridad para hacer frente a las posibles depreciaciones de los componentes del sistema fotovoltaico y a las distintas pérdidas, se debe cumplir que:

$$I_{cb} \geq F_s I_d \quad (4.11)$$

donde:

F_s : Factor de seguridad para considerar las depreciaciones y pérdidas del sistema fotovoltaico.

Considerando las determinaciones realizadas y $F_s = 1.2$ resulta que $F_s \times I_d$ (≈ 24 Ah) es bastante menor que la capacidad de aporte I_{cb} (≈ 54.6 Ah), cumpliéndose la (4.11) de forma holgada. Por lo que, el panel fotovoltaico elegido puede ser utilizado para este fin.

La capacidad de la batería puede ser determinada con la siguiente expresión [118]:

$$C_b = \frac{I_d D_{aut}}{P_{dd} K_{ef}} \approx 78 \text{ Ah}, \quad (4.12)$$

siendo:

C_b : Capacidad de la batería.

D_{aut} : Días de Autonomía.

P_{dd} : Profundidad de descarga de la batería (parte de la carga completa utilizada).

K_{ef} : Factor de eficiencia del circuito de descarga de la batería.

A los fines de permitir una vida útil prolongada de la batería, es razonable elegir una profundidad de descarga relativamente baja (30%) [120]. Por lo tanto, fijando en (4.12) $P_{dd} = 0.3$, $D_{aut} = 1$ y adoptando una eficiencia en el circuito batería-receptor ($K_{ef} = 0.85$), se concluye que la capacidad mínima de la batería debería ser $C_b \approx 78$ Ah.

Considerando los costos y prestaciones de las baterías que se adaptan bien a esta aplicación, una opción conveniente son las conocidas como de descarga profunda y tecnología AGM (*Absorbent Glass Mat*), estas son libres de mantenimiento y poseen una larga vida útil para aplicaciones cíclicas o en flotación, y además tienen una baja autodescarga.

Se debe notar que en nuestro país está muy poco desarrollado el mercado de comercialización de este tipo de baterías, existiendo pocos proveedores y con una oferta escasa en lo referente a las capacidades disponibles. La batería que resultó más próxima a la capacidad requerida para este caso ($C_b \approx 78$ Ah) fue de 100 Ah. En base a lo anterior se eligió una batería marca Maxton de 12 V/100 Ah [121].

La Figura 4.7 muestra la vida útil de la batería elegida, medida en número de ciclos (carga-descarga) que puede realizar, en función de la profundidad de la descarga. A mayor profundidad de la descarga menor será su vida útil. Adoptando una capacidad no inferior al 80% de la capacidad nominal de la batería, el número de ciclos resulta ≈ 1000 para la profundidad de descarga elegida (30%); por lo que su vida útil resulta muy razonable.

Para formar la fuente de 24 VCC se utilizaron dos baterías en serie Maxton MPE 12-100. Tal como se indicó anteriormente (en función de las mediciones realizadas) la potencia que toma el reactor es $\approx 240\text{ W}$ por lo que las baterías le entregan al equipo una corriente $\approx 10\text{ A}$.

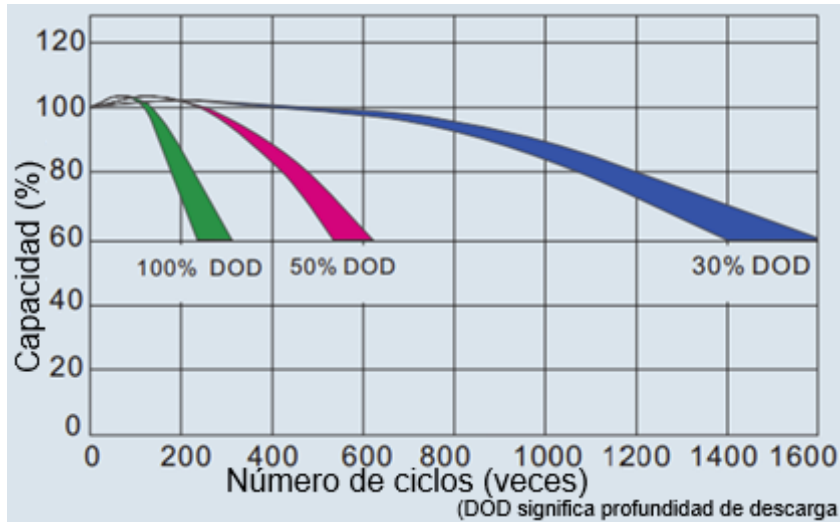


Figura 4.7 Vida útil en función de la profundidad de descarga de la batería.

Resulta conveniente que la tensión de suministro al reactor se mantenga constante durante las dos horas de uso. Para verificar esto se emplea la información que provee el fabricante de la batería, que se muestra en la Figura 4.8. Se observa claramente que la tensión en bornes de la batería para 10 A se mantiene prácticamente constante durante las 2 horas de uso ($\approx 12.8\text{ V}$ – 12.5 V).

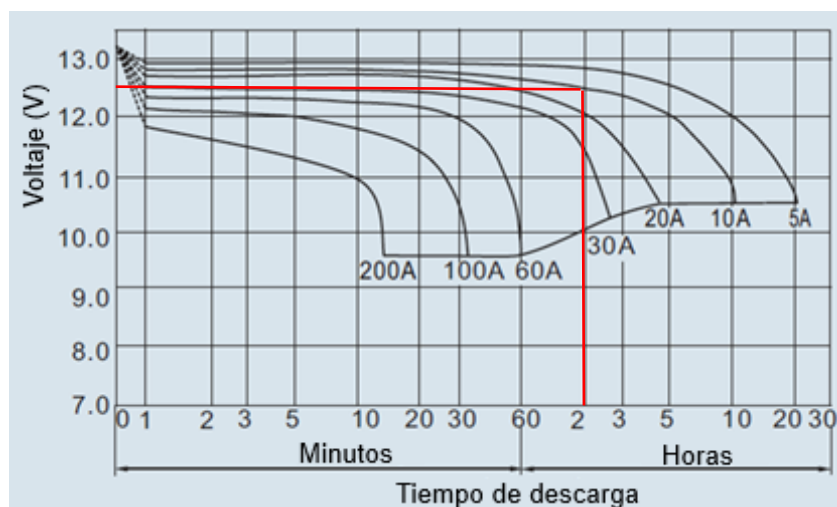


Figura 4.8 Tensión de cada batería a corriente constante en función del tiempo.

El inversor elegido para cargar las baterías desde el panel fotovoltaico es marca SAKO–Energju de 1600 W tipo PWM. En la Figura 4.9 se puede observar el mismo operando con alimentación eléctrica desde el panel fotovoltaico.



Figura 4.9 Inversor en operación alimentado desde panel fotovoltaico.

Se realizaron mediciones de tensión durante las dos horas de funcionamiento del reactor para verificar si efectivamente los valores teóricos de reducción en la tensión de suministro durante la operación del reactor son consistentes con los valores obtenidos de la Figura 4.8. Los resultados de esta medición se muestran en la Tabla 4.2. Como se observa, la reducción en la tensión en bornes de las dos baterías en serie al cabo de las dos horas fue de ≈ 0.35 V; consistente con el cálculo previo realizado de acuerdo con la Figura 4.8.

| Hora | 11:19 | 11:24 | 11:28 | 11:38 | 11:56 | 12:08 | 12:48 | 13:08 |
|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Voltaje (V) | 25.09 | 25.05 | 25.03 | 25.00 | 24.96 | 24.93 | 24.80 | 24.74 |

Tabla 4.2 Tensión en bornes de dos baterías en serie Maxton modelo MPE 12-100.

Las mediciones indicadas en la Tabla 4.2 se realizaron con un instrumento Marca Sanwa, modelo PC 773 precisión $\pm (0.38\%$ de la lectura + 2 dígitos).

A los efectos de comprobar si el valor medio de la corriente resulta próximo a 10 A, de acuerdo con las estimaciones realizadas, se procedió a realizar la medición de la corriente que entregan las baterías al reactor empleando una sonda de corriente (Tektronix A622 AC-DC, 100A, 100 kHz) conectada a un osciloscopio (Tektronix TBS 2204B con una frecuencia de muestreo de 2 GS/s y un ancho de banda de 200 MHz). Los resultados se muestran en la Figura 4.10. Se observa que la corriente provista por las baterías es de

carácter oscilatorio, presentando picos de corriente de elevada amplitud (≈ 25 A) al comienzo de cada ciclo de carga del capacitor C1, tal como había sido considerado en el Capítulo 3 (ver Figura 3.11). El valor medio de la corriente oscilatoria resulta de 8 A, mostrando buen acuerdo con el valor de 10 A determinado previamente a partir de la potencia medida inicialmente (≈ 240 W).

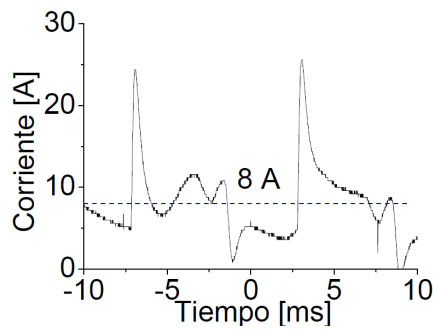


Figura 4.10 Forma de onda de la corriente de descarga de las baterías.

Finalmente, se puede concluir que las estimaciones con las que se eligió el equipamiento fotovoltaico como fuente de suministro de energía al reactor de plasma fueron correctas, encontrándose dentro de un entorno de error típico para este tipo de aplicaciones.

4.3 Conclusiones del Capítulo

Se diseñó y construyó un reactor de plasma a escala piloto, eficiente para el tratamiento de líquidos mediante descargas eléctricas tipo corona pulsada, alimentado íntegramente con energía fotovoltaica. Se optimizaron tanto el diseño eléctrico como hidráulico, logrando una configuración bandeja–alambres con película delgada de líquido que mejora la transferencia de especies reactivas al agua.

El reactor incorpora un sistema de soporte regulable, un difusor de entrada, cobertura para retener gases reactivos y cerramiento de seguridad, garantizando operación eficiente y segura. Los cálculos hidráulicos permitieron minimizar pérdidas de carga y emplear una bomba de baja potencia, favoreciendo la eficiencia energética del conjunto.

Se dimensionó adecuadamente el sistema fotovoltaico, y las mediciones experimentales de tensión y corriente confirmaron su buen desempeño durante ensayos de hasta dos horas. Los valores registrados validaron los modelos utilizados, demostrando que el conjunto fuente–reactor es confiable, autónomo y apto para aplicaciones prácticas de descontaminación de agua mediante plasma no térmico.

CAPÍTULO 5: CARACTERIZACIÓN EXPERIMENTAL DEL REACTOR DE PLASMA A ESCALA PILOTO

En este capítulo se describe la caracterización experimental del reactor de plasma a escala piloto para el tratamiento de líquidos. En particular, se muestran los resultados de la adaptación de impedancias del reactor con la fuente pulsada, junto con las caracterizaciones de la fase gaseosa (a través de la técnica de espectroscopia de absorción UV–Vis) y de la fase líquida. Se estudia además la capacidad oxidante del reactor utilizando como contaminante orgánico modelo el índigo carmín. Los principales resultados de este Capítulo fueron publicados en *Plasma Chem. Plasma Process.* **45**, 597–618 (2025).

5.1 Caracterización Eléctrica del reactor de plasma

En la Figura 5.1 se muestra la evolución de la tensión y la corriente para un pulso típico entregado por la fuente pulsada (descrita en el Capítulo 3), con una tasa de repetición de pulsos es de 131 pps.

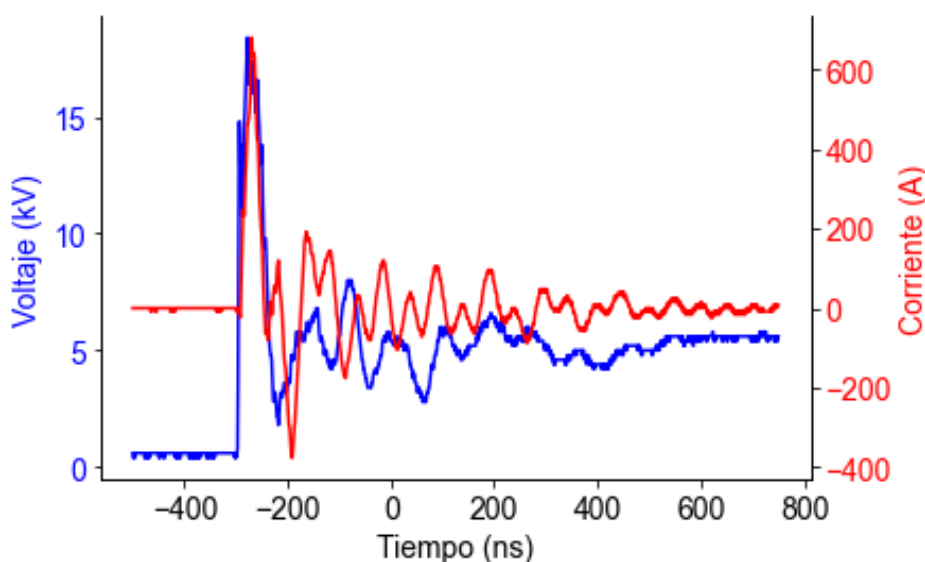


Figura 5.1 Evolución de la tensión y la corriente sobre el reactor.

Los oscilogramas se obtuvieron con un osciloscopio de 4 canales (Tektronix TBS 2204B con una frecuencia de muestreo de 2 GS/s y un ancho de banda de 200 MHz). El voltaje se midió con una sonda de alta tensión, de tipo capacitiva–resistiva (Tektronix P6015A, 1000X, 3pf, 100 MHz), en el punto de conexión eléctrica entre el reactor y la fuente. La

corriente fue inferida en forma simultánea a través de un shunt coaxial (SDN 25 T&M Research, 0.25Ω , con un ancho de banda de 1200 MHz y un tiempo de subida de 0,3 ns) ubicado entre la bandeja del reactor y el punto de conexión a tierra de la fuente.

Como se observa en la Figura 5.1, los picos de voltaje alcanzan unos 20 kV y son acompañados por picos de corriente con valores próximos a 700 A. Las dispersiones típicas (mayormente de carácter estadístico) de las señales de voltaje y corriente resultan $\leq 7\%$. La Figura 5.2 muestra la evolución de la potencia y de la energía suministrada al reactor correspondiente al pulso mostrado en la Figura 5.1. La curva representativa de la potencia instantánea se obtuvo como el producto de la tensión por la corriente para el mismo momento de tiempo. La evolución de la energía a lo largo del tiempo se obtuvo como:

$$E_t = \int_0^{\infty} p_t dt, \quad (5.1)$$

siendo:

E_t : Energía transferida al reactor.

p_t : Potencia instantánea transferida al reactor.

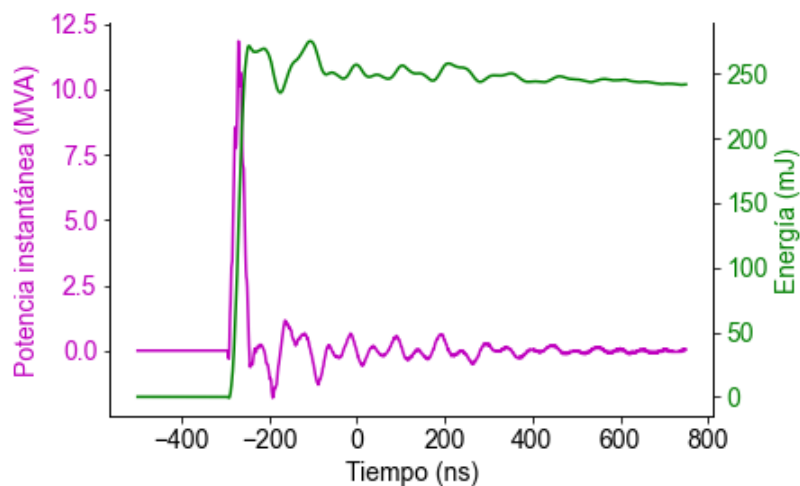


Figura 5.2 Evolución de la potencia y la energía transferida durante un pulso.

Como muestra la Figura 5.2, los pulsos de potencia instantánea alcanzan valores pico de unos 12 MVA ($\pm 14\%$), mientras que la energía disipada en el plasma resulta ≈ 250 mJ/pulso ($\pm 14\%$), siendo entregada prácticamente toda en el primer pulso de corriente ≈ 50 ns. Esta es una condición importante para evitar la termalización del gas. Las

oscilaciones de la corriente que siguen al primer pulso parecen afectar muy poco la entrega de energía al plasma. La potencia media correspondiente ($P = E \times f$) es $P \approx 33 \text{ W}$ ($\pm 14\%$). Para 31 pps (datos no mostrados) la energía es un poco más alta, $E \approx 300 \text{ mJ/Pulso}$ ($\pm 14\%$), mientras que la potencia media correspondiente disminuye a $P \approx 9 \text{ W}$ ($\pm 14\%$).

Previo al comienzo de los ensayos de optimización de la capacidad del reactor, las tareas se centraron en reducir las capacidades parásitas del electrodo activo a los efectos de lograr que la mayor parte de la energía se transfiera por los alambres, maximizando la descarga corona. Esto implicó realizar algunas modificaciones sobre el diseño original, que incluyeron realizar la conexión eléctrica de los alambres con la fuente a través de una pletina de aluminio de 19 mm de ancho y 2 mm de espesor, dispuesta a lo largo del reactor con su lado menor enfrentado a la bandeja, y manteniendo la guía de anclaje de los soportes aislantes (ver Figura 4.3) sin conexión eléctrica (flotante). Con esta modificación disminuyó la capacidad parásita del electrodo activo y a su vez se mejoró el transporte de pulsos de corriente de corta duración que tienden a circular por la superficie de los conductores. Otra forma de reducir la capacidad parásita del electrodo activo podría haber consistido en alejar la barra de conexión de la bandeja, sin embargo, este alejamiento podría a su vez incrementar la inductancia parásita del circuito que conecta la fuente con el reactor.

Posteriormente los trabajos se enfocaron en optimizar la adaptación de impedancias entre el reactor y la fuente capacitiva pulsada a los efectos de conseguir la máxima transferencia de energía desde el condensador secundario (C2) al reactor. Notar que C2 consiste en la suma de la capacidad física del condensador secundario (C_s) más la capacidad parásita del bobinado (C_p) estimada en el Capítulo 3 en unos 100 pF.

En particular, para diferentes valores de C2 se estudiaron varias configuraciones del electrodo activo variando el número de alambres, su separación, y la distancia entre estos y la bandeja (*gap*). Se realizaron más de 50 ensayos cuyos resultados se resumen en la Figura 5.3 para una tasa de repetición de pulsos de 131 pps. El comportamiento para frecuencias menores fue cualitativamente similar. Todos los puntos mostrados son valores medios correspondientes a múltiples mediciones. Las señales de energía fueron repetitivas, siendo la dispersión obtenida entre las diferentes mediciones $\leq 14\%$.

La Figura 5.3 muestra que la máxima energía transferida se logra con valores de C2 en el entorno de 400–500 pF. Las tres curvas se trazaron para arreglos de 13, 18 y 26 alambres buscando que las capacidades obtenidas para cada arreglo se encuentren dentro del entorno de trabajo previsto para C2 (de acuerdo con los requerimientos de diseño impuestos a la fuente pulsada en el Capítulo 3), por lo que para el trazado de estas curvas

el *gap* se ajustó deliberadamente en valores menores a medida que se reducía el número de alambres, sin embargo, existe un límite inferior para el *gap* por debajo del cual comienzan la aparición de chispas lo cual se debe evitar. Se evaluaron otros tres posibles arreglos del electrodo en el mismo entorno de C2 para 26 y 34 alambres con *gaps* entre 15 y 16 mm. Una evaluación general de las múltiples mediciones realizadas indicó que un arreglo de 26 alambres, separados 100 mm entre sí, y con un *gap* de 16 mm presenta una de las mejores configuraciones del electrodo activo para recibir la energía pulsada de la manera más eficiente posible, pero también para minimizar las chispas dentro del reactor, que podrían degradar la eficiencia química del proceso.

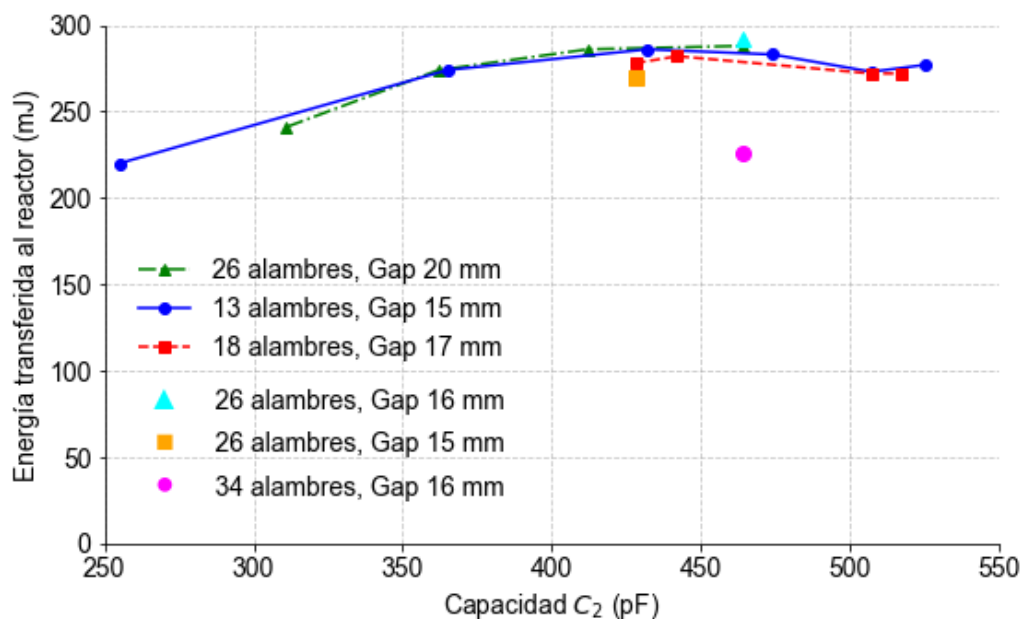


Figura 5.3 Trasterferencia de energía al reactor en función de la capacidad secundaria y del número de alambres y *gap* utilizado.

En la configuración optimizada la capacitancia del reactor se estimó en 447.9 pF según mediciones de capacitancia estática (realizadas con un capacitómetro Sanwa LCR700 con una precisión $\pm (0.5 \% + 5d)$ a una frecuencia de medición de 10 kHz). La capacitancia óptima del reactor coincide aproximadamente con la capacitancia equivalente de salida de la fuente pulsada C2, de acuerdo con la condición ideal de máxima transferencia de energía desde una fuente pulsada con almacenamiento capacitivo a un reactor de plasma [72]. Sin embargo, la capacitancia real del reactor podría ser mayor que el valor estático cuando el plasma se enciende [122].

Bajo las condiciones de máxima transferencia de energía que muestra la Figura 5.3 (26 alambres, *gap* = 16 mm) se determinó la eficiencia energética de la fuente pulsada como:

$$\eta_f = \frac{\frac{1}{2} C_2 V_{m2}^2}{\frac{1}{2} C_1 [V_{mi1}^2 - V_{mf1}^2]}, \quad (5.2)$$

donde:

η_f : Eficiencia energética de la fuente pulsada.

V_{m2} : Tensión máxima sobre el condensador secundario.

V_{mi1} : Tensión máxima inicial sobre el condensador primario.

V_{mf1} : Tensión mínima final sobre el condensador primario.

De acuerdo con la Figura 5.4 el pico de tensión medido sobre C_2 ($C_2 \approx 500$ pF) resulta $V_{m2} = 35000$ V. El condensador primario (C_1) posee una capacidad de $1 \mu\text{F}$ (ver Figura 3.8) y de acuerdo con el modelado numérico funcionaría con una tensión máxima ≈ 1200 V (ver Figura 3.17). Sin embargo, la tensión de pico medida sobre C_1 resulta algo superior ≈ 1370 V (Figura 5.5), a la prevista por el software, probablemente debido a alinealidades en el comportamiento de algunos elementos del circuito, que no fueron contemplados en los modelos numéricos.

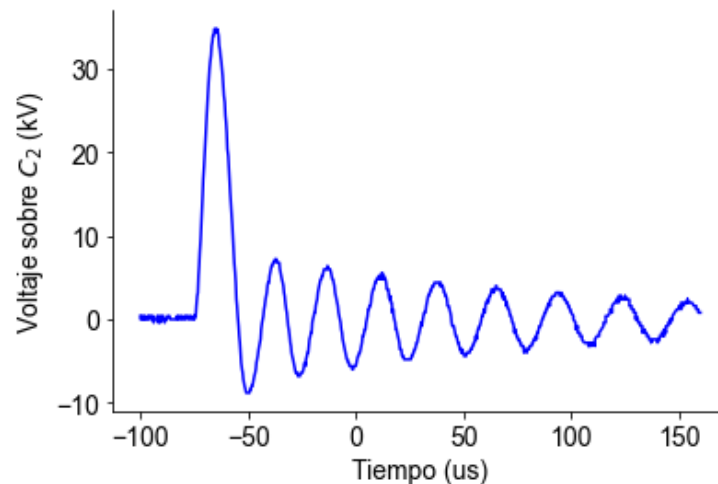


Figura 5.4 Evolución de la tensión sobre el condensador secundario C_2 .

Considerando los datos de tensión y capacidad, de (5.2) la eficiencia energética de la fuente pulsada resulta $\eta_f \approx 0.32$, que no resulta lejos de otros valores reportados [92]. El valor relativamente bajo de la eficiencia energética de la fuente podría atribuirse a la saturación del núcleo magnético debido a la escasa información disponible sobre las características magnéticas para tasas de magnetización elevadas (≈ 1 T/ μs) de la ferrita

utilizada [95]. Por otro lado, considerando el valor de la energía almacenada en el capacitor secundario (≈ 303 mJ) y la energía disipada en el plasma (≈ 240 – 290 mJ) según la Figura 5.3, entre el 80 y el 95% de la energía disponible en el condensador secundario se transfiere al reactor.

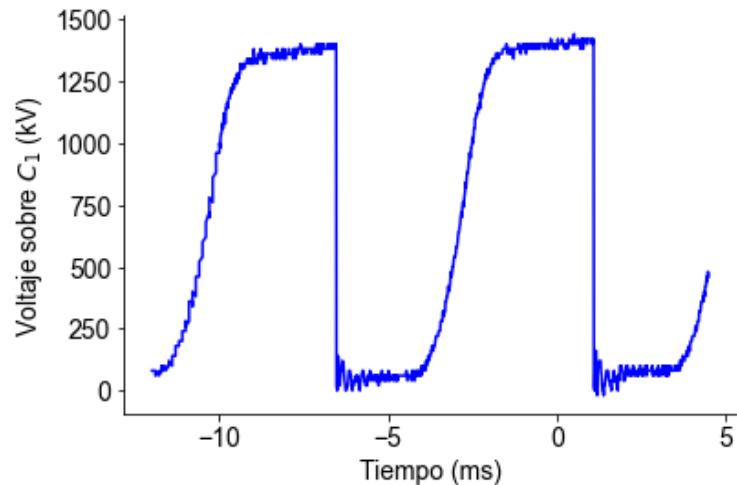


Figura 5.5 Evolución de la tensión sobre el condensador primario C_1 .

La Figura 5.6 muestra una fotografía de largo tiempo de exposición (5 s) del reactor operando sin cobertura con la configuración de 26 alambres y *gap* de 16 mm.



Figura 5.6 Imagen de la descarga de corona pulsada.

Como se observa en la Figura 5.6, un halo de color azul intenso (segundo sistema positivo de emisión del nitrógeno molecular) cubre de un modo llamativamente uniforme los alambres de 0.2 mm del reactor. La iluminación generada se refleja en el lado izquierdo mayormente sobre los soportes aislantes y en el derecho sobre la pletina de conexión del suministro de alta tensión.

5.2 Espectroscopia de absorción UV-Vis

La Figura 5.7 muestra un esquema del dispositivo de espectroscopia de absorción óptica UV–Vis utilizado para la caracterización de la fase gaseosa. Esta técnica de espectroscopia correlaciona la absorbancia de la luz transmitida a través de un medio transparente con las propiedades de este, y está basada en la ley de Lambert-Beer [123], [124]:

$$I_{s(\lambda)} = I_{e(\lambda)} e^{-\sum_{i=1}^n c_i L S_{i(\lambda)}}, \quad (5.3)$$

siendo:

$I_{s(\lambda)}$: Intensidad de la luz de longitud de onda λ en la salida del medio.

$I_{e(\lambda)}$: Intensidad de la luz de longitud de onda λ en la entrada del medio.

c_i : Concentración de la especie absorbente (i) en el medio.

L : Longitud de absorción del medio.

$S_{i\lambda}$: Sección eficaz de absorción de la especie (i) a la longitud de onda " λ ".

Como consecuencia de la absorción dentro del reactor (ver Figura 5.7), la intensidad de luz a la salida de este ($I_{s(\lambda)}$) se ve reducida respecto a la que tenía a su entrada ($I_{e(\lambda)}$).

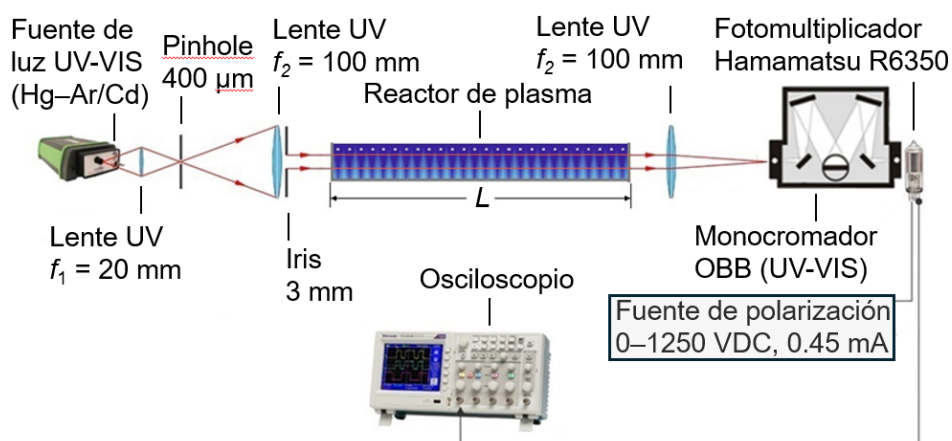


Figura 5.7 Esquema del dispositivo de espectroscopia.

Durante las mediciones se utilizó alternativamente una lámpara de argón/mercurio (Avantes AvaLight-CAL-Mini) y una lámpara de cadmio (BHK 89-9020-22) como fuente de luz UV–Vis para investigar la absorbancia óptica del plasma en el rango espectral de 228 a 546 nm. La fuente de luz puntual se construyó enfocando la luz UV–Vis a través de una lente UV condensadora (longitud focal $f_1 = 20$ mm) sobre un *pinhole* (400 μm de diámetro). El *pinhole* se colocó en el plano focal de la segunda lente UV (longitud focal $f_2 = 100$ mm)

para crear un haz colimado. Un iris (de 3 mm de diámetro) limitó el tamaño del haz colimado para que pase sin reflexiones a través de dos pequeños orificios (de 5 mm de diámetro) realizados en lados opuestos de la cámara del reactor y cuidadosamente alineados con el eje longitudinal del reactor, en el medio del espacio entre los electrodos y la bandeja y aproximadamente equidistantes de las paredes laterales del reactor. La longitud de absorción (L) fue definida entonces por la longitud del reactor de 289 cm. Se utilizó una tercera lente UV ($f_2 = 100$ mm) para proyectar el haz colimado sobre la ranura de entrada de un monocromador UV-Vis de baja resolución (OBB, $f = 200$ mm, $f/4$, rejilla de 1200 líneas mm^{-1} , Blaze a 300 y 500 nm) con una resolución espectral de 2 nm. Un fotomultiplicador (Hamamatsu R6350) acoplado a la salida del monocromador permitió medir la intensidad de la luz como señal de voltaje a través de un osciloscopio (Tektronix TDS 2004C, frecuencia de muestreo 1 GS/s, ancho de banda 70 MHz). La resolución temporal de las mediciones fue de 0.2 s según la configuración del osciloscopio.

Todas las mediciones de absorción se realizaron con la cámara del reactor casi saturada con vapor de agua (aire húmedo con humedad relativa (HR) > 95%). La absorción de vapor de agua con densidades $\leq 7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (HR = 100% a temperatura ambiente) no interfiere, ya que su sección transversal de absorción para longitudes de onda > 200 nm es del orden de 10^{-25} – $10^{-24} \text{ cm}^2/\text{molécula}$ [125], entre 5 y 8 órdenes de magnitud menor que las secciones transversales de absorción de RONS evaluadas en esta Tesis. Después de cada medición se verificó que la señal eléctrica coincidiera con su valor inicial luego de apagar el plasma y evacuar los RONS de larga duración (es decir, ozono) de la cámara del reactor. Las desviaciones típicas encontradas estuvieron dentro del 3%. Las desviaciones se atribuyen principalmente a desviaciones en la intensidad de la luz de las lámparas y ligeros desajustes en el sistema óptico de 6 m de largo, ya que estos sistemas ópticos (grandes) son propensos a vibraciones. Las correcciones en la intensidad de la luz debido al fondo y a la emisión del plasma fueron insignificantes bajo las condiciones estudiadas. Las densidades de RONS gaseosos se calculan luego utilizando la ley de Lambert-Beer [126] basada en los datos de absorbancia medidos. Partiendo de la (5.3) se puede obtener la concentración de especies en el interior del reactor a partir de:

$$-\ln\left(\frac{I_s(\lambda)}{I_e(\lambda)}\right) = \sum_{i=1}^n c_i L S_{i(\lambda)}, \quad (5.4)$$

donde puede escribirse:

$$A = \sum_{i=1}^n c_i L S_{i(\lambda)}, \quad (5.5)$$

donde:

A: Absorbancia, indicando la cantidad de luz absorbida dentro del reactor.

Se deduce que es posible obtener la concentración de una especie si se mide la absorbancia y se conoce la longitud de absorción de la muestra. La (5.5) muestra un comportamiento lineal hasta valores de absorbancia menores a 4.6 ($T \equiv I_s/I_i > 0.01$, donde T es la transmitancia) [124], [127].

Los resultados son densidades promediadas espacialmente a lo largo de la longitud de absorción L . El límite de detección para el sistema bajo investigación corresponde a una absorción del 3%. Para el ozono, esto implica una densidad de $\sim 10^{13} \text{ cm}^{-3}$. La gran sensibilidad del sistema óptico está directamente relacionada con su longitud de absorción, cercana a los 3 m. Sin embargo, esta gran sensibilidad dificulta el rango de medición del sistema óptico (es decir, la sensibilidad y el rango son cantidades opuestas en los sistemas ópticos, p. ej., [128]). Valores de absorbancia hasta 4.6 (es decir, transmitancias $T \geq 1\%$) fueron únicamente considerados en este trabajo para reducir los errores debidos a la respuesta no lineal del sistema óptico (es decir, desviaciones de la ley de Lambert-Beer) [127], [124]. La Figura 5.8 muestra las longitudes de onda seleccionadas para estudiar el plasma junto con las secciones transversales de absorción [125] de los principales RONS en plasmas de aire húmedo.

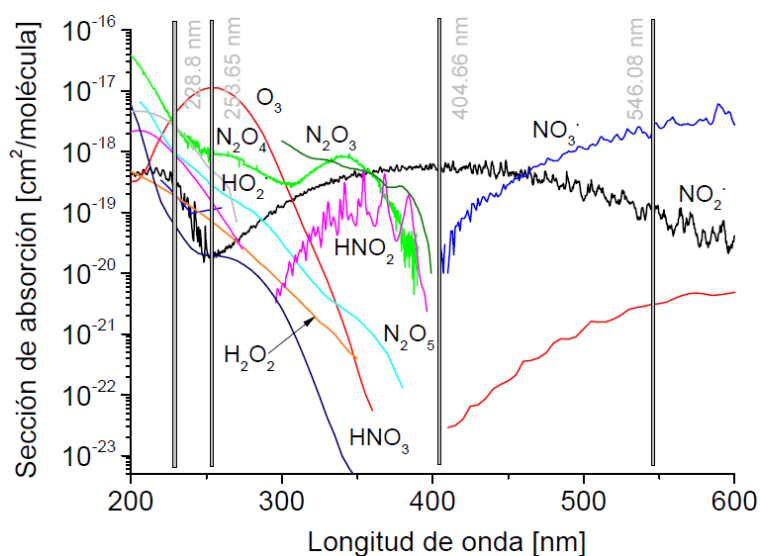


Figura 5.8 Longitudes de onda para el estudio de espectroscopia.

Sin embargo, la composición neutra real de los plasmas de aire húmedo depende en gran medida del tipo de descarga y la temperatura del gas que impulsa la química del plasma.

5.3 Análisis químico en fase líquida

El índigo carmín (IC), sal sódica del ácido 5.5'-índigo sulfónico ($C_{16}H_8N_2Na_2O_8S_2$) se disolvió en un volumen $V = 20$ L de agua destilada ($pH \approx 6.3$ y conductividad eléctrica $\approx 10.4 \mu S/cm$) con una concentración inicial $C_0 \approx 20$ mg/L. La tasa de descomposición del enlace cromogénico del IC se midió con un espectrofotómetro (UV-Vis Spectrum SP-2100) a la longitud de onda del pico de absorción de 610 nm [73], [57]. Las concentraciones de RONS de larga duración en la fase líquida se evaluaron en agua destilada para las mismas condiciones. Los niveles de pH y conductividad eléctrica también se midieron utilizando un medidor de pH SP2200F (Ohaus) con un rango de 0 a 14 y una resolución de 0.01; y un conductímetro CYBERSCAN COND610 (Oakton Instruments, Vernon Hills, IL, EE. UU.) con un rango de medición de 0 a 500 $mS\ cm^{-1}$ y una precisión del 1%. Ambos instrumentos se calibraron antes de las mediciones utilizando soluciones estándar (buffer de pH 7, buffer de pH 4 y solución de KI 0.01 M con una conductividad eléctrica = 1413 $\mu S\ cm^{-1}$ a 25 °C). Además, los niveles de potencial redox también se midieron utilizando un medidor de ORP (ORP-200, HM) con un rango de medición de -999 a +1000 mV y una precisión del 0.5%. La concentración de ozono acuoso (O_3) se determinó mediante el método del índigo trisulfonato [129] midiendo espectrofotométricamente el pico de absorción a 600 nm utilizando una cubeta de 1 cm de longitud de absorción. El límite de detección para la concentración de ozono acuoso se estima en 200 nM [129]. La concentración de nitrito (NO_2^-) se determinó utilizando reactivos de Griess (I y II) [76]. La concentración de nitrato (NO_3^-) se evaluó utilizando el método UV [76] restando la cantidad de nitrito previamente medida utilizando la técnica de Griess. Finalmente, la concentración de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) se midió siguiendo el método de peroxidasa [76] que exhibe máxima absorción a 505 nm. En todos los casos, las curvas de calibración correspondientes y sus respectivos controles de calidad se procesaron para la determinación de RONS acuosos. Se utilizaron fármacos de grado analítico en todos los experimentos. Las muestras para su análisis fueron tomadas de un puerto de muestreo en el tanque de almacenamiento del líquido a tratar.

5.4 Pruebas de degradación del Índigo Carmín

Las Figuras 5.9 y 5.10 muestran las tasas de descomposición (es decir, $(C_0 - C)/C_0$, siendo C la concentración de colorante en solución en el tanque de almacenamiento) del índigo carmín para las tasas de repetición de pulsos de 131 pps (Figura 5.9) y 31 pps (Figura 5.10). Los datos se muestran como valores promedio de tres experimentos independientes. Según la Figura 5.9, la absorción a la longitud de onda de 610 nm disminuyó al 50% en el tratamiento de 3.6 min y a un orden de magnitud (90%) en el tratamiento de 9 min. Los 20 L de solución de índigo carmín se decoloraron completamente después de 11 min de tratamiento (6 ciclos de procesamiento) para una potencia media del reactor de 33 W. La marcada disminución de la potencia media de 33 a 9 W, dio como resultado una disminución moderada del 20–26% en la tasa de descomposición (la absorción disminuye al 50% después de 4.3 min de tratamiento y al 90% después de 11.4 min de tratamiento).

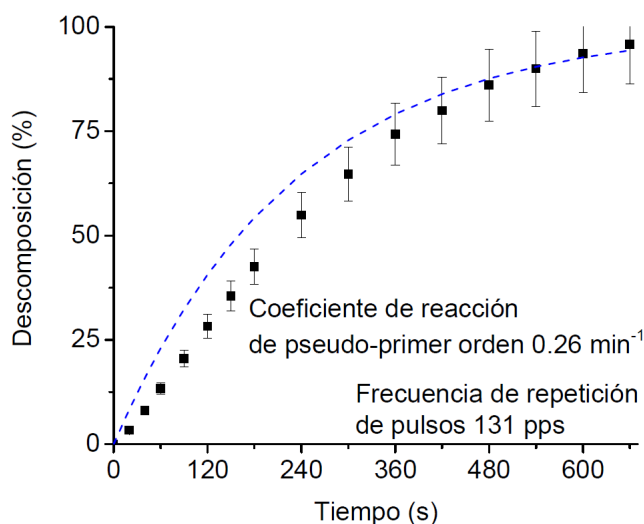


Figura 5.9 Tasa de descomposición del IC medida a 610 nm para 131 pps.

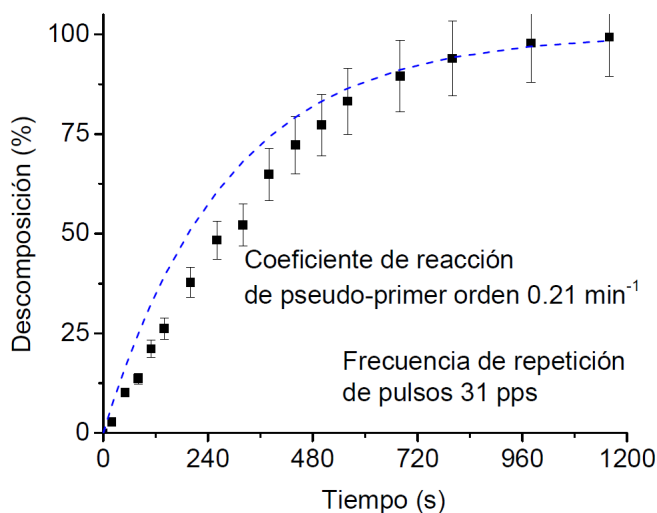


Figura 5.10 Tasa de descomposición del IC medida a 610 nm para 31 pps.

Las líneas discontinuas en las Figuras 5.9 y 5.10 son ajustes exponenciales (los coeficientes R^2 son 0.937 y 0.945 para 9 y 33 W respectivamente) de los datos correspondientes a los tiempos más largos y extrapolados a todo el intervalo de procesamiento. Aunque aparecen algunas desviaciones para tiempos de procesamiento bajos, tanto los datos experimentales como los ajustes muestran casi la misma tendencia. Las desviaciones ocurren porque el reactor funciona en modo de circuito cerrado con un tanque de almacenamiento grande. Se debe considerar que la concentración de colorante medida en el tanque de almacenamiento será diferente de la corriente de líquido tratado en la salida del reactor porque se mezcla en el tanque con el líquido almacenado a una concentración más alta. Debido a que la diferencia entre estas concentraciones disminuye a medida que aumenta la degradación del colorante, se espera que las discrepancias entre la evolución exponencial y los datos experimentales se vuelvan cada vez más pequeñas para tiempos de procesamiento largos. En cualquier caso, las Figuras 5.9 y 5.10 sugieren que el índigo carmín exhibe una remoción de primer orden en C , es decir, $\log(C_0/C(t)) \approx 0.4343 k t$, siendo k el coeficiente de pseudo-primer orden para la reacción de descomposición del colorante, y t el tiempo [52]. Los valores aproximados de k (en unidades de min^{-1}) se muestran en las Figuras 5.9 y 5.10. Como se esperaba, aumentar la tasa de repetición de pulsos (o potencia media) da como resultado un aumento en la velocidad de remoción del contaminante. Para situaciones en las que el contaminante exhibe una eliminación de primer orden, la eficiencia de energía eléctrica por orden de magnitud EE/O (es decir, la energía eléctrica en kWh requerida para provocar la degradación de un contaminante en un orden de magnitud en un volumen de 1 m^3 de solución contaminada [52]), definida en (1.3) para operaciones tipo *batch* (circuito cerrado), y en (1.4) para operaciones de flujo continuo; resulta una métrica adecuada para comparar la eficiencia energética entre reactores porque los resultados son independientes de la concentración inicial del contaminante (C_0). Por otra parte, el rendimiento energético G_{50} (es decir, la cantidad en gramos de contaminante convertido dividido por la entrada de energía en kWh requerida para una conversión del 50% del contaminante) [24] que fue definida en la (1.2), supone una descomposición del contaminante de orden cero. Los rendimientos energéticos G_{50} dependen, por lo tanto, de la concentración inicial C_0 del contaminante. Sin embargo, en los reactores de plasma es habitual utilizar los rendimientos energéticos G_{50} sin tener en cuenta el régimen de orden cinético. De acuerdo con las Figuras 5.9 y 5.10, EE/O es la métrica apropiada para las condiciones analizadas. Los valores calculados para una conversión del 90% son $\text{EE/O} \approx 0.25 \text{ kWh/m}^3$ para una potencia del reactor de 33 W y $\approx 0.085 \text{ kWh/m}^3$ para 9 W. Cuanto menor es la tasa de

repetición de pulsos, mayor es la eficiencia energética eléctrica (es decir, menor el valor de EE/O). Los rendimientos energéticos G_{50} fueron calculados como 101 g/kWh (para 33 W) y 310 g/kWh (para 9 W). Con fines comparativos, las métricas EE/O y G_{50} fueron además calculados para otros reactores de plasma a escala piloto a partir de los datos disponibles. Recientemente se reportaron los resultados de una planta de tratamiento de agua a escala de laboratorio basada en una DBD pulsada con el agua rociada en condiciones de flujo continuo [67], Se logró una conversión del 50% de la solución de índigo carmín ($C_0 = 172$ mg/L) a un caudal de 80 L/h para una potencia del reactor de 165 W. Los resultados indicaron una descomposición de contaminantes de primer orden. Sin embargo, los autores de ese trabajo informan los rendimientos energéticos G_{50} (≈ 41.8 g/kWh) en lugar de EE/O. El valor EE/O para el reactor en [67] y para una conversión del 50% (no se alcanza la conversión del 90%) se calcula en ≈ 6.8 kWh/m³. Debido a la gran diferencia en la concentración inicial de índigo carmín entre ambos experimentos, no se puede realizar una comparación adecuada entre la eficiencia energética de los reactores a través de los rendimientos energéticos G_{50} , sino a través de la EE/O. Los resultados indican que el reactor desarrollado en el marco de esta Tesis es al menos 30 veces más eficiente que el reportado en [67] sobre la base de una DBD pulsada. En [66] se reportaron los resultados de un reactor escalado sobre la base del reactor presentado en [85]. El reactor está basado en una descarga corona pulsada consistente en un arreglo de siete electrodos en paralelo que opera en modo discontinuo (volumen de agua de 3 L) con el agua rociada en la cámara del reactor. Se logró una conversión del 90% de la solución de índigo carmín ($C_0 = 20$ mg/L) a los 0.5 min para una potencia del reactor de 43.5 W. El valor EE/O para el reactor en [66] se calcula en ≈ 0.12 kWh/m³, lo cual resulta cercano al calculado para el reactor desarrollado. En este caso, el rendimiento energético del G_{50} también resulta útil a efectos comparativos. Para las condiciones de [66] se calcula como ≈ 216 g/kWh, una cifra nuevamente similar a la calculada para el reactor desarrollado (≈ 101 – 310 g/kWh).

5.5 Cuantificación de especies en fase líquida

Las concentraciones medidas de RONS de larga duración en agua destilada tratada se muestran en la Figura 5.11. La concentración acuosa de H₂O₂ muestra un aumento suave a lo largo del tiempo que limita su valor máximo a aproximadamente 6 μ mol/L. Las producciones de iones nitrato (NO₃⁻) y nitrito (NO₂⁻) en fase líquida también son bastante pequeñas, con valores de concentración máxima de aproximadamente 30 y 2 μ mol/L, respectivamente. La baja concentración de iones nitrato y nitrito prácticamente no causa

acidificación del agua, por lo que el valor de pH permanece prácticamente inalterado tal como se puede observar en la Figura 5.12.

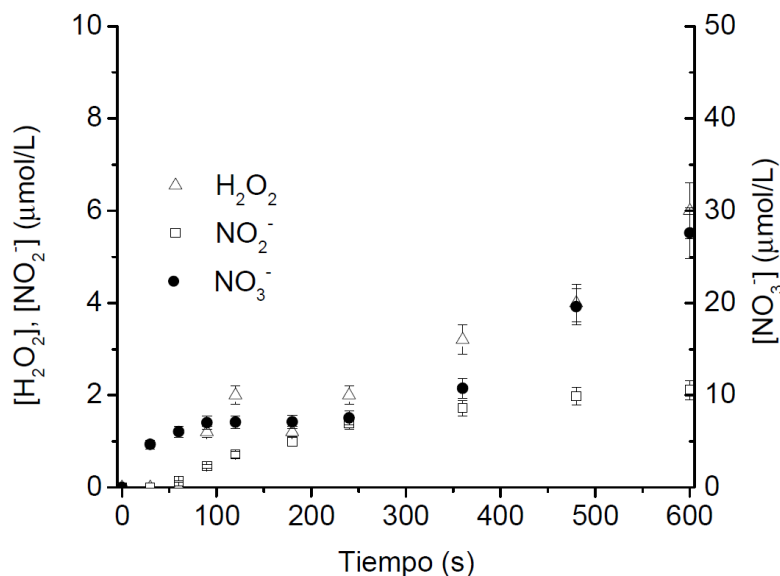


Figura 5.11 Concentraciones de RONS, de larga duración en agua destilada tratada.

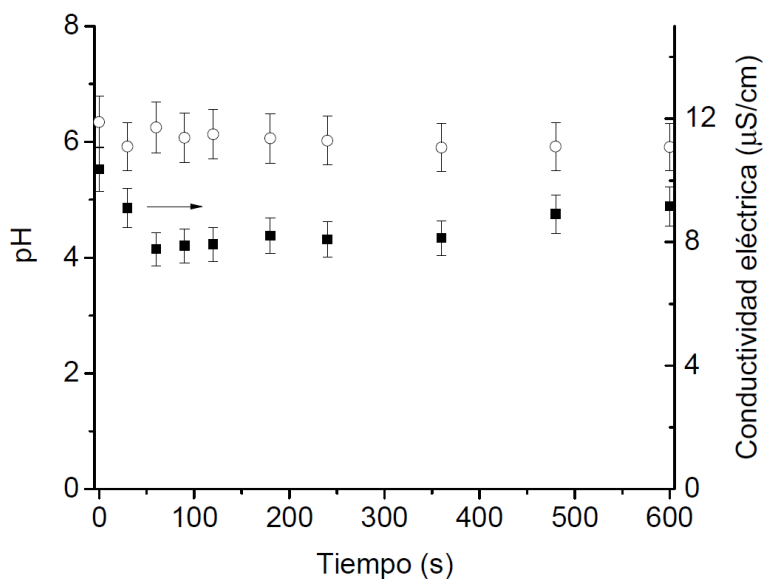


Figura 5.12 pH y conductividad eléctrica en agua destilada tratada.

Dado que gran parte del aumento de la conductividad del agua se puede atribuir al cambio de pH, el valor de conductividad eléctrica del agua tratada también permanece constante. En el contexto de la purificación del agua y los tratamientos de aguas residuales, tanto los cambios en el pH como en la conductividad son altamente indeseables.

El potencial redox medido del agua tratada (no se muestra) presenta un ligero aumento a lo largo del tiempo de 80 a 117 mV. La concentración de ozono acuoso medida es de 600

± 300 nM, no muy lejos del límite de detección de la técnica (~ 200 nM). Las mediciones corresponden a una frecuencia de repetición de pulsos de 131 pps. Dado que la producción de RONS en la fase gaseosa por encima del líquido a su vez da lugar a la producción de RONS en la fase líquida, las concentraciones acuosas correspondientes para 31 pps (no se muestran) son consistentemente inferiores.

5.6 Cuantificación de especies en fase gaseosa

En la Figura 5.13 se presenta la evolución temporal de la absorbancia obtenida a 131 pps, mientras que la Figura 5.14 presenta la absorbancia correspondiente a 31 pps.

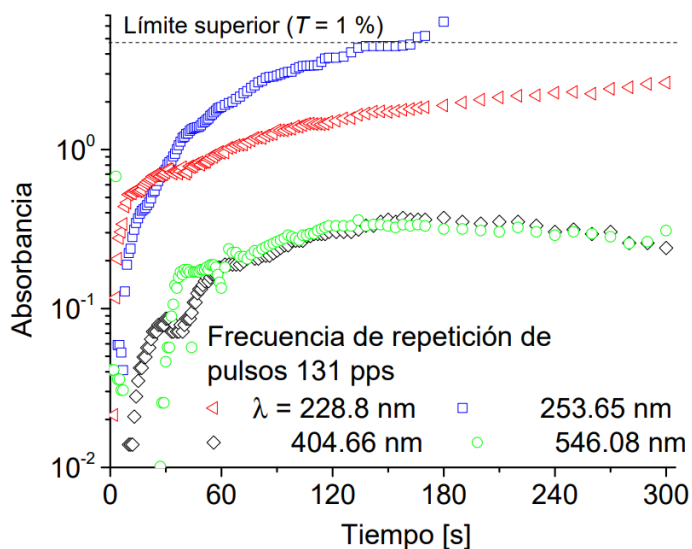


Figura 5.13 Absorbancia típica a frecuencias de 131 pps.

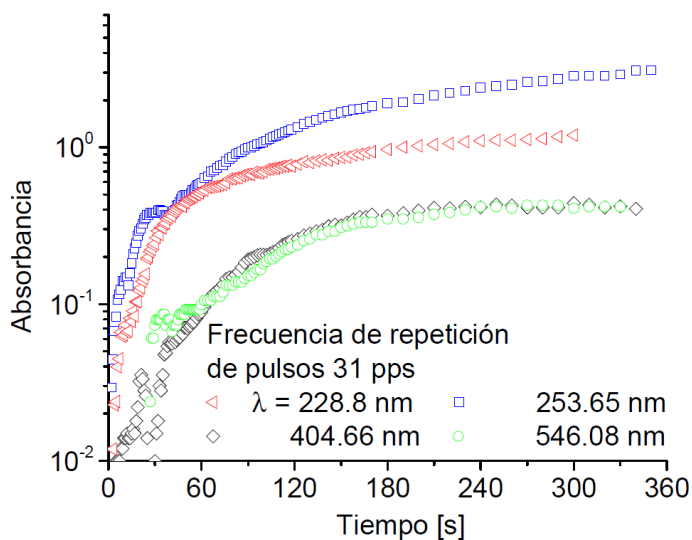
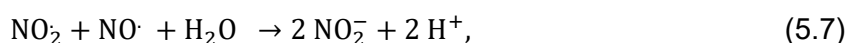
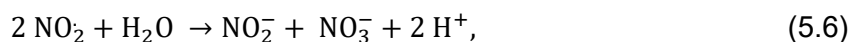


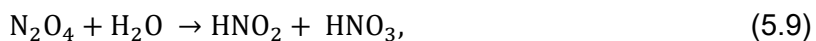
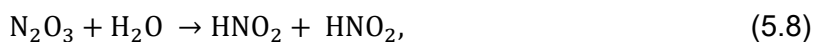
Figura 5.14 Absorbancia típica a frecuencias de 31 pps.

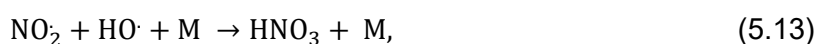
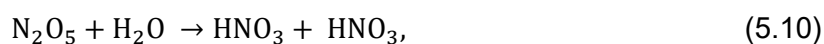
A la frecuencia de 131 pps la absorbancia a 253.65 nm es prácticamente completa (es decir, $T < 1\%$) para $t > 160$ s, lo que indica que el sistema óptico está fuera de rango para esta longitud de onda. Sin embargo, debido a que la curva de absorbancia a 253.65 nm casi alcanza una meseta en este momento, no se espera una subestimación severa del ozono.

En las Figuras 5.13 y 5.14 los puntos corresponden a promedios temporales de 0.2 s (es decir, cada punto representa un promedio de entre 6 y 26 pulsos rápidos de plasma, dependiendo de la frecuencia de repetición de pulsos). Se observa una absorción intensa en la banda de Hartley (200–300 nm). Esto último no se puede atribuir únicamente al ozono. Estudios previos (p. ej. [130], [49]) han demostrado que la formación de RONS en la fase líquida depende críticamente de los RONS formados en la fase gaseosa por encima del líquido. Una vía para la formación de H_2O_2 en la fase líquida es a través del proceso de solvatación extremadamente rápido del H_2O_2 gaseoso. Casi todo el H_2O_2 producido en la fase gaseosa se transfiere fácilmente a la fase líquida. Otra vía para la formación de H_2O_2 en la fase líquida (entre otros procesos [131]) es mediante la recombinación directa de radicales $\text{HO}\cdot$ disueltos. Una vía para la formación de iones nitrito y nitrato en la fase líquida implica la interacción de óxidos de nitrógeno disueltos a través de las siguientes reacciones [58]:

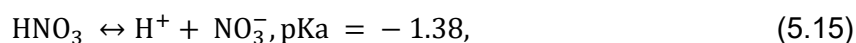
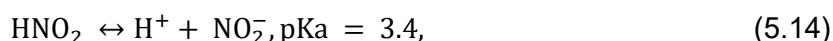


Sin embargo, la eficiencia de las reacciones (5.6) y (5.7) para producir iones nitrato y nitrito en el líquido está limitada por los procesos de solvatación muy bajos de $\text{NO}\cdot$ y $\text{NO}_2\cdot$. Otra forma de producir NO_2^- y NO_3^- acuosos es a través de la solvatación directa de HNO_2 y HNO_3 gaseosos producidos por las siguientes reacciones en fase gaseosa [11], [130], [49]:





siguiendo con la disociación inmediata de HNO_3 y la disociación dependiente del pH de HNO_2 ,



Los procesos de solvatación del HNO_2 son rápidos y los del HNO_3 extremadamente rápidos [132]. M en las reacciones (5.11) a (5.13) es una especie neutra.

Las concentraciones muy bajas de nitrito y nitrato, así como de peróxido de hidrógeno, encontradas en el agua destilada (Figura 5.11) sugieren bajas concentraciones en fase gaseosa de HNO_2 , HNO_3 y H_2O_2 , así como de los óxidos de nitrógeno N_2O_x involucrados en la producción de ácidos nitrosos y nítricos en fase gaseosa. El HNO_3 no tiene reacción inversa [11], [133] mientras que el HNO_2 tiene solo una reacción inversa [11]. Además, las evoluciones temporales de la absorbancia a 253.65 nm y a 228.8 nm sugieren que debe haber otra especie además del ozono que absorbe en la banda de Hartley. Según la Figura 5.8, una especie posible es el radical hidroperoxilo ($\text{HO}_2\cdot$), que es una especie reactiva primaria en plasmas de aire húmedo [134].

Con base en las consideraciones anteriores, se mide la evolución temporal de O_3 , $\text{NO}_2\cdot$, $\text{NO}_3\cdot$ y $\text{HO}_2\cdot$ promediada espacialmente a lo largo de la longitud del reactor a la mitad de la distancia entre electrodos. Considerando el máximo local en las secciones transversales de absorción de las especies estudiadas: $\text{NO}_2\cdot$, $\text{NO}_3\cdot$, O_3 y $\text{HO}_2\cdot$, alrededor de 404.66, 546.08, 253.65 y 228.8 nm, respectivamente (Figura 5.8), el orden para la deconvolución directa de la absorbancia de las especies fue $\text{NO}_2\cdot$, $\text{NO}_3\cdot$, O_3 y $\text{HO}_2\cdot$. Se evaluaron primero

aquellas especies que tienen la menor superposición de su absorción con otras especies en la región del espectro donde su absorción es máxima. Las Figuras 5.15 y 5.16 muestran las evoluciones temporales de las densidades de RONS gaseosos obtenidas a partir de las absorancias mostradas de la Figuras 5.13 y 5.14.

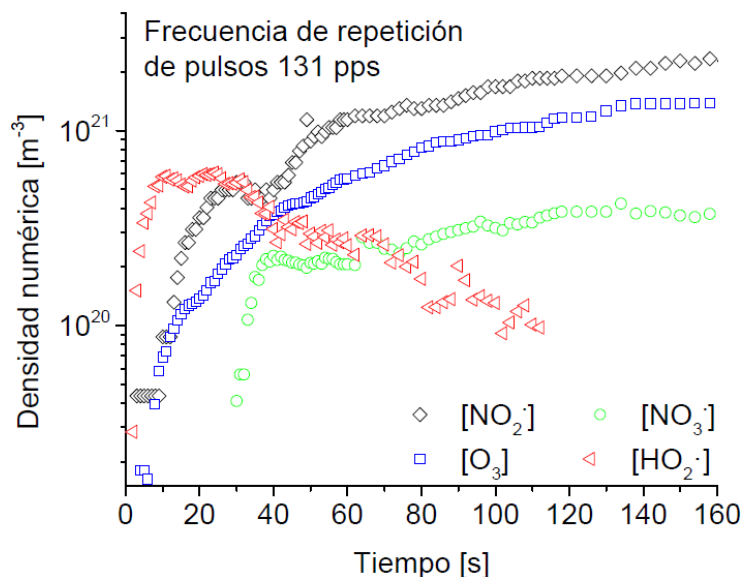


Figura 5.15 Densidades de RONS gaseosos a la frecuencia de 131 pps.

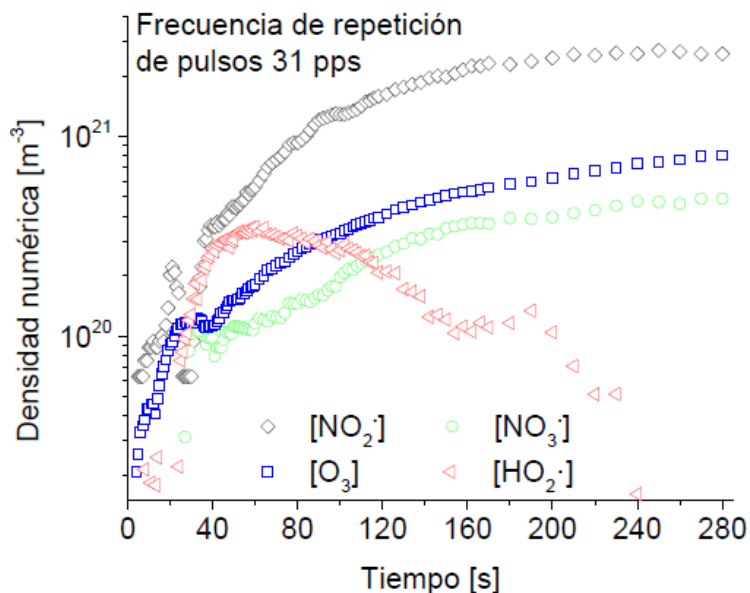


Figura 5.16 Densidades de RONS gaseosos a la frecuencia de 31 pps.

Según las Figuras 5.15 y 5.16, la mayoría de los RONS gaseosos se acumulan en el espacio entre electrodos, excepto $\text{HO}_2\cdot$. Las especies O_3 , $\text{NO}_2\cdot$ y $\text{NO}_3\cdot$ alcanzan valores de densidad casi estables en $t \approx 140$ s. Las tasas de aumento son más rápidas cuanto mayor

es la tasa de repetición de pulsos, de 31 a 131 pps. La densidad máxima de O₃ aumenta casi un orden de magnitud con el crecimiento de la tasa de repetición de pulsos. En contraste, las densidades de NO₂· y NO₃· permanecen casi sin cambios. El aumento en la densidad de O₃ a su vez produce la disminución en la densidad del radical HO₂· a través de la reacción rápida:



La reacción (5.16) es el principal canal de pérdida de HO₂· en plasmas de aire húmedo de baja temperatura de gas [135].

5.7 Evaluación del ciclo trabajo del reactor

Al reducir la tasa de repetición de pulsos se mejora la eficiencia energética eléctrica, en otras palabras, el valor EE/O disminuye. Este resultado sugiere que los radicales de larga vida media (como el ozono) son los radicales dominantes en la decoloración del índigo carmín. Dado que se espera que la vida media del ozono en aire sea mucho más larga que el período entre pulsos, el ozono generado por el pulso anterior persistiría hasta que se aplicara el siguiente pulso, lo que conduce a la acumulación de ozono y, en consecuencia, a una disminución de la eficiencia energética de la descomposición del IC.

Esta hipótesis puede investigarse variando el ciclo de trabajo del reactor. La tasa de degradación que muestra la Figura 5.9 se obtuvo con la fuente de energía encendida durante todo el proceso, trabajando a 131 pps. La tasa de degradación mostrada en Figura 5.17 se obtuvo bajo las mismas condiciones que en la Figura 5.9, pero operando el reactor con un ciclo de trabajo del 40% (la descarga permaneció encendida 120 s de cada ciclo de 300 s de duración total). En este caso la potencia media del reactor se puede estimar como $0.25 \text{ J} \times 131 \text{ pps} \times 0.4 = 13.1 \text{ W}$, donde 0.4 es el ciclo de trabajo del reactor. Considerando la potencia media para este caso, la energía eléctrica por orden de magnitud EE/O resulta $\approx 0.11 \text{ kWh/m}^3$. Por lo tanto, si para una frecuencia de 131 pps se mantiene la fuente encendida solo el 40% del tiempo necesario para alcanzar una descomposición del 90%, la EE/O mejora en forma notable, si se la compara con la eficiencia de la fuente trabajando en forma permanente (de 0.25 kWh/m^3 a 0.11 kWh/m^3). En la Figura 5.17 se puede observar que el ritmo de descomposición prácticamente no se ve afectado durante el período de apagado de la fuente, dado que mientras la fuente está en marcha se generan más partículas que las necesarias para este proceso.

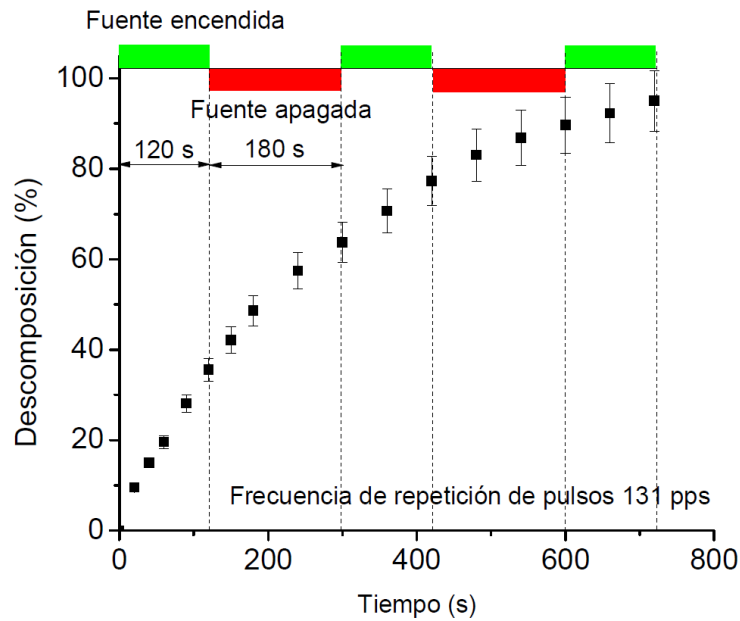


Figura 5.17 Tasa de descomposición del Índigo Carmín para 131 pps y un ciclo de trabajo del reactor del 40%.

La Figura 5.18. muestra los resultados de operar el reactor a 31 pps con un ciclo de trabajo del 40%.

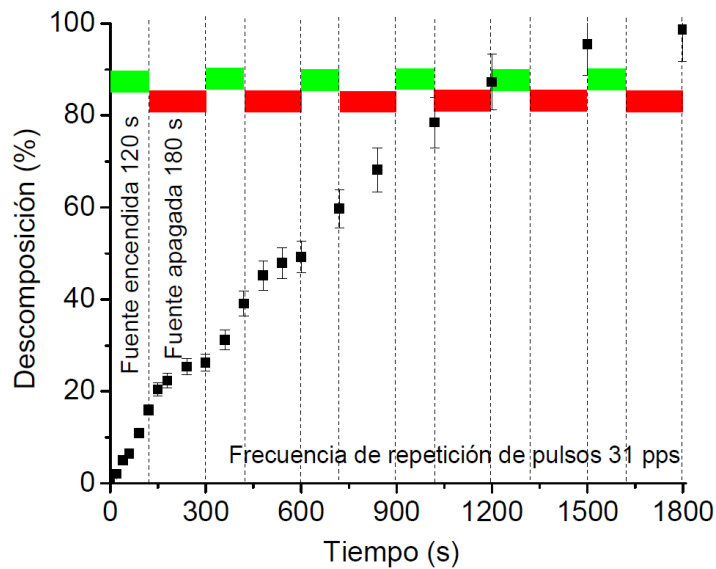


Figura 5.18 Tasa de descomposición del Índigo Carmín para 31 pps, y fuente con servicio intermitente.

Con el reactor operando a 31 pps su potencia media puede estimarse como $0.3 \text{ J} \times 31 \text{ pps} \times 0.4 = 3.7 \text{ W}$ y la energía eléctrica por orden de magnitud EE/O resulta $\approx 0.077 \text{ kWh/m}^3$.

Es decir, a 31 pps la mejora no resulta tan significativa como a 131 pps (de 0.085 kWh/m³ a 0.077 kWh/m³) debido a que se necesita un tiempo bastante mayor para alcanzar los mismos niveles de descomposición que los obtenidos con la fuente operando en forma continua. Esto se correlaciona directamente con el hecho de que el ciclo de trabajo module efectivamente la tasa de degradación del contaminante para 31 pps tal como muestra la Figura 5.18.

Estos resultados, que parecen reforzar la hipótesis, sugieren, por un lado, que los radicales de vida corta como el HO· no juegan un papel relevante en la degradación del índigo carmín y, por otro lado, que la regulación del ciclo de trabajo del reactor puede ser una forma de aumentar la eficiencia energética de la degradación de este colorante.

5.8 Pruebas preliminares de la vida media de algunos componentes del reactor

A los efectos de determinar la confiabilidad del reactor y de su correspondiente fuente pulsada, incluyendo el *spark gap* gaseoso, se sometió al equipo a una serie de ciclos prolongados de funcionamiento bajo condiciones ordinarias de operación (esto es, con circulación de fluido y un tren periódico de pulsos de 131 pps con valores pico de tensión de ≈ 20 kV y valores pico de corriente ≈ 700 A). Los ensayos se realizaron por períodos de funcionamiento de 2 horas. Estos ensayos se repitieron en unas 20 oportunidades en diferentes días con temperatura ambiente de aproximadamente 22 °C. En ningún momento el equipamiento presentó fallas graves, ni tampoco se detectaron coronas incipientes en la parte de alta tensión de la fuente. Además, al finalizar cada periodo de 2 horas se hicieron mediciones de temperatura por termografía de los elementos más críticos de la fuente. En la Figura 5.19 se muestra una termografía de la placa que contiene el banco de condensadores primario, el puente de diodos y las resistencias de medición.

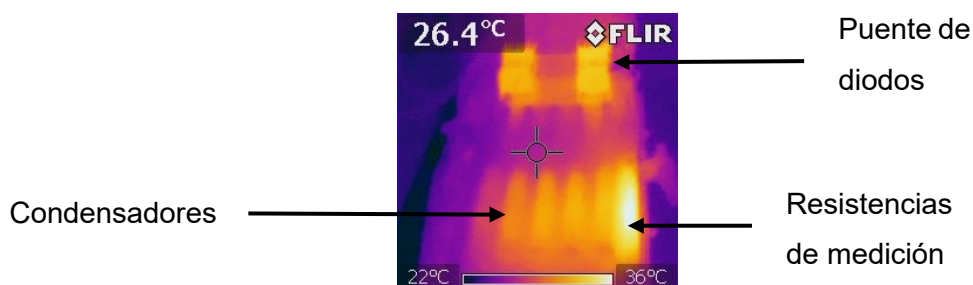


Figura 5.19 Termografía del banco de condensadores primario, y elementos asociados.

Las imágenes termográficas de la Figura 5.20 muestran a la izquierda el condensador de secundario y a la derecha el *spark gap*. En las tres imágenes termográficas tomadas

después de dos horas de funcionamiento no se observan puntos de alta temperatura que pudieran hacer suponer la existencia de comportamientos anómalos de los componentes evaluados. Para la generación de las imágenes termográficas se empleó una cámara Flir modelo i7.

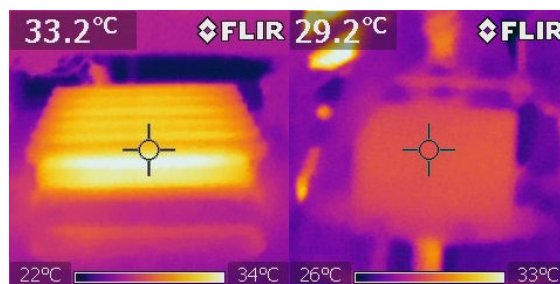


Figura 5.20 Imagen Termográfica del banco de condensadores secundario (izquierda) y del *spark gap* (derecha).

Finalmente, inspecciones realizadas sobre el *spark gap* al cabo de unas 20 horas de operación a una frecuencia de repetición de pulsos de 131 pps (equivalente a unos 10 millones de disparos) con pulsos de unos 20 kV y 700 A no mostraron signos visibles de desgaste prematuro sobre las cabezas reemplazables de los electrodos.

5.9 Conclusiones del Capítulo

Se desarrolló un reactor de plasma a escala piloto alimentado por una fuente pulsada capacitiva, logrando una eficiente adaptación de impedancias y transferencia energética mediante la optimización del diseño del electrodo activo. La configuración óptima (26 alambres, 16 mm de *gap*) alcanzó una energía disipada de ≈ 290 mJ/pulso, con una eficiencia energética de 32% entre condensadores primario y secundario y de 80–95% entre este último y el reactor. Las mediciones espectroscópicas revelaron la generación de RONS gaseosos como O_3 , $NO_2\cdot$, $NO_3\cdot$ y $HO_2\cdot$, y su correlato en fase líquida, sin alteraciones significativas en pH y conductividad del agua tratada. El reactor mostró elevada eficiencia en la degradación del índigo carmín, confirmando una cinética de pseudo-primer orden. La métrica EE/O fue más adecuada que G_{50} para comparar eficiencias, con valores tan bajos como 0.077 kWh/m³. Se demostró que la modulación del ciclo de trabajo mejora la eficiencia sin comprometer la degradación. Las especies de vida media larga, como el ozono, dominan el proceso. El sistema no evidenció signos de degradación en sus componentes críticos, luego de millones de pulsos.

CAPÍTULO 6 MODELADO NUMÉRICO DEL REACTOR DE PLASMA

En este capítulo se presenta un modelo numérico del reactor de plasma para simular la degradación del índigo carmín (IC). El modelo considera las ecuaciones de conservación del contaminante tanto en el reactor como en el tanque de almacenamiento, que forma parte del circuito hidráulico. La química en la fase acuosa se describe considerando un bloque reducido de 7 reacciones con la participación de IC, O₃, H₂O₂ y HO₂·/O₂⁻·. Los resultados muestran que las reacciones químicas dentro de la película líquida de estancamiento resultan esenciales para explicar las tasas de degradación medidas. Los principales resultados de este Capítulo fueron publicados en *Plasma Chem. Plasma Process.* **45**, 597–618 (2025).

6.1 Modelo

El modelo considera las ecuaciones de conservación del índigo carmín tanto en el reactor como en el tanque de almacenamiento, que forma parte del circuito hidráulico [136]:

$$\frac{dC_s}{dt} + \frac{(C_s - C)}{\tau_R} = S, \quad (6.1)$$

$$\frac{dC}{dt} + \frac{(C - C_s)}{\tau_D} = 0, \quad (6.2)$$

donde:

C_s: Concentración de la solución de IC a la salida del reactor.

C: Concentración medida de la solución de IC en el tanque de almacenamiento.

τ_D: Tiempo de residencia hidráulica de la solución en el tanque de almacenamiento (= τ – τ_R).

S: Término fuente involucrando las reacciones químicas que ocurren dentro del reactor entre el índigo carmín y RONS acuosos.

Las ecuaciones (6.1) y (6.2) suponen que la concentración de colorante de la solución entrante se volverá instantáneamente igual a la saliente al ingresar al reactor o al tanque de almacenamiento. La química acuosa se describe teniendo en cuenta el siguiente conjunto de reacciones con la participación de O₃, HO·, HO₂·/O₂⁻· y el índigo carmín, como se indica en la Tabla 6.1.

La concentración del ion hidrógeno se calcula como $[H^+] = 10^{-\text{pH}}$. A un pH constante ≈ 6 (Figura 5.12), el equilibrio (R1) se desplaza completamente hacia la derecha para formar O_2^- . Esto significa que, independientemente de cómo se produzca el radical $HO_2\cdot$, ya sea por solvatación o a través de la reacción (R4), se produce la formación inmediata de O_2^- . El término fuente en (6.1) acopla la química acuosa considerada con el balance de índigo carmín en el reactor.

| N° | Reacción | Coefficiente de velocidad ($M^{-1}s^{-1}$) | Referencias |
|----|---|--|------------------|
| R1 | $HO_2\cdot \leftrightarrow H^+ + O_2^-$ | $pK_a = 4.8$ | [8] |
| R2 | $O_3 + O_2^- \rightarrow O_3^- + O_2$ | $k_2 = 1.6 \times 10^9$ | [8] |
| R3 | $O_3^- + H^+ \rightarrow HO\cdot + O_2$ | reacción rápida | [8] |
| R4 | $O_3 + HO\cdot \rightarrow HO_2\cdot + O_2$ | $k_4 = 2.0 \times 10^9$ | [8] |
| R5 | $IC + HO\cdot \rightarrow \text{productos}$ | $k_5 = 5.0 \times 10^9$ | [8] |
| R6 | $IC + O_3 \rightarrow \text{productos}$ | $k_6 = (1.2 \pm 0.5) \times 10^7$ | [8], [67], [129] |
| R7 | $IC + O_2^- \rightarrow \text{productos}$ | $k_7 = 9.0 \times 10^5$ | [137] |

Tabla 6.1 Reacciones consideradas en el modelo con sus correspondientes coeficientes de reacción y referencias aplicables.

El término fuente de (6.1) puede escribirse como:

$$S = -C(k_5[HO\cdot] + k_6[O_3] + k_7[O_2^-]), \quad (6.3)$$

donde las concentraciones de O_3 , $HO\cdot$, $HO_2\cdot/O_2^-$ se calculan de sus correspondientes ecuaciones de conservación, siendo Γ_i el flujo difusivo de la especie i del gas al líquido:

$$\frac{d[O_3]}{dt} + \frac{\Gamma_{O_3}}{h} = -[O_3](k_2[O_2^-] + k_4[HO\cdot] + k_6C), \quad (6.4)$$

$$\frac{d[HO\cdot]}{dt} = -[HO\cdot](k_5C + k_4[O_3]) + k_2[O_3][O_2^-], \quad (6.5)$$

$$\frac{d[O_2^-]}{dt} + \frac{\Gamma_{HO_2}}{h} = -[O_2^-](k_2[O_3] + k_7C) + [O_3]k_4[HO\cdot], \quad (6.6)$$

La concentración acuosa de especies se indica mediante corchetes. h (≈ 1 mm) es la altura de la fina capa de solución que fluye en el reactor. El modelo considera el solvatado del O_3 y $HO_2\cdot$ gaseosos (Figuras 5.15 y 5.16). El radical $HO\cdot$ no ingresa desde el gas, sino que se

forma por la destrucción de O_3 con O_2^- a través de la reacción R2 seguida de la reacción rápida R3. El modelo propone que el proceso de oxidación del IC se produce principalmente a través de radicales de larga duración como el O_3 y el HO_2^- , como se ha comentado anteriormente, que se forman en la fase gaseosa y luego difunden en la solución. El flujo de especies gaseosas en el líquido se describe mediante la ley de Fick:

$$\Gamma_{O_3} = -\frac{D_{O_3}}{\delta_{O_3}} (\gamma_{O_3}[O_3]_g - [O_3]), \quad (6.7)$$

$$\Gamma_{HO_2} = -\frac{D_{HO_2}}{\delta_{HO_2}} (\gamma_{HO_2}[HO_2^-]_g - [HO_2^-]), \quad (6.8)$$

donde el subíndice g denota la densidad gaseosa de la especie correspondiente cerca de la interfase gas-líquido, D_{HO_2} y D_{O_3} son los coeficientes de difusión en el líquido del HO_2^- y O_3 respectivamente; y γ_{HO_2} y γ_{O_3} son los coeficientes de Henry adimensionales de HO_2^- y O_3 respectivamente. Para agua a temperatura ambiente es $\gamma_{HO_2} \approx 1.39 \times 10^5$, $\gamma_{O_3} \approx 3.0 \times 10^{-1}$ [49], $D_{HO_2} \approx 1.5 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ [137] y $D_{O_3} \approx 2.0 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ [138]. Nótese que los primeros términos entre paréntesis en (6.7) y (6.8) indican las concentraciones de las especies disueltas en equilibrio en la interfase gas-líquido. La hidrofobicidad del O_3 no provoca una disminución apreciable de la densidad del gas cerca de la interfase gas líquido, por lo que la evolución temporal medida de la densidad del O_3 (Figura 5.15 y Figura 5.16) aproximadamente en el centro del *gap* puede suponerse casi uniforme hasta la proximidad de la interfase para estimar la absorción de ozono. Por el contrario, la hidrofiliidad del HO_2^- conduce a la disminución de su densidad en fase gaseosa cerca de la interfase líquido [139]. La densidad de fase gaseosa de HO_2^- cerca de la interfase se toma como el producto entre ξ y la densidad de HO_2^- medida (Figura 5.15 Figura 5.16), siendo ξ el parámetro de agotamiento del modelo. Esto significa que para las especies hidrófilas también se establece una capa gaseosa cerca de la interfase gas-líquido que concentra el gradiente de densidad necesario para asegurar la continuidad del flujo en la interfase. Las concentraciones de RONS gaseosos medidas sobre agua destilada podrían ser algo más altas que las de la solución de índigo carmín debido a las reacciones en la interfase.

En las ecuaciones (6.7) y (6.8), δ_{O_3} y δ_{HO_2} representan el espesor de la película líquida de estancamiento junto a la interfase gas-líquido para el O_3 y HO_2^- respectivamente. Esta película de líquido confina el gradiente entre las concentraciones de equilibrio de los RONS disueltos en la interfase gas-líquido y aquellas en el volumen del líquido. El gradiente de concentración impulsa el flujo de RONS desde el gas al líquido. Por lo tanto, cuando los RONS disueltos sufren reacciones dentro de la película de líquido, su tasa de absorción

aumenta porque la película de líquido se vuelve más delgada. En regímenes cinéticos moderadamente rápidos, la tasa de absorción de RONS podría ser mucho mayor que en regímenes cinéticos bajos (es decir, en una película sin reacción) [140]. Para regímenes cinéticos bajos, el ancho máximo Δ de la película líquida para un RONS dado se puede estimar como la relación entre la difusividad en el líquido del RONS y su coeficiente de transferencia de masa del lado del líquido [141], como 40 μm para O_3 [8], [138], y $\approx 35 \mu\text{m}$ para $\text{HO}_2\cdot$ [137], [141], en agua a temperatura ambiente. El régimen cinético de un RONS dado en la película de líquido se caracteriza por el número de Hatta [7], [8], [140]:

$$\text{Ha} \equiv \frac{1}{k_L} \sqrt{k D C_0}, \quad (6.9)$$

donde k_L es el coeficiente de transferencia de masa del lado líquido del RONS ($\approx 5.0 \times 10^{-5}$ m/s y $\approx 4.3 \times 10^{-5}$ m/s para O_3 [7], [8] y $\text{HO}_2\cdot$ [137], [141], respectivamente), k es el coeficiente de reacción de la reacción de destrucción RONS–contaminante (es decir, k_6 y k_7 para O_3 y $\text{HO}_2\cdot$ respectivamente), y D es el coeficiente de difusión en el líquido de los RONS. El régimen cinético de los RONS es moderadamente rápido para $\text{Ha} > 0.3$ (reacciones que ocurren principalmente en la película líquida) mientras que para $\text{Ha} \leq 0.3$ es lento (reacciones que ocurren principalmente en la masa del líquido) [7], [8], [140]. Para las condiciones en el reactor resulta $\text{Ha} \approx 18$ para O_3 y ≈ 6 para $\text{HO}_2\cdot$.

Esto sugiere que el índigo carmín se destruye por reacciones con RONS que ocurren principalmente en la película líquida de estancamiento, lo que indica que ni el O_3 solubilizado ni el $\text{HO}_2\cdot/\text{O}_2\cdot^-$ alcanzan la masa líquida mientras haya abundante IC para degradar. Con base en el número de Hatta (6.9) y para explicar aproximadamente el aumento en la absorción de RONS debido a la disminución en el ancho de la película de líquido, pero sin resolver el problema de la película líquida [140]; el ancho de la película líquida para un RONS dado se establece como el mínimo entre Δ (es decir, el ancho para una película sin reacción) y la longitud de difusión característica $(D/(C k))^{1/2}$ que el RONS viaja hasta que se destruye en la película a través de las reacciones (R6) y (R7) para O_3 y $\text{O}_2\cdot^-$ respectivamente.

El sistema de ecuaciones (6.1), (6.2), (6.4)–(6.6) acoplado con los datos medidos de las densidades de RONS en la fase gaseosa se resuelve de forma numérica para una concentración inicial de índigo carmín C_0 . Los resultados calculados para la tasa de repetición de pulsos de 131 pps se muestran en las Figuras 6.1, 6.2, 6.3, 6.4 y 6.5. No se observaron diferencias cualitativas en los resultados del modelo cuando la tasa de repetición de pulsos decrece a 31 pps.

La Figura 6.1 muestra la tasa de descomposición del índigo carmín calculada por el modelo. Para fines comparativos, también se muestran los datos medidos que se dan en la Figura 5.9. La comparación entre los datos calculados y medidos es buena. El modelo también se ejecutó fijando las tasas de absorción de O_3 y $HO_2\cdot$ alternativamente en cero para separar sus respectivos roles en la degradación del IC.

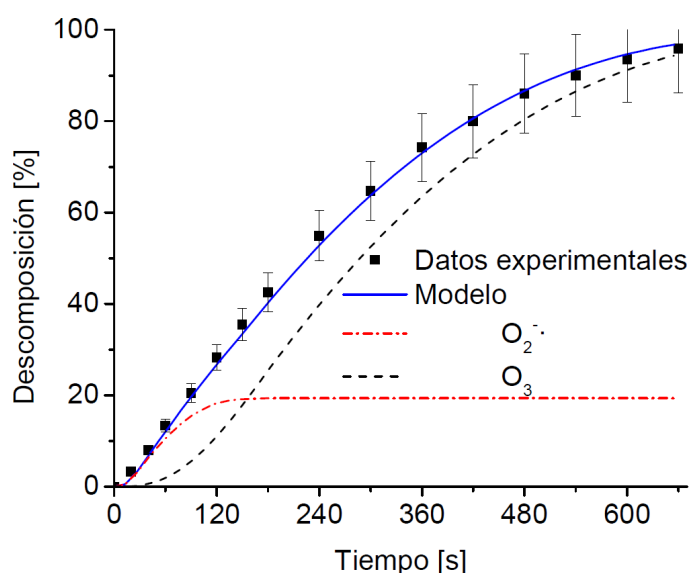


Figura 6.1 Tasa de descomposición del índigo carmín medida y simulada.

La contribución de los iones superóxido es dominante en los primeros 60 segundos debido a que la tasa de creación de esta especie excede la del ozono (como se muestra en la Figura 5.15), sin embargo, cuando el ozono comienza a acumularse destruye rápidamente el $HO_2\cdot$ en la fase gaseosa, que es el precursor del $O_2\cdot^-$ en la fase líquida, limitando así el efecto total de esta especie a un 20% de degradación. Para tiempos más largos, el O_3 es el RONS dominante en la degradación del índigo carmín. La generación directa de los radicales $HO\cdot$ dentro de la película líquida juega un papel menor en la degradación del índigo carmín. Los resultados corresponden a un parámetro de agotamiento $\xi = 2,2 \times 10^{-5}$. El flujo difusivo resultante de radicales $HO_2\cdot$ es consistente con una longitud de difusión gaseosa variable del orden de 1 cm, en buena concordancia con la distancia entre electrodos.

Las concentraciones acuosas calculadas del O_3 y $O_2\cdot^-$ se muestran en las Figuras 6.2 y 6.3. La concentración de ozono muestra un crecimiento continuo que alcanza un máximo de aproximadamente 20 nM después de 11 minutos de tratamiento. mientras que la concentración de iones superóxido alcanza un pico de aproximadamente 20 nM antes de

los 60 s y decae a cero a los 120 s, de acuerdo con la dinámica de la fase gaseosa discutida anteriormente.

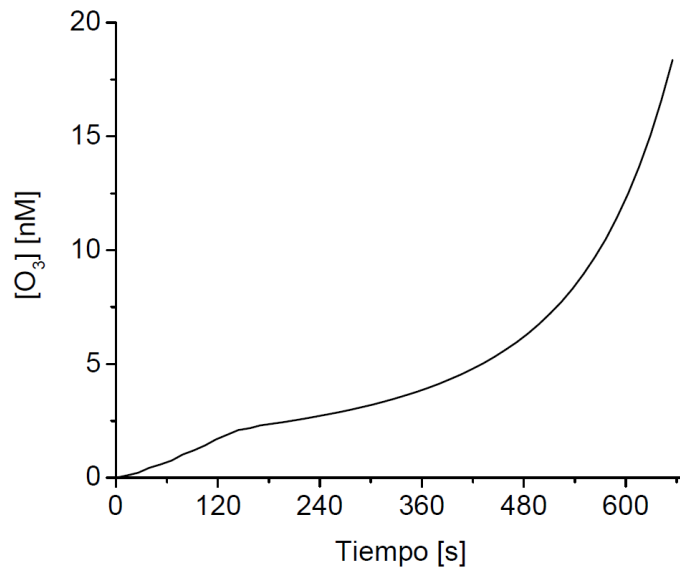


Figura 6.2 Concentración acuosa calculada de O_3 .

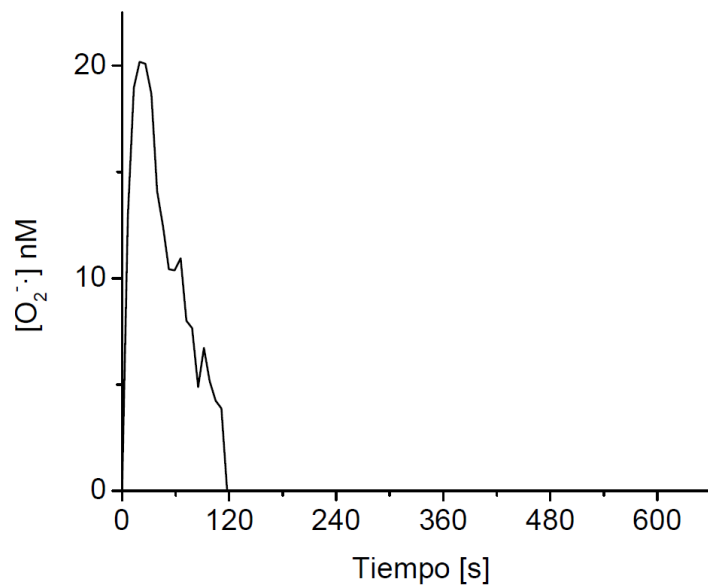


Figura 6.3 Concentración acuosa calculada de O_2^- .

El efecto de las reacciones dentro de la película líquida se destaca en las Figuras 6.4 y 6.5, donde se presenta la evolución temporal de los espesores de las películas líquidas normalizadas (es decir, la relación δ/Δ) para los RONS dados. De acuerdo con la ley de Fick, las tasas de absorción de O_3 y HO_2^- superan con creces las tasas de absorción física simple predichas por el coeficiente de transferencia de masa para una película sin reacción.

Solo hacia el final del proceso de degradación, cuando la concentración del contaminante es suficientemente baja y δ tiende a Δ , la tasa de absorción tiende a los valores típicos para una película sin reacción. La ausencia de estas reacciones interfaciales en el modelo del reactor conduce a tasas de eliminación mucho más bajas que las medidas, debido al rápido régimen cinético de la película líquida de estancamiento.

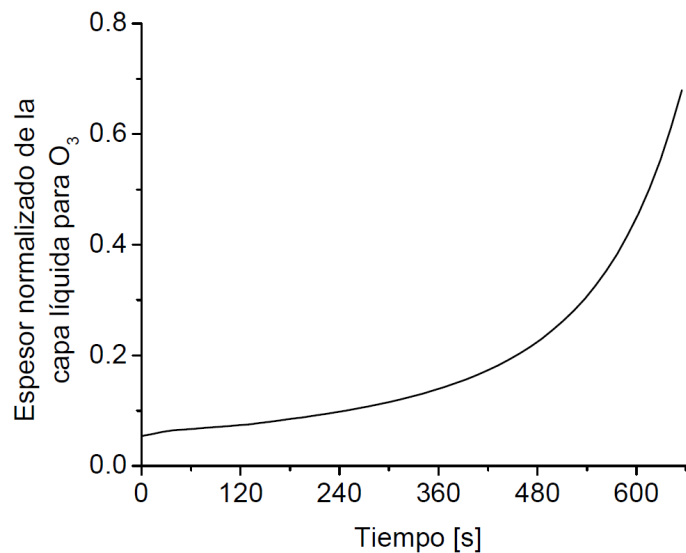


Figura 6.4 Espesor de la película líquida normalizada O_3 .

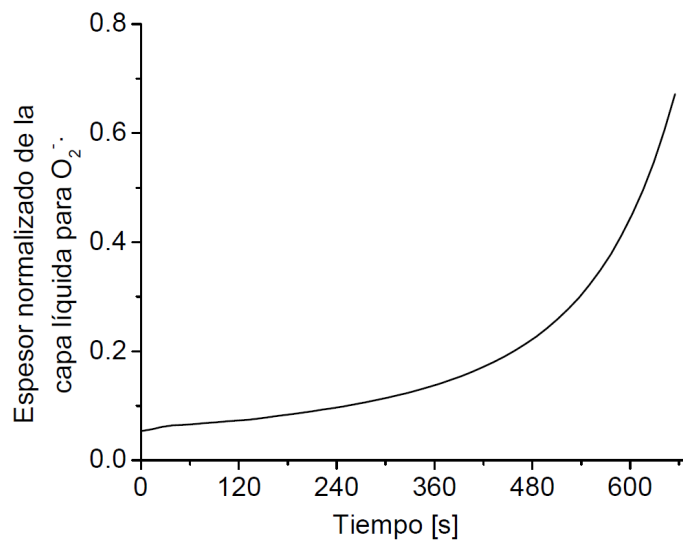


Figura 6.5 Espesor de la película líquida normalizada O_2 .

En cuanto a los errores introducidos en el modelo debido al uso de concentraciones de especies gaseosas medidas sobre agua destilada, las estimaciones muestran que estos no son grandes porque las tasas de absorción mejoradas de RONS en el líquido son casi un orden de magnitud más bajas que las tasas de producción en fase gaseosa, lo que

sugiere que el equilibrio de RONS gaseosos no está controlado por el flujo de RONS en el líquido sino por reacciones en fase gaseosa en aire húmedo.

6.2 Conclusiones del Capítulo

En este Capítulo se desarrolló un modelo numérico para simular la degradación del índigo carmín (IC) en el reactor de plasma, considerando tanto el comportamiento del reactor como el del tanque de almacenamiento. El modelo incluye un bloque reducido de siete reacciones químicas en fase líquida que involucran especies reactivas como O_3 , H_2O_2 y radicales $HO_2\cdot/O_2^{\cdot-}$. Las ecuaciones de conservación se acoplaron con términos fuente que representan la interacción entre el IC y las especies oxidantes disueltas, cuya dinámica se modela teniendo en cuenta los flujos netos desde la fase gaseosa.

Los resultados del modelo muestran buena concordancia con los datos experimentales y destacan que la degradación del IC ocurre principalmente en la película líquida de estancamiento junto a la interfase gas-líquido. El análisis mediante el número de Hatta indica que el régimen cinético es suficientemente rápido como para confinar las reacciones en dicha película, sin que los RONS penetren significativamente en el volumen del líquido. Se comprobó que, si bien los iones superóxido ($O_2^{\cdot-}$) dominan en los primeros segundos del tratamiento, el ozono se convierte en el agente oxidante predominante a tiempos más largos. Por su parte, los radicales hidroxilo tienen un impacto menor en este proceso.

El modelo permite además cuantificar cómo la reducción del espesor de la película líquida, debido al consumo de RONS por reacciones interfaciales, incrementa sustancialmente la tasa de absorción de dichas especies. Este fenómeno resulta esencial para explicar la alta eficiencia de eliminación observada, en comparación con la predicha por una simple difusión física. Finalmente, aunque el modelo emplea datos de concentración de especies gaseosas obtenidos sobre agua destilada, las estimaciones indican que los errores introducidos por esta simplificación no son significativos. Esto se debe a que las tasas de absorción mejoradas de RONS en el líquido resultan considerablemente más bajas que sus respectivas tasas de producción en fase gaseosa, lo que sugiere que el equilibrio de dichas especies está principalmente determinado por reacciones en el gas y no por su transferencia al líquido. Los resultados del modelo muestran un buen ajuste con los datos experimentales y, además, permiten estimar variables no directamente accesibles mediante medición, como las concentraciones acuosas transitorias de especies reactivas.

CAPÍTULO 7: REACTOR DE PLASMA A ESCALA PILOTO: EVALUACIONES PRELIMINARES DE INACTIVACIÓN DE BACTERIAS Y DEGRADACIÓN DE AGROQUÍMICOS

En este capítulo se muestran los resultados de las evaluaciones preliminares de la performance del reactor de plasma a escala piloto en la inactivación de microorganismos y degradación de agroquímicos. En particular, la capacidad de desinfección fue testeada en 3 cepas bacterianas distintas (*Escherichia coli*, *Klebsiella pneumoniae*, y *Pseudomonas aeruginosa*); mientras que como agroquímico se empleó el glifosato, que es uno de los agroquímicos hallados con mayor frecuencia tanto en aguas superficiales como subterráneas de la región. Dentro de estos últimos ensayos también se adicionó F_e^{2+} a la solución a los fines de catalizar la reacción de Fenton. Finalmente, en el marco de un servicio tecnológico de alto nivel (STAN) de CONICET, se iniciaron las pruebas de validación de la tecnología desarrollada bajo condiciones relevantes.

7.1 Cepas bacterianas utilizadas. Metodología de detección

7.1.1 Cepas bacterianas utilizadas

Las especies bacterianas utilizadas fueron donadas por la Cátedra de Bacteriología de la Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas de la Universidad Nacional de Rosario. En particular, se utilizaron las siguientes cepas identificadas por sus códigos:

Escherichia coli ATCC25922

Klebsiella pneumoniae ATCC700603

Pseudomonas aeruginosa ATCC9027

7.1.2 Condiciones de crecimiento de *E. coli*, *P. aeruginosa* y *K. pneumoniae*

Las cepas fueron mantenidas como stocks en freezer a -20°C con 30% de glicerol. Previo a los tratamientos, se descongeló un tubo stock, el cual se plaqueó en medio sólido y se dejó crecer 24 horas en estufa con temperatura controlada. Luego, dos días previos al tratamiento, se realizó un replaqueo de dicha placa y el día anterior, se picó una colonia aislada inoculándola en medio líquido que se dejó durante 8 horas en una estufa de cultivo. Dichos cultivos son los que se utilizaron para los tratamientos. Las 3 cepas se incubaron a 35°C y se sembraron en caldo tripteína-soja.

7.1.3 Preparación de las soluciones bacterianas para su tratamiento. Toma de muestras

Se prepararon 600 mL de cultivo líquido de cada cepa previo al experimento. Los cultivos líquidos fueron lavados con agua destilada, centrifugados y el pellet obtenido se resuspendió en 20 L de agua destilada de manera de obtener una concentración final $\sim 10^7$ UFC/mL. Previo a la realización de los ensayos el reactor fue lavado con agua destilada hasta que la conductividad del agua circulante (sin descarga) resultara menor a 10–15 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Las suspensiones generadas fueron tratadas con plasma por 120 min. Se sacaron muestras (3 tubos estériles de 20 mL) a los 0, 15, 30, 45, 60, 90 y 120 min; y se guardaron tapados y a temperatura ambiente hasta su medición.

7.1.4 Crecimiento bacteriano post-tratamiento

Los tres tubos extraídos para cada tiempo se utilizaron para evaluar las UFC/mL al día 1, 4 y 7 después del tratamiento, de manera de evaluar el efecto residual del mismo.

7.1.5 Medición de las unidades formadoras de colonias (UFC)

Para realizar las mediciones de UFC/m a los efectos de determinar la eficacia de la inactivación a través del tratamiento con plasma, se realizaron diluciones seriadas 1/10 usando agua peptonada 0.1% estéril, y se sembraron mediante la técnica de microgota (20 μl) por duplicado. Para *E. coli* y *K. pneumoniae* se utilizaron placas de tripteína–soja agar (TSA) y el duplicado se realizó en placas con medio diferencial Agar Levine (para asegurar que fueran dichas cepas). Para el caso de *P. aeruginosa* se utilizaron placas de TSA y de Cetrimida agar. Las placas se incubaron a 30°C y se contaron las unidades formadoras de colonias por mL (UFC/mL). El límite de detección de esta técnica es de 5 CFU/mL.

7.2 Condiciones de operación del reactor de plasma

El reactor fue operado bajo condiciones similares a las utilizadas anteriormente para la degradación del índigo carmín. La descarga se realizó en aire, dentro de una atmósfera confinada, y prácticamente saturada de humedad. El *gap* utilizado fue de 16 mm, y reactor operó con un caudal de recirculación de unos 11 L/min. La tasa de repetición de pulsos fue $f = 131$ pps. La Figura 7.1 muestra un pulso típico de tensión y corriente del reactor bajo las condiciones empleadas en la inactivación bacteriana.

Los oscilogramas mostrados en la Figura 7.1 se obtuvieron con un osciloscopio (Tektronix TBS 2204B con una frecuencia de muestreo de 2 GS/s y un ancho de banda de 200 MHz). El voltaje se midió con una sonda de alta tensión capacitiva–resistiva (Tektronix P6015A, 1000X, 3pf, 100 MHz), y la corriente fue medida en forma simultánea a través de un shunt

coaxial (SDN 25 T&M Research, 0.25Ω , con un ancho de banda de 1200 MHz y un tiempo de subida de 0.3 ns).

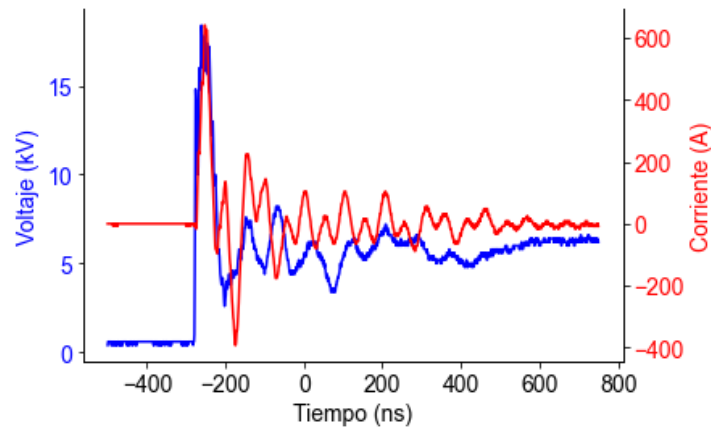


Figura 7.1 Evolución de la tensión y la corriente en el reactor.

La Figura 7.2 muestra las curvas de potencia instantánea y energía entregada al plasma calculadas en base a los datos de corriente y voltaje mostradas en la Figura 7.1. La curva de la potencia instantánea se obtuvo como el producto de la tensión y la corriente, mientras que la energía se obtuvo de (5.1). La energía disipada en el reactor de plasma resultó $E \approx 0.25$ J/pulso y la potencia media ($P = E \times f$) resultó $P \approx 33$ W.

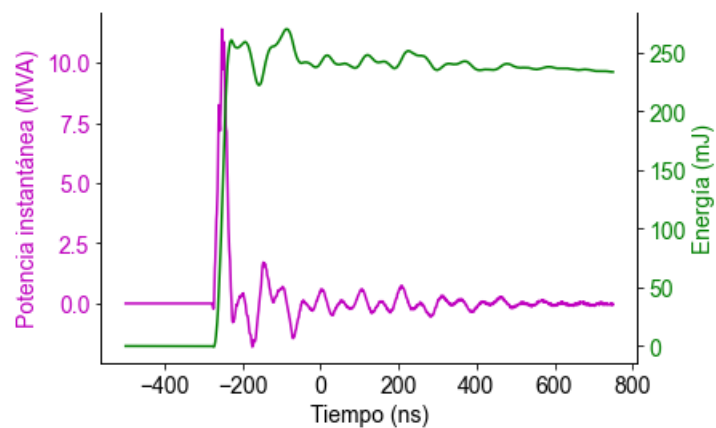


Figura 7.2 Evolución de la potencia y energía transferida durante un pulso.

7.3 Resultados obtenidos en la inactivación de bacterias

7.3.1 *E. coli*

Los resultados obtenidos con la cepa *E. coli* se muestran en la Figura 7.3. En este caso se observa que luego de 60 minutos de tratamiento con plasma, no se detectan UFC/mL de

E. coli, en los 20 L de solución, condición que se mantiene hasta una semana después del tratamiento. También puede observarse que, a tiempos menores a 60 min de tratamiento, las UFC/mL que habían quedado viables fueron capaces de recuperarse hasta aproximadamente el valor inicial.

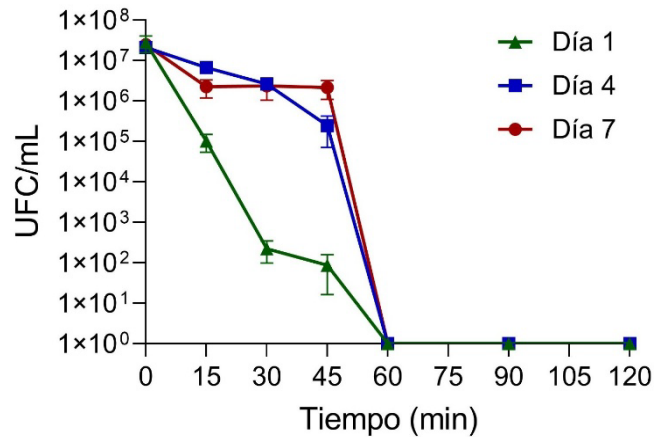


Figura 7.3 Viabilidad de *E. coli* a los días 1, 4 y 7, post-tratamiento con plasma.

7.3.2 *P. aeruginosa*

Los resultados obtenidos con la cepa *P. aeruginosa* se muestran en la Figura 7.4. Solamente 15 min de tratamiento con plasma fueron suficientes para eliminar completamente la bacteria de las muestras de 20 L, condición mantenida hasta 7 días post-tratamiento. Por esta razón, en las réplicas del experimento se extrajo un tubo más a los 7.5 minutos de tratamiento. En este caso, en dicho tiempo las bacterias que quedaron viables no fueron capaces de recuperarse las UFC/mL, por el contrario, el daño generado produjo que las UFC/mL disminuyan luego de 4 y 7 días de tratamiento.

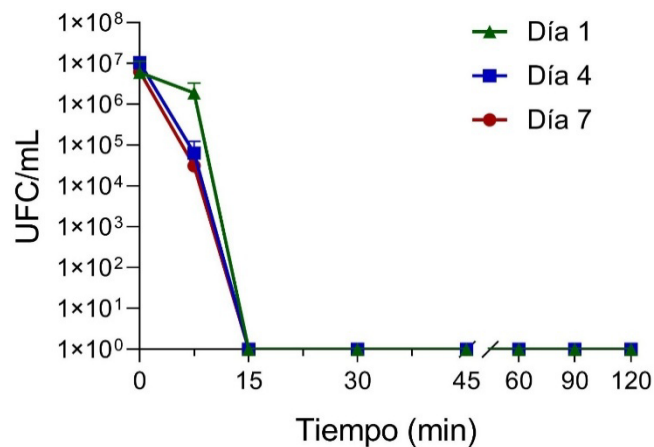


Figura 7.4 Viabilidad de *P. aeruginosa* al día 1, 4 y 7, post-tratamiento con plasma.

7.3.3 *K. pneumoniae*

Los resultados obtenidos con la cepa *K. pneumoniae* se muestran en la Figura 7.5. Se observa que al día 1 luego del tratamiento no se detectaron células viables luego de 30 minutos, sin embargo, se observó crecimiento posterior en los días 4 y 7. Esto quiere decir que aquellas pocas células (< 50 UFC/mL) que habían quedado viables fueron capaces de duplicarse y recuperarse casi completamente. La eliminación completa de dicha cepa en los 20 L de solución se logró a los 45 minutos de tratamiento. En la Figura 7.6 pueden observarse fotos de las placas de recuento del día 4 para diferentes bacterias.

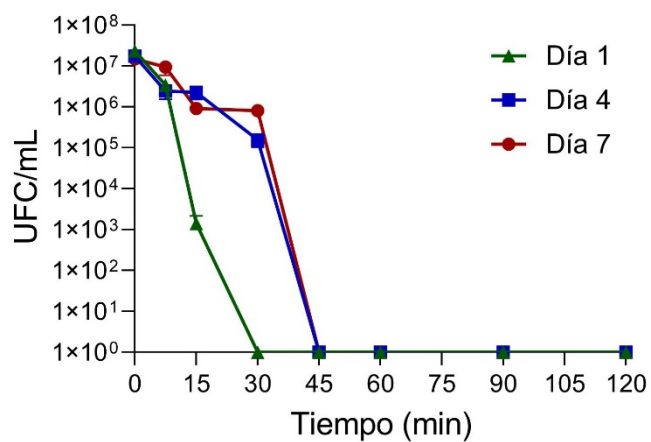


Figura 7.5 Viabilidad bacteriana de *K. pneumoniae* en función del tiempo al día 1, 4, 7, post-tratamiento con plasma.

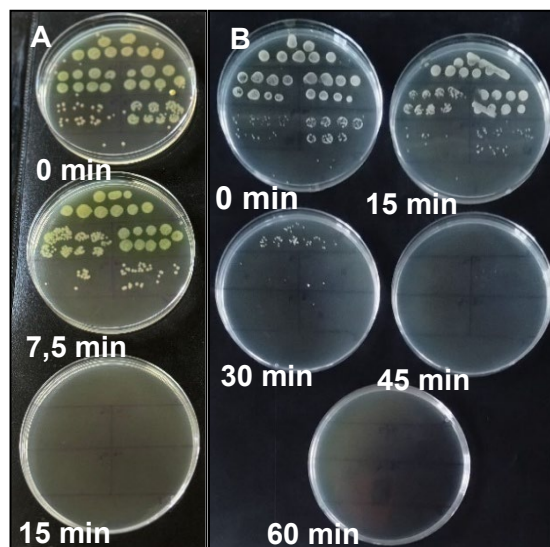


Figura 7.6 Fotografías de las placas de recuento del día 4 para *P. aeruginosa* (A) y *K. pneumoniae* (B). Debajo de cada placa se muestra el tiempo de tratamiento.

Tal como se observa en la Figura 7.6, *P. aeruginosa* tiene colonias viables a los 0 y 7.5 minutos, pero no se observan a los 15 minutos de tratamiento. En el caso de *K. pneumoniae*, se observa crecimiento (cada vez menor) a los 0, 15 y 30 min, y luego no pueden contarse más colonias.

7.4 Agroquímicos utilizados. Metodología de detección

7.4.1 Datos del estándar utilizado

Se utilizó el agroquímico Glifosato marca Pedestal con pureza mayor al 98%.

7.4.2 Método de detección del glifosato en agua

El método utilizado se basó en el procedimiento indicado en [142]. El glifosato a través de diversos mecanismos degrada en AMPA (ácido aminometilfosfónico). No obstante, la técnica utilizada mide la suma de los dos componentes. Tanto el glifosato como el AMPA resultan potencialmente peligrosos para la salud humana (REF).

7.4.3 Preparación de las soluciones con glifosato para su tratamiento. Toma de muestras

Se realizaron 2 tipos de tratamientos. En el primer tratamiento se prepararon soluciones de 6 L de glifosato en agua destilada con una concentración inicial de unos 10 mg/L, las que fueron procesadas directamente en el reactor. En un segundo tratamiento, a las soluciones indicadas se les agregó F_e^{2+} (0.1 mM) como catalizador antes de ser procesadas. Previo a la realización de los ensayos el reactor fue lavado con agua destilada, tantas veces como sea necesario, hasta que la conductividad del agua que circulante resultara menor a 10–15 $\mu\text{S}/\text{cm}$; en un procedimiento similar al anteriormente descrito. Las soluciones de glifosato en ambos casos fueron tratadas con plasma por 90 min. Las muestras se tomaron cada 15 minutos y se guardaron en tubos de centrifuga estériles en heladera hasta el día siguiente en que se hicieron las mediciones.

7.5 Condiciones de operación del reactor de plasma

La descarga se realizó en aire, dentro de una atmósfera confinada, y prácticamente saturada de humedad. El *gap* utilizado fue de 16 mm, y reactor operó con un caudal de recirculación de unos 11 L/min. La tasa de repetición de pulsos fue $f = 131$ pps. Las curvas de potencia y energía muestran un comportamiento muy similar al observado en la Figura

7.2. Las curvas de tensión y corriente para este caso (no mostradas) también resultaron muy similares a las indicadas en la Figura 7.1

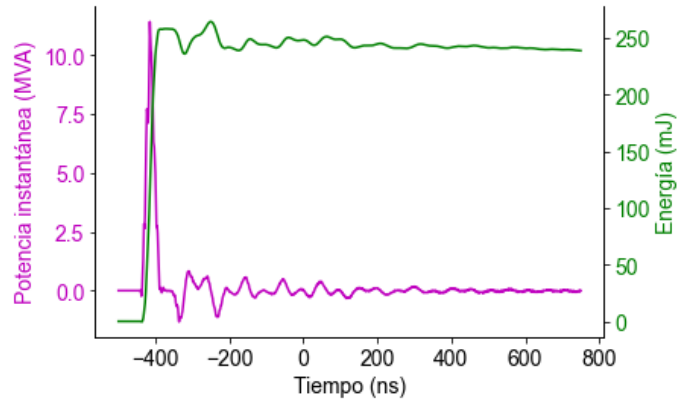


Figura 7.7 Evolución de la potencia y la energía transferida durante un pulso.

7.6 Resultados obtenidos en el tratamiento de glifosato

7.6.1 Tratamiento de Glifosato sin catalizador

La Figura 7,8 muestra la reducción en la concentración del glifosato más AMPA en función del tiempo de tratamiento en el reactor de plasma sin catalizador.

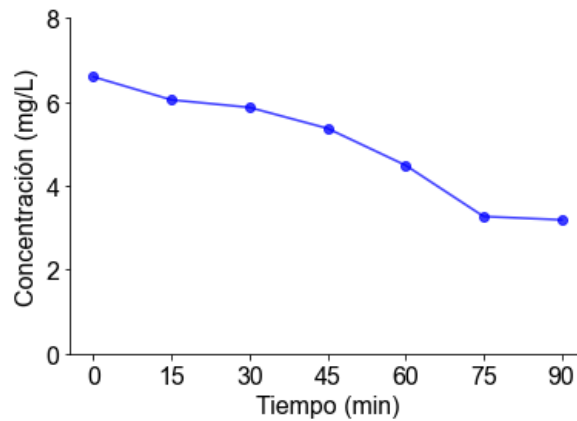
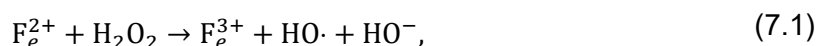


Figura 7.8 Concentración del glifosato más AMPA (mg/L) en función del tiempo, sin catalizador.

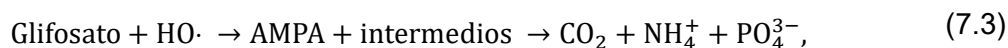
En la Figura 7.8 se observa que no solo la concentración de glifosato sino también la del AMPA producido como metabolito, se reducen aproximadamente en un 50% en las soluciones de 6 L luego de los 90 minutos de tratamiento.

7.6.2 Tratamiento de Glifosato con catalizador

La reacción de Fenton es un proceso químico ampliamente utilizado para la degradación de compuestos orgánicos en el agua. Se basa en la interacción entre el peróxido de hidrógeno y los iones ferrosos (F_e^{2+}), lo que genera radicales hidroxilos ($HO\cdot$) extremadamente reactivos en una amplia variedad de compuestos orgánicos. Estos radicales pueden romper estructuras moleculares complejas, como las del glifosato y su metabolito principal, el AMPA. El proceso se puede resumir básicamente a través de las siguientes reacciones:



en las que el ion F_e^{2+} actúa como catalizador, aunque la velocidad de la reacción (7.2) es menor a la de (7.1). Los radicales $HO\cdot$ atacan las moléculas de glifosato y AMPA, rompiendo sus enlaces moleculares, generando su descomposición (mineralización) en CO_2 , iones amonio (NH_4^+) y fosfatos (PO_4^{3-}) [143].



La Figura 7.9 muestra la reducción en la concentración de glifosato cuando este es tratado a través del reactor de plasma catalizando la reacción de Fenton

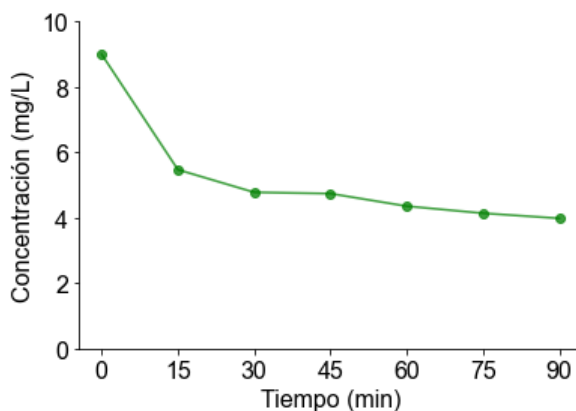


Figura 7.9 Concentración del glifosato (mg/L) en función del tiempo con el agregado del catalizador F_e^{2+} (0.1 mM).

Si bien de acuerdo con la Figura 7.9, la concentración de glifosato más AMPA en los 6 L de solución se reduce en un valor levemente superior ($\approx 55\%$) para el mismo tiempo de tratamiento (90 minutos) en comparación con la Figura 7.8. Sin embargo, el ritmo de degradación obtenido en los primeros 15 minutos de tratamiento es notablemente superior al observado sin el empleo de catalizador. Este comportamiento probablemente se relacione con el agotamiento de los iones F_e^{2+} producto de las diferentes velocidades de reacción de (7.1) y (7.2).

7.7 Eficiencias energéticas G_{50} y EE/O obtenidas en la degradación de glifosato más AMPA

7.7.1 Determinación de la eficiencia energética G_{50} y EE/O para glifosato más AMPA sin catalizador

En este caso el volumen de procesamiento es $V_p = 6$ L, la concentración inicial de la solución es $C_0 = 0.0066$ g/L, la potencia media del reactor es $P_r = 0.033$ kW y el tiempo requerido para una conversión del 50 % es $t_{50} = 4500$ s. Por lo que resulta $G_{50} \approx 0.48$ g/kWh. Por otro lado, la eficiencia energética EE/O y calculada también para 50% de conversión, resulta $EE/O \approx 23$ kWh/m³.

Debido a que la técnica empleada en la medición de glifosato [142] también es sensible a su principal metabolito (el AMPA), una comparación directa con resultados reportados no es directa. Sin embargo, recientemente se reportó una investigación sobre degradación de glifosato empleando una descarga corona pulsada a pequeña escala empleando la misma técnica para medir glifosato [143]. La eficiencia energética estimada en aquel trabajo fue 0.32 g/kWh, un 50% menor a la obtenida aquí.

7,7,2 Determinación de la eficiencia energética G_{50} y EE/O para Glifosato más AMPA con catalizador

En este caso, considerando que el volumen de procesamiento y la potencia media del reactor son iguales al caso anterior y siendo la concentración inicial de la solución $C_0 = 0.009$ g/L y el tiempo requerido para una conversión del 50 % es $t_{50} = 3150$ s; resulta $G_{50} \approx 0.93$ g/kWh y $EE/O \approx 16$ kWh/m³. Notar que el agregado de una pequeña cantidad de catalizador (0.1 mM) incrementó la eficiencia energética de conversión en un 90%.

7.8 Inicio de los ensayos de validación bajo condiciones relevantes

Recientemente, en el marco del STAN ST7081: 'Estudio de la factibilidad del procesamiento de efluentes líquidos empleando tecnología de oxidación avanzada mediada por plasma', comenzaron una serie de ensayos con actores del ecosistema socio-productivo de la Argentina con la finalidad de evaluar la tecnología desarrollada. Si bien no resulta posible divulgar detalles de los resultados de los ensayos, se trataron por un lado efluentes industriales conteniendo bacterias causantes de corrosión inducida por microorganismos (biocorrosión), y por otro, soluciones poliméricas. Se obtuvieron en ambos casos resultados muy promisorios en cuanto a la rápida inactivación de microorganismos en matrices reales y degradación de las cadenas poliméricas.

7.9 Conclusiones del Capítulo

Las evaluaciones realizadas sobre el reactor de plasma a escala piloto demostraron su notable eficacia tanto en la inactivación de microorganismos como en la degradación del herbicida glifosato. En particular, se logró la eliminación completa de *Escherichia coli*, *Klebsiella pneumoniae* y *Pseudomonas aeruginosa* en volúmenes de 20 litros, aunque con distintos tiempos de tratamiento. La cepa más resistente fue *E. coli*, con inactivación total tras 60 minutos de exposición, mientras que *P. aeruginosa* se eliminó completamente en tan solo 15 minutos.

En cuanto al tratamiento del glifosato, se observó una reducción cercana al 50 % en su concentración, incluyendo la de su principal metabolito (AMPA), tras 90 minutos de tratamiento sin catalizador. Al incorporar una pequeña cantidad de Fe^{2+} como catalizador, se logró una reducción levemente mayor, con una velocidad de degradación inicial significativamente superior. Además, se obtuvieron eficiencias energéticas G_{50} de 0.48 g/kWh sin catalizador y de 0.93 g/kWh con catalizador, lo que representa una mejora del 90 % con una mínima adición de reactivo. Estos valores superan ampliamente los reportados recientemente en estudios con reactores de descarga corona a pequeña escala, donde se alcanzaron solo 0.32 g/kWh, lo que evidencia el notable desempeño del sistema aquí desarrollado.

Finalmente, los ensayos de validación iniciados bajo condiciones relevantes mostraron resultados muy promisorios en matrices industriales complejas, destacándose la rápida inactivación de microorganismos y la degradación eficiente de polímeros, lo que respalda el potencial de esta tecnología como herramienta para el tratamiento avanzado de efluentes.

CAPÍTULO 8: CONCLUSIONES

8.1 Conclusiones generales

El área de los procesos de oxidación avanzada (AOP) asistidos por plasma para la descontaminación de líquidos constituye un campo de investigación en pleno desarrollo, con varios retos importantes que resulta necesario abordar. Estos desafíos abarcan aspectos tanto científicos como tecnológicos, y requieren de un esfuerzo multidisciplinario coordinado por parte de la comunidad científica, con la participación de especialistas en plasmas y descargas eléctricas, ingenieros, y especialistas en ciencias biológicas en sus diferentes áreas. Los desafíos científicos incluyen los fenómenos de la capa límite (como los mecanismos primarios de transporte de especies reactivas a través de la interfase gas-líquido) cuya comprensión es clave para entender, y en última instancia optimizar, el rendimiento de los reactores de plasma para la purificación del agua. También resultan claves los diferentes roles de las partículas reactivas de oxígeno y nitrógeno (RONS) en solución en la degradación de contaminantes orgánicos (incluyendo los contaminantes emergentes) y la eliminación de microorganismos. La optimización y el escalado de la tecnología siguen siendo desafíos tecnológicos importantes. La falta de actividades de validación a escala piloto en entornos prácticos dificulta la maduración de la tecnología.

Dentro de este marco el objetivo general de la Tesis ha sido contribuir a la maduración de la tecnología de AOP asistida por plasma. Para esto se ha procedido al diseño, construcción y caracterización de un reactor de plasma a escala piloto autosustentable para la purificación de líquidos.

Las actividades comenzaron a escala de mesada de laboratorio. Se investigó la degradación del índigo carmín (IC) en agua, inducida por una descarga corona positiva pulsada (energía por pulso 21 mJ, ancho \approx 100 ns, frecuencia de repetición de pulsos de 42 pps) operando en aire ambiente. Se examinaron diferentes volúmenes (50 y 100 mL) de solución tratados con diferentes tiempos de exposición al plasma (10 y 30 min). La eficiencia energética G_{50} fue estimada en unos 5 g/kWh para la decoloración del IC.

A la luz de aquellos resultados se decidió escalar tanto el reactor como la fuente pulsada. Para esto último se diseñó y construyó un circuito de almacenamiento de energía capacitivo capaz de generar un tren continuo de pulsos de voltaje de decenas de nanosegundos de ancho con polaridad positiva. El circuito comprende un oscilador de alta frecuencia (AF) que opera a una frecuencia de aproximadamente 13 kHz y un oscilador de baja frecuencia (BF) que puede operar en un rango 10–100 pps. El oscilador AF tiene amplificadores asociados que permiten suministrar los pulsos de disparo a una etapa de potencia, capaz

de aplicar un voltaje ≈ 1200 VCC al banco de condensadores de almacenamiento de energía C_1 . El oscilador BF junto con sus amplificadores asociados aplican pulsos al disparador del tiristor Th, lo que permite que el condensador C_1 se descargue en el devanado primario de un transformador de pulsos con núcleo de ferrita. Esto a su vez genera pulsos de polaridad positiva de ≈ 35000 V en el banco de condensadores de alta tensión C_2 del circuito resonante. El transformador de pulsos fue sumergido en aceite para evitar la formación de chispas. Se eliminó el acoplamiento capacitivo entre los devanados primario y secundario del transformador de pulsos colocando una pantalla de tierra alrededor del devanado primario. A los fines de optimizar la transferencia de energía desde el capacitor primario al secundario, la capacitancia de C_1 ($\approx 1 \mu\text{F}$) debe ser aproximadamente n^2 veces la capacitancia efectiva del secundario C_2 , donde C_2 toma en cuenta la capacidad del bobinado secundario respecto de la pantalla; y n es la relación del transformador de pulsos. La capacitancia de C_2 se fijó en ≈ 500 pF. El capacitor de alto voltaje C_2 se descargó en el reactor de plasma mediante un *spark gap* de gas a alta presión. El *spark gap* fue diseñado para auto dispararse a tensiones en el rango de 5–50 kV. La tensión de ruptura se estableció ajustando la presión del gas. Se utilizó nitrógeno (pureza de grado industrial) como gas de trabajo. Se empleó un flujo continuo de gas (≈ 3 NI/min) para arrastrar los residuos causados por la erosión de los electrodos (especialmente el cátodo) y las especies de larga vida generadas por el plasma, lo que permitió que el *spark gap* pueda operar con tasas de repetición de pulsos de aproximadamente 100 pps. Aunque no se realizaron pruebas sistemáticas para determinar la vida útil de los electrodos del *spark gap*, una inspección después de aproximadamente 20 horas de funcionamiento (≈ 10 millones de disparos) no mostró signos visibles de deterioro prematuro en las superficies de los electrodos. Tampoco se produjeron fallas graves en los restantes componentes de la fuente.

El reactor de plasma a escala piloto fue diseñado y construido sobre la base de un reactor de película delgada descendente (reactor inclinado) a los fines de maximizar la eficiencia energética, pero sin el riesgo de obstrucciones que pueden presentar los reactores que pulverizan finamente el líquido para tratar. No se emplearon materiales vulnerables a la oxidación en ningún componente del reactor en contacto con el líquido. El reactor de 20 L de capacidad fue operado en modo *batch* con recirculación (caudal de líquido ≈ 11 L/min). Se realizaron numerosos ensayos variando la configuración del electrodo activo (compuesto por un arreglo en paralelo de alambres delgados) a los fines de lograr la adaptación de impedancias entre la fuente y el reactor. Estas tareas de optimización

permitieron operar el reactor con pulsos de energía de $\approx 250\text{--}300$ mJ, anchos típicos de ≈ 50 ns, a una frecuencia de repetición de pulsos máxima de 131 pps.

A los fines de lograr la auto sustentabilidad del reactor se implementó un sistema de alimentación fotovoltaico capaz de proveer no solo la energía eléctrica a la fuente pulsada, sino también a los circuitos periféricos del reactor. La potencia total consumida por el reactor en operación es únicamente ≈ 200 W.

La capacidad oxidante del reactor fue testeada empleando índigo carmín como contaminante orgánico modelo. Los resultados indicaron una degradación rápida y eficiente del contaminante. 20 L de solución de IC con una concentración inicial de 20 mg/L se decoloraron completamente después de ≈ 11 min de tratamiento para 131 pps (≈ 3.6 min para decolorar el 50%). La métrica EE/O y el rendimiento energético G_{50} del proceso se calcularon como 0.25 kWh/m³ y 101 g/kWh. Para 31 pps estos coeficientes de eficiencia mejoraron marcadamente, alcanzado 0.085 kWh/m³ y 310 g/kWh para el EE/O y el rendimiento energético G_{50} , respectivamente. Esto sugiere que las RONS de vida media larga, como el O₃ (y no las RONS de vida media corta como el HO·), juegan un rol clave en la decoloración del IC bajo las condiciones estudiadas. La acidificación del agua fue casi inexistente para cualquiera de las frecuencias de repetición de pulsos investigada.

Resulta interesante comparar estos resultados con aquellos obtenidos para el mismo contaminante con otros reactores a escala piloto. Por ejemplo, la planta piloto [67] operando en modo continuo sobre la base de una descarga de barrera dieléctrica (DBD), logra una eficiencia energética EE/O ≈ 6.8 kWh/m³ para una conversión del contaminante del 50%, indicando que el reactor desarrollado en el marco de esta Tesis es al menos 30 veces más eficiente que la planta de tratamiento de agua basada en la DBD pulsada. Debido a la gran diferencia en la concentración inicial de índigo carmín entre ambos experimentos, no se puede realizar una comparación adecuada entre la eficiencia energética de los reactores a través de los rendimientos energéticos G_{50} . Métricas de eficiencia energética comparables a la del presente reactor, fueron reportadas para un reactor escalado más pequeño (volumen de agua de 3 L) sobre la base de una descarga corona pulsada operando en modo discontinuo [66].

Como parte de la caracterización experimental del reactor, se aplicó la técnica de espectroscopia de absorción UV-Vis a los fines de determinar las concentraciones de algunas especies relevantes creadas por el plasma en fase gaseosa. Se estudió la absorbancia óptica del plasma en el rango espectral de 228 a 546 nm. Las concentraciones muy bajas de nitrito y nitrato, así como de peróxido de hidrógeno encontradas en la fase líquida, sugieren bajas concentraciones en fase gaseosa de HNO₂, HNO₃ y H₂O₂, así como

de los óxidos de nitrógeno N_2O_x involucrados en la producción de ácidos nitrosos y nítricos en fase gaseosa. Con base en los perfiles de absorbancias medidos y las consideraciones anteriores, se decidió medir la evolución temporal de O_3 , $NO_2\cdot$, $NO_3\cdot$ y $HO_2\cdot$. Las concentraciones correspondientes fueron obtenidas por el método de deconvolución directa. Los resultados indican que, excepto el $HO_2\cdot$, los RONS se acumulan en el *gap* gaseoso. La concentración máxima de O_3 aumenta casi un orden de magnitud con el crecimiento de la frecuencia de repetición de pulsos. El aumento en la concentración de O_3 produce a su vez la disminución en la densidad del radical $HO_2\cdot$.

Con la finalidad de entender los diferentes roles de los RONS en solución en la degradación del índigo carmín, se realizó un modelo numérico que contempla un bloque reducido de 7 reacciones con la participación de IC, O_3 , H_2O_2 y $HO_2\cdot/O_2^{\cdot-}$. El transporte de especies a través de la interfase gas-líquido acopló los resultados de las mediciones espectroscópicas con los resultados de las pruebas de degradación. Como característica distintiva del modelo se tuvieron en cuenta los efectos de las reacciones químicas en la película líquida de estancamiento junto a la interfase gas-líquido al modelar los flujos difusivos. Los resultados del modelo indican que las reacciones dentro de la película de líquido son esenciales para explicar las tasas de decoloración medidas. Las tasas de absorción de O_3 y $HO_2\cdot$ (este último rápidamente convertido en su forma iónica $O_2^{\cdot-}$, $pH > pKa$) superan marcadamente las tasas de absorción predichas por el coeficiente de transferencia de masa para una película sin reacciones. La contribución de los iones superóxido es dominante en los primeros ≈ 60 segundos, cuando el ozono comienza a acumularse destruyendo rápidamente el $HO_2\cdot$ en la fase gaseosa que es el precursor del $O_2^{\cdot-}$ en la fase líquida; esto limita el efecto total de esta especie a un 20% de degradación. Para tiempos más largos, el O_3 es la RONS dominante en la degradación del IC bajo las condiciones estudiadas. La generación directa de radicales $HO\cdot$ dentro de la película líquida juega un papel menor en la degradación del índigo carmín.

Finalmente se comenzaron con las primeras evaluaciones de la performance del reactor en la inactivación de microorganismos y degradación de agroquímicos. En particular, la capacidad de desinfección fue testada en 3 cepas bacterianas distintas (*Escherichia coli*, *Klebsiella pneumoniae*, y *Pseudomonas aeruginosa*), con buenos resultados. Para *E. coli*, la bacteria más resistente de las ensayadas, se midió una reducción de 7 log en suspensiones de 20 L tratadas 60 minutos. Como agroquímico se empleó el glifosato, que es uno de los agroquímicos hallados con mayor frecuencia tanto en aguas superficiales como subterráneas de la región. Dentro de estos últimos ensayos también se adicionó F_e^{2+}

a la solución a los fines de catalizar la reacción de Fenton. Los resultados de carácter preliminar fueron muy promisorios.

Como balance general de esta Tesis, entendemos haber contribuido apreciablemente al conocimiento de los procesos de oxidación avanzados asistidos por plasma para la purificación de líquidos. Se abordaron desafíos científicos y tecnológicos importantes que derivaron en el escalado y optimización de la tecnología hasta el nivel piloto, que supera ampliamente las escalas típicas de laboratorio, y de la cual existen escasos antecedentes reportados. Esperamos que los resultados de esta Tesis contribuyan en un futuro a la maduración de la tecnología, a través de la realización de ensayos de validación en entornos relevantes.

8.2 Trabajos futuros

Como continuación natural de los trabajos realizados en el marco de esta Tesis, las actividades futuras deben enfocarse en la realización de múltiples ensayos de validación bajo condiciones relevantes, a los fines de madurar la tecnología de la oxidación avanzada asistida por plasma para la descontaminación de líquidos.

8.3 Publicaciones realizadas durante el desarrollo de esta Tesis.

8.3.1 Publicaciones en revistas internacionales con referato

1. Experimental and numerical characterization of a falling film plasma reactor for the degradation of organic pollutants in water. N. J. Milardovich, B. Santamaría, B. L. Fina, J. C. Chamorro, G. Fischfeld, L. Prevosto. *Plasma Chemistry and Plasma Processing* **45**:597–618 (2025). DOI: 10.1007/s11090-025-10540-9.
2. Indigo carmine degradation in water induced by a pulsed positive corona discharge in air: discharge and post-discharge effects, M. G. Ferreyra, B. L. Fina, N. J. Milardovich, J. C. Chamorro, B. Santamaría, K. Balestrasse and L. Prevosto. *Plasma* **5**, 265–279 (2022). DOI: 10.3390/plasma5020021.

8.3.2 Publicaciones en Congresos

1. Remediación de aguas con dos tipos de descargas no-térmicas, Ferreyra, M. G.; Chamorro, J. C., Santamaría, B., Fina, B. L., Milardovich, N. J., Balestrasse, K., Prevosto, L. Contaminación hídrica en Argentina Tomo VI. PROIMCA-PRODECA 2022. ISBN 978-987-4998-93-4.

2. Descargas en contacto con líquidos: caracterización eléctrica de una descarga corona pulsada, N. Milardovich, Matías Ferreyra, Juan Camilo Chamorro, Leandro Prevosto. Anales AFA volumen especial Fluidos 2021. Vol. 33 (2022).

3. Tratamiento de agua con una descarga corona pulsada, M. Ferreyra, B. Fina, N. Milardovich, J. C. Chamorro, B. Santamaría y L. Prevosto. Anales AFA volumen especial Fluidos 2021. Vol. 33 (2022).

8.3.3 Presentaciones en Congresos

1. Expo Agua y Producción Sustentable, Mendoza, Argentina. Agosto de 2024. Ensayos preliminares de un reactor de plasma a escala piloto para la purificación de agua: oxidación de índigo carmín. N. Milardovich, L. Prevosto. Resumen extendido.

2. Expo Agua y Producción Sustentable, Mendoza, Argentina. Agosto de 2024. Degradación de glifosato en agua: resultados preliminares empleando un reactor de plasma a escala piloto. B. Santamaría, N. Milardovich, L. Prevosto. Resumen extendido.

3. XVII Reunión de fluidos y sus aplicaciones (FLUIDOS 2023), San Luis, Argentina. Noviembre de 2023. Degradación de agroquímicos en agua empleando una descarga corona pulsada, B. Santamaría, N. Milardovich, M. G. Ferreyra, J. C. Chamorro, E. Cejas, D. Cristos, B. L. Fina, L. Prevosto. (Sesión de pósteres). Libro de Resúmenes ISBN 978-987-733-385-5.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] M. I. Boulos, P. Fauchais y E. Pfender, *Thermal Plasmas Fundamentals and Applications*, vol. 1, New York: Springer, 1994, pp. XV, 452.
- [2] Y. P. Raizer, *Gas Discharge Physics*, Oxford - United Kingdom: Springer-Verlag, 1991.
- [3] P. J. Bruggeman, M. J. Kushner, B. R. Locke, J. G. E. Gardeniers, W. G. Graham, D. B. Graves, R. C. H. M. Hofman-Caris, D. Maric, J. P. Reid, E. Ceriani, D. Fernandez Rivas, J. E. Foster, S. C. Garrick, Y. Gorbanev, S. Hamaguchi, F. Iza, H. Jablonowski, E. Klimova, J. Kolb, F. Krcma, P. Lukes, Z. Machala, I. Marinov, D. Mariotti, S. Mededovic Thagard, D. Minakata, E. C. Neyts, J. Pawlat, Z. L. Petrovic, R. Pflieger, S. Reuter, D. C. Schram, S. Schröter, M. Shiraiwa, B. Tarabová, P. A. Tsai, J. R. R. Verlet, T. von Woedtke, K. R. Wilson, K. Yasui y G. Zvereva, «Plasma–liquid interactions: a review and roadmap,» *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 25, nº 5, pp. 1-59, 2016.
- [4] P. Bruggeman y C. Leys, «Non-thermal plasmas in and in contact with liquids,» *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 42, nº 5, p. 053001, 2009.
- [5] I. Adamovich, S. Agarwal, E. Ahedo, L. L. Alves, S. Baalrud, N. Babaeva, A. Bogaerts, A. Bourdon, P. J. Bruggeman, C. Canal, E. H. Choi, S. Coulombe, Z. Donkó, D. B. Graves, S. Hamaguchi, D. Hegemann, M. Hori, H.-H. Kim, G. M. W. Kroesen, M. J. Kushner, A. Laricchiuta, X. Li, T. E. Magin, S. Mededovic Thagard, V. Miller, A. B. Murphy, G. S. Oehrlein, N. Puac, R. M. Sankaran, S. Samukawa, M. Shiratani, M. Šimek, N. Tarasenko, K. Terashima, E. Thomas Jr, J. Trieschmann, S. Tsikata, M. M. Turner, I. J. van der Walt, M. C. M. van de Sanden y T. von Woedtke, «The 2022 Plasma Roadmap: low temperature plasma science and technology,» *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 55, nº 37, pp. 1-55, 2022.
- [6] P. Vanraes y A. Bogaerts, «The essential role of the plasma sheath in plasma–liquid interaction and its applications—A perspective,» *J. Appl. Phys.*, vol. 129, nº 220901, pp. 1-37, 2021.
- [7] A. M. Chávez, F. J. Beltrán, J. López, F. J. Rivas y P. M. Álvarez, «On the importance of reactions in the proximity of the gas–water interface: Application to direct ozone reactions of antibiotics in water,» *Chem. Eng. J.*, vol. 458, nº 141408, pp. 1-12, 2023.

- [8] F. J. Beltrán y F. J. Rivas, «Do film reactions affect ozone gas–liquid fast-moderate reaction kinetics in the proximity of gas–water interface?,» *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 127, pp. 149-160, 2023.
- [9] D. Dobrynin, R. Rakhmanov y A. Fridman, «Nanosecond-pulsed discharge in liquid nitrogen: optical characterization and production of energetic non-molecular form of nitrogen-rich material,» *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 52, nº 39, pp. 1-12, 2019.
- [10] D. Dobrynin, Z. Song y A. Fridman, «Synthesis of Highly Energetic PolyNitrogen by Nanosecond-Pulsed Plasma in Liquid Nitrogen,» *Mater*, vol. 14, nº 15, pp. 1-8, 2021.
- [11] C. Bradu, K. Kutasi, M. Magureanu, N. Puač y S. Živković, «Reactive nitrogen species in plasma-activated water: generation, chemistry and application in agriculture,» *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 53, nº 22, pp. 1 -21, 2020.
- [12] X. Pei, D. Gidon y D. B. Graves, «Specific energy cost for nitrogen fixation as NO_x using DC glow discharge in air,» *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 53, nº 4, pp. 1-11, 2020.
- [13] A. Klimek y D. G. Piercey, «Nitrogen Fixation via Plasma-Assisted Processes: Mechanisms, Applications, and Comparative Analysis—A Comprehensive Review,» *Processes*, vol. 12, nº 4, 2024.
- [14] S. Kim y C.-H. Kim, «Applications of Plasma-Activated Liquid in the Medical Field,» *biomedicines*, vol. 9, nº 11, pp. 1-14, 2021.
- [15] S. Bekeschus, P. Favia, E. Robert y T. von Woedtke, «White paper on plasma for medicine and hygiene: Future in plasma health sciences,» *Plasma Processes and Polymers*, vol. 16, nº 1, pp. 1-12, 2019.
- [16] M. Laroussi, S. Bekeschus, M. Keidar, A. Bogaerts, A. Fridman, X. Lu, K. Ostrikov, M. Hori, K. Stapelmann, V. Miller, S. Reuter, C. Laux, A. Mesbah, J. Walsh, C. Jiang, S. Mededovic Thagard, H. Tanaka, D. Liu, D. Yan y M. Yusupov, «Low-Temperature Plasma for Biology, Hygiene, and Medicine: Perspective and Roadmap,» *IEEE Trans. Radiat. Plasma Med. Sci.*, vol. 6, nº 2, pp. 127-157, 2022.
- [17] J. C. Chamorro, G. I. Denoya, B. Santamaría, B. Fina, M. Ferreyra, A. Rodriguez, S. R. Vaudagna y L. Prevosto, «Effects of the Plasma-Activated Water on the Quality and Preservation of Fresh-Cut Lettuc,» *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 52, nº 6, pp. 1936 - 1946, 2023.

- [18] Y.-M. Zhao, . A. Patange, D.-W. Sun y B. Tiwari, «Plasma-activated water: Physicochemical properties, microbial inactivation mechanisms, factors influencing antimicrobial effectiveness, and applications in the food industry,» *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.*, vol. 19, nº 6, pp. 3951-3979, 2020.
- [19] A. Barjasteh, Z. Dehghani, P. Lamichhane, N. Kaushik, E. H. Choi y N. K. Kaushik, «Recent Progress in Applications of Non-Thermal Plasma for Water Purification, Bio-Sterilization, and Decontamination,» *Appl. Sci.*, vol. 11, nº 8, p. 3372, 2021.
- [20] N. Takeuchi y K. Yasuoka, «Review of plasma-based water treatment technologies for the decomposition of persistent organic compounds,» *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 60, nº SA, p. SA0801, 2021.
- [21] J. E. Foster, «Plasma-based water purification: Challenges and prospects for the future,» *Phys. Plasmas*, vol. 24, nº 5, p. 055501, 2017.
- [22] J. E. Foster y M. C. Garcia, «Promise of non-thermal plasmas in addressing emerging environmental and health problems: present and future,» *Phys. Plasmas*, vol. 29, nº 6, p. 060601, 2022.
- [23] S. Kooshki, P. Pareek, R. Mentheour, M. Janda y Z. Machala, «Efficient treatment of bio-contaminated wastewater using plasma technology for its reuse in sustainable agriculture,» *Environmental Technology & Innovation*, pp. 1-16, 2023.
- [24] M. A. Malik, «Water Purification by Plasmas: Which Reactors are Most Energy Efficient?,» *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 30, nº 1, p. 21–31, 2010.
- [25] Y. Minamitani, S. Shoji, Y. Ohba y Y. Higashiyama, «Decomposition of Dye in Water Solution by Pulsed Power Discharge in a Water Droplet Spray,» *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 36, nº 5, pp. 2586-2591, 2008.
- [26] P. Ajo, S. Preisb, T. Vornamo, M. Mänttäre, M. Kallioinen y M. Louhi-Kultanen, «Hospital Wastewater Treatment with Pilot-Scale Pulsed Corona Discharge for Removal of Pharmaceutical Residues,» *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 6, nº 2, pp. 1569-1577, 2018.
- [27] A. Fridman, A. Chirokov y A. Gutsol, «Non-thermal atmospheric pressure discharges,» *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 38, nº 2, pp. R1-R24, 2005.
- [28] U.S. Geological Survey, «Where is Earth's Water?,» 6 June 2018. [En línea]. Available: <https://www.usgs.gov/special-topics/water-science-school/science/where-earths-water>.

- [29] FAO & UN-Water, diciembre 2024. [En línea]. Available: <https://openknowledge.fao.org/handle/20.500.14283/cd2179en>.
- [30] E. European Environment Agency, 15 Octubre 2024. [En línea]. Available: <https://www.eea.europa.eu/en/analysis/publications/europes-state-of-water-2024>.
- [31] Servicio Geológico de los Estados Unidos (USGS), «Groundwater Decline and Depletion,» 6 June 2018. [En línea]. Available: <http://water.usgs.gov/edu/gwdepletion.html>.
- [32] Servicio Geológico de los Estados Unidos (USGS), «Irrigation Water Use,» 7 June 2018. [En línea]. Available: <https://www.usgs.gov/special-topics/water-science-school/science/irrigation-water-use>.
- [33] N. E. Peters y M. Meybeck, «Water Quality Degradation Effects on Freshwater Availability: Impacts of Human Activities,» *Water International*, pp. 185-193, 2009.
- [34] Organización Mundial de la Salud (OMS), «Drinking-water,» 13 septiembre 2023. [En línea]. Available: <https://www.who.int/en/news-room/fact-sheets/detail/drinking-water>.
- [35] B. Petrie, R. Barden y B. Kasprzyk-Hordern, «A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: Current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring,» *Water Res.*, vol. 72, pp. 3-27, 2015.
- [36] Environmental Protection Agency, «EPA National Service Center for Environmental Publications (NSCEP),» Agosto 2010. [En línea]. Available: <https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPDF.cgi/P1008IK3.PDF?Dockey=P1008IK3.PDF>.
- [37] U.S. Environmental Protection Agency, «Environmental Protection Agency (EPA),» Diciembre 2023. [En línea]. Available: <https://www.epa.gov/system/files/documents/2023-12/epas-pfas-strategic-roadmap-dec-2023508v2.pdf>.
- [38] United States Environmental Protection Agency (EPA), «United States Environmental Protection Agency (EPA),» Agosto 2022. [En línea]. Available: <https://www.epa.gov/system/files/documents/2022-02/ucmr5-factsheet.pdf>.
- [39] K. K. Kesari, R. Soni, Q. M. S. Jamal, P. Tripathi, J. A. Lal, N. K. Jha, M. H. Siddiqui, P. Kumar, V. Tripathi y J. Ruokolainen, «Wastewater Treatment and Reuse: a Review of its Applications and Health Implications,» *Water Air Soil Pollut.*, vol. 232, n° 208, pp. 1-28, 2021.

- [40] J. Margot, C. Kienle, A. Magnet, M. Weil, L. Rossi, L. F. de Alencastro, C. Abegglen, D. Thonney, N. Chèvr, M. Schärer y D. A. Barry, «Treatment of micropollutants in municipal wastewater: Ozone or powdered activated carbon?,» *Science of the Total Environment*, Vols. %1 de %2461-462, pp. 480-498, 2013.
- [41] T. Fujioka, S. J. Khan, Y. Poussade, J. E. Drewes y L. D. Nghiem, «N-nitrosamine removal by reverse osmosis for indirect potable water reuse – A critical review based on observations from laboratory-, pilot- and full-scale studies,» *Separation and Purification Technology*, vol. 98, pp. 503-515, 2012.
- [42] S. Ben Abdelmelek, J. Greaves, K. P. Ishida, . W. J. Cooper y W. Song, «Removal of pharmaceutical and personal care products from reverse osmosis retentate using advanced oxidation processes,» *Environ. Sci. Technol.*, vol. 45, n° 8, p. 1532 a 1538, 2011.
- [43] M. M. Huber, S. Canonica, G.-Y. Park y U. von Gunten, «Oxidation of Pharmaceuticals during Ozonation and Advanced Oxidation Processes,» *Environ. Sci. Technol.*, vol. 37, n° 5, pp. 1016-1024, 2003.
- [44] J. C. Crittenden, R. Rhodes Trussell, D. W. Hand, K. J. Howe y G. Tchobanoglous, *Water Treatment: Principles and Design*, Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2012.
- [45] S. Samukawa, M. Hori, S. Rauf, K. Tachibana, P. Bruggeman, G. Kroesen, J. C. Whitehead, A. B. Murphy, A. F. Gutsol, S. Starikovskaia, U. Kortshagen, J.-P. Boeuf, T. J. Sommerer, M. J. Kushner, U. Czarnetzki y N. Mason, «The 2012 Plasma Roadmap,» *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 45, n° 25, p. 253001, 2012.
- [46] C. Chen, D. X. Liu, Z. C. Liu, A. J. Yang, H. L. Chen, G. Shama y M. G. Kong, «A Model of Plasma-Biofilm and Plasma-Tissue Interactions at Ambient Pressure,» *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 34, n° 3, p. 403–441, 2014.
- [47] A. Lindsay, C. Anderson, E. Slikboer, S. Shannon y D. Graves, «Momentum, Heat, and Neutral Mass Transport in Convective Atmospheric Pressure Plasma-Liquid Systems and Implications for Aqueous Targets,» *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 48, n° 42, p. 424007, 2015.
- [48] S. N. Gucker, J. E. Foster y M. C. Garcia, «An investigation of an underwater steam plasma discharge as alternative to air plasmas for water purification,» *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 24, n° 5, p. 055005, 2015.
- [49] R. Burlica y B. R. Locke, «Pulsed Plasma Gliding-Arc Discharges With Water Spray,» *IEEE Trans. Ind. Appl.*, vol. 44, n° 2, pp. 482-489, 2008.

- [50] T. Ishijima, H. Hotta, H. Sugai y M. Sato, «Multibubble plasma production and solvent decomposition in water by slot-excited microwave discharge,» *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, nº 12, p. 121501, 2007.
- [51] L. Zhang, B. Sun y X. Zhu, «Organic dye removal from aqueous solution by pulsed discharge on the pinhole,» *J. Electrostat.*, vol. 67, nº 1, pp. 62-66, 2009.
- [52] J. R. Bolton, K. G. Bircher, W. Tumas y C. A. Tolman, «Figures-of-Merit for the Technical Development and Application of Advanced Oxidation Processes,» *J. Adv. Oxid. Technol.*, vol. 1, nº 1, pp. 13 - 17, 1996.
- [53] A. Jabbariesgandani y J. L. Walsh, «Factors affecting decolourization efficiency of indigo carmine in a coaxial surface plasma falling film reactor,» *J. Water Process Eng.*, vol. 51, pp. 1-9, 2023.
- [54] M. J. Johnson, W. A. Maza, V. M. Breslin, D. R. Boris, T. B. Petrova y S. G. Walton, «Low power degradation of perfluorooctane sulfonate (PFOS) in water using a nanosecond pulsed atmospheric pressure plasma,» *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 31, nº 8, pp. 1-14, 2022.
- [55] Y. Ni, M. J. Lynch, M. Modic, R. D. Whalley y J. L. Walsh, «A solar powered handheld plasma source for microbial decontamination applications,» *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 49, nº 35, pp. 1-8, 2016.
- [56] P. Attri, F. Tochikubo, J. H. Park, E. H. Choi, K. Koga y M. Shiratani, «Impact of Gamma rays and DBD plasma treatments on wastewater treatment,» *Sci. Rep.*, vol. 8, pp. 1-11, 2018.
- [57] A. P. Crema, L. D. Borges, G. A. Micke y N. A. Debacher, «Degradation of indigo carmine in water induced by non-thermal plasma, ozone and hydrogen peroxide: A comparative study and byproduct identification,» *Chemosphere*, vol. 244, pp. 1-31, 2020.
- [58] P. Lukes, E. Dolezalova, I. Sisrova y M. Clupek, «Aqueous-phase chemistry and bactericidal effects from an air discharge plasma in contact with water: evidence for the formation of peroxyxynitrite through a pseudo-second-order post-discharge reaction of H₂O₂ and HNO₂,» *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 23, nº 1, pp. 1-15, 2014.
- [59] V. Vaiano, L. N. Miranda, G. Pepe, M. G. Basilicata, P. Campiglia y G. Iervolino, «Catalytic non-thermal plasma process for the degradation of organic pollutants in aqueous solution,» *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 10, nº 3, p. 107841, 2022.

- [60] R. Klymenko, E. de Kroon, L. L. F. Agostinho, E. C. Fuchs, J. Woisetschläger y W. F. L. M. Hoeben, «Characterization of a hyperbolic vortex plasma reactor for the removal of aqueous phase micropollutants,» *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 57, pp. 1-15, 2024.
- [61] L. Giuliani, L. De Angelis, G. Diaz Bukvic, M. Zanini, F. Minotti, M. I. Errea y D. Grondona, «Trielectrode plasma reactor for water treatment,» *J. Appl. Phys.*, vol. 127, nº 22, pp. 1-7, 2020.
- [62] A. J. Lewis, T. Joyce, M. Hadaya, F. Ebrahimi, I. Dragiev, N. Giardetti, J. Yang, G. Fridman, A. Rabinovich, A. A. Fridman, E. R. McKenzie y C. M. Sales, «Rapid degradation of PFAS in aqueous solutions by reverse vortex flow gliding arc plasma,» *Environ. Sci.: Water Res. Technol.*, vol. 6, nº 4, pp. 1044-1057, 2020.
- [63] D. Gerrity, B. D. Stanford, R. A. Trenholm y S. A. Snyder, «An evaluation of a pilot-scale nonthermal plasma advanced oxidation process for trace organic compound degradation,» *Water Res.*, vol. 44, nº 2, p. 493-504, 2010.
- [64] D. C. Johnson, J. P. Bzdek, C. R. Fahrenbruck, J. C. Chandler, B. Bisha, L. D. Goodridge y B. M. Hybertson, «An innovative non-thermal plasma reactor to eliminate microorganisms in water,» *Desalination Water Treat.*, vol. 57, nº 18, pp. 1-12, 2015.
- [65] D. C. Johnson. Estados Unidos Patente US9346691B2, 2011.
- [66] T. Sugai, P. T. Nguyen, T. Maruyama, A. Tokuchi y W. Jiang, «The Effect of Scale-Up of Pulsed Corona Discharge for Treatment of Pollution Water Sprayed in Discharge Gap,» *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 44, nº 10, pp. 2204-2210, 2016.
- [67] S. Schönekerl, A. Weigert, S. Uhlig, K. Wellner, R. Pörschke, C. Pfefferkorn, K. Backhaus y A. Lerch, «Evaluating the Performance of a Lab-Scale Water Treatment Plant Using Non-Thermal Plasma Technology,» *water*, vol. 12, nº 7, pp. 1 - 23, 2020.
- [68] C. Nau-Hix, N. Multari, R. K. Singh, S. Richardson, P. Kulkarni, R. H. Anderson, T. M. Holsen y S. Mededovic Thagard, «Field Demonstration of a Pilot-Scale Plasma Reactor for the Rapid Removal of Poly- and Perfluoroalkyl Substances in Groundwater,» *ACS ES&T Water*, vol. 1, nº 3, pp. 680-687, 2021.
- [69] C. Nau-Hix, T. M. Holsen y S. Mededovic Thagard, «Optimization of a gas-liquid plasma reactor for water treatment applications: Design guidelines and electrical circuit considerations,» *Plasma Process. Polym.*, vol. 19, nº 10, pp. 1-12, 2022.

- [70] G. R. Stratton, C. L. Bellona, F. Dai, T. M. Holsen y S. Mededovic Thagard, «Plasma-based water treatment: Conception and application of a new general principle for reactor design,» *Chemical Engineering Journal*, pp. 543-550, 2015.
- [71] N. J. Milardovich, M. G. Ferreyra, J. C. Chamorro y L. Prevosto, «DESCARGAS EN CONTACTO CON LÍQUIDOS: CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA DE UNA DESCARGA CORONA PULSADA,» de *XVI Reunión sobre Recientes Avances en Física de Fluidos y sus Aplicaciones*, Paraná, 2022.
- [72] T. Huiskamp, «Nanosecond pulsed streamer discharges Part I: Generation, source-plasma interaction and energy-efficiency optimization,» *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 29, nº 2, pp. 1-47, 2020.
- [73] M. G. Ferreyra, B. L. Fina, N. J. Milardovich, J. C. Chamorro, B. Santamaría, K. Balestrasse y L. Prevosto, «Indigo Carmine Degradation in Water Induced by a Pulsed Positive Corona Discharge in Air: Discharge and Postdischarge Effects,» *Plasma*, vol. 5, nº 2, pp. 265-279, 2022.
- [74] R Core Team, «R: A Language and Environment for Statistical Computing,» R Foundation for Statistical Computing, Viena, 2021.
- [75] J. Gao, P. Gu, L. Yuan y F. Zhong, «Degradation of dye wastewater by ns-Pulse dbd plasma,» *Plasma Science and Technology*, p. 928–934, 2013.
- [76] R. B. Baird, A. D. Eaton y E. W. Rice, «Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 23rd Edition,» American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, 2017.
- [77] P. Lukes, B. R. Locke y J.-L. Brisset, «Aqueous-Phase Chemistry of Electrical Discharge Plasma in Water and in Gas-Liquid,» de *Plasma Chemistry and Catalysis in Gases and Liquids*, Weinheim, Wiley-VCH, 2012, p. 243–308.
- [78] J. Julák, V. Scholtz, S. Kotúčová y O. Janoušková, «The persistent microbicidal effect in water exposed to the corona discharge,» *Phys Med.*, vol. 28, nº 3, pp. 230-239, 2012.
- [79] I.-E. Vlad y S. D. Anghel, «Time stability of water activated by different on-liquid atmospheric pressure plasmas,» *J. Electrostat.*, vol. 87, pp. 284-292, 2017.
- [80] Z. Machala, B. Tarabová, D. Sersenová, M. Janda y K. Hensel, «Chemical and antibacterial effects of plasma activated water: Correlation with gaseous and aqueous reactive oxygen and nitrogen species, plasma sources and air flow conditions,» *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 52, nº 3, p. 034002, 2019.

- [81] Y.-M. Zhao, S. Ojha, C. M. Burgess, D.-W. Sun y B. K. Tiwari, «Inactivation efficacy and mechanisms of plasma activated water on bacteria in planktonic state,» *J. Appl. Microbiol.*, vol. 129, nº 5, pp. 1248-1260, 2020.
- [82] M. J. Traylor, M. J. Pavlovich, S. Karim, P. Hait, Y. Sakiyama, D. S. Clark y D. B. Graves, «Long-term antibacterial efficacy of air plasma-activated water.,» *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 44, nº 47, pp. 3-7, 2011.
- [83] C. E. Anderson, N. R. Cha, A. D. Lindsay, D. S. Clark y D. B. Graves, «The Role of Interfacial Reactions in Determining Plasma–Liquid Chemistry,» *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 36, pp. 1393-1415, 2016.
- [84] M. G. Ferreyra, B. L. Fina, N. J. Milardovich, J. C. Chamorro, B. Santamaría, K. Balestrasse y L. Prevosto, «Indigo Carmine Degradation in Water Induced by a Pulsed Positive Corona Discharge in Air: Discharge and Postdischarge Effects,» *Plasma*, pp. 265-279, 2022.
- [85] Y. Minamitani, S. Shoji, Y. Ohba y Y. Higashiyama, «Decomposition of Dye in Water Solution by Pulsed Power Discharge in a Water Droplet Spray,» Monterey, 2008.
- [86] D. E. Damschen y L. R. Martin, «Aqueous aerosol oxidation of nitrous acid by O₂, O₃ AND H₂O₂,» *Atmos. Environ.*, vol. 17, nº 10, pp. 2005-2011, 1983.
- [87] A. Saha, S. Goldstein, D. E. Cabelli y G. Czapski, «Determination of optimal conditions for synthesis of peroxyxynitrite by mixing acidified hydrogen peroxide with nitrite,» *Free Radical Biology and Medicine*, pp. 653-659, 1998.
- [88] M. Cano, M. Solis, J. Diaz, A. Solis, O. Loera y M. M. Teutli, «Biotransformation of indigo carmine to isatin sulfonic acid by lyophilized mycelia from *Trametes versicolor*,» *Afr. J. Biotechnol.*, vol. 10, nº 57, p. 12224–12231, 2011.
- [89] Y. Liu, X. Feng y L. Fuchang, «Design and performance of a pulse transformer based on Fe-based nanocrystalline core,» *Rev Sci Instrum*, vol. 82, nº 8, p. 084703, 2011.
- [90] M. L. Ferreira, «<https://picmania.garcia-cuervo.net/index.php>,» 04 03 2020. [En línea]. Available: https://picmania.garcia-cuervo.net/electronica_basica_555.php. [Último acceso: 22 2 2025].
- [91] Raspberry Pi Ltd, «<https://datasheets.raspberrypi.com/pico/pico-datasheet.pdf>,» 02 05 2024. [En línea]. Available: <https://datasheets.raspberrypi.com/pico/pico-datasheet.pdf>.

- [92] T. Huiskamp, F. Beckers, E. van Heesch y A. Pemen, «A Solid-State 0–120 kV Microsecond Pulse Charger for a Nanosecond Pulse Source,» *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 41, nº 12, pp. 3666-3674, 2013.
- [93] KEMET Electronics, 04 Mayo 2023. [En línea]. Available: https://www.digikey.com/es/product-highlight/k/kemet/high-voltage-ceramic-capacitors?utm_source=chatgpt.com.
- [94] A. Galiano, «Amplificadores de Potencia,» UNR-FCEIA, Rosario, 2013 .
- [95] Cosmo Ferrite Ltd., «COSMO FERRITES LIMITED,» 2025. [En línea]. Available: <https://www.cosmoferrites.com/>. [Último acceso: 23 02 2025].
- [96] F. Singer, Transformadores, Buenos Aires: Neotécnica, 1979.
- [97] International Rectifier, «www.irf.com,» 10 2000. [En línea]. Available: <https://pdf1.alldatasheet.es/datasheet-pdf/view/68505/IRF/IRFP250.html>. [Último acceso: 23 02 2025].
- [98] Onsemi, «www.onsemi.com,» 11 2017. [En línea]. Available: <https://www.onsemi.com/pdf/datasheet/bd139-d.pdf>. [Último acceso: 21 02 2025].
- [99] E. Villamil, Proyecto de Fuentes de Alimentación, Buenos Aires: Arbó, 1976.
- [100] Infineon Technologies Company, «International Rectifier,» 29 04 2021. [En línea]. Available: https://www.infineon.com/dgdl/Infineon-HFA35HB120-DataSheet-v01_01-EN.pdf?fileId=8ac78c8c84f2c06. [Último acceso: 23 02 2025].
- [101] L. Lee, B. Chaobing, F. Xibo, L. Yunlong y L. Fochan, «Fast switching thyristor applied in nanosecond-pulse high-voltage,» *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 84, nº 2, p. 7, 2013.
- [102] R. Dorf y J. Svoboda, Circuitos Eléctricos, Col del Valle, México D.F.: Alfaomega Grupo Editor, S.A., 2011.
- [103] J. Edminister, Circuitos Eléctricos, Naucalpan de Juarez, Edo.de México: Libros McGraw-Hill de México, S.A., 1970.
- [104] M. Sadosky y R. Guber, Tablas y Fórmulas Matemáticas Apéndice del texto Elementos de Cálculo Diferencial e Integral, Buenos Aires: Librería y Editorial Alsina, 2004.
- [105] Z. Liu, J. J. Winands, K. Yan, A. J. Pemen y E. J. Van Heesch, «A high-voltage pulse transformer with a modular ferrite core,» *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 79, nº 015104, pp. 1-5, 2008.

- [106] L. R. Grabowski, Pulsed Corona in Air for Water Treatment, Eindhoven, Brabante Septentrional: Eindhoven University of Technology, 2006.
- [107] P. Clayton, Analysis of Multiconductor Transmission Lines, 2ª ed. ed., EEUU: John Wiley and Sons Ltd, 2007.
- [108] J. Biela y J. Kolar, «Using Transformer Parasitics for Resonant Converters—A Review of the Calculation of the Stray Capacitance of Transformers,» de *TRANSACTIONS ON INDUSTRY APPLICATIONS, VOL. 44, NO. 1*, Hong Kong, 2008.
- [109] G.M .Electrónica S.A., «GMElectrónica,» 2024. [En línea]. Available: <https://gmelectronica.com.ar/producto/t50kee-1800/>. [Último acceso: 24 02 2025].
- [110] American Microsemiconductor, Inc, «<https://www.americanmicrosemi.com/>,» American Microsemiconductor, 06 2013. [En línea]. Available: <https://www.alldatasheet.com/datasheet-pdf/view/887368/AMMSEMI/CL01-12.html>. [Último acceso: 24 02 2025].
- [111] D. Go y A. Venkattraman, «Microscale gas breakdown: ion-enhanced field emission and the modified Paschen's curve,» *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 47, nº 50, pp. 1-24, 2014.
- [112] Hofstra Group, «hofstragroup,» 15 07 2022. [En línea]. Available: <https://hofstragroup.com/triggered-spark-gaps.html>. [Último acceso: 24 02 2025].
- [113] Hofstra Group, «hofstragroup,» 01 09 2024. [En línea]. Available: <https://hofstragroup.com/assets/hofstragroup-triggered-spark-gap-data-sheet.pdf>. [Último acceso: 24 02 2025].
- [114] M. A. Malik, A. Ghaffar y S. A. Malik, «Water purification by electrical discharges,» *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 10, nº 1, p. 82–91, 2001.
- [115] F. M. White, Fluid Mechanics, New York: McGraw-Hill, 2011.
- [116] A. E. Fitzgerald, C. Kigsley, Jr. y S. D. Umans, Máquinas Eléctricas, México: McGraw-Hill, 2003.
- [117] N.A.S.A., «power.larc.nasa.gov,» 09 06 2024. [En línea]. Available: <https://power.larc.nasa.gov/data-access-viewer/>.
- [118] N. P. Quadri, Energías Fotovoltaica, Buenos Aires: Librería y editorial Alsina, 1994.

- [119] H. Grossi Gallegos y R. Righini, «ÁNGULO ÓPTIMO PARA PLANOS COLECTORES DE ENERGÍA SOLAR INTEGRADOS A EDIFICIOS,» *Energ. renov. medio ambiente*, vol. 31, pp. 45 - 50, 2013.
- [120] J. M. De Juana Sardón, A. de Francisco García, J. Fernández González, F. Santos García, M. Á. Herrero García y A. Crespo Martínez, *Energías Renovables para el Desarrollo*, Madrid: Thomson Paraninfo, 2007.
- [121] Maxton Power Tech Co.,Ltd, «Maxton,» Maxton, [En línea]. Available: <http://www.maxtonpower.com/ProductShow/?ID=8&.html>. [Último acceso: 25 02 2024].
- [122] Y. S. Mok, «Efficient Energy Delivery Condition from Pulse Generation Circuit to Corona Discharge Reactor,» *Plasma Chem. Plasma Process*, vol. 20, pp. 353-364, 2000.
- [123] L. Schücke, A. Bodnar, N. Friedrichs, A. Böddecker, N. Peters, K. Ollegott, C. Oberste-Beulmann, P. Wirth, R. T. Nguyen-Smith, I. Korolov, A. R. Gibson, M. Muhler y P. Awakowicz, «Optical absorption spectroscopy of reactive oxygen and nitrogen species in a surface dielectric barrier discharge,» *Journal of Physics D: Applied Physics*, pp. 1 - 15, 2022.
- [124] T. Moiseev, N. N. Misra, S. Patil, P. J. Cullen, P. Bourke, K. M. Keener y J. P. Mosnier, «Post-discharge gas composition of a large-gap DBD in humid air by UV-Vis absorption spectroscopy,» *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 23, nº 6, pp. 1-13, 2014.
- [125] H. Keller-Rudek, G. K. Moortgat, R. Sander y R. Sörensen, «The MPI-Mainz UV/VIS Spectral Atlas of Gaseous Molecules of Atmospheric Interest,» *Earth Syst. Sci. Data*, vol. 5, nº 2, pp. 365-373, 2013.
- [126] T. G. Mayerhöfer, S. Pahlow y J. Popp, «The Bouguer-Beer-Lambert Law: Shining Light on the Obscure,» *ChemPhysChem*, vol. 21, nº 18, pp. 2029 -2046, 2020.
- [127] H. K. Hughes, «Beer's Law and the Optimum Transmittance in Absorption Measurements,» *APPL. OPT.*, vol. 2, nº 9, pp. 937 - 945, 1963.
- [128] G. S. Settles, *Schlieren and shadowgraph techniques*, Berlin: Springer, 2001.
- [129] H. Bader y J. Hoigné, «DETERMINATION OF OZONE IN WATER BY THE INDIGO METHOD,» *Water Res*, vol. 15, nº 4, pp. 449 - 456, 1981.
- [130] R. Burlica, M. J. Kirkpatrick y B. R. Locke, «Formation of reactive species in gliding arc discharges with liquid water,» *J Electrostat*, vol. 64, nº 1, pp. 35-43, 2006.

- [131] K. C. Hsieh, R. J. Wandell, S. Bresch y B. R. Locke, «Analysis of hydroxyl radical formation in a gas-liquid electrical discharge plasma reactor utilizing liquid and gaseous radical scavengers,» *Plasma Process Polym*, vol. 14, nº 8, pp. 1-14, 2017.
- [132] R. Sander, «Compilation of Henry's law constants (version 4.0) for water as solvent,» *Atmos. Chem. Phys.*, vol. 15, nº 8, pp. 4399-4981, 2015.
- [133] M. A. Tas, R. van Hardeveld y E. M. van Veldhuizen, «Reactions of NO in a Positive Streamer Corona Plasma,» *Plasma Chem Plasma Process*, vol. 17, nº 4, pp. 371-391, 1997.
- [134] J. T. Herron y D. S. Green, «Chemical Kinetics Database and Predictive Schemes for Nonthermal Humid Air Plasma Chemistry. Part II. Neutral Species Reactions,» *Plasma Chem Plasma Process*, vol. 21, pp. 459-481, 2001.
- [135] Z. C. Liu, D. X. Liu, C. Chen, D. Li, A. J. Yang, M. Z. Rong, H. L. Chen y M. G. Kong, «Physicochemical processes in the indirect interaction between surface air plasma and deionized water,» *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 49, nº 49, pp. 1-20, 2015.
- [136] S. Laín y M. A. Gandini, «Ideal Reactors as an Illustration of Solving Transport Phenomena Problems in Engineering,» *Fluids*, vol. 8, nº 2, pp. 1-16, 2023.
- [137] B. H. J. Bielski, . D. E. Cabelli, . R. L. Arudi y A. B. Ross, «Reactivity of HO₂/O₂-Radicals in Aqueous Solution,» *J Phys Chem Data*, vol. 14, nº 4, pp. 1041-1100, 1985.
- [138] P. Johnson y R. Davis, «Diffusivity of ozone in water,» *J Chem Eng Data*, vol. 41, nº 6, pp. 1485-1487, 1996.
- [139] J. Kruszelnicki, A. M. Lietz y M. J. Kushner, «Atmospheric pressure plasma activation of water droplets,» *J Phys D Appl Phys*, vol. 52, nº 35, 2019.
- [140] H. Benbelkacem y H. Debellefontaine, «Modeling of a Gas-Liquid Reactor in Batch Conditions: Study of the Intermediate Regime When Part of the Reaction Occurs Within the Film and Part Within the Bulk,» *Chem Eng Process: Process Intensif*, vol. 42, nº 10, pp. 723-732, 2003.
- [141] Z. GUO y N. F. ROACHE, «Overall Mass Transfer Coefficient for Pollutant Emissions from Small Water Pools under Simulated Indoor Environmental Conditions,» *Ann. Occup. Hyg.*, vol. 47, nº 4, pp. 279-286, 2003.

- [142] C. V. Waiman, M. J. Avena, M. Garrido, B. Fernández Band y G. P. Zanini, «A simple and rapid spectrophotometric method to quantify the herbicide glyphosate in aqueous media. Application to adsorption isotherms on soils and goethite,» *Geoderma*, vol. 170, pp. 154-158, 2012.
- [143] K. Zocher , P. Gros, M. Werneburg, V. Brüsera, J. F. Kolb y P. Leinweber, «Degradation of glyphosate in water by the application of surface corona discharges,» *Water Sci. & Technol.*, vol. 84, nº 5, pp. 1293-1301, 2021.